

Universidad de Santiago de
Compostela

Facultad de Física

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA

IMPLEMENTACIÓN DEL CÁLCULO DEL
TENSOR DE ESTRÉS EN TÉCNICAS DE
SIMULACIÓN *AB INITIO* BASADAS EN EL
ESPACIO REAL

José Luis Lado Villanueva

Santiago de Compostela, 11 Febrero 2013

D. MANUEL MARÍA GONZÁLEZ ALEMANY, PROFESOR TITULAR DE FÍSICA DE LA MATERIA CONDENSADA, DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

INFORMA:

Que la tesina titulada “Implementación del cálculo del tensor de estrés en técnicas de simulación *ab initio* basadas en el espacio real” ha sido realizada por D. José Luis Lado Villanueva bajo su dirección, en el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Santiago de Compostela

Santiago de Compostela, 11 de Febrero de 2013

Manuel María González Alemany
Director de la tesina

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a D. Manuel María González Alemany por esta oportunidad de conocer el mundo del cálculo *ab initio*, por su ayuda a lo largo de los diversos pasos del desarrollo y por animarme a escribir esta tesina.

Quiero agradecer a mis amigos por las experiencias de estos últimos años: a Fernando Pérez, Cristian Redondo, Andrés Ulibarrena y, en particular a Carlota Andrés y Antonio Yáñez por sus correcciones en la redacción de esta tesina.

Por último, quiero agradecer a mis padres la motivación, apoyo y ánimo dados a lo largo de estos años.

Índice general

1. Introducción y objetivos	1
2. Conceptos necesarios	3
2.1. El problema de muchos cuerpos	3
2.2. El teorema de Hohenberg-Kohn	4
2.3. Las ecuaciones de Kohn-Sham	6
2.4. Pseudopotenciales	8
2.5. Potencial de intercambio y correlación	10
2.6. Cálculos en sistemas infinitos	11
2.7. Aspectos computacionales	14
2.8. Regularización de energía: sumación de Ewald	15
3. Cálculo del estrés	19
3.1. Algunas transformaciones y relaciones	20
3.2. Contribuciones al estrés	22
3.2.1. Término cinético	22
3.2.2. Término de Hartree	22
3.2.3. Término ion-electrón	23
3.2.4. Término de Ewald	23
3.2.5. Término pseudopotencial local	25
3.2.6. Término pseudopotencial no local	25
3.2.7. Término de intercambio y correlación	26
4. Test de la implementación	29
4.1. Objetivo: constante de red del Si	29
4.2. Constante de red según la energía	30
4.3. Constante de red según la presión	32
5. Conclusión	37

Capítulo 1

Introducción y objetivos

Las propiedades de los materiales han jugado un muy importante papel a lo largo de la historia de la humanidad y en la sociedad actual no ha dejado de ser así. Puede considerarse que uno de los saltos tecnológicos más importante de los últimos tiempos ha sido la aparición de los ordenadores y, en particular, la invención del transistor y la comprensión de los semiconductores. Ha sido el estudio y sintetización de estos materiales lo que ha permitido que este tipo de tecnología avance al ritmo actual. La experimentación permite inferir unas leyes generales que permiten crear modelos teóricos, que al mismo tiempo, crean predicciones que guían la nueva experimentación que obtiene nuevos resultados. De este modo, se crea una retroalimentación entre ambos enfoques que permite un muy rápido avance del conocimiento. El enfoque que se empleará aquí será teórico, y, más concretamente, un enfoque *ab initio*.

El objetivo de los métodos *ab initio* es la predicción de fenómenos físicos a partir de primeros principios. En el caso de materia condensada, el primer principio necesario es la ecuación de Schrödinger de las diferentes partículas involucradas (núcleos y electrones).

El objetivo de una teoría es la predicción y comprensión de fenómenos físicos. Dado que la experimentación directa es económicamente costosa y en muchas situaciones técnicamente muy complicada, el estudio teórico permite postponer ese proceso hasta que se ha localizado el sistema deseado. Esto permite buscar sistemas que posean unas ciertas propiedades sin tener que recurrir a su sintetización y estudio desde el principio. Una vez el sistema es localizado, el estudio experimental cuantificará la exactitud del resultado teórico.

Podría parecer que, conocida la ecuación de Schrödinger, el problema es

trivial ya que se reduce a resolver una serie de ecuaciones diferenciales. El obstáculo que aparece, es que el problema es irresoluble analíticamente para un sistema más complicado que un átomo de hidrógeno. Incluso si se recurre a la resolución numérica de la ecuación, el problema es computacionalmente inabarcable para más que unas pocas partículas. Por tanto es necesario una formulación alternativa que simplifique el problema de forma que la resolución numérica sea factible, que en nuestro caso será la teoría del funcional de la densidad (DFT).

En el caso presente, interesará el estudio de sistemas infinitos periódicos, que es el modelo empleado para el estudio de los materiales con estructura cristalina. En particular, el objetivo final será la obtención de un método para calcular la presión asociada, o más en general el tensor de estrés, a una cierta estructura cristalina. Desarrollos análogos al presente para otros códigos se han implementado y han dado resultados exitosos[9] [10]. En el caso presente, el desarrollo se realizará en acuerdo con el formalismo en el que se basa el código *ab initio* PARSEC [1]. Para validar la corrección del método, se empleará la implementación para calcular la constante de red del silicio.

La distribución de contenidos es la siguiente. En primer lugar se presentan las bases necesarias: los fundamentos de DFT que permiten reducir el problema de obtener la función de onda al de obtener la densidad electrónica total, la absorción de los efectos de los electrones de core en un pseudopotencial, el cálculo en sistemas infinitos aprovechando la simetría translacional, el método computacional en el que se basa la implementación y la regularización de energía mediante la sumación de Ewald. En segundo lugar se presenta el desarrollo empleado para calcular el tensor de estrés a partir del formalismo anterior. Por último se presentan los resultados obtenidos para la estructura del silicio.

Capítulo 2

Conceptos necesarios

2.1. El problema de muchos cuerpos

La formulación es aparentemente inocente. Supongamos un conjunto de núcleos y sus respectivos electrones distribuidos en una cierta región del espacio. Suponiendo los núcleos partículas puntuales y que la interacción electromagnética es instantánea, la energía del sistema vendrá dada a través del operador hamiltoniano por

$$\hat{H} = \frac{\vec{p}_e^2}{2m_e} + \frac{\vec{p}_N^2}{2m_N} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{Ze^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (2.1)$$

donde $\vec{r}$ y $\vec{p}_e$ son los operadores posición y momento de los electrones, $\vec{R}$ y $\vec{p}_N$ los operadores posición y momento de los núcleos y Z el número de protones de cada núcleo. Este operador actúa sobre el espacio vectorial de las funciones de onda electrónicas y nucleares.

A continuación, dado que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, puede suponerse que estos últimos actúan únicamente como fuentes de campo para los electrones y que no se ven influenciados por ellos, de modo que instantáneamente se pueden considerar fijos en una posición del espacio. De este modo, el operador posición de los núcleos pasará a ser un parámetro más. De este modo, el hamiltoniano será ahora un operador sobre el espacio de las funciones de onda electrónicas. Esto se conoce como la aproximación de Born-Oppenheimer[3].

Por definición la energía asociada a una cierta función de onda perteneciente al espacio de Hilbert será

$$E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (2.2)$$

de modo que la energía es un cierto funcional de la función de onda electrónica.

Con el fin de encontrar los estados físicos, podemos buscar aquellas funciones de onda tales que un incremento infinitesimal en el espacio de Hilbert mantiene la energía invariante a primer orden; para ello podemos restringirnos al subespacio de funciones de norma unidad. Empleando un multiplicador de lagrange (que anticipandonos al resultado definimos como E) el problema variacional se convierte en

$$S = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (2.3)$$

Efectuando la derivada funcional llegamos a la conocida como ecuación de Schrodinger

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.4)$$

Este procedimiento permite, al menos teóricamente, conocer todas las propiedades físicas de un sistema si se conoce su hamiltoniano, dado que la única dificultad reside en calcular las autofunciones de ese operador. Puesto que, en general, no existirá solución explícita en términos de funciones elementales, la resolución ha de realizarse numéricamente. Esto en principio no debería representar ningún obstáculo.

No obstante, para un sistema con N electrones la función de onda total sería una función dependiente de $3N$ coordenadas espaciales (sin tener en cuenta el espín) no factorizable en funciones independientes, es decir, tendríamos que resolver una ecuación diferencial de $3N$ variables. Evidentemente, en cuanto el número de electrones alcanza unas pocas decenas esto es totalmente inabarcable. Por tanto, llegados a este punto, el objetivo es obtener una reformulación equivalente del problema en términos de un objeto más simple: la densidad electrónica.

2.2. El teorema de Hohenberg-Kohn

En la búsqueda de una formulación equivalente del problema de la resolución de la ecuación de Schrodinger nos topamos con un resultado conocido como el teorema de Hohenberg-Kohn[3]. El teorema establece que existe una relación uno a uno entre la densidad del estado fundamental de un sistema de N electrones y el potencial externo al que está sometido. Por

tanto, la energía total del estado fundamental es un funcional de la densidad electrónica. Como se verá a continuación, el potencial externo será el de los núcleos actuando sobre los electrones.

La demostración se basa en que existe una biyección entre el conjunto de potenciales externos y el conjunto de densidades del estado fundamental. Es decir, tan solo hemos de verificar que existe un funcional que a cada potencial externo le asocie una densidad (y viceversa). Para ello se separa el hamiltoniano del sistema en una parte externa (potencial entre núcleos y electrones) e interna (interacción entre electrones y su energía cinética)

$$H = H_{int} + V_{ext} \quad (2.5)$$

La existencia del funcional en una dirección es casi trivial. Para cada potencial externo tenemos definido el hamiltoniano y por tanto la función de onda del estado fundamental está unívocamente definida y por tanto también la densidad. Si el estado fundamental estuviese degenerado tan solo sería necesario introducir un término infinitesimal para romper la degeneración.

Procedamos con la demostración en la otra dirección. Supongamos dos potenciales diferentes V_1 y V_2 y sus hamiltonianos asociados

$$H_1 = H_{int} + V_1 \quad H_2 = H_{int} + V_2 \quad (2.6)$$

Cada uno de estos hamiltonianos tendrá una función de onda en el estado fundamental Ψ_1 , Ψ_2 y con autovalores E_1 , E_2 . Queremos demostrar que las densidades asociadas serán siempre diferentes. Para ello procederemos por reducción al absurdo suponiendo que ambas densidades son iguales. Dado que los potenciales son diagonales en posiciones y teniendo en cuenta el principio variacional

$$E_1 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H_{int} + V_1 + V_2 - V_2 | \Psi_2 \rangle = E_2 + \int \rho(V_1 - V_2) d^3\vec{r} \quad (2.7)$$

Intercambiando los índices 1 y 2

$$E_2 < E_1 + \int \rho(V_2 - V_1) d^3\vec{r} \quad (2.8)$$

sustituyendo una desigualdad en la otra se tiene

$$E_1 < E_1 \quad (2.9)$$

de modo que hemos llegado a un absurdo y las densidades asociadas a las dos funciones de onda han de ser diferentes si los potenciales tienen funciones de onda del estado fundamental diferentes.

Este resultado es un fuerte avance. Ya no es necesario trabajar con una función de onda multielectrónica cuyos grados de libertad crecen a medida que crece el sistema. El problema ha sido reducido a estudiar un objeto que posee tres grados de libertad. El precio a pagar por este avance es por un lado que el teorema no da la forma explícita del funcional y por el otro que solo garantiza que se puede realizar una formulación en términos de la densidad para el estado fundamental.

2.3. Las ecuaciones de Kohn-Sham

El siguiente paso es obtener una forma explícita para el funcional. Dado que la energía del estado fundamental es un funcional de la densidad, podemos suponer la existencia de un sistema cuya densidad es idéntica a la real, pero cuya densidad se puede representar como un producto de funciones de onda electrónicas independientes.

$$\rho(x) = \sum_i \Psi_i^*(x) \Psi_i(x) \quad (2.10)$$

Podemos definir la dependencia funcional de la energía del siguiente modo

$$H[\rho] = T[\rho] + E_{har}[\rho] + E_{ion-e}[\rho] + E_{ion-ion} + E_{xc}[\rho] \quad (2.11)$$

Los primeros términos tendrán una forma análoga a la formulación dada por la ecuación de Schrodinger; no obstante la parte cinética no será la energía cinética física, ya que las funciones de onda empleadas son ficticias. A continuación veamos cada término.

Término cinético

Tendrá la forma de una energía cinética usual. Sería un análogo a la energía cinética de los electrones, pero sin olvidar que estas funciones de onda son ficticias.

$$T[\rho] = \sum_i \int \Psi_i^*(\vec{k}) \Psi_i(\vec{k}) \frac{\hbar^2 k^2}{2m} d^3 \vec{k} = - \sum_i \int \Psi_i^*(\vec{x}) \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \Psi_i(\vec{x}) d^3 \vec{x} \quad (2.12)$$

Término coulumbiano entre electrones

Es la interacción que provoca el potencial de los electrones sobre ellos mismos, denominada energía de Hartree.

$$E_{har}[\rho] = \frac{1}{2} \int V_{e-e}(k) \rho(k) d^3 \vec{k} = \int \frac{2\pi\epsilon_0 \rho(k) \rho(k)}{k^2} d^3 \vec{k} \quad (2.13)$$

Término coulumbiano entre núcleos

Es la interacción de los núcleos entre sí mediante el potencial electrostático. Esta interacción si que puede considerarse real ya que el hamiltoniano de los iones se factoriza desde el principio.

$$E_{ion-ion} = \int V_{ion}(\vec{x}) \rho_{ion}(\vec{x}) d^3 \vec{x} \quad (2.14)$$

Término coulumbiano núcleo-electrón

El término cruzado coulumbiano de interacción entre electrones y el potencial de los núcleos. La interacción entre el potencial de los electrones con los núcleos dará la misma contribución (es trivial verlo en el espacio recíproco).

$$E_{ion-e} = \int V_{ion}(\vec{x}) \rho(\vec{x}) d^3 \vec{x} \quad (2.15)$$

Término de intercambio y correlación

Se define como el término necesario para que el funcional sea el correcto. El problema de conocer la forma funcional del hamiltoniano se ha convertido en el conocimiento de la forma de este término. Podría parecer que nos encontramos en el mismo punto que al principio. No obstante, dado que podríamos interpretar los otros términos como energías cinéticas y potenciales este término debería contener la información energética correspondiente a la antisimetría de la función de onda (intercambio) y la correlación entre los electrones. Asumiendo que estas contribuciones dependen localmente de la densidad electrónica se tiene lo que se conoce como aproximación de la densidad local (LDA) [3], de este modo el término de intercambio y correlación toma la forma

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{x})) \rho(\vec{x}) d^3 x \quad (2.16)$$

Por último, para obtener la energía del estado fundamental empleamos el método variacional, empleando derivadas funcionales, sobre el funcional dado. Las variables problema variacional serán Ψ_i . Dado que hay grados de libertad extra, pues el funcional depende unicamente de la densidad, se han de emplear multiplicadores de Lagrange. El funcional a minimizar es

$$S[\rho] = H[\rho] - \epsilon_{ij} \int \Psi_i^*(\vec{x}) \Psi_j(\vec{x}) d^3\vec{x} \quad (2.17)$$

El problema variacional será

$$\delta S = 0 \quad (2.18)$$

Ha de realizarse la derivada funcional teniendo en cuenta que

$$\frac{\delta}{\delta \Psi_j^*(\vec{x})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{x})} \Psi_j(\vec{x}) \quad \frac{\delta \Psi_i(\vec{x})}{\delta \Psi_j(\vec{x}')} = \delta_{ij} \delta(\vec{x} - \vec{x}') \quad (2.19)$$

definiendo

$$\frac{\delta[\epsilon_{xc}(\rho(\vec{x}))\rho(\vec{x})]}{\delta \rho(\vec{x}')} = V_{xc}(\vec{x}) \delta(\vec{x} - \vec{x}') \quad (2.20)$$

Y tomando la base en la que ϵ_{ij} es diagonal se obtiene lo que se conocen como ecuaciones de Kohn-Sham[3].

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{har}(\vec{x}) + V_{ion}(\vec{x}) + V_{xc}(\vec{x})\right] \Psi_i(\vec{x}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{x}) \quad (2.21)$$

2.4. Pseudopotenciales

En este punto se dispone de una formulación para el estado fundamental en términos de funciones de onda (ficticias) independientes, tantas como electrones. La norma de estas funciones de onda será la densidad de carga. Parte de esta densidad de carga se encontrará entre los átomos y otra parte se encontrará cercana los núcleos. Esta última estará controlada esencialmente por el campo de cada átomo, siendo independiente de los átomos que se encuentran en los alrededores. Suponiendo que las funciones de onda que darán la contribución a esta carga interna (denominada core), serán independientes del resto de átomos, su forma no dependerá del resto del sistema. Representarán unos grados de libertad “congelados” y su único efecto será modificar el resto de funciones que se extienden más allá del propio átomo. Por tanto, podemos eliminar estas funciones de onda del problema

y reabsorber el efecto que producen en los electrones cercanos al core en un término denominado pseudopotencial.

Por definición, un pseudopotencial es el término necesario para que las funciones electrónicas de valencia tomen la forma correcta fuera del core. En el caso de encontrarse en un medio, el pseudopotencial dará cuenta de la interacciones de los electrones de core sobre los de valencia.

En el caso presente, se emplearán pseudopotenciales que conservan la norma de la función de onda fuera del core [6] [7]. Este tipo de pseudopotenciales se obtienen parametrizando una pseudofunción dentro del core, pidiendo continuidad de varias derivadas en la frontera respecto a la función de onda original y obteniendo el potencial que la crearía mediante la ecuación de Schrodinger. Las funciones de onda fuera del core son idénticas al caso de no considerar pseudopotenciales (en el peor de los casos podrían haber sido proporcionales).

Dado que la pseudofunción depende de su momento angular asociado, el potencial se acoplará de forma diferente a cada momento angular. Por tanto, a la hora de calcular la actuación del pseudopotencial sobre una función de onda arbitraria será necesario descomponer la función de onda en sus proyecciones sobre las pseudofunciones, ya que es en estas en las únicas en las que se conoce la actuación exacta del pseudopotencial. El efecto del pseudopotencial en un punto dependerá de la función de onda en todo el espacio, ya que una proyección de funciones de onda involucra tal integración. Por esta razón, se dice que el pseudopotencial es no local.

La energía asociada a una cierta función de onda será la energía asociada a cada una de las pseudofunciones multiplicada por el cuadrado de la proyección de la función de onda sobre cada pseudofunción. Se puede definir una componente como local y definir el resto como las correcciones para cada armónico

$$E_{pseu} = \int \rho(\vec{x}) V_{loc}(\vec{x}) d^3\vec{x} + \sum_{ilm} V_{lm} |G_{i,lm}|^2 \quad (2.22)$$

$$V_{lm} = \int u_{lm}^*(\vec{x}) V_l^{(noloc)}(\vec{x}) u_{lm}(\vec{x}) d^3\vec{x} \quad (2.23)$$

$$G_{i,lm} = \frac{1}{V_{lm}} \int u_{lm}^*(\vec{x}) V_l^{(noloc)}(\vec{x}) \Psi_i(\vec{x}) d^3\vec{x} \quad (2.24)$$

donde u_{lm} es la pseudofunción para cada armónico, V_l el potencial asociado a la pseudofunción (no depende de m ya que el hamiltoniano no depende tampoco), $G_{i,lm}$ es la proyección de la función de onda sobre cada pseudofunción (correctamente normalizada) y V_{lm} la energía asociada a la pseudofunción

lm . Esta elección de forma para el operador proyección define la forma de Kleimann y Bylander [14] para el pseudopotencial.

La forma en la que entraría en la ecuación de Kohn-Sham sería como su derivada respecto a Ψ_i . Nótese que este término es como un operador no local sobre Ψ .

$$\frac{\delta E_{pseu}}{\delta \Psi_i^*(\vec{x})} = V_{loc}(\vec{x})\Psi_i(\vec{x}) + \sum_{lm} G_{i,lm} V_l^{(noloc)}(\vec{x}) u_{lm}(\vec{x}) \quad (2.25)$$

2.5. Potencial de intercambio y correlación

El término restante del hamiltoniano es el que concentra la mayor parte del problema de muchos cuerpos. Hasta ahora, el desarrollo hecho podría ser análogo para partículas con estadística bosónica. Este término será el que lleve la información del principio de exclusión de Pauli (intercambio) y de como unas partículas afectan a otras (correlación).

En principio este potencial es desconocido, y el salto arriesgado en la teoría es aventurar que forma podría tener el funcional. El caso más sencillo sería la forma del funcional para densidades homogéneas. En este caso el funcional claramente tendría una dependencia local homogénea

$$V_{xc}[\rho](x) = f(\rho(x)) \quad (2.26)$$

El caso de densidades inhomogéneas es más complicado. En principio no hay nada que garantice que el potencial sea local. La forma más simple que se podría esperar es un cierto desarrollo perturbativo en torno a la generalización inhomogénea de la ecuación anterior. El funcional más sencillo que se podría usar sería el orden 0 de ese desarrollo, es decir, una generalización inhomogénea de la fórmula para el caso homogéneo. Esto se conoce como aproximación LDA[3].

La motivación de emplear un potencial local para la energía de intercambio y correlación proviene de suponer que la única actuación que hacen los núcleos atómicos sobre el sistema es una pequeña perturbación al estado de un gas homogéneo de electrones. De esta forma, siempre que la variación de la densidad sea suficientemente suave, el funcional asociado al nuevo sistema sería una generalización local de los resultados obtenidos para el caso homogéneo. El problema se reduce a calcular la energía para un gas de electrones homogéneo. Dado que tal problema no es resoluble explícitamente, será necesario emplear parametrizaciones obtenidas de simulaciones numéricas. En nuestro caso se empleará la parametrización de Cerperley y Alder [13]

2.6. Cálculos en sistemas infinitos

En primer lugar, dado que se deasea obtener resultados para sistemas infinitos, se ha de encontrar un método de reducir tal cálculo al de un sistema finito. Como es bien conocido, esto es posible aprovechando la simetría translacional del hamiltoniano que permite reducir el problema de un sistema infinito periódico a una colección de sistemas finitos con condiciones periódicas de contorno.

Un sistema se dice periódico si permanece invariante bajo un cierto desplazamiento global definido por un vector $\vec{a}$. Dicho de otro modo, esto significa que el sistema se puede generar a partir de un cierto bloque (o bloques en caso de que haya varias simetrías) simplemente desplazando la celda unidad a través del vector $\vec{a}$.

Recordando que el generador infinitesimal de desplazamientos es $\vec{P}$, el operador translación toma la forma

$$T_{\vec{a}} = e^{\frac{i}{\hbar} \vec{P} \cdot \vec{a}} \quad (2.27)$$

y debido a la hermiticidad de $\vec{P}$ se tiene que

$$T_{\vec{a}}^{-1} = T_{\vec{a}}^{\dagger} \Rightarrow T_{\vec{a}}^{\dagger} T_{\vec{a}} = I \quad (2.28)$$

En lenguaje de operadores, la simetría de translación significa que el operador hamiltoniano en un punto del espacio es el mismo que en otro separado una distancia $\vec{a}$. Es decir, que el hamiltoniano en una base desplazada es igual que en la original y por tanto que el hamiltoniano conmuta con el operador desplazamiento

$$H = T_{\vec{a}}^{\dagger} H T_{\vec{a}} \Rightarrow [T_{\vec{a}}, H] = 0 \quad (2.29)$$

Debido a la unitariedad de $T_{\vec{a}}$, sus autovalores $T_{\vec{a}}|\Psi\rangle = \lambda|\Psi\rangle$ serán fases globales que, por conveniencia, escribiremos en términos de un cierto vector $\vec{k}$

$$1 = \langle\Psi|\Psi\rangle = \langle\Psi|T_{\vec{a}}^{\dagger}T_{\vec{a}}\Psi\rangle = \lambda^*\lambda \Rightarrow \lambda = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}} \quad (2.30)$$

en relación con lo anterior, la densidad en los puntos $\vec{x}$ y $\vec{x} + \vec{a}$ también será la misma para el conjunto de autofunciones:

$$\langle\Psi|\vec{x} + \vec{a}\rangle\langle\vec{x} + \vec{a}|\Psi\rangle = \langle\Psi|T_{\vec{a}}^{\dagger}|\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|T_{\vec{a}}\Psi\rangle = \lambda^*\lambda\langle\Psi|\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|\Psi\rangle \quad (2.31)$$

Puesto que poseemos dos operadores que conmutan, es posible elegir una base de autofunciones en la que ambos operadores son diagonales. Dado que, como vimos, las autofunciones de $T_{\vec{a}}$ solo ganan una fase bajo un desplazamiento por un vector de la red, para cada autovalor parametrizado por $\vec{k}$ podemos efectuar un cambio de base de la forma

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{x}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}\phi_{\vec{k}}(\vec{x}) \quad (2.32)$$

de forma que las nuevas autofunciones en lugar de ganar una fase serán periódicas bajo tal desplazamiento; por tanto el operador de cambio de base será

$$\Lambda_{\vec{k}} = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}|\vec{x}\rangle\langle\vec{x}| \quad (2.33)$$

En esta nueva base, el operador hamiltoniano dependerá paramétricamente de $\vec{k}$ y tomará la forma

$$H_{\vec{k}} = \Lambda_{\vec{k}}^{\dagger} H \Lambda_{\vec{k}} \quad (2.34)$$

donde ahora las autofunciones del problema serán periódicas bajo un desplazamiento $\vec{a}$.

En general, el hamiltoniano de una partícula en el que la parte potencial es diagonal en el espacio de posiciones tendrá la siguiente forma

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad (2.35)$$

la parte potencial permanece invariante bajo el cambio de base debido a ser diagonal en el espacio de posiciones y por tanto conmutar con el operador

$$V_{\vec{k}} = \Lambda_{\vec{k}}^{\dagger} V \Lambda_{\vec{k}} = \Lambda_{\vec{k}}^{\dagger} \Lambda_{\vec{k}} V = V \quad (2.36)$$

la transformación del momento es directa teniendo en cuenta la relación de conmutación y desarrollando en serie:

$$[P_i, X_j] = -i\hbar\delta_{ij} \quad \Rightarrow \quad e^{i\vec{k}\cdot\vec{X}}\vec{P}e^{-i\vec{k}\cdot\vec{X}} = \vec{P} + \hbar\vec{k} \quad (2.37)$$

por tanto, el hamiltoniano asociado a cada autovalor $\vec{k}$ se obtiene simplemente reemplazando $\vec{P}$ por $\vec{P} + \hbar\vec{k}$ (la generalización a muchas partículas es inmediata).

De este modo, para cada autovalor del operador desplazamiento $T_{\vec{k}}$ tendremos un hamiltoniano diferente $H_{\vec{k}}$ que hemos de resolver para funciones de onda periódicas. Por lo tanto, hemos conseguido reducir el cálculo para

un sistema infinito a una colección infinita de cálculos para sistemas finitos bajo condiciones de contorno periódicas.

El desarrollo anterior fue hecho en el caso de que exista una única simetría de translación. La generalización a varias simetrías es inmediata. En nuestro caso tendremos tres simetrías de translación, de forma que tendremos tres operadores de translación y por tanto su conjunto de autovalores dependerá de un conjunto $\{\vec{k}\}$ que tendrá tres grados de libertad. Este conjunto vendrá determinado por el conjunto de vectores que definen las simetrías de la red, puesto que la relación que hay entre ambos se pone de manifiesto en las distintas fases que puede ganar la función de onda bajo un cierto desplazamiento. El conjunto de fases es un conjunto compacto y para cada fase hay un conjunto discreto de $\vec{k}$'s que generan la misma fase

$$\vec{G} \cdot \vec{a} = 2n\pi \quad \Rightarrow \quad e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} = e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{a}} \quad (2.38)$$

Los vectores $\vec{G}$ que cumplen la anterior relación se denominan vectores de la red recíproca. Debido a lo anterior, el conjunto de hamiltonianos que se ha de considerar para obtener todo el espectro también es compacto y solo será necesario considerar un cierto conjunto de $\vec{k}$'s.

Formalmente, el conjunto de vectores de translación que define las simetrías de la red definen la base de un espacio vectorial, de forma que existe un espacio dual asociado a ese espacio vectorial que es donde se definen los vectores $\vec{k}$. El conjunto de puntos definido como sumas enteras de los vectores de la base directa (recíproca) define la red directa (recíproca). Ya se dijo que la red directa puede generarse como translaciones de una cierta celda unidad; del mismo modo se puede hacer en el espacio recíproco, de forma que los vectores de la base del espacio recíproco serán aquellos que cumplan

$$\vec{g}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.39)$$

Es inmediato ver que la anterior definición define precisamente la base que genera el conjunto de $\{\vec{G}\}$ que sumados a cualquier $\vec{k}$ dejan su fase asociada invariante. Tenemos, por tanto, que solo será necesario estudiar los hamiltonianos en la celda unidad en lugar de todo el espacio de los $\vec{G}$'s. Esta celda unidad es lo que se denomina zona de Brillouin. Por último, cabe destacar, que dado que ciertas propiedades físicas dependen del conjunto de autovalores de más baja energía y puesto que para cada punto de la zona de Brillouin tenemos una cierta colección de autovalores, es posible que los menores autovalores se concentren en determinadas zonas de forma que las propiedades del material dependan en última instancia de los hamiltonianos en ciertas zonas particulares de la celda recíproca.

Por otro lado, el tamaño de la celda empleada para realizar el cálculo determinará el tamaño de la zona de Brillouin, de forma que duplicar el tamaño de la primera reducirá el tamaño de la segunda a la mitad. Al doblar el tamaño de la celda también se doblará el número de átomos, de forma que al mismo tiempo que se reduce el tamaño de la zona de Brillouin la dimensión del hamiltoniano en cada punto $\vec{k}$ y por tanto la colección de autovalores aumenta. De este modo, aumentar el tamaño de la celda en el espacio real es equivalente a tomar un muestreo mayor de puntos $\vec{k}$.

Es posible que en la celda de simulación tengamos muchos átomos de un mismo tipo (y por tanto un potencial creado por cada uno de ellos repetido a lo largo del espacio). Supongamos un potencial total de la siguiente forma

$$V_T(\vec{x}) = \sum_i V(\vec{x} - \vec{R}_i) \quad (2.40)$$

Empleando que $\int V_i(\vec{x} - \vec{R}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}} d^3\vec{x} = \int V_i(\vec{x}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{x} + \vec{R})} d^3\vec{x}$ y calculando la transformada de Fourier total

$$V_T(\vec{k}) = V(\vec{k}) \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} = V(\vec{k}) S(\vec{k}) \quad (2.41)$$

El sumatorio es lo que se conoce como factor de estructura y relaciona la transformada del potencial total con la transformada de los potenciales individuales.

2.7. Aspectos computacionales

Dado que disponemos de un hamiltoniano que hemos de diagonalizar es necesario escoger una base en la que obtener tales autovalores. El código empleado para la implementación de los cálculos que se mostrarán posteriormente se basa en el formalismo empleado por el código de simulación *ab initio* PARSEC[1].

PARSEC está especialmente adaptado para su uso en entornos paralelos, con lo que es muy adecuado para el estudio de sistemas con muchos grados de libertad. PARSEC representa el hamiltoniano en el espacio real, es decir creando una red en la que se define el valor de la autofunción en cada punto

$$\vec{r} = (n, m, l)h \quad (2.42)$$

de este modo la precisión se mejora simplemente escogiendo un espaciado h más pequeño. Otros códigos existentes se basan en escoger una base explícita

como pueden ser ondas planas o distribuciones gaussianas y calcular el hamiltoniano en tal base; en este sentido, la base que emplea PARSEC serían funciones de onda totalmente localizadas en un punto de la retícula creada. La precisión del cálculo se mejora aumentando el tamaño de la base, lo que en este código correspondería a tomar una retícula más fina.

En el caso de los códigos de ondas planas, los términos no locales del pseudopotencial requieren un elevado número de armónicos para alcanzar la convergencia debido a la naturaleza fuertemente localizada del pseudopotencial. En contraposición, la representación en el espacio real de las funciones de onda no encuentra limitación a un comportamiento localizado, de forma que este tipo de cdigos son ideales para trabajar con potenciales muy localizados.

Los operadores diferenciales se representan mediante el método de diferencias finitas (usualmente hasta orden 6)

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}\right)_{x,y,z} = \sum_i C_i \Psi(x + ih, y, z) \quad (2.43)$$

La diagonalización de matrices se realiza mediante ARPACK (o su versión paralela PARPACK). La ventaja de este método es que es fácilmente paralelizable de forma que el tiempo de cálculo puede ser reducido empleando varios procesadores. Los detalles del método pueden encontrarse en [16].

2.8. Regularización de energía: sumación de Ewald

Debido a que los sistemas en los que se estará interesado son sistemas infinitos, debido a la naturaleza de largo alcance de la interacción electromagnética obtendremos resultados energéticos infinitos. El problema radica en que aunque tengamos dos cargas totales infinitas de diferente signo cuya suma es nula, el orden en el que se realiza la suma permite obtener cualquier resultado ¹. Matemáticamente se dice que la serie es condicionalmente convergente; para resolver esto es necesario introducir un cierto factor que haga la sucesión absolutamente convergente.

Dado que las divergencias son de tipo infrarrojo es necesario introducir un cutoff en el potencial a largas distancias. El método que se empleará es el conocido como sumación de Ewald, que es específicamente potente para sistemas periódicos [15]. Lo realmente ventajoso es que la energía se obtiene

¹Consideremos una sucesión que vale -1 si el término es par y 1 si es impar, dependiendo de la forma que tengamos de sumarla el resultado podría ser cualquier número entero

como suma de dos términos, uno calculado en el espacio real y otro en el recíproco, de modo que se calculan por separado las contribuciones de corto y largo alcance haciendo el desarrollo convergente muy rápidamente.

Una elección natural sería modificar el potencial electrostático mediante un parámetro para provocar que la interacción sea de alcance finito y despues efectuar el límite al potencial electrostático. La prescripción será que para cargas muy alejadas del origen el potencial se atenúe exponencialmente, es decir, la contribución será distinta para cada esfera en torno al origen (nótese que esto rompe homogeneidad espacial). Por esta razón esta prescripción se denomina de casquetes esféricos. El nuevo potencial será de la forma

$$V(s, \vec{x}) = \int e^{-s|\vec{y}|^2} \frac{1}{|\vec{x} + \vec{y}|} \rho(\vec{y}) d^3\vec{y} \quad (2.44)$$

El término $1/(\vec{x} + \vec{y})$ se puede expresar como una transformada de Laplace de variable $p = (\vec{x} + \vec{y})^2$. De ahora en adelante cada vez que obtengamos un término absolutamente convergente se efectuará $\lim_{s \rightarrow 0}$

$$\frac{1}{|\vec{x} + \vec{y}|} = \pi^{\frac{1}{2}} \int_0^\infty t^{-\frac{1}{2}} e^{-t(\vec{x} + \vec{y})^2} dt \quad (2.45)$$

El potencial queda:

$$V(s, \vec{x}) = \pi^{-\frac{1}{2}} \int e^{-s|\vec{y}|^2} \rho(\vec{y}) d^3\vec{y} \int_0^\infty t^{-\frac{1}{2}} e^{-t(\vec{x} + \vec{y})^2} dt \quad (2.46)$$

Separando la segunda integral en los intervalos $[0, \eta^2]$ y $[\eta^2, \infty]$ el potencial toma la forma

$$V(s, \vec{x}) = \int e^{-s|\vec{y}|^2} \rho(\vec{y}) d^3\vec{y} \left[\pi^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\eta^2} t^{-\frac{1}{2}} e^{-t|\vec{x} + \vec{y}|^2} dt + \pi^{-\frac{1}{2}} \frac{\text{erfc}(\eta|\vec{x} + \vec{y}|)}{|\vec{x} + \vec{y}|} \right] \quad (2.47)$$

Siendo $\text{erfc}(x) = \pi^{-\frac{1}{2}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$

La singularidad está ahora aislada en el primer sumando. Podemos realizar esa integral en el espacio recíproco partiendo el intervalo en una zona de menores k 's (que es donde estará la singularidad) y el resto.

$$\int_0^{\eta^2} t^{-\frac{1}{2}} dt \int \rho(\vec{y}) e^{-t|\vec{x} + \vec{y}|^2} e^{-s|\vec{y}|^2} d^3\vec{y} = \int_\epsilon^\infty \rho^*(\vec{k}) \frac{1}{|\vec{k}|^2} e^{-\frac{|\vec{k}|^2}{4\eta^2}} d^3\vec{k} + A(\epsilon, s, \eta) \quad (2.48)$$

Para obtener el anterior resultado se ha de emplear la isometría de la transformada de Fourier

$$\int \rho(\vec{y}) e^{-\sigma|\vec{y}|^2} d^3\vec{y} = \left(\frac{\pi}{\sigma}\right)^{\frac{3}{2}} \int e^{-\frac{|\vec{k}|^2}{4\sigma}} \rho(\vec{k}) d^3\vec{k} \quad (2.49)$$

y posteriormente dividir el intervalo en dos, realizar el $\lim_{s \rightarrow 0}$ en la parte no divergente y realizar la integral en ese intervalo (el resto será lo que se define como $A(\epsilon, s, \eta)$).

$A(\epsilon, s, \eta)$ es la contribución de los k 's más pequeños, de modo que hemos encerrado la contribución de los menores k 's en un único término.

Ahora, recordando que nuestra simulación se realizará empleando condiciones de contorno periódicas en una supercelda, las integrales en $\vec{k}$ se transforman en sumatorios en $\vec{g}$, de modo que el último término será la contribución con $\vec{g}=0$. Efectuando el cambio de variable $u=t/(s+t)$ se tiene para el último término:

$$A(s, \eta) = \frac{\pi}{Vs} \int_0^{\frac{\eta^2}{\eta^2+s}} e^{-su|\vec{x}|^2} u^{-\frac{1}{2}} du \quad (2.50)$$

desarrollando en torno a $s=0$

$$\frac{\eta^2}{\eta^2+s} = 1 - \frac{s}{\eta^2} \quad e^{-su|\vec{x}|^2} = 1 - su|\vec{x}|^2 \quad (2.51)$$

integrando y reteniendo los primeros términos:

$$A(s, \eta) = \frac{2\pi}{Vs} - \frac{\pi}{V\eta^2} - \frac{2\pi}{3V}|\vec{x}|^2 + O(s) \quad (2.52)$$

El hecho clave es que este último término es singular para $s=0$, pero el coeficiente de esa singularidad no depende de nada más, de modo que lo único que tendríamos sería una constante infinita añadida a nuestro potencial, que podemos ignorar teniendo en cuenta que puede ser reabsorbida redefiniendo el hamiltoniano (o simplemente que la suma de singularidades será nula suponiendo neutralidad de carga). Es importante que esta constante no dependa de, por ejemplo, las posiciones de los átomos; de lo contrario al derivarla podría dar una contribución no nula y por lo tanto no podríamos ignorarlo. El segundo término es simplemente una constante finita, así que podemos ignorarla. El tercer término será una contribución que tendremos que considerar.

El potencial para una carga puntual bajo condiciones de contorno periódicas tendrá la forma (eliminando la singularidad):

$$V(\vec{x}) = \sum_{\vec{l}} \frac{\text{erfc}(\eta|\vec{x} + \vec{l}|)}{|\vec{x} + \vec{l}|} + \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{1}{|\vec{g}|^2} e^{\frac{|\vec{g}|^2}{4\eta^2}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{x}} + \frac{2\pi}{3V}|\vec{x}|^2 \quad (2.53)$$

Por último, hay que tener en cuenta que al calcular la energía que produce una carga sobre sí misma obtendremos otra singularidad que deberemos eliminar desarrollando en serie y desprendiéndonos del término singular

$$\lim_{\vec{x} \rightarrow 0} \frac{\text{erfc}(\eta|\vec{x}|)}{|\vec{x}|} = \frac{1 - 2\pi^{-\frac{1}{2}}\eta|\vec{x}|}{|\vec{x}|} \rightarrow -\frac{2\eta}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (2.54)$$

Capítulo 3

Cálculo del estrés

En este capítulo vamos a calcular el tensor de estrés asociado a un sistema cuántico definido por el hamiltoniano expuesto anteriormente. El tensor de estrés da idea del coste energético de deformar uniformemente un cierto sistema. Con uniformemente nos referimos a que los cambios que sufren las coordenadas de las partículas vienen dados por un operador lineal. El incremento de la energía frente a cualquier tipo de transformación (infinitesimal) definirá el tensor de estrés. La traza del tensor de estrés definirá una magnitud invariante que resultará ser la presión.

Supongamos que tenemos un cierto sistema en el que incrementamos infinitesimalmente la posición de sus partículas a través de una transformación del tipo

$$x_i \rightarrow (\delta_{ij} + \epsilon_{ij})x_j \quad (3.1)$$

La energía del nuevo sistema será de la forma

$$E(\epsilon) = E_0 + \epsilon_{ij}\sigma_{ij} + O(\epsilon^2) \quad (3.2)$$

Definimos el tensor de estrés como precisamente σ_{ij} . Formalmente el estrés se define como

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial E(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (3.3)$$

de acuerdo a la transformación de coordenadas dada.

Como se verá a continuación, algunos términos se calcularán en el espacio real mientras que otros se calcularán en el espacio recíproco. La razón es que ciertos términos son más sencillos y su cálculo es computacionalmente más eficiente en un cierto espacio.

3.1. Algunas transformaciones y relaciones

En primer lugar se presentan ciertas idéntidades que serán útiles para la posterior derivación. Cuando se omitan índices se sobreentiende operación matricial.

Transformación de vectores recíprocos

Dado que los átomos se mueven de acuerdo a la transformación los vectores de red, sus posiciones se transformarán de la misma forma. Para conservar la ortogonalidad de los recíprocos respecto a los directos, los vectores recíprocos han de transformarse con la transformación inversa.

$$k_i \rightarrow (\delta_{ij} - \epsilon_{ij})k_j \quad (3.4)$$

Se puede comprobar que efectivamente esa es la transformación inversa a primer orden

$$(I + \epsilon)(I - \epsilon) = I + \epsilon - \epsilon + O(\epsilon^2) = I + O(\epsilon^2) \quad (3.5)$$

Determinante de la transformación

El determinante de la transformación será una combinación de productos de los diferentes elementos de la matriz. Los términos que contienen infinitesimales de primer orden corresponderán al producto de los elementos diagonales

$$\det(I + \epsilon) = (1 + \epsilon_{11})(1 + \epsilon_{22})(1 + \epsilon_{33}) = 1 + \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} \quad (3.6)$$

La derivada es ahora trivial

$$\frac{\partial \det(I + \epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = \delta_{ij} \quad (3.7)$$

Derivadas de posiciones y vectores recíprocos

De acuerdo a la definición de la transformación se tiene

$$\frac{\partial |\vec{x}|^2}{\partial \epsilon_{ij}} = 2x_i x_j \quad \frac{\partial |\vec{x}|}{\partial \epsilon_{ij}} = \frac{x_i x_j}{|\vec{x}|} \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial |\vec{k}|^2}{\partial \epsilon_{ij}} = -2k_i k_j \quad \frac{\partial |\vec{k}|}{\partial \epsilon_{ij}} = -\frac{k_i k_j}{|\vec{k}|} \quad (3.9)$$

Funciones de onda

Los electrones se moverán a $x' = (I + \epsilon)\vec{x}$ de modo que solo hay que evaluar la función de onda en ese punto $\Psi(\vec{x}') = \Psi((I + \epsilon)\vec{x})$.

Sin embargo $\int |\Psi((I + \epsilon)\vec{x})|^2 d^3x = \det(I - \epsilon)$, de modo que la transformación correcta para mantener la normalización es

$$\Psi(\vec{x}) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\det(I + \epsilon)}} \Psi((I + \epsilon)\vec{x}) \quad (3.10)$$

$$\Psi(\vec{k}) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{\det(I - \epsilon)}} \Psi((I - \epsilon)\vec{k}) \quad (3.11)$$

Densidad

Dado que es el cuadrado la función de onda, su transformación es trivial

$$\rho(\vec{x}) \rightarrow \frac{1}{\det(I + \epsilon)} \rho((I + \epsilon)\vec{x}) \quad (3.12)$$

$$\rho(\vec{k}) \rightarrow \frac{1}{\det(I - \epsilon)} \rho((I - \epsilon)\vec{k}) \quad (3.13)$$

Cálculo de la presión

La presión se define como la variación de energía del sistema bajo una dilatación

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} \quad (3.14)$$

Considerando la transformación

$$V \rightarrow (1 + \eta)V \quad \Rightarrow \quad x_i \rightarrow (1 + \frac{\eta}{3})x_i \quad (3.15)$$

la presión toma la forma

$$P = -\frac{1}{3V} \frac{\partial E}{\partial \eta} \quad (3.16)$$

o en términos del tensor de estrés

$$P = -\frac{1}{3V} \sum_i \frac{\partial E}{\partial \epsilon_{ii}} \quad (3.17)$$

La última expresión es simplemente la traza del tensor, de forma que la presión se puede escribir como

$$P = -\frac{1}{3V} \text{Tr} \sigma_{ij} \quad (3.18)$$

3.2. Contribuciones al estrés

A continuación se calcula la contribución de cada una de los términos de la energía, empleando unidades atómicas. Como se dijo anteriormente, el proceso consiste en obtener el incremento a primer orden de la energía cuando se considera la transformación expuesta.

3.2.1. Término cinético

Ante una transformación la energía cinética toma la forma

$$T(\epsilon) = \sum_n \int \det(I + \epsilon) |\Psi_n((I - \epsilon)\vec{k})|^2 \frac{|\vec{k}|^2}{2} d^3\vec{k} \quad (3.19)$$

efectuando cambio de variable $(I - \epsilon)\vec{k} \rightarrow \vec{k}$

$$T(\epsilon) = \sum_n \int |\Psi_n(\vec{k})|^2 \frac{[(I + \epsilon)\vec{k}]^2}{2} d^3\vec{k} \quad (3.20)$$

derivando

$$\frac{\partial T(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = \sum_n \int k_i k_j |\Psi_n(\vec{k})|^2 d^3\vec{k} \quad (3.21)$$

La versión periódica de la anterior expresión vendrá dada por sustituir la integral a un sumatorio a los armónicos de la red

$$\frac{\partial T(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = \sum_{n\vec{g}} g_i g_j |\Psi_n(\vec{g})|^2 \quad (3.22)$$

La generalización a funciones de onda que no tengan un vector en la zona de Brillouin $\vec{K} = 0$ es directa, simplemente hay efectuar el cambio $\vec{k} \rightarrow \vec{k} + \vec{K}$, de modo que la expresión general tomará la forma

$$\frac{\partial T(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = \sum_{n\vec{g}} (g_i + K_i)(g_j + K_j) |\Psi_n(\vec{g})|^2 \quad (3.23)$$

3.2.2. Término de Hartree

La energía de Hartree toma la forma tras la transformación

$$E_{e-e}(\epsilon) = \frac{1}{2} \int \frac{|\rho_e((I - \epsilon)\vec{k})|^2}{|\vec{k}^2|} [\det(1 + \epsilon)]^2 d^3\vec{k} \quad (3.24)$$

Efectuando cambio de variable $(I - \epsilon)k \rightarrow k$

$$E_{e-e}(\epsilon) = \frac{1}{2} \int \frac{|\rho_e(\vec{k})|^2}{[(I + \epsilon)\vec{k}]^2} \det(1 + \epsilon) d^3\vec{k} \quad (3.25)$$

Derivando

$$\frac{\partial E_{e-e}(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = \int \left[-\frac{|\rho_e(\vec{k})|^2}{|\vec{k}|^4} k_i k_j + \frac{|\rho_e(\vec{k})|^2}{|\vec{k}|^2} \delta_{ij} \right] d^3\vec{k} \quad (3.26)$$

La anterior expresión se puede expresar en términos del potencial. Dado que la contribución al estrés viene de la carga de valencia y no la de core ($\rho_e = \rho_v + \rho_c$)

$$\frac{\partial E_{e-e}(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = \int \rho_v(\vec{k})^* V_{har}(\vec{k}) \left[-\frac{k_i k_j}{k^2} + \delta_{ij} \right] d^3\vec{k} \quad (3.27)$$

Teniendo en cuenta que nuestro sistema es periódico y eliminando el término $\vec{g} = 0$ (que sería la contribución de un background uniforme que ya consideraremos en la contribución de Ewald)

$$\frac{\partial E_{e-e}(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = \sum_{\vec{g} \neq 0} \rho_v^*(\vec{g}) V_{har}(\vec{g}) \left[\delta_{ij} - \frac{g_i g_j}{|\vec{g}|^2} \right] \quad (3.28)$$

3.2.3. Término ion-electrón

El desarrollo es totalmente análogo al caso anterior

$$\frac{\partial E_{e-ion}(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = \int \left[-\frac{\rho_e^*(\vec{k}) \rho_{ion}(\vec{k})}{|\vec{k}|^4} k_i k_j + \frac{\rho_e^*(\vec{k}) \rho_{ion}(\vec{k})}{|\vec{k}|^2} \delta_{ij} \right] d^3\vec{k} \quad (3.29)$$

que en version periódica, recuperando el potencial y eliminando el término divergente (que de nuevo aparecerá en la contribución de Ewald)

$$\frac{\partial E_{e-ion}(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = \sum_{\vec{g} \neq 0} V_{ion}(\vec{g}) \rho_v^*(\vec{g}) \left[\delta_{ij} - \frac{g_i g_j}{|\vec{g}|^2} \right] \quad (3.30)$$

3.2.4. Término de Ewald

Análogamente, la forma de la energía ion-ion sería la siguiente (en el espacio recíproco)

$$E_{ion-ion} = \frac{1}{2} \int V_{ion}^*(\vec{k}) \rho_{ion}(\vec{k}) d^3\vec{k} = \frac{1}{2} \int \frac{|\rho_{ion}(\vec{k})|^2}{|\vec{k}|^2} d^3\vec{k} \quad (3.31)$$

pero tenemos cargas puntuales (tomaremos $Z=1$)

$$\rho_{ion}(\vec{x}) = \sum_i \delta(\vec{x} - \vec{r}_i) \Rightarrow \rho_{ion}(\vec{k}) = \sum_i e^{\vec{k} \cdot \vec{r}_i} = S(\vec{k}) \quad (3.32)$$

de modo que tendríamos

$$E_{ion-ion} = \frac{1}{2} \int \frac{|S(\vec{k})|^2}{|\vec{k}|^2} d^3\vec{k} \quad (3.33)$$

que es una cantidad divergente. El carácter divergente viene dado por un lado por la contribución $\vec{k} = 0$ puesto que al igual que los otros términos coulombianos, dicha contribución es debido a tener una carga infinita. Sin embargo, existe ahora también divergencia para $k \rightarrow \infty$, que viene provocada porque la energía asociada a una carga puntual es infinita.

Por esta razón, en este caso hemos de emplear otro procedimiento que evite las divergencias, que es la sumación de Ewald presentada anteriormente. Una vez regularizada, la energía ion-ion viene dada por dos términos, uno de autointeracción y otro entre átomos diferentes. En el primero hay que reabsorber otra constante infinita como se había indicado.

$$E_{ion-ion} = G \sum_n z_n^2 + \sum_{m,n \neq m} F_{n,m} z_n z_m \quad (3.34)$$

$$G = \sum_{l \neq 0} \frac{\text{erfc}(\eta|l|)}{|l|} + \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{1}{|\vec{g}|^2} e^{-\frac{|\vec{g}|^2}{4\eta^2}} - \frac{2\eta}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (3.35)$$

$$F_{n,m} = \sum_{\vec{l}} \frac{\text{erfc}(\eta|\vec{r}_n - \vec{r}_m + \vec{l}|)}{|\vec{r}_n - \vec{r}_m + \vec{l}|} + \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{1}{|\vec{g}|^2} e^{-\frac{|\vec{g}|^2}{4\eta^2}} e^{i\vec{g} \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_m)} \quad (3.36)$$

Calcular el estrés es inmediato empleando regla de la cadena. Definiendo para cada n,m,l $\vec{\xi} = \vec{r}_n - \vec{r}_m$ y $\vec{\chi} = \vec{r}_n - \vec{r}_m + \vec{l}$

$$\frac{\partial E_{ion-ion}(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = \frac{\partial G(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} \sum_n z_n^2 + \sum_{m,n \neq m} \frac{\partial F_{n,m}(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} z_n z_m \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial G(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = R_{ij} + S_{ij} \quad (3.38)$$

$$R_{ij} = - \sum_{\vec{l} \neq 0} \left(\frac{\text{erfc}(\eta|\vec{l}|)}{|\vec{l}|^2} + \eta \pi^{-\frac{1}{2}} \frac{e^{-\eta^2|\vec{l}|^2}}{|\vec{l}|} \right) \frac{l_i l_j}{|\vec{l}|} \quad (3.39)$$

$$S_{ij} = - \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{1}{|\vec{g}|^4} e^{-\frac{|\vec{g}|^2}{4\eta^2}} \left(1 + \frac{1}{4\eta^2} |\vec{g}|^2\right) g_i g_j \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial F_{n,m}(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = T_{ij} + U_{ij} \quad (3.41)$$

$$T_{ij} = - \sum_{\vec{\chi}} \left(\frac{\text{erfc}(\eta|\vec{\chi}|)}{|\vec{\chi}|^2} + \eta \pi^{-\frac{1}{2}} \frac{e^{-\eta^2|\vec{\chi}|^2}}{|\vec{\chi}|} \right) \chi_i \chi_j \quad (3.42)$$

$$U_{ij} = - \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{1}{|\vec{g}|^4} e^{-\frac{|\vec{g}|^2}{4\eta^2}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{\xi}} \left(1 + \frac{1}{4\eta^2} |\vec{g}|^2\right) g_i g_j \quad (3.43)$$

3.2.5. Término pseudopotencial local

La contribución del pseudopotencial local a la energía en el espacio recíproco y para cada tipo de átomo es

$$E_{loc} = \sum_{a, \vec{g}} S_a(\vec{g}) V_{loc,a}(\vec{g}) \rho_e(\vec{g}) \quad (3.44)$$

Bajo una transformación tanto la densidad de carga como el factor de estructura varían (ya que las posiciones de los átomos se expanden)

$$E_{loc} = \sum_{a, \vec{g}} S_a((1-\epsilon)\vec{g}) V_{loc,a}(\vec{g}) \det(I+\epsilon) \rho_e((I-\epsilon)\vec{g}) d^3 \quad (3.45)$$

cambio de variable $(1-\epsilon)\vec{g} \rightarrow \vec{g}$

$$E_{loc} = \sum_{a, \vec{g}} S_a(\vec{g}) V_{loc,a}((I+\epsilon)\vec{g}) \rho_e(\vec{g}) \quad (3.46)$$

finalmente derivando

$$\frac{\partial E_{loc}}{\partial \epsilon_{ij}} = \sum_{\vec{g}, a} S_a(\vec{g}) \frac{\partial V_{loc,a}(\vec{g})}{\partial |\vec{g}|} \frac{g_i g_j}{|\vec{g}|} \rho_e(\vec{g}) \quad (3.47)$$

3.2.6. Término pseudopotencial no local

Ante una transformación la energía no local toma la forma (V_{lm} no depende de las funciones de onda, solo de las pseudofunciones)

$$E_{noloc} = \sum_{nlm} V_{lm} |G_{n,lm}(\epsilon)|^2 \quad (3.48)$$

derivando

$$\frac{\partial E_{noloc}(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = 2 \sum_{nlm} V_{lm} G_{n,lm} \frac{\partial G_{n,lm}(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} \quad (3.49)$$

$$G_{n,lm}(\epsilon) = \frac{1}{V_{lm}} \int u_{lm}^*(\vec{x}) V_l^{(noloc)}(\vec{x}) \Psi_n((I + \epsilon)\vec{x}) \sqrt{\det(I - \epsilon)} d^3 \vec{x} \quad (3.50)$$

Las partes radial y angular del producto $u_{lm}^*(\vec{x}) V_l^{(noloc)}(\vec{x})$ son separables de modo que definimos

$$W_{lm}(|\vec{x}|) Y_{lm}(x_1, x_2, x_3) = u_{lm}(\vec{x}) V_l^{(noloc)}(\vec{x}) \quad (3.51)$$

siendo Y_{lm} los armónicos esfericos

Cambiando de variable

$$G_{i,lm}(\epsilon) = \frac{1}{V_{lm}} \int W(|(I - \epsilon)\vec{x}|) Y_{lm}((I - \epsilon)\vec{x}) \Psi_n(\vec{x}) \sqrt{\det(I + \epsilon)} d^3 \vec{x} \quad (3.52)$$

definiendo para cada l,m

$$R_{lm}(|\vec{x}|) = \frac{dW_{lm}(|\vec{x}|)}{d|\vec{x}|} \quad \Theta_{lm}^i = \frac{\partial Y_{lm}}{\partial x_i} \quad (3.53)$$

finalmente derivando

$$\frac{\partial G_{n,lm}(\epsilon)}{\partial \epsilon_{ij}} = \int [R_{lm} \frac{x_i x_j}{|\vec{x}|} Y_{lm} + W_{lm} (\Theta_{lm}^i x_j + \Theta_{lm}^j x_i) + \frac{W_{lm} Y_{lm}}{2} \delta_{ij}] \Psi_n d^3 \vec{x} \quad (3.54)$$

3.2.7. Término de intercambio y correlación

La energía de intercambio y correlación bajo una transformación tiene la forma

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc} ((\det(I - \epsilon) \rho_e((1 + \epsilon)\vec{x})) \det(I - \epsilon) \rho_e((I + \epsilon)\vec{x}) d^3 \vec{x} \quad (3.55)$$

Cambiando de variable vemos que la única dependencia está en ϵ_{xc} .

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc} ((\det(I - \epsilon) \rho_e(\vec{x})) \rho_e(\vec{x}) d^3 \vec{x} \quad (3.56)$$

empleando la regla de la cadena

$$\frac{\partial E_{xc}}{\partial \epsilon_{ij}} = \int \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \rho_e}(\vec{x}) \frac{\partial ((\det(I - \epsilon) \rho_e(\vec{x}))}{\partial \epsilon_{ij}} \rho_e(\vec{x}) d^3 \vec{x} \quad (3.57)$$

sabiendo que

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_e(\vec{x})} = \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta \rho_e}(\vec{x}) \rho_e(\vec{x}) + \epsilon_{xc}(\vec{x}) = V_{xc}(\vec{x}) \quad (3.58)$$

tenemos

$$\frac{\partial E_{xc}}{\partial \epsilon_{ij}} = \delta_{ij} \int [\epsilon_{xc}(\vec{x}) - V_{xc}(\vec{x})] \rho_e(\vec{x}) d^3 \vec{x} \quad (3.59)$$

No obstante, en el cálculo anterior hemos considerado que toda la carga sufre transformación, hecho que solo es cierto para la de valencia, de modo que hemos de sustraer la cantidad correspondiente a la dilatación del core (corrección de core [17]). Este término es más sencillo en el espacio recíproco donde podemos factorizar el factor de estructura y realizar la derivada respecto al módulo del vector recíproco para átomos de tipo n

$$\sigma_{cc} = \sum_{n,g} \frac{\delta(\epsilon_{xc}\rho)}{\delta \rho}(\vec{g}) S(\vec{g}) \frac{\partial \rho_{c,n}(\vec{g})}{\partial |\vec{g}|} \frac{\partial |\vec{g}|}{\partial \epsilon_{ij}} = \sum_{n,\vec{g}} V_{xc}(\vec{g}) S(\vec{g}) \frac{\partial \rho_{c,n}(\vec{g})}{\partial |\vec{g}|} \frac{g_i g_j}{|\vec{g}|} \quad (3.60)$$

Capítulo 4

Test de la implementación

4.1. Objetivo: constante de red del Si

Con el fin de probar la corrección del método se implementaron los cálculos anteriores en una versión preliminar del código *ab initio* PARSEC. Dicha versión permitía únicamente el cálculo para $\vec{k} = 0$ (el punto Γ de la zona de Brillouin). Para solventar la anterior limitación, se seleccionó una celda unidad de tamaño mayor al mínimo con el fin de que la precisión del cálculo sea adecuada aun cuando la zona de Brillouin sea integrada solo al punto Γ .

El cálculo que se presenta a continuación tiene como objetivo la determinación de la constante de red del silicio a temperatura 0 y presión nula, sabiendo de antemano que tendrá una estructura cristalina tipo diamante. A presión ambiente, debido al elevado módulo de Young del Si, la constante sería prácticamente la misma.

El cálculo se realiza por dos métodos. El primero de ellos, implementado originalmente y testeado, consiste en minimizar la energía por átomo, de forma que la constante de red será aquella que minimice la energía. El segundo, que es el objetivo de todo este trabajo, es calculando la presión asociada a cada configuración. Aquella constante de red que dé una presión nula será la buscada ya que a distancias mayores el sistema tendería a comprimirse y a menores a expandirse. Se compararán los resultados de los dos métodos con el valor experimental [2].

Para diversas constantes de red, se creó una supercelda compuesta por 8 réplicas de celda de silicio (2 réplicas en cada dimensión espacial) teniendo un total de 64 átomos (8 por celda debido a su estructura de diamante). Obtenidos los resultados para esos valores, por interpolación se obtienen los resultados para el resto de puntos en ese intervalo.

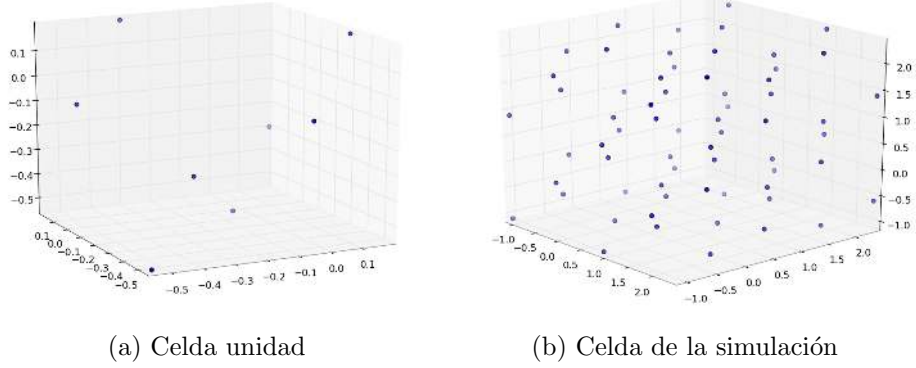


Figura 4.1: Imágenes de la celda unidad para el silicio, y de la celda total empleada en la simulación. Las coordenadas se muestran normalizadas a la constante de red.

El funcionamiento del programa es el siguiente. Se realiza un cálculo autoconsistente de las funciones de onda a través del hamiltoniano presentado anteriormente hasta llegar a la convergencia. Terminado el bucle y disponiendo de las funciones de onda se procede a calcular mediante las fórmulas expuestas las diversas contribuciones al estrés. Una ventaja de la implementación del cálculo del estrés, es que, debido a que el cálculo se realiza con las funciones de onda finales, no se crea ningún retardo en la etapa de autoconsistencia, que es la que más tiempo consume.

4.2. Constante de red según la energía

En primer lugar se presentan los resultados obtenidos para la constante de red mediante minimización de la energía por átomo. Este cálculo estaba originalmente implementado en el programa.

Una vez obtenidos los resultados para las energías en las diferentes simulaciones (tabla 4.1), mediante interpolación polinómica se obtienen para valores en todo el intervalo (Fig 4.2). El mínimo de la energía se obtiene derivando discretamente la curva y reteniendo el valor para el que la derivada es mínima. El valor obtenido para la constante de red es:

$$a_E = 5.437 \text{ \AA}$$

que es coherente con el valor experimental $a_{exp}=5.431 \text{ \AA}$

Constante de red ($\text{\AA}$)	Energía por átomo (eV)
5.080127	-107.65959504
5.133045	-107.74648267
5.185963	-107.81609422
5.238881	-107.86690883
5.291799	-107.90400073
5.344717	-107.92840570
5.397635	-107.94132856
5.450553	-107.94387056
5.503471	-107.93716711
5.556389	-107.92560528
5.609307	-107.90077551
5.662225	-107.86860973
5.715143	-107.82989210
5.768061	-107.78544621

Cuadro 4.1: Energía por átomo obtenidas para diferentes constantes de red.

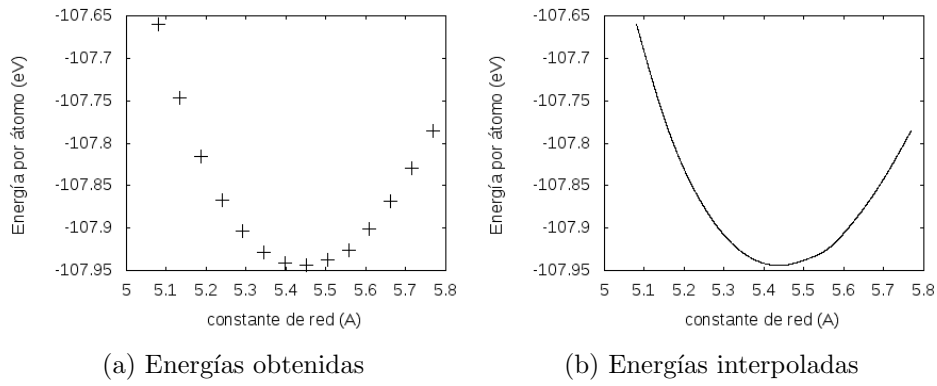


Figura 4.2: Resultados obtenidos para la energía por átomo para las distintas simulaciones realizadas. La figura (b) es la interpolación de los resultados obtenidos (3000 puntos).

4.3. Constante de red según la presión

A continuación presentamos los resultados obtenidos para el estrés en esas mismas simulaciones (tabla 4.2). El comportamiento de la presión con la constante de red será el siguiente: para constantes pequeñas el sistema tenderá a expandirse y por tanto tendrá presión positiva, para constantes grandes el sistema tenderá a contraerse y por tanto la presión será negativa.

Constante de red ($\text{\AA}$)	Presión (GPa)
5.080127	29.8049
5.133045	23.6831
5.185963	18.2311
5.238881	12.6914
5.291799	8.58892
5.344717	5.00270
5.397635	1.86725
5.450553	-0.84367
5.503471	-3.17239
5.556389	-5.68510
5.609307	-7.55183
5.662225	-9.16205
5.715143	-10.5182
5.768061	-11.6438

Cuadro 4.2: Presiones para el sistema según la constante de red empleada en la simulación.

En la Fig 4.3 se muestran las diferentes contribuciones a la presión. Una vez obtenidos los resultados de las simulaciones para la presión, el siguiente paso es efectuar una interpolación sobre los puntos obtenidos para obtener una curva que posteriormente se empleará para obtener la constante de red a presión nula.

La constante de red obtenida para presión nula es:

$$a_P = 5.433 \text{ \AA}$$

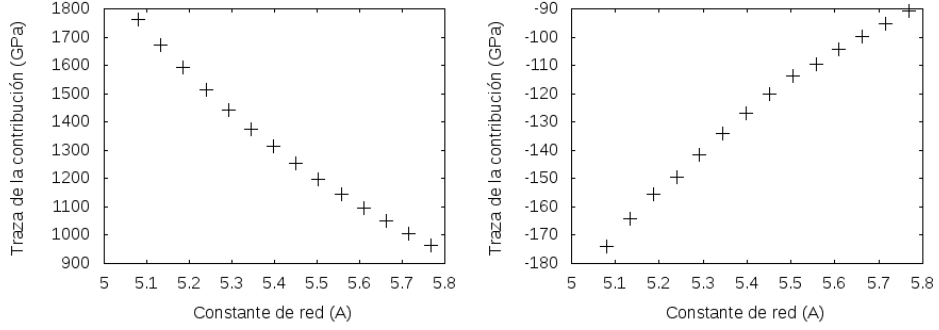
que es coherente con el valor experimental $a_{exp} = 5,431\text{\AA}$

Por último, es interesante comparar el resultado obtenido para la curva de presión en función de la constante de red calculada explícitamente, con la derivación obtenida a partir de la curva de energía por átomo en función de la constante de red.

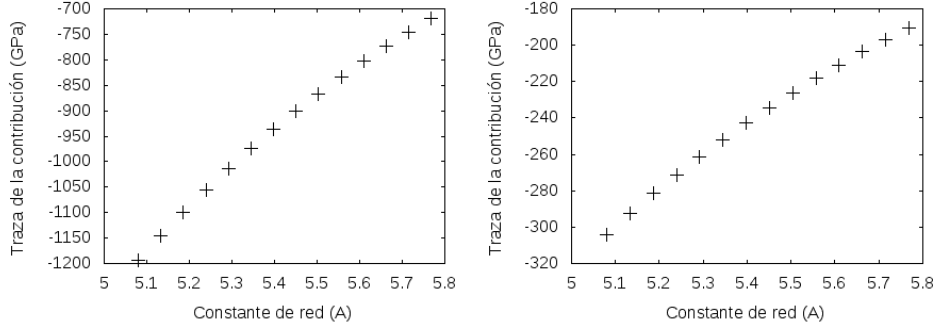
La presión será en términos de la curva de energías:

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = -\frac{1}{3a^2} \frac{\partial E}{\partial a} \quad (4.1)$$

La derivada anterior se realiza mediante diferencias finitas de los puntos obtenidos mediante interpolación. Como se observa en la Fig 4.4, las curvas en el interior del intervalo están en razonable acuerdo. No se representa la derivada en los bordes del intervalo ya que en esos puntos la interpolación y por tanto también su derivación es arriesgada. Aparte de lo anterior, existe una pequeña diferencia en un pequeño intervalo debido probablemente a alguna inestabilidad numérica en alguno de los puntos simulados cercanos o al algoritmo de interpolación empleado.



(a) Contribución ion-e, local del pseudo- (b) Contribución de la parte no local del potencial y cinética pseudopotencial



(c) Contribución del término de sumación (d) Contribución del potencial de de Ewald exchange-correlation

Figura 4.3: Traza de las distintas contribuciones del tensor de estrés. Por un lado la contribución de la aproximación de un cuerpo sería la suma de Ewald, local y cinética que daría un resultado global repulsivo ya que la presión asociada sería esencialmente la del confinamiento cuántico. Por otro lado la parte no local y exchange-correlation da cuenta de la interacción entre electrones por el principio de exclusión (tanto del core como de valencia). Estas últimas contribuciones son menos importantes pero son las que en última instancia hacen que la presión pueda llegar a cambiar de signo. No obstante, el anterior argumento no debe llevarse demasiado lejos ya que en primer lugar el sistema que estamos resolviendo es ficticio y en segundo el pseudopotencial contiene todas las contribuciones efectivas de los electrones de core, de modo que la parte local también dará contribuciones de muchos cuerpos.

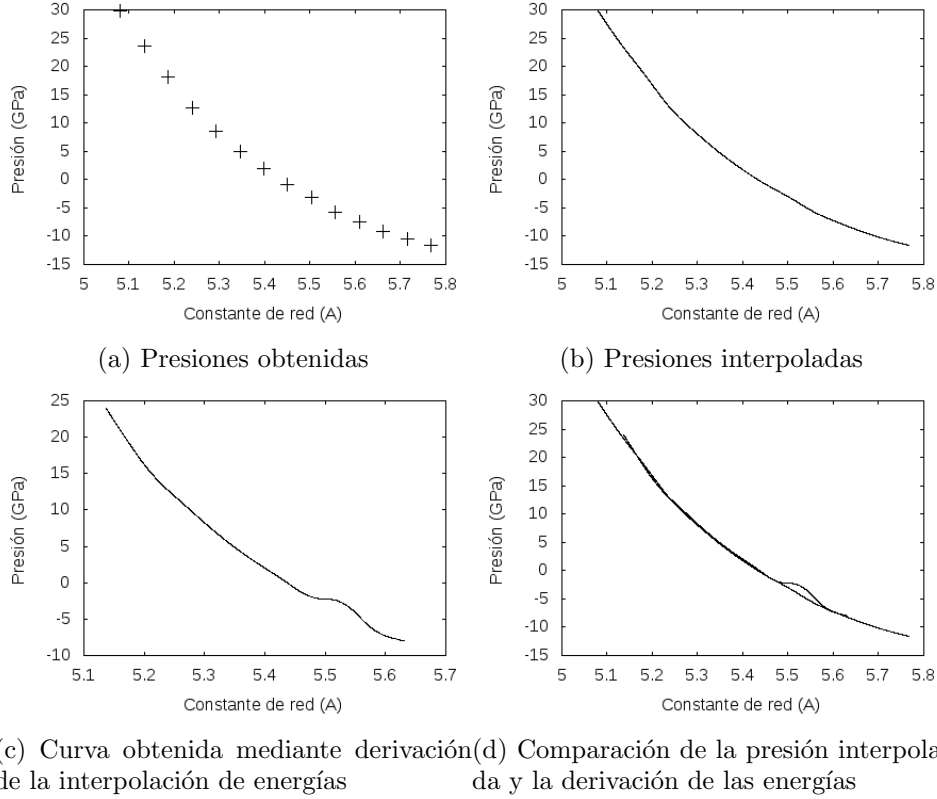


Figura 4.4: Resultados obtenidos para la presión en las simulaciones realizadas $P = \frac{1}{3V} \text{Tr} \sigma_{ij}$ (fig (a)). La fig (b) es la curva obtenida interpolando los puntos anteriores, de forma que la constante de red se obtendrá buscando el punto en el que la presión es nula. Recordemos que la presión ambiental es 0.0001 GPa, que dados los valores de la gráfica es prácticamente nula. La fig (c) es la curva obtenida para la derivación de la curva obtenida para energías de acuerdo a la fórmula expuesta anteriormente; la figura (d) es la comparación entre ambas curvas obtenidas.

Capítulo 5

Conclusión

El objetivo de este trabajo era obtener las fórmulas analíticas para calcular el tensor de estrés, y más en particular, la presión asociada a un sistema cuántico, así como su implementación en un código siguiendo el formalismo empleado en el código *ab initio* PARSEC.

En el desarrollo se ha presentado un formalismo adaptado a una cierta formulación del problema variacional basado en las ecuaciones de Kohn-Sham. El cálculo toma provecho del diferente comportamiento de los términos del hamiltoniano, de forma que parte de los términos se calculan en espacio real y parte en recíproco dependiendo de su comportamiento.

Con el código implementado se realizaron simulaciones para determinar la constante del Si en equilibrio. El resultado obtenido a través del cálculo de la presión fue una constante de red de $a_P=5.433 \text{ \AA}$. Por otro lado, el resultado obtenido mediante la minimización de la energía fue $a_E=5.437 \text{ \AA}$. El valor experimental es $a_{exp}=5.431 \text{ \AA}$. Como se observa, los resultados teóricos se encuentran en fantástico acuerdo entre sí y con el valor experimental. Esto permite afirmar que el desarrollo ha dado un resultado muy satisfactorio.

En términos de búsqueda de constantes de red, la implementación del cálculo de la presión tiene una clara ventaja. Al estar la constante de red determinada por el punto en el que la presión es nula, ya una primera simulación de un sistema da idea de si la constante de red es mayor o menor que el valor empleado en función del signo obtenido para la presión. Por el contrario, con la minimización de la energía sería necesario al menos tomar dos puntos.

Por último, se ha de notar que la implementación y métodos realizados constituyen el primer paso para la adaptación a PARSEC. De este modo, se

podrían realizar cálculos sobre mayores sistemas aprovechando las mejoras computacionales de PARSEC. Este formalismo permitiría realizar simulaciones *ab initio* en la colectividad térmico-isobárica. Además, se podría realizar un desarrollo análogo para obtener la variación de la presión con el volumen. El especial interés de ese cálculo es que permitiría acceder a ciertas propiedades mecánicas de materiales monocristalinos tales como el módulo de Young.

Bibliografía

- [1] <http://parsec.ices.utexas.edu/>
- [2] <http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?asil>
- [3] Solid State Physics: Giuseppe Grosso, Giuseppe Pastori Parravicini
- [4] J. Han, M.L. Tiago, T.-L. Chan, and J.R. Chelikowsky, “Real space method for the electronic structure of one-dimensional periodic systems”, J. Chem. Phys. 129, 144109 (2008)
- [5] James R. Chelikowsky, N. Troullier, K. Wu and Y. Saad Phys. Rev. B 50, 1135511364 (1994)
- [6] N. Troullier and José Luís Martins Phys. Rev. B 43, 19932006 (1991)
- [7] N. Troullier and José Luís Martins Phys. Rev. B 43, 88618869 (1991)
- [8] Ivo Souza, José Luis Martins arXiv:cond-mat/9701085
- [9] O. H. Nielsen, Richard M. Martin Phys. Rev. B 32, 37803791 (1985)
- [10] O. H. Nielsen Richard M. Martin Phys. Rev. B 32, 37923805 (1985)
- [11] M.M.G. Alemany, Manish Jainb, Murilo L. Tiago, Yunkai Zhoud, Yousef Saade, James R. Chelikowsky Volume 177, Issue 4, 15 August 2007, Pages 339347
- [12] M. M. G. Alemany José Luis Martins Phys. Rev. B 68, 024110 (2003)
- [13] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 1980
- [14] L. Kleinman and D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48, 1425 1982
- [15] G. Makov and M. C. Payne, Phys. Rev. B 51, 40144022 (1995)

- [16] R. Lehoucq, K. Maschhoff, D. Sorensen, C. Yang, ARPACK, available from <http://www.caam.rice.edu/software/ARPACK/>.
- [17] Steven G. Louie, Sverre Froyen and Marvin L. Cohen, Phys. Rev. B 26, 17381742 (1982)