Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

ZTF-FCT
Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Fisikako Gradua / Grado en física

Optimización de bases numéricas en dímeros.

Desarrollo, mejoras y documentación del código SIESTA

Egilea/Autor/a:
Deyviss Jesús Oroya Villalta
Zuzendaria/Directores :
César Luis Folcia Basa y
Mónica García Mota

Leioa, 2016ko irailaren 02a /Leioa, 2 de Septiembre de 2013

Índice general

Introduction **2**

1. Problema de N-cuerpos cuántico **4**
1.1. Ecuaciones Básicas . . . 4
1.2. Teoría funcional de la densidad (DFT) . . . 6
1.2.1. Densidad electrónica . . . 6
1.2.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . 7
1.2.3. Ecuaciones de Konh-Sham . . . 9
1.2.4. Energía de Intercambio y correlación electrónica . . . 10
1.3. Aproximación pseudopotencial . . . 11

2. Bases Numéricas en SIESTA **14**
2.1. Solución de las ecuaciones de Kohn-Sham . . . 14
2.2. Orbitales atómicos confinados . . . 15
2.2.1. Longitud . . . 15
2.2.2. Tamaño . . . 17
2.3. Orbitales de polarización . . . 19

3. Optimización de un base numérica **20**
3.1. Dependencia de Parámetros . . . 20
3.1.1. Primer radio de corte . . . 20
3.1.2. Segundo radio de corte . . . 22
3.1.3. Parámetro λ y Z del potencial Yukawa . . . 23
3.2. Método de Optimización . . . 24

4. Método de optimización en dímeros **27**
4.1. Intervalos de distancia . . . 28
4.2. Optimización en dímeros . . . 29

5. Resultados **32**
5.1. Test en dímero de agua . . . 37
5.2. Test en Cristales . . . 38

Introducción

En los últimos años, gracias al avance del hadware, cada vez se ha logrado incremetar la memoria y el procesamiento de los ordenadores. Es por esta razón, que las simulaciones atómicas han tomado importancia en la investigación teórica de nuevos materiales. Debido a ello, durante las dos últimas decadas se han desarrollado en la comunidad científica muchos programas de simulación con distintas características y fundamentos. La mayoría de estos programas utilizan como fundamento teórico la teoría funcional de la densidad o por sus siglas en inglés DFT (*Density Functional Theory*); ya que ésta representa la alternativa más eficiente en cuanto coste computacional se refiere. Aún dentro de esta aproximación los programas que existen son muy variados; en concreto, en este proyecto nos interesa especialmente la base[1] utilizada por los códigos; con lo que si clasificamos los programas por base utilizada, se puede encontar dos tipos de códigos DFT: los códigos de ondas planas y los códigos de orbitales atómicos. Estos son los grandes rivales dentro de este proyecto, el método de ondas planas representa la precisión y el alto coste computacional, mientras que los orbitales atómicos representa la alta eficiencia perdiendo la precisión en el cálculo. Aunque en general, el anterior enunciado se cumple, existe un tipo de orbitales atómicos que mantiene su bajo coste computacional pero llegando a las precisiones de programas de ondas planas. Éstos son los programas que utilizan bases numéricas confinadas.

En el artículo *The Siesta method for ab initio order-N materials simulation* [1], se explica el código que se utilizará en todo el proyecto. SIESTA es capaz de realizar cálculos de estructura electrónica de forma muy eficiente, utilizando una base de funciones numéricas confinadas. En dicho artículo, se explica como el confinamiento de las bases es la característica que da la eficiencia al código. Este confinamiento agrega parámetros ficticios al cálculo, que pueden ser elegidos por el usuario del programa para mejorar la presición o el coste computacional. Sin embargo, dentro la comunidad SIESTA, no se tiene claro que parámetros de base se debe usar o si existen unos parámetros óptimos para todas las situaciones. En la mayoria de los casos se utilizan bases ya comprobadas, de las cuales se conoce su buen comportamiento, es decir, bases que dan lugar a resultados con precisiones del orden de los programas de ondas planas.

El objetivo de este proyecto es entender el problema más en detalle, y para ello comprender de que trata DFT, desde un punto de vista muy básico. Ademas, describir los parámetros de las bases y su comportamiento con respecto a la energía y también se propondrá un método de optimización de bases para encontrar un conjunto de parámetros de bases que den lugar a resultados aceptables. Aunque ya existe unas bases por defecto en el programa SIESTA, estas no son muy fiable por la que no suele ser usada. Por lo que se comparara las bases obtenidas con las bases por defecto para ver cuales funcionan mejor.

[1] Base del espacio de Hilbert donde viven los autoestados solución de la ecuación de Schrödinger. Explicado mas extensamente en el capítulo 2.

Por último cabe decir que para la realización de este proyecto se invirtio muchas horas en el aprendizaje del código SIESTA; esto desenboco en la creación de tutoriales de SIESTA para *SIMUNE atomistic simulations*, empresa colaboradora del proyecto; de los cuales se hace referencia en muchas figuras del proyecto, para los detalles técnicos sobre la realizacion de los cálculos.

Capítulo 1

Problema de N-cuerpos cuántico

En física el problema de n-cuerpos es un problema clásico, planteado ya en la mecánica newtoniana. En el marco de referencia de la física clásica es conocido que el problema de n-cuerpos no se puede resolver analíticamente. Sin embargo, dado un potencial de interacción y utilizando las leyes de Newton se puede llegar a una serie de ecuaciones diferenciales que contienen la información del sistema. Sin más que utilizando métodos numéricos y un ordenador, podemos resolver el movimiento de miles de partículas en cuestión de minutos. Sin embargo, cuando intentamos reproducir esta metodología para la descripción de moléculas y cristales, necesitamos física más precisa. En el caso de sistemas de orden de 1Å-10Å, los efectos cuánticos en éstos son importantes. Es por ello que en este capítulo me centraré en describir algunos conceptos fundamentales de problema n-cuerpos cuántico, los cuales más adelante serán necesario para la entender el fin del proyecto.

1.1. Ecuaciones Básicas

Siguiendo los postulados de la mecánica cuántica la función de onda que describe el problema de n-cuerpos puede obtenerse como combinación lineal de los autoestados del la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\Big(-\frac{\hbar}{2m_n}\nabla_n^2 + -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla_e^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)\Big)\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) = \mathcal{E}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) \tag{1.1}$$

donde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$ es la función de onda del sistema, que depende de la posición de todos los núcleos y electrones de la muestra. Mientras que $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)$ representa el potencial de interacción electrostática de todas las partículas. Este potencial puede ser expresado como la suma de las interaciones por parejas del sistema. Si expresamos el potencial de esta manera, podemos distinguir tres tipos de interaciones: la interación *electrón-electrón*, la interacción *núcleo-núcleo* y la interacción *electrón-núcleo*, que se puede escribir de la siguiente manera:

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2}\sum_{I,J}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{2}\sum_{i,J}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e}{|R_I - r_i|} \tag{1.2}$$

Es evidente que para el caso de cristales, la solución de este problema es imposible, ya que el número de núcleos que existe dentro de un gramo de cualquier material es del orden de número de avogadro ($N_A \approx 10^{24}$). El número de variables del problema hace imposible resolver este sistema de ecuaciones diferenciales para cualquier ordenador ahora y en el futuro, por lo que si queremos alumbrar el comportamiento de estos sistemas deberemos realizar aproximaciones que reduzcan la dificultad. Gracias a la ayuda de teorema de Bloch [3], los físicos pudierón resolver problemas en cristales mediante la teoría cuántica. El modelo de Bloch trata a los cristales como un sistema de celdas repetidas con condiciones periódicas de contorno. Este esquema permite

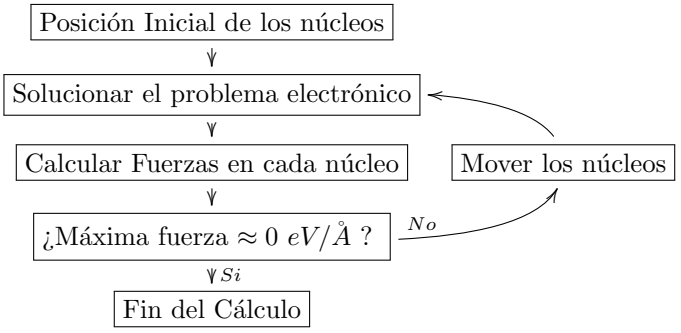
simplificar el problema de forma increible, reduciendo el número de partículas de 10^{24} a $1-10^2$. De manera que bajo este esquema, podemos resolver numéricamente el problema de moléculas y cristales.

Un vez que tenemos un problema accesible, deberemos buscar todas las aproximaciones que podamos. Una de ellas, es el desacoplo del movimiento de los electrones y los núcleos. Esta aproximación fue propuesta por Max Born y J. Robert Oppenheimer en 1927 en su artículo *On the Quantum Theory of Molecules* [4], el cual es posible debido a la diferencia de masas entre los núcleos y los electrones. Aunque no se demostrará rigurosamente en este trabajo, es fácil hacerse una imagen clásica de lo que esta sucediendo. Los electrones, partículas con una masa muy pequeña, se ven acelerados mucho mas que los núcleos. De forma que si analizamos el movimiento de los electrones, éstos verán que los núcleos se mueven tan lentos que parecen quietos.

Siguiendo el razonamiento anterior, podemos escribir un hamiltoniano electrónico que dependerá paramétricamente de las posiciones de los núcleos , y será de la forma:

$$\mathcal{H}_e(R_I) = -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla_e^2 + \frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2}\sum_{i,J}\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{|R_I - r_i|} + E_{nucleos}(R_I) \tag{1.3}$$

De forma práctica esto se traduce un tratamiento semiclásico del problema. Si consideramos una posición inicial de los núcleos y los tomamos como inmóviles podemos solucionar el problema electrónico independientemente. Una vez resuelto el movimiento de los electrones, podemos hallar la fuerza que sufre cada núcleo debido a la energía electrostática de otros núcleos y a la nube electrónica calculada anteriormente. Esta idea esta ilustrada en el siguiente esquema:



Debemos notar que el movimiento de los núcleos se pueden tratar de manera clásica con algunas correcciones cuánticas. Es decir, para obtener las fuerzas podemos utilizar la ecuación de movimiento $F = ma$ y $a = dv/dt$ para calcular las nuevas posiciones. Aunque ésta es la manera natural de resolver el problema, este método se utiliza solo en ocasiones que la trayectoria de los átomos es de interés. Si solo se busca la posición de equilibrio para un sistema, se utiliza otros métodos resolución. Debido a que el problema se detiene cuando las fuerzas son muy pequeñas, se puede tratar como un problema de minimización de las fuerzas donde las variables serían las posiciones de los átomos.[1]

Hemos dado un gran avance en la solución de nuestro problema, sin embargo el coste computacional de resolver un sistema con unos pocos electrones es muy elevado, y si vamos a moléculas muy grandes el problema se hace imposible. Por lo que es necesario más aproximaciones para resolver el problema electrónico.

[1] Existen diversos métodos numéricos capaces de mínimizar funciones, pero el mas utilizado por los códigos DFT (marco teórico en el que esta centrado este trabajo) es método del Gradiente Conjugado.

1.2. Teoría funcional de la densidad (DFT)

En 1920, surgió el modelo Thomas-Fermi que utilizaba la densidad electrónica para describir un sistema de electrones. Este modelo es considerado como precursor de la teoría del funcional de la densidad moderna; teoría que utiliza como pieza fundamental, funcionales para la energía.

> Un funcional, en palabra llanas es una función de funciones, es decir un artefacto capaz de retornar un valor de $x \in \mathbb{R}$, con una funcion $f \in \mathbb{H}$ como variable de entrada, donde $\mathbb{H}$ por lo general es un espacio de Hilbrert.
>
> Un ejemplo de funcional puede ser la energía media de un sistema en mecánica cuántica.
>
> $$E[\Psi(\mathbf{r})] = \int \Psi^*(\mathbf{r})\mathcal{H}\Psi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{1.4}$$
>
> El dominio del funcional $E[\Psi(\mathbf{r})]$ es el espacio de Hilbert de funciones de cuadrado integrable.

La gran ventaja de este esquema, es la reducción de variables. Pasamos a un problema multielectrónico a la descripción de un solo electrón. Veamos como se fundamenta este teoría.

1.2.1. Densidad electrónica

En mecánica cuántica, los observables son calculados a partir de la función de onda del problema. En el caso del problema de n-cuerpos cuántico deberíamos resolver la ecuación 1.1, para obtener los autoestados del problema. Para reducir la complejidad de la descripción multielectrónica, podemos definir el operador densidad electrónica:

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \tag{1.5}$$

De acuerdo con la teoría cuántica el valor esperado de este observable se puede obtener como:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\langle\Psi|\hat{n}(\mathbf{r})|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \frac{1}{\langle\Psi|\Psi\rangle}\int \Psi^*(\{\mathbf{r}_i\})\sum_{j}^{N}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\Psi(\{\mathbf{r}_k\})d\{\mathbf{r}_\omega\} \tag{1.6}$$

Podemos extraer la sumatoria en j:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\langle\Psi|\Psi\rangle}\sum_{j}^{N}\int \Psi^*(\{\mathbf{r}_i\})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\Psi(\{\mathbf{r}_k\})d\{\mathbf{r}_\omega\} \tag{1.7}$$

Debido a que los electrones son partículas indistinguibles obtenemos N integrales iguales, obteniendo la siguiente expresión:

$$n(\mathbf{r}) = N\frac{\int |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 ... d\mathbf{r}_N}{\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, ..., \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1 ... d\mathbf{r}_N} \tag{1.8}$$

Veamos como es posible describir el valor medio del potencial de interacción entre electrones y núcleos, mediante la densidad electrónica. Este potencial se puede escribir como:

$$V_{ne} = \sum_i \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} = \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) \tag{1.9}$$

El valor medio se puede obtener como:

$$\langle V_{ne}\rangle = \frac{\langle\Psi|V_{ne}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \frac{1}{\langle\Psi|\Psi\rangle}\sum_i \int |\Psi(\{\mathbf{r}_k\})|^2 V_{ext}(\mathbf{r}_i) d\{\mathbf{r}_\omega\} \tag{1.10}$$

Separamos la variables r_i:

$$\langle V_{ne}\rangle = \sum_i \int V_{ext}(\mathbf{r}_i)\left[\int |\Psi(\{\mathbf{r}_k\})|^2 d\{\mathbf{r}_{\omega\neq i}\}\right] d\mathbf{r}_i \tag{1.11}$$

Por la indistingibilidad de los electrones y con ayuda de la ecuación 1.8:

$$\langle V_{ne}\rangle = \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{1.12}$$

De esta manera podemos comprobar que existen observables que solo dependen de la densidad electrónica. Si uno de estos observables sería la energía podríamos simplificar el problema. Sin embargo, el hamiltoniano del sistema tiene mas términos que V_{ne}. La energía del sistema se puede obtener mediante la función de onda y el hamiltoniano 1.3:

$$E = \frac{\langle\Psi|\mathcal{H}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = \langle T\rangle + \langle V_{ee}\rangle + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{II} \tag{1.13}$$

Los funcionales de los dos primeros términos son desonocidos, sin embargo se conocen algunas aproximaciones.

1.2.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

En el punto anterior hemos visto como es posible describir el término de interacción de núcleos y electrones mediante la densisdad electrónica. Ademas, se sugirió que todos los términos del hamiltoniano $\mathcal{H}_e$ pueden ser descritos de esta forma. Esta idea se fundamenta en los teoremas de Hohenberg-Kohn [5].

Existencia del funcional de la energía

Supongamos que dos potenciales externos V_{ext} y V'_{ext} diferenciados en mas que una constante, dan lugar a la misma densidad electrónica asociada al estado fundamental de N partículas. Entonces los dos potenciales externos definen dos funciones de onda y dos energías distintas, E_0 y E'_0.

$$V_{ext} \Rightarrow \mathcal{H} \Rightarrow \Psi \Rightarrow E_0 \tag{1.14}$$

$$V'_{ext} \Rightarrow \mathcal{H}' \Rightarrow \Psi' \Rightarrow E'_0 \tag{1.15}$$

Por hipótesis:

$$V_{ext} \Rightarrow \Psi \Rightarrow n_0(\mathbf{r}) \Leftarrow \Psi' \Leftarrow V'_{ext} \tag{1.16}$$

Tomamos ahora Ψ' como función de prueba para resolver $\mathcal{H}$. Por el teorema variacional tenemos:

$$E_0 < \langle\Psi'|\mathcal{H}|\Psi'\rangle = \langle\Psi'|\mathcal{H}'|\Psi'\rangle + \langle\Psi'|\mathcal{H} - \mathcal{H}'|\Psi'\rangle \tag{1.17}$$

$$E_0 < E'_0 + \langle\Psi'|V_{ne} - V'_{ne}|\Psi'\rangle \tag{1.18}$$

Como antes hemos visto el potencial externo puede ser expresado en función de la densidad electrónica. Con ayuda de la expresión 1.12, podemos llegar a:

$$E_0 < E'_0 + \int (V_{ext} - V'_{ext}) n(r) dr \tag{1.19}$$

Análogamente se puede llegar a la siguiente expresión

$$E_0' < E_0 + \int (V_{ext}' - V_{ext}) n(r) dr \tag{1.20}$$

Sumando estas dos ultimas expresiones se llega a que

$$E_0 + E_0' < E_0 + E_0' \tag{1.21}$$

Como esto es imposible, se llega a que la hipótesis inicial es falsa. Es decir, la expresión 1.16 es imposible. No pueden haber dos potenciales externos que proporcionen la misma densidad electrónica. Es decir, la densidad electrónica de estado fundamental determina el potencial externo.

$$n_0 \Rightarrow V_{ext} \tag{1.22}$$

Este resultado es conocido como primer teorema de Hohenberg-Kohn.

Minimización de la energía

Supongamos una densidad de prueba $n'(\mathbf{r})$ que esta asociada a un potencial externo V_{ext}. Dicha densidad define su propio Hamiltoniano $\mathcal{H}'$ y su propia función de onda Ψ'. Podemos usar dicha función de onda como función variacional de prueba.

$$\langle \Psi' | \mathcal{H} | \Psi' \rangle = E[n'] \geq E[n] = \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle \tag{1.23}$$

Para cualquier densidad de prueba, la energía obtenida mediante el funcional de la densidad es un límite superior a la verdadera energía del estado fundamental.

Da la sensación que el problema de autovalores y el problema de minimización del funcional de la energía son problemas equivalentes. Es mas, esto se puede comprobar de un forma muy sencilla.

Hallamos la variación del funcional de la energía imponiendo la condición de normalización $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$

$$\delta \Big[\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle - \lambda (\langle \Psi | \Psi \rangle - 1) \Big] = 0 \tag{1.24}$$

donde λ es un multiplicador de lagrange.

Deberemos usar la definición de derivada funcional. Esta es la siguiente:

$$\delta F[f] = F[f + df] - F[f] \tag{1.25}$$

Entonces el primer término de la ecuación 1.24 se escribe como:

$$\delta \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \int (\Psi^* + \delta\Psi^*) \mathcal{H} (\Psi + \delta\Psi) - \int \Psi^* \mathcal{H} \Psi \tag{1.26}$$

Eliminado términos de segundo orden, $\delta\Psi^2$

$$\delta \langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = 2 \int \delta\Psi^* \mathcal{H} \Psi \;\Rightarrow\; \delta \langle \Psi | \Psi \rangle = 2 \int \delta\Psi^* \Psi \tag{1.27}$$

Remplazando en la ecuación 1.24, obtenemos:

$$\langle \delta\Psi | \mathcal{H} - E | \Psi \rangle = 0 \tag{1.28}$$

que se debe cumplir para cualquier $\langle \delta\Psi |$, asi que concluimos que el problema de minimización es equivalente al problema de autovalores establecido por la mecánica cuántica, ya que ambos problemas tienen las misma ecuación.

$$\mathcal{H} | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle \tag{1.29}$$

1.2.3. Ecuaciones de Konh-Sham

Hemos demostrado en la sección anterior que el potencial externo y, por tanto, el hamiltoniano, de un sistema de N electrones viene determinado unívocamente por la densidad. Por otra parte, la energía del estado fundamental se obtiene cuando introducimos la densidad electrónica del estado fundamental. Ambos teoremas son solo pruebas de existencia sin ninguna aplicación práctica, por tanto es necesario, ir un paso más allá e idear alguna manera de poner en funcionamiento los teoremas de Hohenberg-Kohn.

A continuación veremos el camino para la aplicación práctica de estos teoremas. Notemos que el Hamiltoniano total se puede expresar como un funcional de la densidad según la expresión:

$$\mathcal{H}_e = \underbrace{\sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_e} - \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{F[n]} + \underbrace{\sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_{V[n]} \tag{1.30}$$

donde $F[n]$ es un funcional independiente del problema tratado y puede llamarse universal. Mientras que $V[n]$ depende del sistema que estemos tratando.

$F[n]$ esta compuesta por un término de interacción electrostática clásica y un término que recoge los efectos de intercambio de partículas indistinguibles.

$$F[n(r)] = T[n(r)] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2}\int\int \frac{n(r_1)n(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{cuántico} \tag{1.31}$$

El funcional $T[n]$ y $E_{cuántico}$ son grandes desconocidos, aunque se sabe que existen.

En el modelo de Thomas-Fermi, mencionado al principio de la sección, utiliza una expresión explicita para el funcional de la energía cinetica:

$$E^{TF}[n(r)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int n^{5/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r})V_{ext}(r)d\mathbf{r} + \frac{1}{2}\int\int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{1.32}$$

Este funcional se puede obtener hurísticamente en electrones libre. Sin embargo, este funcional no era un buena aproximación en muchos casos. Uno de los fracasos mas importantes es la predicción de la inestabilidad del enlace químico. Por lo que era necesario obtener, una metodología que permita aplicar los teoremas de Hohenberg-Kohn de manera eficiente.

Como sabemos la forma de exacta de la energía de un sistema de electrones no interaccionantes, supongamos que el problema real se puede remplazar por un sistema ficticio de electrones no interacionantes sujetos a un potencial efectivo tal que la densidad asociada sea la densidad real. Podemos expresar la función de onda como el producto antisemetrizado de N electrones:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_N) = det|\chi_1(\mathbf{r}_1), ..., \chi_N(\mathbf{r}_N)| \tag{1.33}$$

Entonces la densidad electrónica se puede expresar como:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\chi_i(\mathbf{r})|^2 \tag{1.34}$$

Podemos suponer que la energía cinética viene dado por la expresión:

$$T_S = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum \langle\chi_i|\nabla^2|\chi_i\rangle \tag{1.35}$$

debería proporciona un buena aproximación para la energía cinética, pero no exacta.

Entonces, el funcional de la energía $E[\rho]$ se escribe como:

$$E[n] = T_S[n] + J[n] + V_{ext}[n] + (T[n] - T_S[n]) + E_{cuántico}[n] \tag{1.36}$$

donde

$$J[n] = \frac{1}{2}\int\int \frac{n(r_1)n(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \tag{1.37}$$

definiendo los tres últimos términos como la energía de intercambio y correlación, E_{xc}; el funcional $E[n]$ queda como:

$$E[n] = T_S[n] + J[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n] \tag{1.38}$$

La ecuación asociada a esta energía es:

$$H_{KS}\chi_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\Big(\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\Big)\chi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\chi_i(\mathbf{r}) \tag{1.39}$$

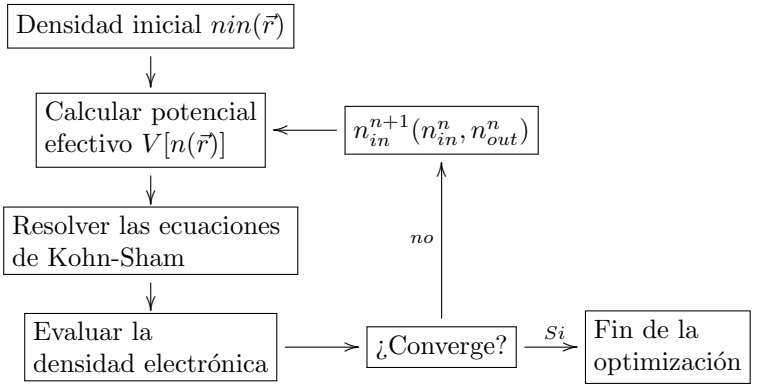
donde:

$$V_{eff} = \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + V_{xc}[n] \tag{1.40}$$

Entonces para resolver el problema de N cuerpos basta con resolver las ecuaciones de Konh-Sham. Hemos intercambiado un problema de un muchos cuerpos con interación por un problema de N cuerpos no interaccionantes.

Solución de las ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham se pueden resolver mediante un ciclo de autoconsistencia, en el que se elegirá una densidad electrónica inicial para resolver el problema. Hallaremos las autofunciones del problema para obtener otra vez la nueva densidad electrónica. Si ésta es muy parecida a la densidad inicial entonces consideraremos que el problema esta resuelto. Si no es asi entonces repetiremos el proceso, hasta lograr una autoconsistencia.



1.2.4. Energía de Intercambio y correlación electrónica

Si se encontrarse la forma funcional de la energía de intercambio y correlación la teoría funcional de la densidad tendría el potencial de alcanzar la aproximación química. Sin embargo hasta el momento este potencial es un completo desconocido. Existen distintos procedimientos para conseguir algunas aproximaciones pero todavía no se esta cerca de alcanzar la aproximación química.

A continuación mencionaré dos aproximaciones conocida en DFT, que se encuentran implementadas en SIESTA.

1. Aproximación de la densidad local (LDA): Aproximación que dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto del espacio. Se asume la siguiente expresión

$$E_{xc} = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \tag{1.41}$$

2. Aproximación del gradiente generalizado (GGA): La densidad electrónica en átomos y moléculas no es homogénea, por lo que se añade información acerca del gradiente de la densidad electrónica:

$$E_{xc} = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}[n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \tag{1.42}$$

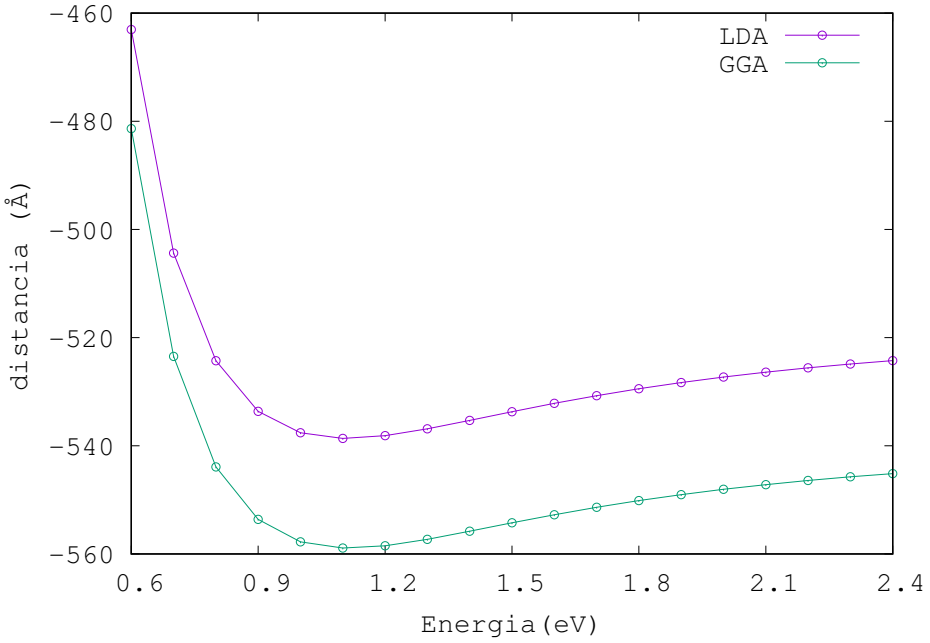


Figura 1.1: Curva de energía para la molécula de N_2 para distintas aproximaciones del funcional de intercambio-correlación, realizado siguiendo el tutorial 3 *Basic exercise: Binding energy curve of a H2 molecule* [2]. Los puntos representan un cálculo SIESTA sin relajación de la estructura. Podemos ver que la curva de la aproximación GGA esta por debajo que la curva LDA; esto se debe simplemente a que la aproximación GGA es mas precisa que la LDA dentro del marco de referencia de DFT. Sin embargo si nos fijamos en el mínimo de energía de cada curva (distancia de equilibrio de la molécula); este observable es mejor en la aproximación LDA que en GGA. En general la aproximación LDA reproduce mejor la geometria del las moléculas en equilibrio mientras que GGA predice mejor energías de enlace.

1.3. Aproximación pseudopotencial

La aproximación pseudopotencial es un intento de reemplazar los efectos complicados de los electrones cercanos al núcleo de los átomos, por un potencial eficaz. De modo que el potencial total es la suma del potencial atractivo de coulomb debido al núcleo, y un potencial repulsivo que emula la interacción con los electrones que se encuentran en la capa cerrada del átomo. A

largas distancia el efecto del potencial de Coulomb es predominante, mientras que a distancias cercanas al núcleo la descripción del potencial es complicado.

El programa *atom* es capaz de generar pseudopotenciales para SIESTA. Éste toma como referencia los niveles de energía de un átomo aislado, por lo que deberá cumplir los siguientes requerimientos, según el artículo *Norm-Conserving Pseudopotentials* [6]

1. El cálculo con todos los electrones y el cálculo con el pseudopotencial, deben reproducir los niveles de energía en la configuración electrónica de referencia de un átomo aislado.

Cuadro 1.1: Niveles de energía del potencial de todos los electrones y el pseudopotencial

Todos los electrones		Pseudopotencial
——	ϵ_{3p} -4.17eV	——
——	ϵ_{3s} -10.83eV	——

2. La densidad electrónica asociada al cálculo de todos los electrones y el del cálculo realizado con el pseudopotencial deben coincidir apartir de un radio en concreto. Este radio puede ser distinto para cada canal de momento angular, (ver figura 1.2).

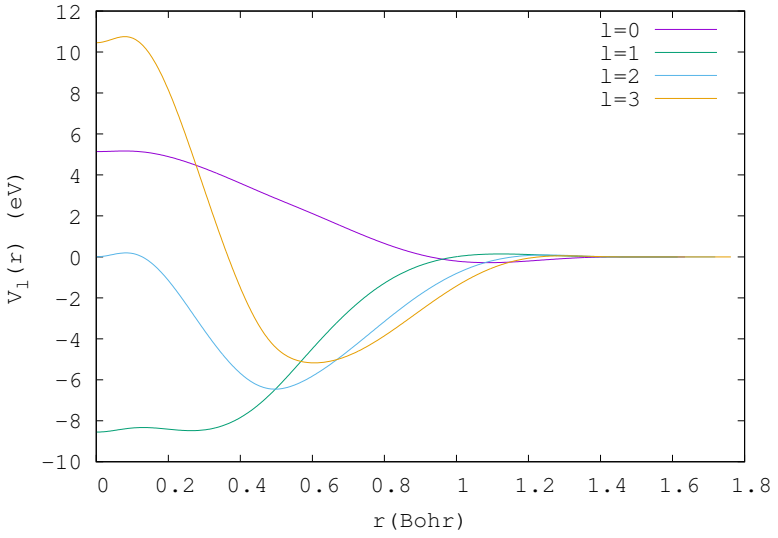


Figura 1.2: Desdoblamiento por canales angulares del Pseudopotencial *Generalizate Gradient Approximation* (GGA) sin el término de Coulomb del átomo de Hidrógeno. En la figura se puede ver como este pseudopotencial esta dividido en cuatro canales angulares. Ademas, se puede apreciar que apartir del radio $r = 1{,}4$ *Bohr* todos canales de momento angular tienden a cero. Esto se debe a que a partir de ese punto termina el *split* Klein-Bylander y empieza el potencial electrostático local $1/r$.

3. La derivada logarítmica de las densidades electrones debe ser igual en r_c para todos los electrones y para el pseudopotencial. Es decir, $D_(\epsilon, r)$ debe ser continua en r_c (ver 1.3).

$$D_l(\epsilon, r) = r\frac{\psi_l'(\epsilon, r)}{\psi_l(\epsilon, r)} \tag{1.43}$$

4. La carga encerrada debajo del radio de r_c debe ser la misma para un pseudopotencial y el cálculo de todos los electrones debe ser la misma (ver figura 1.3).

$$Q_l = \int_0^{r_c} drr^2 |\psi^l_{AE}(r)|^2 = \int_0^{r_c} drr^2 |\psi^l_{PS}(r)|^2 \tag{1.44}$$

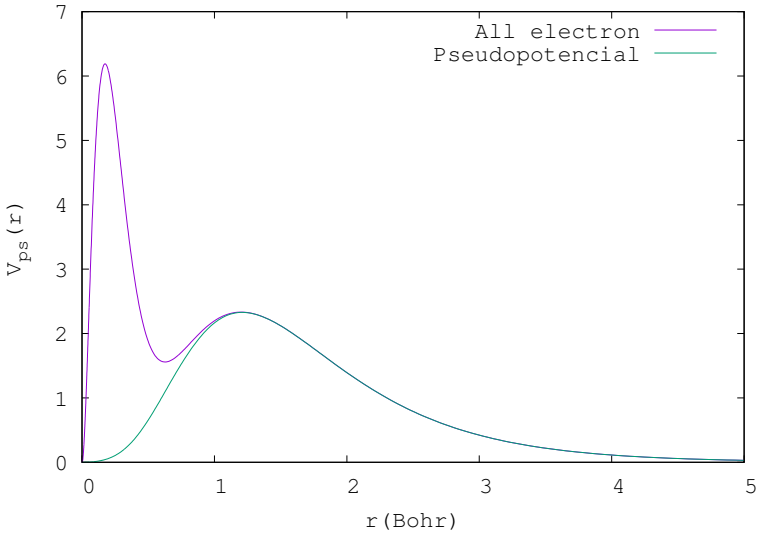


Figura 1.3: Función de onda solución de la ecuación de Schrödinger para un cálculo en el que se ha considerado todos los electrones y otra que se ha usado un pseudopotencial. Se puede ver como a partir del radio de corte las dos funciones coninciden gracias a las dos últimas condiciones. Por otra parte, gracias a la primera condición, se puede ver como el cálculo del pseudopotencial a eliminado el nodo que se obtenia considerando todos los electrones, haciendo que la nueva función de onda sea suave y sin oscilaciones abruptas.

Los pseudopotenciales son un problema importante en los cálculos de estructura electrónica. Aunque en esta sección se ha explicado un poco las características de las pseudopotenciales usados en SIESTA, existen distintas parametrizaciones de los pseudopotenciales, que pueden describir mejor determinados sistemas. En este proyecto se utilizarán pseudopotenciales de la base de datos de la pagina web de SIESTA [7], obtenidos compliendo los requerimientos mencionados anteriormente, para el programa *Abinit* pero traducidos la formato .psf de SIESTA.

Capítulo 2

Bases Numéricas en SIESTA

Las funciones de bases del espacio de Hilbert, son una pieza fundamental en la precisión de los cálculos DFT. Esta es la razón principal por la que este trabajo se dedica a la optimizacíon de estas funciones. Este capítulo veremos que tipos de funciones base son las mas comunes en la comunidad DFT, y algunas de sus características. Además explicaré con más detalle los orbitales utilizados en el código SIESTA, programa en el que se aplica el método de optimización.

2.1. Solución de las ecuaciones de Kohn-Sham

La ecuación de Schrödinger puede ser resuelta de muchas formas, una de las maneras más comunes es el desarrollo de la función de onda en una base de funciones que describa bien el espacio de Hilbert donde vive nuestras soluciones. A continuación veremos como se puede aplicar ésta idea.

Para resolver la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \tag{2.1}$$

podemos expresar $|\Psi\rangle$ como combinación de los elementos de la base $\{\phi_{i=1..n}\}$.

$$|\Psi\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle\langle\phi_i|\Psi\rangle = \sum_i c_i|\phi_i\rangle \tag{2.2}$$

remplazando en la ecuación 2.1

$$\sum_i c_i H|\phi_i\rangle = E\sum_i c_i|\phi_i\rangle \tag{2.3}$$

Premultiplicando por $\langle\phi_j|$, se obtiene

$$\sum_i c_i\langle\phi_j|H|\phi_i\rangle = E\sum_i c_i\langle\phi_j|\phi_i\rangle \rightarrow \sum_i (H_{ji} - S_{ji}E)c_i = 0 \tag{2.4}$$

Como se conoce la ecuación diferencial se convierte en un problema lineal de autovalores. Donde H_{ji} la elementos de la matriz hamiltoniana y S_{ji} la matriz de solapamiento tiene valores:

$$H_{ji} = \int \phi_j^*(\mathbf{r})\mathcal{H}\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{2.5}$$

$$S_{ji} = \int \phi_j^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r} \tag{2.6}$$

¿Cual es la base de autofunciones que debemos utilizar para resolver las ecuación de Kohn-Sham? Veamos los dos tipo mas comunes en la comunidad DFT.

Ondas planas

Una altermativa usada por muchos programas es utilizar una base de ondas planas para escribir las matrices H_{ij} y S_{ij}. Es decir expresar las soluciones del problema como combinación lineal de elementos de la base $e^{i(\vec{k}+\vec{g}).\vec{r}}$

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\vec{g}} c_{i,\vec{g}} \left[\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{g}).\mathbf{r}} \right] \tag{2.7}$$

donde $\vec{k}$ es un vector dentro de la primera zona de Brillouin. La gran ventaja de esta decisión es que la precisión de la base se define con un único valor. Este valor es llamado *MeshCutoff* el cual tiene unidades de energía y define el radio de la esfera en el espacio recíproco en un problema de electrones libres. Asi, mientras mas grande es el radio de esta esfera mas ondas planas serán consideradas. El problema de esta base es que las ondas planas son muy distintas a las soluciones reales, por lo que es necesario trabajar con una base de cientos de ondas planas para obtener una buena aproximación.

Orbitales atómicos

La idea básica de la elección de esta base es que las soluciones finales serán parecidas a una combinación lineal de un número finito de orbitales atómicos centrados en los núcleos. Como las soluciones se parecen a los elementos de las bases se necesitarán pocas funciones de base para solucionar el problema. El utilizar pocas funciones de base reduce mucho el costo computacional del cálculo. El problema es que al elegir orbitales, deberemos asegurarnos que éstos tengan un forma aceptable para obtener la mejor solución. Es decir, nos hemos ahorrado trabajar con cientos de funciones base pero deberemos trabajar con una buena selección de orbitales. Los orbitales siguen una simetría radial, estan centrados en los núcleos de los átomos y se pueden escribir como:

$$\Psi_{\vec{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{I} R(r) Y_l^m(\theta, \phi) e^{i\vec{k}.\mathbf{r}} \tag{2.8}$$

donde $Y_l^m(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos. Las funciones radiales $R(r)$ pueden ser escogidos de distintas formas. Existen programas como *Gaussian* que utiliza gausianas para los orbitales radiales aprovechando que las integrales entre estas funciones son analíticas. Sin embargo, la forma funcional de los orbitales cerca del r=0 es $e^{-\alpha r}$ y no $e^{-\alpha r^2}$, lo que dificulta la expresión de las soluciones mediante gaussianas. En este proyecto usaremos bases numéricas confinadas.

2.2. Orbitales atómicos confinados

El método SIESTA utiliza orbitales atómicos confinados para la resolver las ecuaciones de Konh-Sham. Esto permite a SIESTA utilizar matrices mas pequeñas para resolver las ecuaciones lineales. Por otra parte, el confinamiento de sus bases permite la rápida integración de los elementos de matriz H_{ji} y S_{ji}. En esta sección veremos las características de los orbitales atómicos y por qué parámetros esta definida.

2.2.1. Longitud

El programa SIESTA, utiliza por defecto el potencial $V_c(r)$ *soft confiment* (figura 2.1) explicado en el artículo *Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations* [8]

$$V_c(r) = V_0 \frac{e^{-(r_c - r_i)/(r - r_i)}}{r_c - r} \tag{2.9}$$

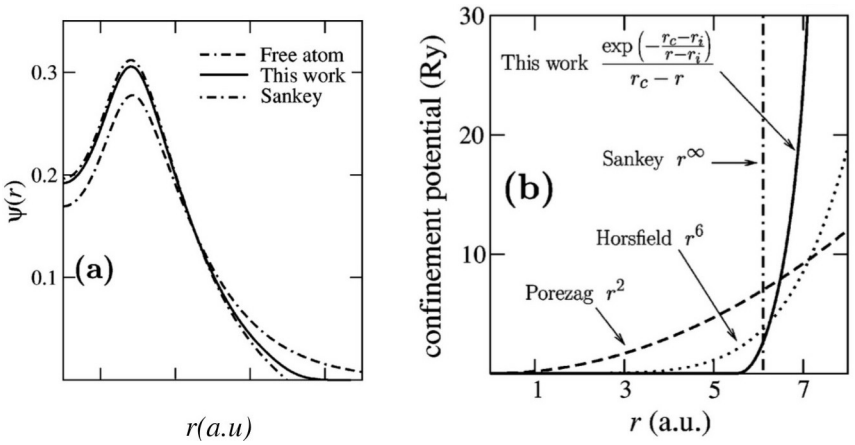


Figura 2.1: Imagen del artículo *Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations* [8] (a) Bases confinada utilizada en SIESTA. (b) Potencial de confinamiento usado en SIESTA, y propuesto en [8]. Alli se explica como el confinamiento logra la escala lineal de coste computacional respecto al número de átomos. Además muestra distintos confinamientos, y demuestra que el confinamiendo con la ecuación 2.9 es la mas adecuada.

Esto quiere decir que los orbitales se obtiene mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger para un átomo aislado, pero con el término confinante antes mencionado.

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{ps}^{l}(r) + V_{c}^{l}(r) \right] u_l(r) = \epsilon_l u_l(r) \tag{2.10}$$

donde V_{ps}^{l} es el pseudopotencial utlizado.

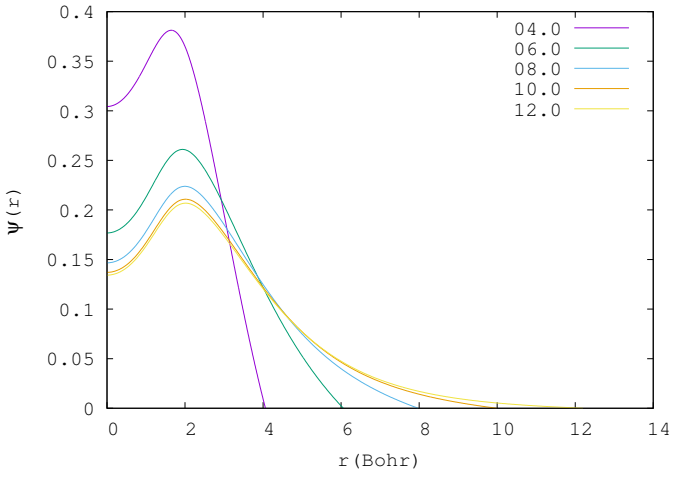


Figura 2.2: Orbital s del átomo de hidrógeno con distintos radios de corte r_c. El potencial de confinamiento es inapresiable cuando el radio de corte se hace cada vez mas grande. Pero si el radio de corte es muy pequeño logramos obtener un orbital poco natural y con una derivada muy fuerte alejandonos de la realidad.

Esta es una de las característica que da eficiencia computacional a SIESTA, el confinamiento de las bases es un arma de doble filo ya que el confinamiento extremo puede llevarnos a obtener orbitales lejos de la realidad (figura 2.2), sin embargo un radio de corte muy largo aumenta

el costo de las integrales, que definen los elementos de matriz del hamiltoniano y la matriz de solapamiento (figura 3.4).

2.2.2. Tamaño

Llamamos tamaño de la base al número orbitales disponibles para el cálculo. Lo natural es escoger los orbitales que nos prorcionan la configuración electrónica de cada elemento. Por ejemplo, para el átomo de Oxígeno la configuración electrónica es $[He]\ 2s\ 2p$; por lo que estos dos orbitales conformarian la bases para este átomo. El problema es que la combinación lineal de estas cuatro funciones de bases $2s\ 2p_x\ 2p_y\ 2p_z$, reproduce resultados muy vastos, esto se ve reflejado en la figura 2.5.

En SIESTA se utiliza el método *Split-valence* (figura 2.3) capaz de generar muchos orbitales con la misma simetría angular a partir de otro orbital. Dentro de este esquema los orbitales para cada momento angular se desdoblan obteniendo varios orbitales. En la figura 2.4, se muestra las base doble ζ polarizada del Aluminio, el cual utiliza el esquema *Split-valence*.

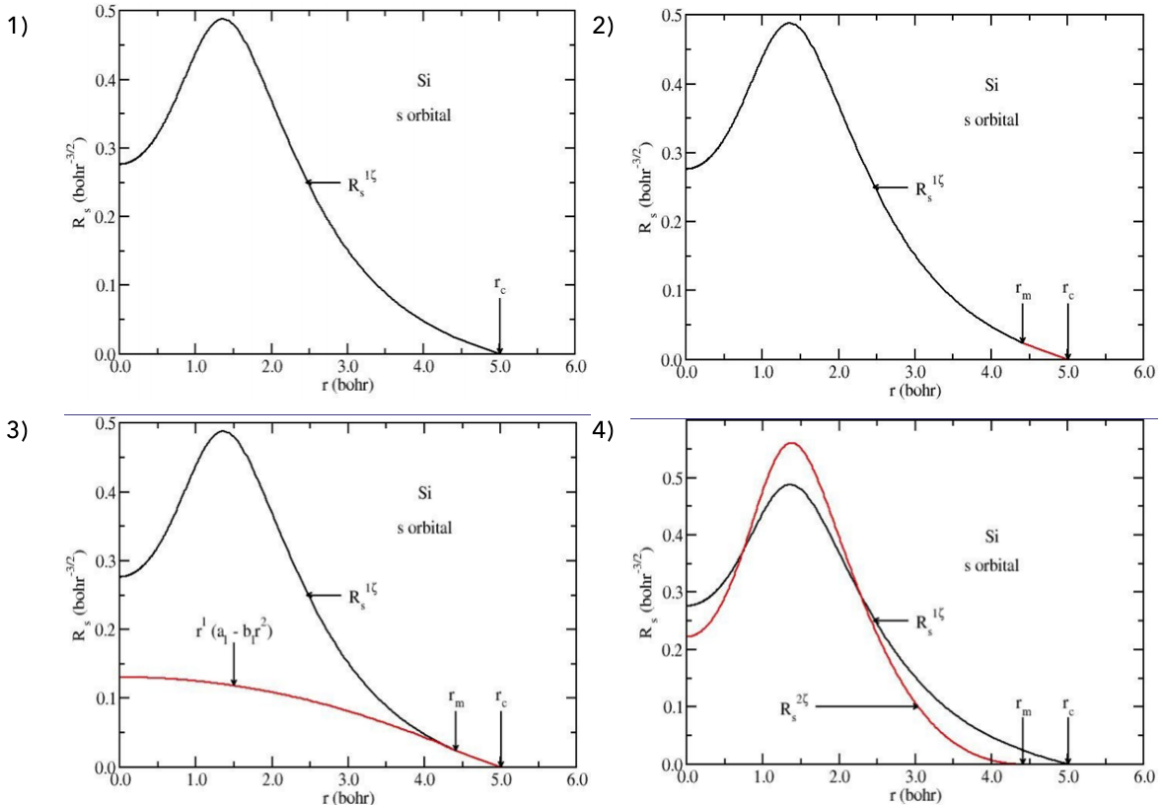


Figura 2.3: Imagenes obtenidas del tutorial *Control of the range of the second* ζ de Javier Junquera [9]. El método de *split valence* genera un nuevo orbital dado un orbital y un radio mas pequeño que el radio de corte del orbital de entrada. Los paso para generar los nuevos orbitales son: 1) Elegimos un orbital 2) Elegimos un radio de corte mas pequeño. 3) Ajustamos la curva $r^l(a_l - b_l r^2)$ tal que la región $r \in \{r_{2\zeta}, r_c\}$ 4) Restamos la función $r^l(a_l - b_l r^2)$ al orbital de entrada y normalizamos la función.

La notación utiliza la palabra simple, doble o triple para indicar el número de orbitales generados mediante *Split-valence*, mientras que la palabra polarizada se refiere a la adición de orbitales con un nuevo momento angular que no pertenecen a la configuración electrónica. Por lo

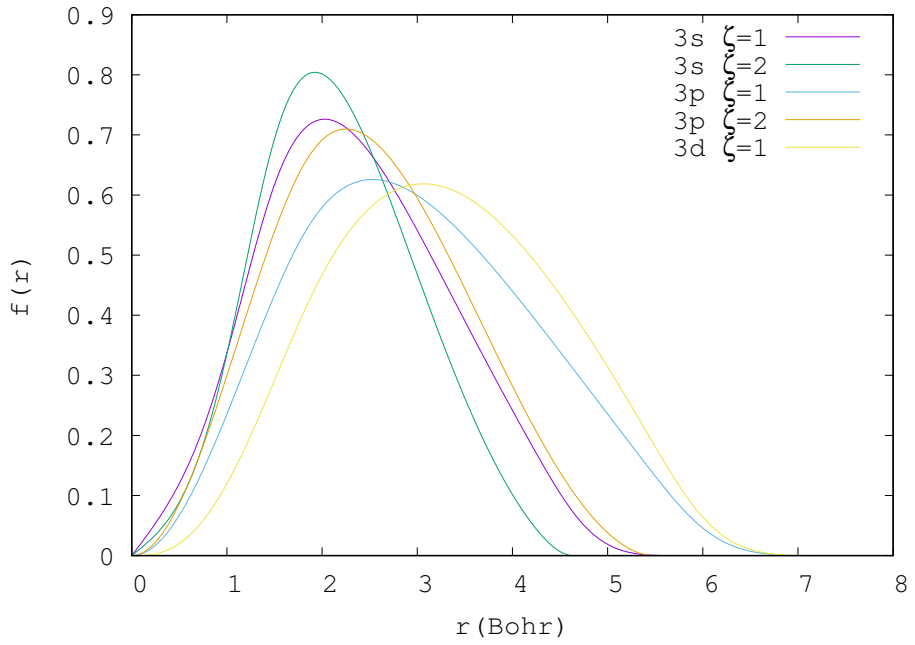


Figura 2.4: Bases atomicas Doble ζ polarizada utilizadas por defecto del aluminio. Siguiendo el método de *split valence*, se pueden generar varios estados atómicos con solo los cuatro canales angulares proporcionados por el pseudopotencial utilizado.

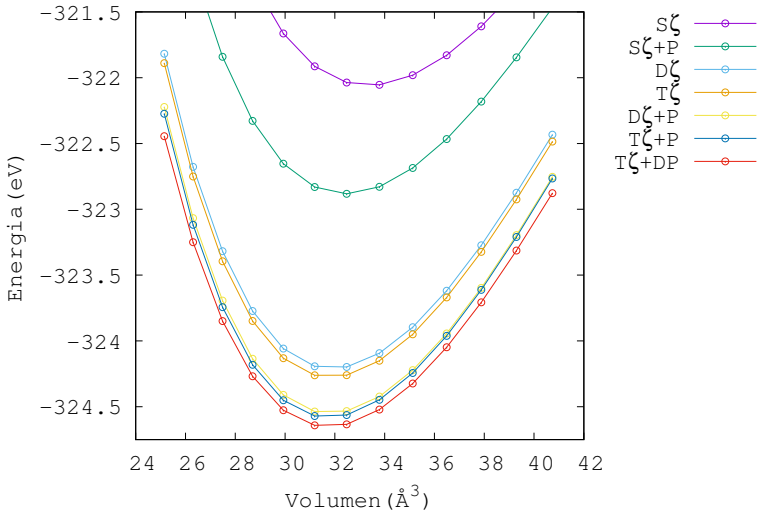


Figura 2.5: Convergencia del tamaño de la base de la curva de energía del grafeno realizado siguiendo el tutorial 4 *Atomic orbital of finite range as a basis set: basis-set convergence* y el tutorial 5 *Optimization of material properties: Lattice Constant* [2]. La base mínima SZ, es decir $2s$ $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ da lugar a la curva roja, mientras que al aumentar a una base a TZTP; es decir 3 orbitales $2s$, 3 orbitales $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ y 3 orbitales $3d_{xy}$ $3d_{zy}$ $3d_{xz}$ $3d_{z^2}$ $3d_{x^2-y^2}$, se obtiene la curva gris. La energía mejora aproximadamente 2eV, lo que deja en evidencia que la base Sζ lleva a una mala aproximación del problema.

que si se dice DZP para el átomo de hidrógeno, entonces nos referimos al conjunto de orbitales:

$$\{1s_{\zeta=1}, 1s_{\zeta=2}, 2p_{\zeta=1}\} \tag{2.11}$$

2.3. Orbitales de polarización

En general la base mínima es un pequeña para tomar en serio sus resultados. Por lo tanto se puede agregar orbitales vacios al cálculo para obtener energías mas bajas. Los orbitales vacios se llama orbitales de polarización. Estos orbitales añaden flexibilidad angular a la descripción de los resultados. Sin embargo, el agregar los orbitales de polarización confinados no siempre da buenos resutados. Suele ocurrir que los orbitales de polarización estan centrados a la derecha de los máximos de los otros orbitales. Esto no suele describir correctamente las autofunciones del hamiltoniano de Kohn-Sham.

En el articulo *Optimal finite-range atomic basis sets for liquid water and ice* [10], se demuestra que se pueden obtener orbitales de polarización con muy buenos resultados para la molécula del agua. Allí se utiliza un potencial extra con la forma de potencial de Yukawa

$$V_{yuk}(r) = V_0 \frac{e^{-\lambda r}}{\sqrt{r^2 + \delta^2}} \tag{2.12}$$

Donde δ simplemente es un parámetro que evita divergencias en $r = 0$, por lo que no será un parámetro determinante a la hora de buscar valores óptimos.

De esta forma los orbitales de polarización se calcularán mediante la resolución de la ecuación:

$$\left[-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{ps}^l(r) + V_c^l(r) + V_0 \frac{e^{-\lambda r}}{\sqrt{r^2 + \delta^2}} \right] u_l(r) = \epsilon_l u_l(r) \tag{2.13}$$

La efecto por añadir este potencial se puede ver en la figura 2.6

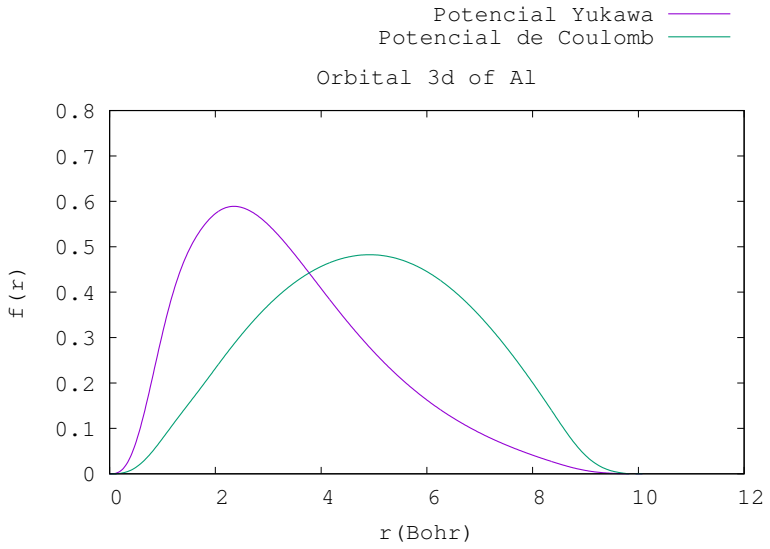


Figura 2.6: Orbitales de polarización 3d del Aluminio. El potencial Yukawa ayuda a obtener formas mas naturales a los orbitales vacios de polarización.

Capítulo 3

Optimización de un base numérica

En los cálculos DFT con orbitales atómicos se puede ver una diferencia clara con respecto a los cálculos realizados con ondas planas. En cálculos con ondas planas, la convergencia de la energía se puede alcanzar mediante un solo parámetro, llamado *Cutoff energy*, el cual controla el tamaño de base. La energía tiene un comportamiento monótono decreciente conrespecto a este parámetro. Por lo que, aumentar el *Cutoff energy* del cálculo simplemente es una lucha entre presición y costo.

Sin embargo, en cálculos con orbitales atómicos, el hecho de utilizar pocos orbitales nos aumenta el número de parámetros. Los parámetros que definen una base de orbitales atómicos pueden dar distintas precisiones, sin tener una monotonía clara. Tenemos que notar que existen muchas formas de llegar una misma base. Si recordamos teoremas de Hohenberg-Kohn, existe una densidad electrónica única que corresponde a un potencial externo determinado y además ésta densidad es la misma que la que minimiza el funcional de la energía, definida en la ecuación 1.38. Por lo tanto, existe una forma concreta para la base, sin embargo en el espacio de parámetros de las bases pueden existir varios mínimos absolutos. Es decir, existen distintos conjuntos de parámetros que llevan a la misma base. Esto hace que el proceso de optimización de una base sea complicado y poco sistemático. En este cápitulo veremos los detalles de la optimización de una base.

3.1. Dependencia de Parámetros

En general, dado una posición de los átomos, se pueden obtener una lista de parámetros de la base que minimiza la energía. En esta sección veremos como se comporta la energía ante la variación de los parámetros descritos en el anterior capítulo.

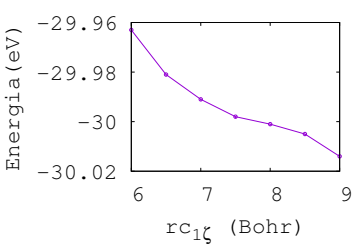
3.1.1. Primer radio de corte

Si no consideramos el esquema *split valence*, solo tenemos un orbital para cada momento angular. Ademas estos orbitales estan definido por los parámetros $V_0,\ r_c,\ r_i$. Podemos ver a simple vista que por la forma del potencial de confinamiento (figura 2.1), el parámetro V_0 tiene poca influencia en la forma del potencial de confinamiento y por tanto en la forma final de la base. Asi que se puede decir que la forma del potencial confinante viene dada por r_c y r_i. Por otra parte, la diferencia entre r_c y r_i es un parámetro que se puede tomar como un 20 % del radio de corte, si el radio de corte, r_c, es lo suficientemente grande. En conclusión el parámetro

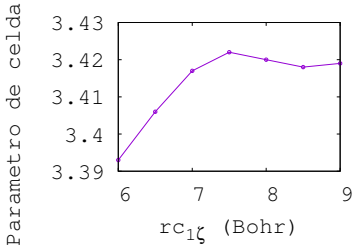
que más modifica un orbital es el radio de corte. Podemos ver su comportamiento en la tabla 3.1 y en la figura 3.4.

$rc_{1\zeta}(Bohr)$	Energía(eV)	a(Å)	B(GPa)
6.00	-29.963	3.393	22.751
6.50	-29.981	3.406	21.854
7.00	-29.991	3.417	20.844
7.50	-29.998	3.422	19.803
8.00	-30.001	3.420	19.402
8.50	-30.005	3.418	19.611
9.00	-30.014	3.419	19.739

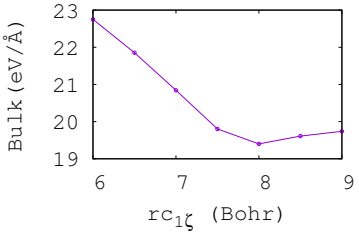
Cuadro 3.1: Variación de la energía total del cálculo de un Li en una estructura bcc, cuando variamos el radio de corte externo, $rc_{1\zeta}$ del orbital $2s$ de una base doble ζ polarizada.



(a) Energía Total



(b) Parámtero celda



(c) Módulo de Compresibilidad

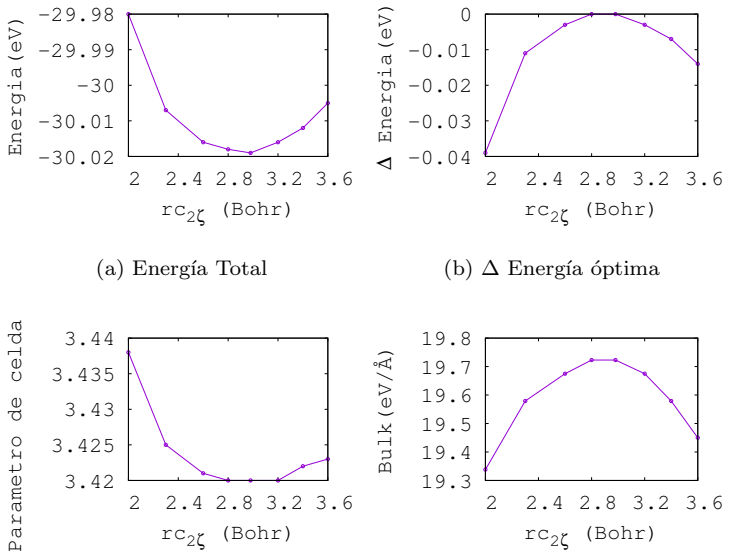
Figura 3.1: Cuando aumentamos $rc_{1\zeta}$ obtenemos mejores resultados tal y como se ve en la figura (a). La energía disminuye cuando utilizamos radio de corte grandes. Esto es evidente, ya que confinar orbitales no es natural si no mas bien una simplificación del cálculo. Además vemos que los parámteros físicos, figura (b), (c), convergen cuando $rc_{1\zeta}$ aumenta. Por lo que no tiene sentido optimizar este parámtero.

3.1.2. Segundo radio de corte

En el caso de usar el método *split valence*, el número de parámetros de la base aumenta, ya que este método puede desdoblar varias veces un solo orbital cada uno con sus parámetros. Si recordamos, el método *split valence* en la figura 2.3, podemos notar que el radio de corte de orbital nuevo siempre es mas pequeño. Este parámetro se comporta de manera distina que el radio de corte externo, éste puede alcanzar mínimos dado un radio de corte externo fijo (ver la tabla 3.2).

$rc_{2\zeta}(bohr)$	Energía(eV)	Δ (eV)	a($\AA$)	B(GPa)
2.98	-30.019	0.000	3.420	19.723
2.00	-29.980	-0.039	3.438	19.338
2.30	-30.007	-0.011	3.425	19.579
2.60	-30.016	-0.003	3.421	19.675
2.80	-30.018	-0.000	3.420	19.723
3.20	-30.016	-0.003	3.420	19.675
3.60	-30.005	-0.014	3.423	19.450

Cuadro 3.2: Variación de la energía total del cálculo de un Li en una estructura bcc, cuando variamos el radio de corte interno, $rc_{2\zeta}$ del orbital $2s$ de una base doble ζ polarizada. La fila en rojo representa el valor óptimo del este parámetro. La columna Δ representa la diferencia de energía con respecto al que da el valor óptimo. La columna $a(\AA)$ y $B(GPa)$ representan la constante de red y el módulo de compresibilidad del Li bcc respectivamente.



(a) Energía Total

(b) Δ Energía óptima

(c) Parámetro de celda

(d) Modulo de compresibilidad

Figura 3.2: (a) y (b) Reprenstadas las dos primeras columnas de la tabla 3.2. La curva es simplemente la unión de los puntos. En este caso se puede ver facilmente que existe un mínimo cerca de $rc_{2\zeta} = 2{,}8\ Bohr$, para un valor de $rc_{1\zeta} = 10 Bohr$.

3.1.3. Parámetro λ y Z del potencial Yukawa

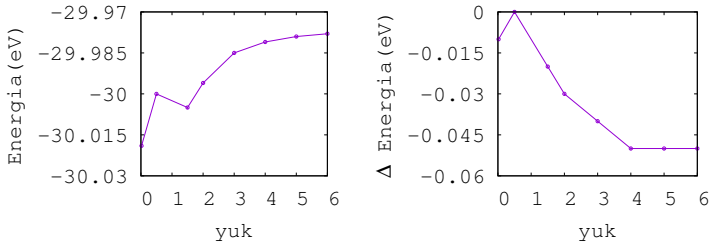
Se puede encontar mínimos en los parámetros λ y Z del potencial Yukawa de la ecuación 2.13. El parámetro Z puede ser interpretado como un adición de carga al potencial coulombiano pero algo distinto por la contribución del parámetro λ.

si despreciamos la contribución de λ y δ

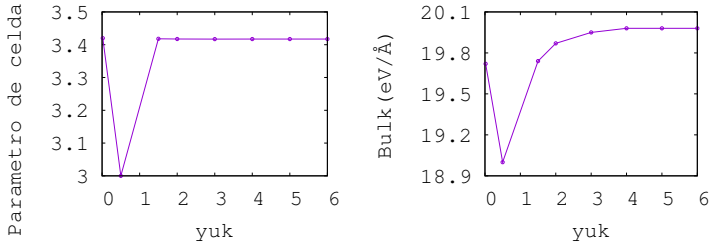
$$V_{coulomb} + V_{yukawa} = \frac{Q}{r} + \frac{Ze^{-\lambda r}}{\sqrt{r^2+\delta^2}} \approx \frac{Z+Q}{r} \tag{3.1}$$

$\lambda(bohr^{-1})$	Energy(eV)	Δ (eV)	a($\AA$)	B(GPa)
0.500	-30.025	0.00	3.4221	19.39
0.0195	-30.019	-0.01	3.42	19.72
1.500	-30.005	-0.02	3.4181	19.74
2.000	-29.996	-0.03	3.4174	19.87
4.000	-29.981	-0.05	3.4172	19.98
6.000	-29.978	-0.05	3.4173	19.98

Cuadro 3.3: Variación de la energía total del cálculo de un Li en una estructura bcc, cuando variamos el parámtero del potencial Yukawa λ del orbital $2p$ de una base doble ζ polarizada.



(a) Energía Total (b) Δ Energía óptima

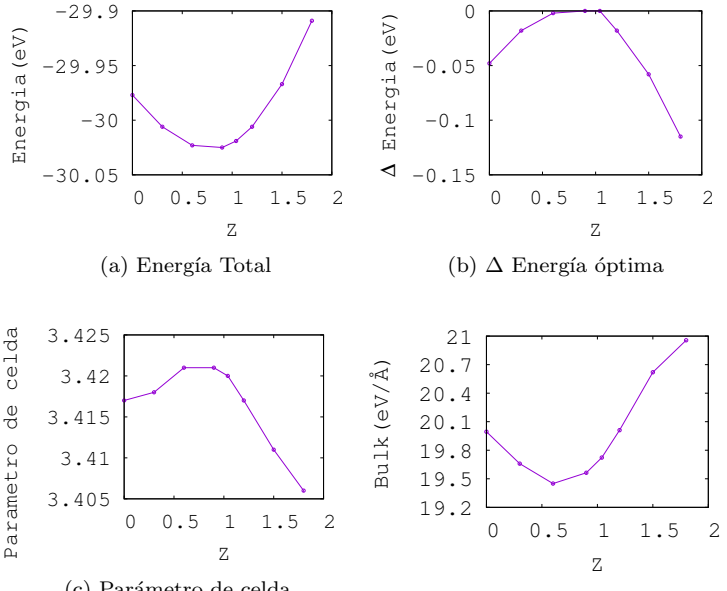


(c) Parámetro de celda (d) Modulo de compresibilidad

Figura 3.3: (a) y (b) Reprenstadas las dos primeras columnas de la tabla 3.2. La curva es simplemente la unión de los puntos. En este caso se puede ver facilmente que existe un mínimo cerca de $\lambda = 0{,}5\ Borh^{-1}$, para un valor de $rc_{1\zeta} = 10 Bohr$. En general, este mínimo puede cambiar si se cambia el radio externo, a menos que $rc_{1\zeta}$ sea lo suficientemente grande para no afectar al cálculo.

Z	Energy(eV)	Δ (eV)	a(Å)	B(GPa)
0.90	-30.025	0.000	3.421	19.563
0.00	-29.977	-0.048	3.417	19.995
0.30	-30.006	-0.018	3.418	19.659
0.60	-30.023	-0.002	3.421	19.450
1.20	-30.006	-0.018	3.417	20.011
1.80	-29.909	-0.115	3.406	20.956

Cuadro 3.4: Variación de la energía total del cálculo de un Li en una estructura bcc, cuando variamos el parámtero del potencial Yukawa Z del orbital $2p$ de una base doble ζ polarizada.



(a) Energía Total

(b) Δ Energía óptima

(c) Parámetro de celda

(d) Modulo de compresibilidad

Figura 3.4: (a) y (b) Reprenstadas las dos primeras columnas de la tabla 3.2. La curva es simplemente la unión de los puntos. En este caso se puede ver facilmente que existe un mínimo cerca de $rc_{2\zeta} = 2{,}8\ Bohr$, para un valor de $rc_{1\zeta} = 10 Bohr$. En general, este mínimo puede cambiar si se cambia el radio externo, a menos que $rc_{1\zeta}$ sea lo suficientemente grande para no afectar al cálculo. (c) y (d) dependencia de el parámetro de red y modulo de compresibilidad respectivamente.

3.2. Método de Optimización

El método que utilizaremos para la optimización de una base numérica es el método *Nelder-Mead* [11]. Éste es aplicado en diversas áreas para la optimización de funciones no lineales multivariables y sin conocimiento del gradiente de la función. El método utiliza el concepto de simplex, concepto utilizado en geometría. Simplex es un dominio de n+1 vertices en un espacio de n dimensiones. Ejemplos de dominios puede ser un segmento en una línea, un triángulo en un plano, un tetraedro en el espacio tridimensional y así sucesivamente. El método busca de modo aproximado una solución óptima local a un problema con N variables cuando la función a minimizar varía suavemente. Veamos el método de *Nelder-Mead* en el siguiente esquema:

Comienzo de Optimización
Evaluación de los vertices del simplex inicial
¿Objetivos alcanzados?
si
Fin de la Optimización
no
Ordenar los puntos por su valor en la función
Hacer la reflexión $\vec{x}_r = (1+\gamma_r)\vec{x}_c - \gamma_r\vec{x}_{max}$
Si $f(\vec{x}_r) > f(\vec{x}_{mejor})$
no
Si $f(\vec{x}_r) > f(\vec{x})$ para dos o más puntos
no
Si $f(\vec{x}_r) > f(\vec{peor})$
no
Hacer contracción - $x_{c-} = \gamma_e\vec{x}_c - \beta(\vec{x}_c - \vec{x}_{peor})$
si
Hacer contracción + $x_{c+} = \gamma_e\vec{x}_c + \beta(\vec{x}_c - \vec{x}_{peor})$
si
Hacer expansión $x_e = \gamma_e\vec{x}_r + (1-\gamma_e)\vec{x}_c$
si
Si $f(\vec{x}_e) > f(\vec{x}_r)$
no
si
Remplazar $\vec{x}_{peor}$ por $\vec{x}_e$
Ir a la casilla: ¿Objetivos Alcanzados?
Remplazar $\vec{x}_{peor}$ por $\vec{x}_r$
Ir a la casilla: ¿Objetivos Alcanzados?
Remplazar $\vec{x}_{peor}$ por $\vec{x}_{c+}$
Ir a la casilla: ¿Objetivos Alcanzados?
Remplazar $\vec{x}_{peor}$ por $\vec{x}_{c-}$
Ir a la casilla: ¿Objetivos Alcanzados?

donde los puntos $\vec{x}_r$, $\vec{x}_c$, $\vec{x}_{c+}$, $\vec{x}_{c-}$, son llamados punto reflexión, centróide, centróide +, centróide -; respectivamente. Podemos ver en la figura 3.5 podemos ver el significado intuitivo de estos puntos. Por otra parte, las constantes γ_c, β, γ_e y γ_r son parámetros de la optimización, que deberán ser elegidos al principio. Estas constantes pueden variar la rapidez de la optimización, o ayudar a la convergencia cuando una combinación de ellas no logra encontrar un punto solución.

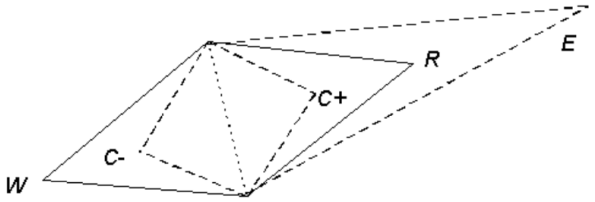


Figura 3.5: El primer punto que se halla es la punto R, reflexión. Siguiendo el esquema de simplex si este punto es mejor que todos los vertices del dominio simplex, entonces se calcula el punto E, expansión, ya que esperamos que si nos alejamos mas encontremos puntos mejores. Si la reflexión es mejor que dos puntos o más, entonces se simplemente se remplaza el punto reflexión por el peor punto. Si el punto reflexión es solo mejor que el peor vertice del dominio simplex entonces se calcula C+, mientras que si la reflexión no es mejor que ningún punto del dominio simplex se calcula el punto C-. De esta manera, el dominio simplex se irá reduciendo cuando encuentre punto mejores hasta que al final se haga tan pequeño que la optimización terminará.

Las carácteristicas mas importantes del método *El método Nelder-Mead*

1. Es un método heurístico. Se basa en consideraciones geométricas y no requiere el uso de derivadas de la función objetivo.
2. Es de gran eficacia incluso para ajustar gran numero de parámetros.
3. Se puede usar con funciones objetivo muy sinuosas pues en las primeras iteraciones busca el mínimo mas ampliamente y evita caer en mínimos locales fácilmente.
4. Es fácil de implementar y usar, y sin embargo tiene una alta eficacia.

En el paquete SIESTA, se encuentra la utilidad simplex, el cual utilizarémos para la optimización de bases. Aunque el método es el mismo, en la utilidad de SIESTA solo se utiliza un solo parámtero que representa γ_c, β, γ_e y γ_r, y que llamaremos λ. El parámetro λ representa el tamaño de dominio simplex inicial. Este tamaño se irá reduciendo por lo que es necesario especificar cuando se reducirá en cada contracción y cual es su tamaño mínimo, en el siguiente ejemplo será un factor de 0.5 y 0.01 respectivamente. Ademas deberemos especificar el número maximo de iteración que se puede realizar antes de forzar una contracción, en el ejemplo 40. Por último escribiremos la presicion que queremos conseguir en la función. Esta información se escribe en un fichero llamado PARAMS con el siguiente formato:

```
0.4          # Initial value of Lambda (size of simplex)
0.5          # Factor by which Lambda decreases at each macro step
0.01       # Minimum value of Lambda
40           # Maximum number of simplex iterations per macro step
1.0e-6       # Fractional tolerance in energy
```

Capítulo 4

Método de optimización en dímeros

Debemos notar que la optimización depende de la disposición de los átomos. Esto plantea un problema cuando se realiza un estudio con átomos en movimiento, ya que no existe una base que sea optima para todas las posiciones. Ademas plantea problemas en materiales polimorfos, como el Litio. Dado un tamaño de base y un número de parámetros, existe unos valores optimos para la estructura Li bcc y otros distintos para Litio fcc. Pero si por alguna razón necesitamos comparar resultados que contiene estas dos estructuras deberemos elegir una base. Si esto no fuera asi, tendríamos distintas aproximaciones para cada cálculo, por lo que no tiene sentido compararlas. Podemos pensar que la base mas óptima es una que minimize la suma de las energías de ambas estructuras, pero no es una buena solución para todos los casos. Ya que si tenemos el Litio en otra situación deberíamos agregar la contribución de esta nueva configuración. Supongamos que sabemos de antemano las posiciones que tomarán los átomos en nuestros cálculos, entonces puede ser conveniente encontrar una bases a medida para estas configuraciones. Suponiendo ademas que no existen configuraciones preferidas, podemos buscar los parámetros que minimizen la media de la energía de todas las configuraciones en las que hagamos los cálculos. Asi en lugar de describir mejor algunos sistemas frente a otros, describimos el mejor el conjunto entero.

Aunque la anterior idea es razonable, se vuele impracticable cuando buscamos una base general para todos los casos, ya que simplemente no tenemos el conjunto de todas las posiciones que tomarán los átomos. Y en el caso que lo tuvieramos sería un cálculo tan grande que solo un paso de la optimización no terminaría nunca. En el artículo *Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals* [12] proponen la optimización en dímeros para distintas distancias, como un conjunto representativo para cada átomo. La elección de este conjuntos de sistemas tiene un carácter funcional y también intuitivo.

Veamos las ideas generales, detras del procedimiento de optimización elegido en este proyecto.

1. Si para cada elemento de la tabla periódica elegimos optimizar para una estructura cristalina, deberemos elegir una estructura representativa para cada elemento. Elegir como sistema de optimización general, el dímero en cada átomo, nos facilita la optimización, ya que solo agregarmos un parámetro para la optimización, la distancia de equilibrio. De esta forma nos evitamos eleciones subjetivas, en la eleción de la estructura de optimización.

2. ¿Por qué optimizar en varias distancias interatómicas? La razón principal es que el mínimo de energía del dímero puede ser poco representativo para situaciones en el que el átomo en cuestión este fuera del equilibrio. Asi que preferimos, parámetros de base que minimizan la media de la energía para distintas distancias.

A partir de ahora explicaré los detalles sobre el método de optimización del proyecto, empezando por el criterio de eleción de distancias y siguiendo por el algoritmo de optimización.

4.1. Intervalos de distancia

La posición de equilibrio es una distancia muy representativa de cada átomos. Sin embargo, escoger un criterio para el rango de distancia, en donde se realizará la optimización no es un problema obvio. Por ejemplo, si elegimos un rango del tamaño de $1\mathring{A}$, puede ser suficiente para un dímero de Litio, el cual tiene una distancia de equilibrio de $2{,}7\mathring{A}$. El intervalo de optimización sería $\{1{,}7 - 3{,}7\}\mathring{A}$, el cual parece razonable. Pero si aplicamos este criterio para el dímero de hidrógeno con una distancia de equilibrio $0{,}7\mathring{A}$, el criterio pierde el sentido. Esta es la razón por la que un criterio en energía que tenga en cuenta la profundidad de la curva de energía. La distancia inferior se escoge como la distancia el cual corresponde a la energía de los dos átomos aislados.

$$\epsilon(d_{min}) = \epsilon_{eq} - \epsilon_b \tag{4.1}$$

Mientras que la distancia superior se elegia como el 10 % de la energía de cohesión

$$\epsilon(d_{max}) = \epsilon_{eq} - 0{,}1 * \epsilon_b \tag{4.2}$$

Un ejemplo de este procedimiento de puede ver en la figura 4.1. Esta eleción no sigue ninguna regla, sino que se fundamenta en tener un criterio democrático para todos los elementos de la tabla periódica.

Pasos para obtener intervalos

1. Buscar la distancia de equilibrio del dímero. Como las distancias de los dímeros puede ser muy variados pero se encuentra siempre entre el rango de $\{0{,}5; 5{,}0\}$Å, por lo tanto podemos hallar en las distancia de equilibrio en una caja cúbica de (15x10x10) Å con el lado mas largo en dirección paralela a la recta que une los átomos. Utilizarémos el método simplex para hallar el mínimo. Los puntos en la curva de energía se obtienen mediante un método de ondas planas, para obtener puntos bien convergidos en la aproximación GGA-PBE y con un *cutoff* de 400 eV. El programa que se utiliza para los cálculos de ondas planas se llama GPAW.

2. Una vez obtenido el mínimo se calculan porcentajes de la distancia de equilibrio para obtener una interpolación de la curva de energía del dímero. Estos porcentajes son: 60 % 65 % 70 % 85 % 100 % 115 % 125 % 130 % 150 %.

3. La curva se interpola mediante los splines de polinomios de orden 3, con ayuda de la función *InterpolatedUnivariateSpline* de la librería de python *Scipy*.

4. Buscamos los puntos que cumplen las ecuaciones 4.1 y 4.2.

El método fue propuesto para que se pueda automatizar y utilizarlo para cada elemento, sin embargo se tuvo problemas de convergencia en la búsqueda del mínimo de la curva. Por lo que se tuvo que revisar los parámetros de simplex para los elementos que no convergieron. La busqueda del mínimo depende mucho de la profundidad de la curva de energía. Parece ser que la presición que se necesita para curva profundas debe ser mas alta que las curvas poco profundas. Sin embargo esto puede alargar mucho los pasos para encontar mínimos en curvas pocas profundas. En todo caso, la mayoria de los elementos obtenidos se realizaron automaticamente mediante scripts, mientras que otros se modificaron parámetros de convergencia uno a uno.

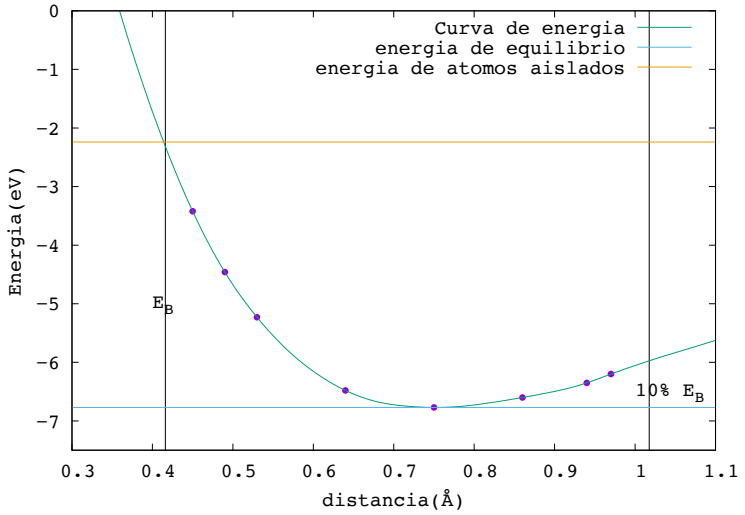


Figura 4.1: Criterio para la eleción de intervalo de distancias de optimización.

4.2. Optimización en dímeros

La optimización de los dímero se obtiene mediante método simplex. El script utilizado se encuentra en el paquete SIESTA en la carpeta *Optimazer/*. Alli se encuentra el script del método simplex. Utilizarémos los siguientes parámetros para la optimización.

```
0.4          # Initial value of Lambda (size of simplex)
0.5          # Factor by which Lambda decreases at each macro step
0.0025       # Minimum value of Lambda
80           # Maximum number of simplex iterations per macro step
1.0e−6       # Fractional tolerance in energy
```

Para la optimización debemos elegir un tamaño de base, en esta ocasión optimizaremos bases doble ζ polarizadas. Utilizando los orbitales que nos da por defecto SIESTA para una base de ese tamaño. Algunos ejemplos se pueden ver en la tabla 4.1

Cuadro 4.1: Orbitales perteneciente a la base doble ζ por defecto del código SIESTA

Elemento	Orbitales
Hidrógeno	1s 1p
Litio	2s 2p
Carbono	2s 2p 2d
Nitrógeno	2s 2p 2d
Cobre	4s 4p 3d
Oro	6s 6p 5d
Silicio	3s 3p 3d

El modo de insertar bases en SIESTA, es mediante el bloque *PAO.Basis*. Alli se especifican los orbitales y el modo de confinamiento. En este caso usaremos el confinamiento expuesto en el capítulo anterior, el cual esta espeficado mediante el carácter E. Además, recordemos que los orbitales de polarización se tratan de forma distintan. El potencial Yukawa se activa mendiante

el carácter Q. En el siguiente ejemplo es una base doble ζ polarizada del carbono, en formato SIESTA.

```
C 3
n=2 0 2 E 40 8.0
10 $rc2s-z2
n=2 1 2 E 40 8.0
10 $rc2p-z2
n=2 2 1 E 40 8.0  Q $Z-2d   $yuk-2d
10
```

La primera linea contiene la etiqueta de la especie y el número de orbitales, en este caso, C y 3. Luego a partir de la segunda linea se puede leer el bloque de la base de dos en dos filas. Las primeras dos lineas se refieren a los orbitales $2s_{1\zeta}$, $2s_{2\zeta}$. Los dos parámetros despues del carácter E representan los parámetros de la ecuación 2.9, con $V_0 = 40Ry$, $r_i = 8{,}0Bohr$. Mientras que los número de debajo representan los distintos radios de cortes para los distintos orbitales obtenidos por el método *split valence*. El primer radio de corte siempre se cogerá como $r_c = 10Bohr$ ya que como hemos visto en la figura 3.4, el primer radio de corte siempre se comporta monotonamente decreciente con la energía, por lo que elegir un radio de corte largo nos evita tener error en la energía debido a este parámetro. El parámetro r_i se fija en $8Bohr$ ya que a una distancia de $10Bohr$ es ya bastante largo, entonces el confinamiento pierden inportancia en la energía.

```
n=2 0 2 E 40 8.0
10 $rc2s-z2
```

Sin embargo, el radio de corte de segundo orbital generado por *split norm*, será opimizado ya que como hemos visto en la figura 3.2, se puede encontrar un mínimo de energía.

En el caso del orbital de polarización se varían los parametros λ y Z el potencial de Yukawa (ecuación 2.13). En el ejemplo del carbono el orbital 2d del carbono se define como:

```
n=2 2 1 E 40 8.0  Q $Z-2d   $yuk-2d
10
```

Una característica de código SIESTA, es su periodicidad. Debido a esta, cuando se calcula la estructura electrónica de moléculas se debe realizar en celdas lo suficientemente grande para que la interacción entre las moléculas gemelas. Para la optimización se elegirá una celda cúbica de 10x10x10$\mathring{A}$. En formato SIESTA se escribe como:

```
LatticeConstant         10.00 Ang
%block LatticeVectors
  1.0  0.0  0.0
  0.0  1.0  0.0
  0.0  0.0  1.0
%endblock LatticeVectors

%block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
     0.000000    0.000000    0.000000    1
     DISTANCE    0.000000    0.000000    1
%endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
```

donde el carácter DISTANCE es remplazado por los distintos valores para cada elemento.

Para la optimización se hecho un script capaz de mandar cálculos siguendo el esquema 4.2

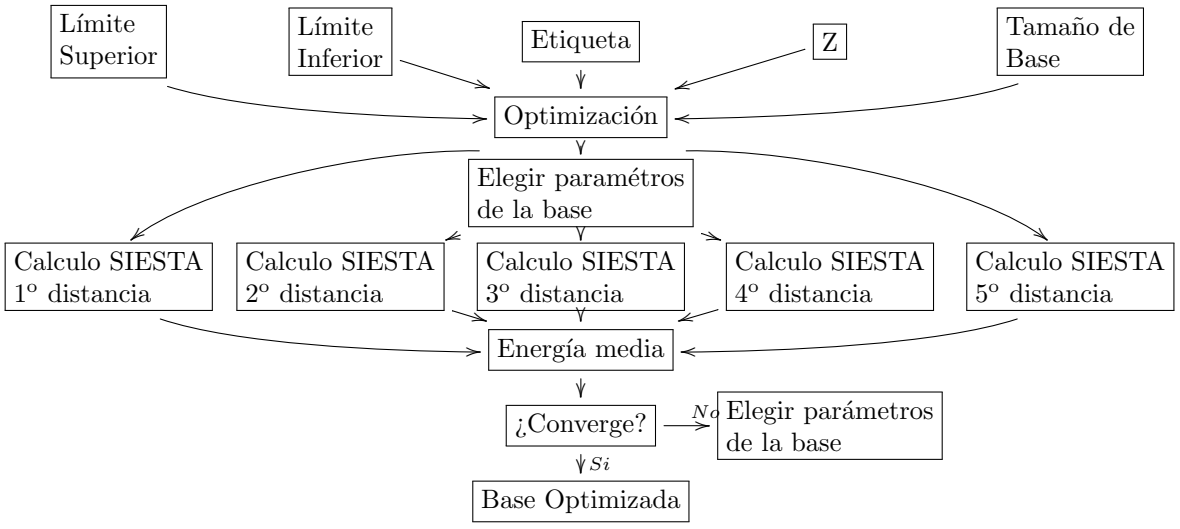


Figura 4.2: Scritpt principal de optimización de bases. Un ejemplo que sigue la optimización se puede ver en la figura 4.3

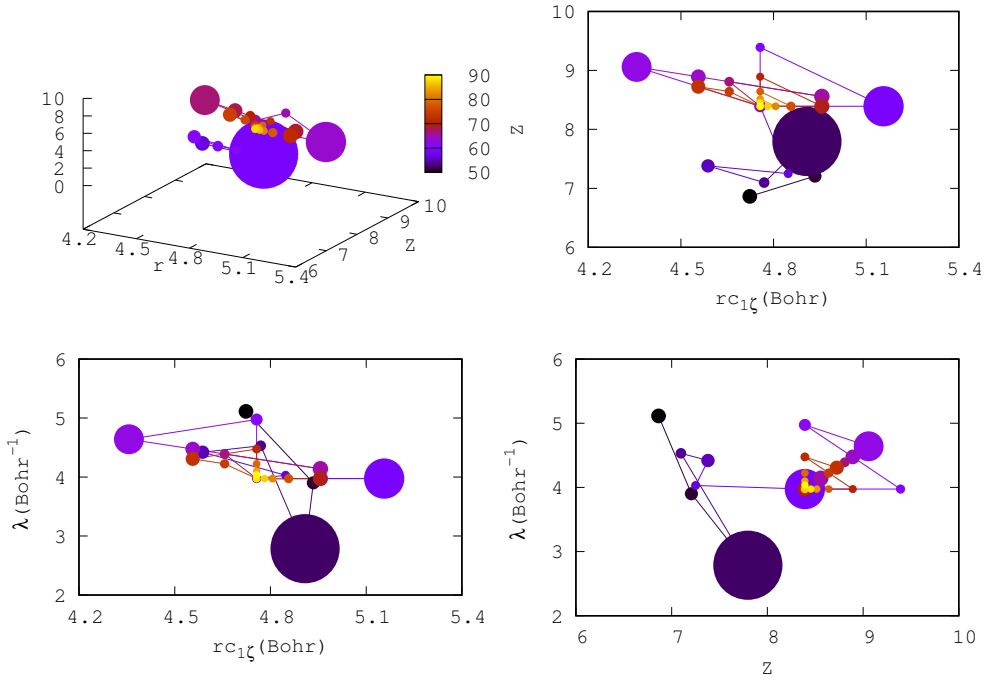


Figura 4.3: Camino seguido por el algoritmo simplex para optimizar una base con un solo orbital 1s y con polarización 1p. Los ejes tridimensionales son los parámetros de la base por lo que un punto en el espacio representa una combinación de parámetros que definen una base. En este caso los parámetros a optimizar son $rc_{1\zeta}$, λ, Z. El gradiente de color representa los pasos seguidos por simplex empezando por el paso 50, por lo que los puntos mas oscuros son los pasos cerca a 50 mientras que los mas claros son los mas cercanos al paso 90. Por otra parte, el tamaño de punto representa el valor de la energía, mientras mas grande es la energía mas grande es el punto. Podemos ver como en los últimos pasos (puntos amarillos), la energía es menor (puntos pequeños).

Capítulo 5

Resultados

El método de optimización se ha aplicado para obtener distintas bases para muchos elementos recopilados en la figura 5.1.

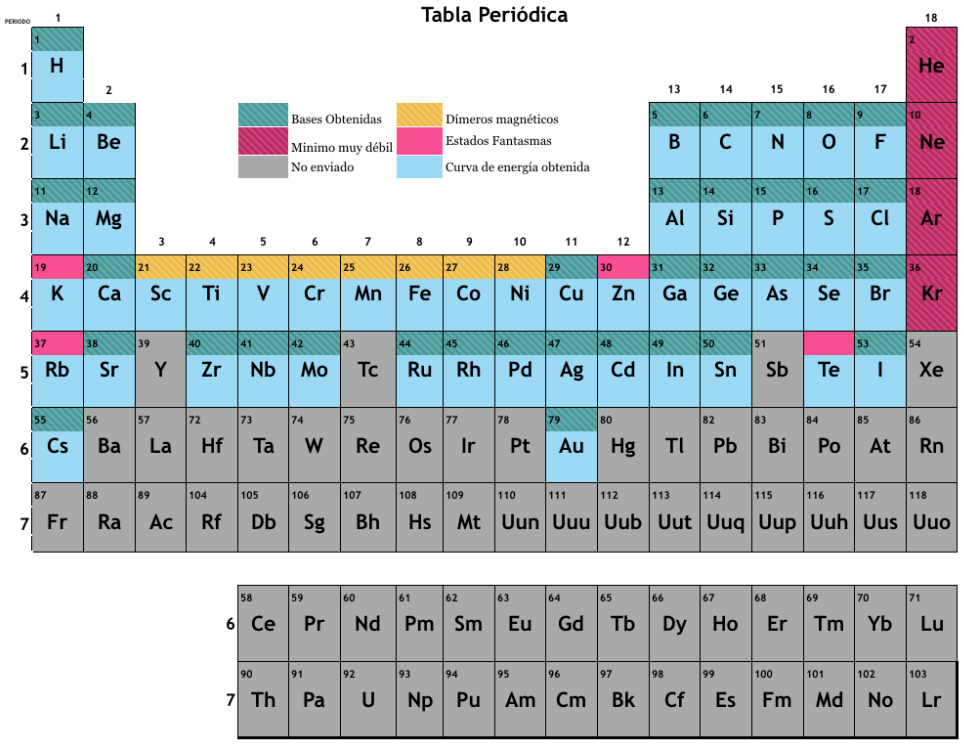


Figura 5.1: Recopilación de bases optenidas. Existen distintos razones por la que no se ha calculado las bases para todos los elementos de la tabla. Los elementos grises no se han enviado por falta de pseudopotencial. Mientras que los elementos morados como el He, Ne, AR, Kr no se han enviado por tener mínimos muy débiles por lo que deberemos tener en cuenta fuerzas de Van der Walls, cosa que no se a considerado en este proyecto. Los elementos celestes se tiene la curva de energía del dímero. Sin embargo los elementos con marcados con amarillos son magnéticos por lo que deberán ser enviados mediante cálculos *Spin-polarizate*. Por otra parter los marcados con rosa, tiene un mal commportamiento en el pseudopotencial llamado *ghost states*, problema en el que no se ha profundizado. Por último, los marcados con verde son lo elementos en los que se ha conseguido base optimizada.

Las bases obtenidas se pueden ver en la tabla 5.1. Estan ordenadas por periodos de la tabla periódica para notar alguna correlación entre los resultados si lo hubiese.

Cuadro 5.1: Algunos resultados de las bases obtenidas. A primera vista existe una correlación de los radio de corte de los elementos.

	$rc_{2\zeta}$ $(l=0)$	$rc_{2\zeta}$ $(l=1)$	Z	λ (Bohr)
F	2.676	2.592	8.684	0.248
Cl	3.649	3.621	2.335	0.019
Br	4.155	4.143	2.584	0.011
I	4.765	4.756	3.602	0.000
At	—	—	—	—
O	2.610	2.400	8.142	0.125
S	3.453	3.622	2.542	0.020
Se	4.079	4.126	3.000	0.011
Te	—	—	—	—
Po	—	—	—	—
C	3.021	2.766	9.646	0.711
Si	3.944	4.366	2.631	0.010
Ge	4.326	4.590	3.454	0.015
Sn	—	—	—	—
Pb	—	—	—	—
B	3.526	3.403	7.044	0.532
Al	4.022	4.972	2.494	0.000
Ga	4.366	5.156	3.660	0.553
In	4.574	5.467	1.547	0.222
Tl	—	—	—	—
Be	4.951		0.837	0.006
Mg	5.656		0.933	0.014
Ca	4.200		8.438	9.000
Sr	—	—	—	—
Ba	—	—	—	—
H	2.573		9.186	1.466
Li	2.917		1.042	0.000
Na	3.116		9.297	7.051
K	—	—	—	—
Rb	—	—	—	—
Cs	5.166		2.144	8.687

La correlación entre los datos obtenidos se pueden ver en la siguientes figuras. Esto nos da una idea de que comportamiento puede serguir los parámetros optimizados, ademas de ayudarnos a ver comportamientos extraños y reconsiderar algunos cálculos.

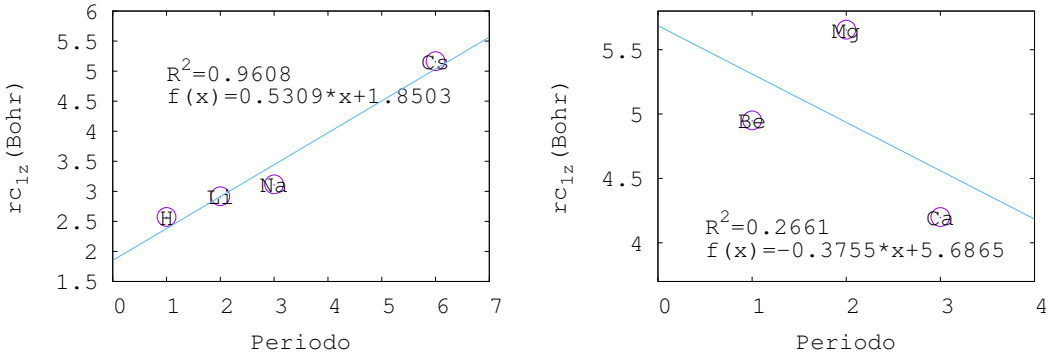


Figura 5.2: Radio de corte de los elementos de grupo de los alcalinos y alcalinoterreos. Se puede ver como el primer grupo se obtiene correlación entre los resultados. Sin embargo, el segundo grupo no sigue ninguna correlación lineal lo que puede indicar que los resultados hallan tenido algun error.

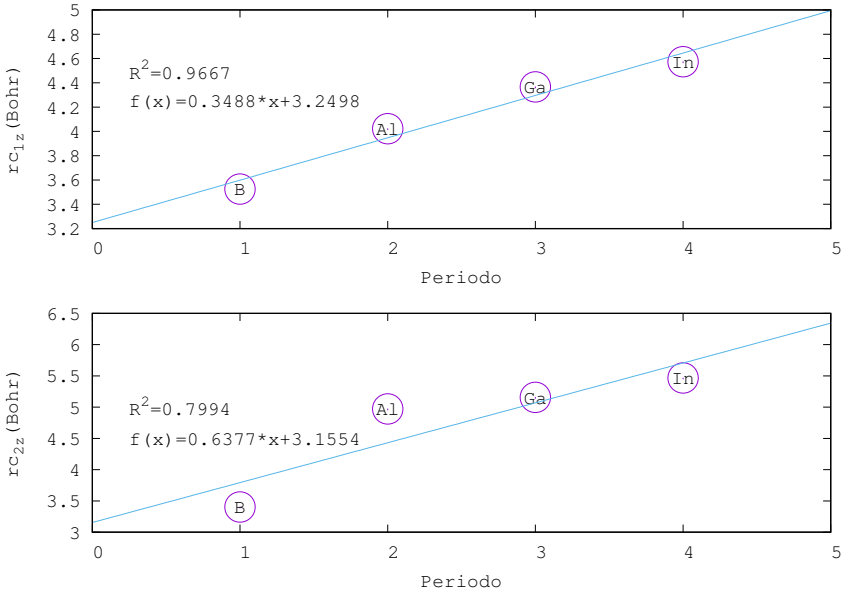


Figura 5.3: En el gráfico superior se representa el radio de corte de los orbitales s del grupo de los Térreos vs el periodo, mientras que en el gráfico inferior se representa lo mismo pero de los orbitales p.

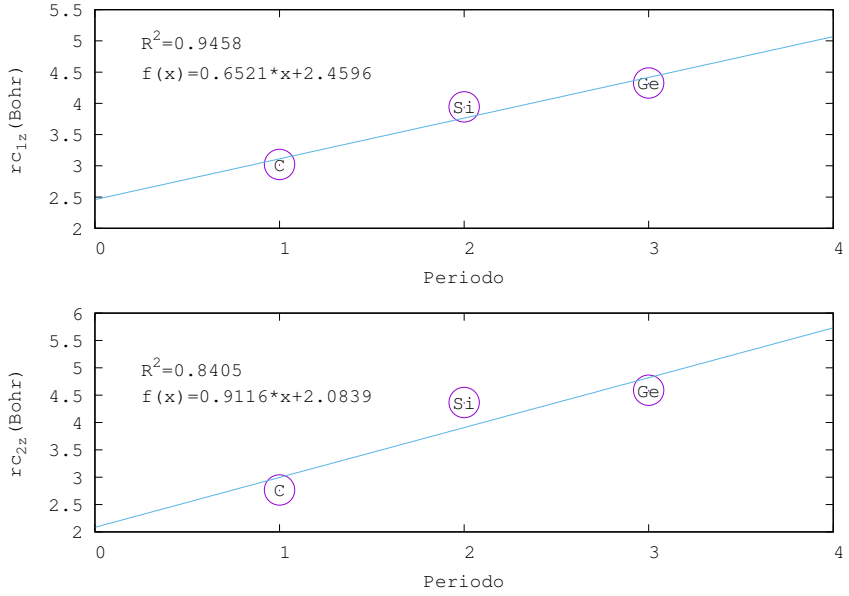


Figura 5.4: En el gráfico superior se representa el radio de corte de los orbitales s del grupo de los Carbonoides vs el periodo, mientras que en el gráfico inferior se representa lo mismo pero de los orbitales p.

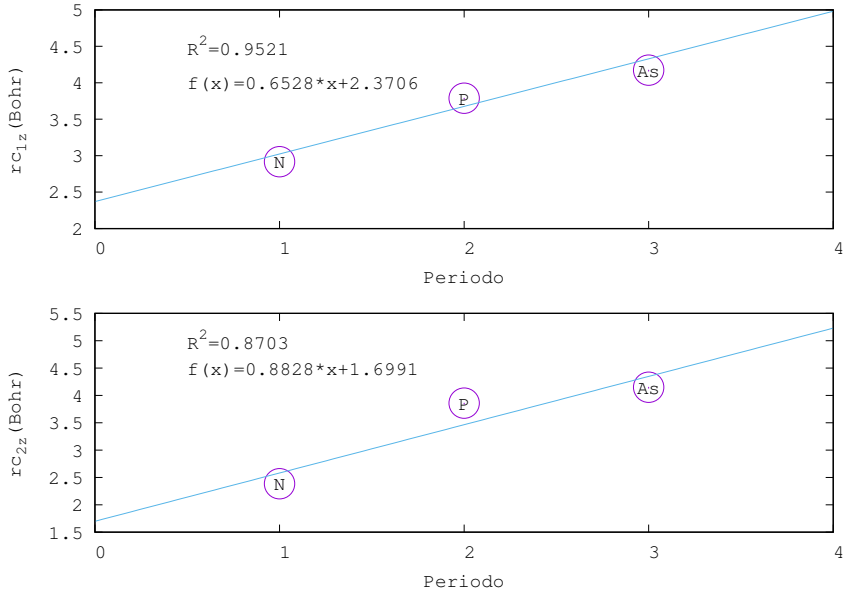


Figura 5.5: En el gráfico superior se representa el radio de corte de los orbitales s del grupo de los Nitrogenoides vs el periodo, mientras que en el gráfico inferior se representa lo mismo pero de los orbitales p.

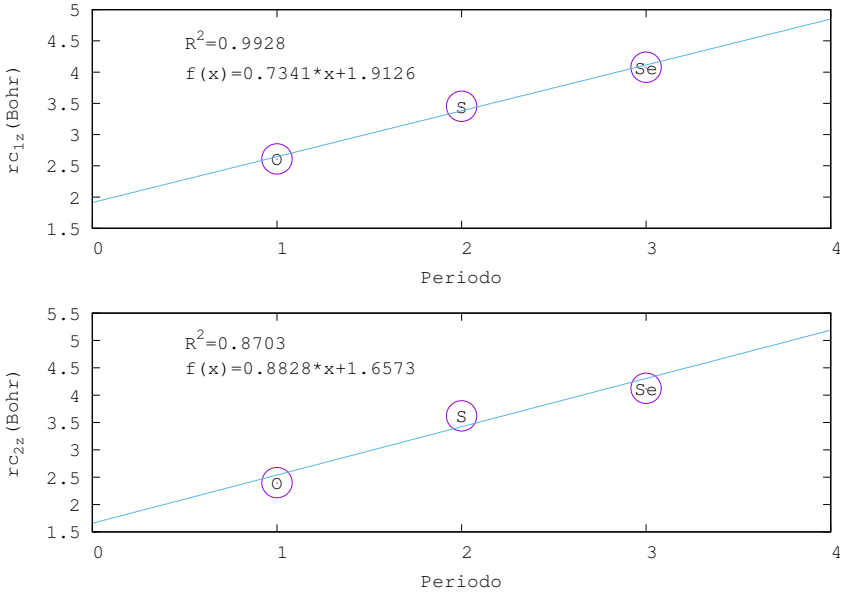


Figura 5.6: En el gráfico superior se representa el radio de corte de los orbitales s del grupo de los calcógenos vs el periodo, mientras que en el gráfico inferior se representa lo mismo pero de los orbitales p.

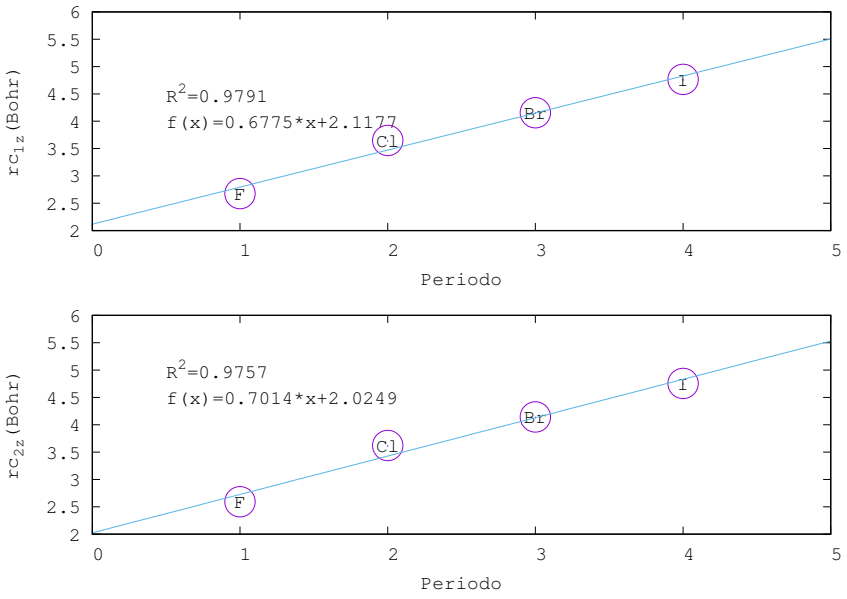


Figura 5.7: En el gráfico superior se representa el radio de corte de los orbitales s del grupo de los Halógenos vs el periodo, mientras que en el gráfico inferior se representa lo mismo pero de los orbitales p.

5.1. Test en dímero de agua

El dímero de agua es un buen sistema para medir con una precisión de meV. En el paper *Optimal finite-range atomic basis sets for liquid water and ice* [10], se obtiene bases optimizadas este sistema. Compararemos el nivel de aproximación de las bases de H y O obtenidas bajo el esquema de este trabajo.

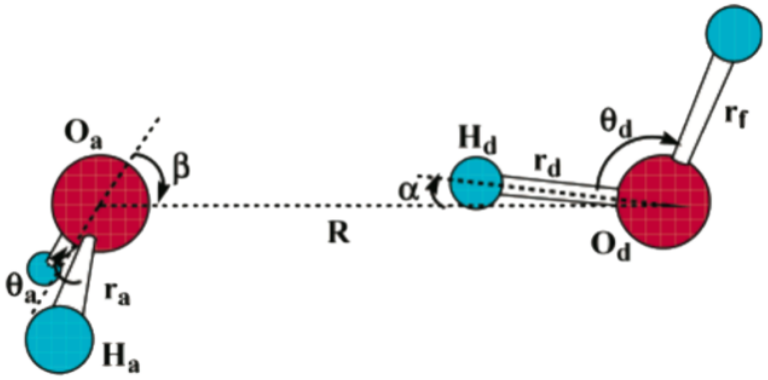


Figura 5.8: Imagen del artículo *On the accuracy of density-functional theory exchange-correlation functionals for H bonds in small water clusters: Benchmarks approaching the complete basis set limit* [13]. Esta estructura se utiliza para la comparación entre bases de Fabiano y las bases de este trabajo.

Cuadro 5.2: Comparación de bases numéricas obtenidas en este trabajo y bases utilizadas en el artículo *Optimal finite-range atomic basis sets for liquid water and ice* [10]

	Ondas planas	Dζ+P Fabiano	Qζ+DP+P Fabiano	Dζ+P en este trabajo
R(Å)	2.912	2.919	3.123	2.919
r_d(Å)	0.964	0.981	0.974	0.982
r_f(Å)	0.957	0.969	0.965	0.971
r_a(Å)	0.958	0.972	0.966	0.974
θ_d(°)	104.8	103.9	104.3	103.9
θ_a(°)	104.9	104.2	104.6	104.4
α(°)	5.5	5.7	4.1	6.1
$E_b(meV)$	228	236	204	238

La precisión de las bases de H y O pueden ser consideradas en meV, y son comparables a bases optimizadas para la propia estructura de dímero de agua.

5.2. Test en Cristales

El primer test en un sistema químicamente distinto al dímero, es el test en cristales. En un principio se comprobo la efectividad de la bases para el Li bcc, en la figura 5.9. Para ello, se realizo un ajuste de la curva de estado de Murnaghan:

$$E(\Omega) = E_0 + \frac{B_0\Omega}{B_0'}\left[\frac{(\Omega_0/\Omega)^{B_0'}}{B_0'-1}\right] - \frac{\Omega_0 B_0}{B_0'-1} \tag{5.1}$$

Los puntos de constante de red y energía se obtiene mediante cálculos SIESTA. Luego se ajusta mediante la utilidad *curvefit* de las librerias de python *scipy*. El test se ha realizado con ayuda de los tutoriales: 4 *Atomic orbital of finite range as a basis set: basis-set convergence* y 5 *Optimization of material properties: Lattice Constant* [2].

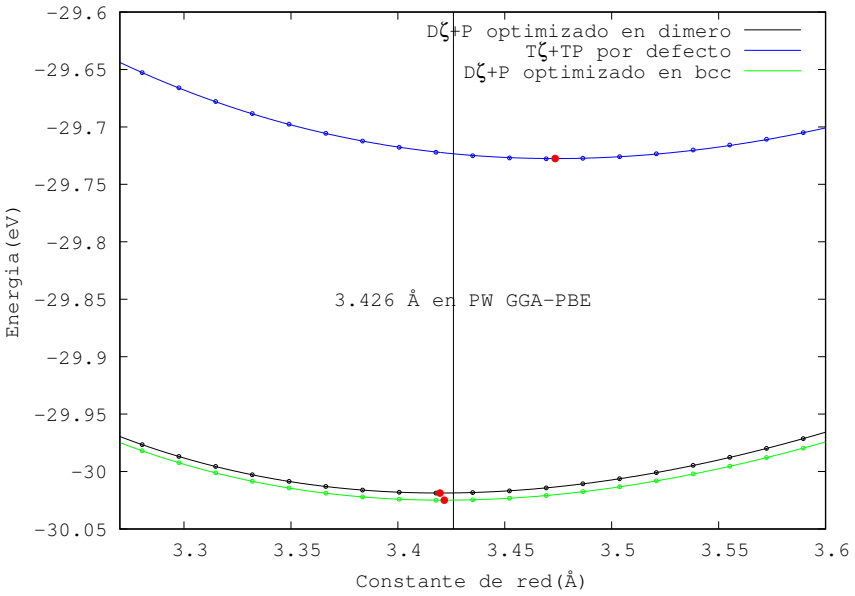


Figura 5.9: Curvas de la ecuación de estado de Murnaghan para distintas bases. Los puntos rojos representa los mínimos de las curvas, mientras que la recta vertical representa el valor del mínimo en un cálculo de ondas planas, y por tanto el valor objetivo para el mínimo de la curva. Podemos ver que la base mas grande que utiliza SIESTA actualmente, $T\zeta + TP$, no es comparable con las otras dos bases. Apesar que $T\zeta + TP$ es mas grande que las bases $D\zeta + P$, esta base es mucho peor. La base $D\zeta + P$ optimizada en bcc, y la obtenida en este trabajo es comparable, y sus mínimos estan muy cerca al valor convergido en ondas planas.

El resultado de Li bcc es favorable para las bases optimizadas en este trabajo. Se obtiene un nivel de precisión comparable con las bases optmizadas teniendo en cuenta la estructura.

Por último comprobaremos las bases en un conjunto de estructuras, para ello utilizaremos las estructuras propuestas en el Test Delta [14]. Ésta es una prueba consensuada por varios científicos para comparar las precisiones de los distintos programas de estructura electrónica. Se ha comparado las energías de las bases por defecto de SIESTA, con las bases obtenidas, en la figura 5.10. Alli se puede ver como, en general las bases obtenidas tienen menor energía, por lo que podemos decir que el método de optimización es satisfactorio. Las bases obtenidas pueden ser mejoradas simplemente agregando nuevos orbitales, manteniendo los parámetros ya optimizados. Los párametros de los nuevos orbitales pueden ser obtenidos siguiendo el mismo procedimiento de este proyecto.

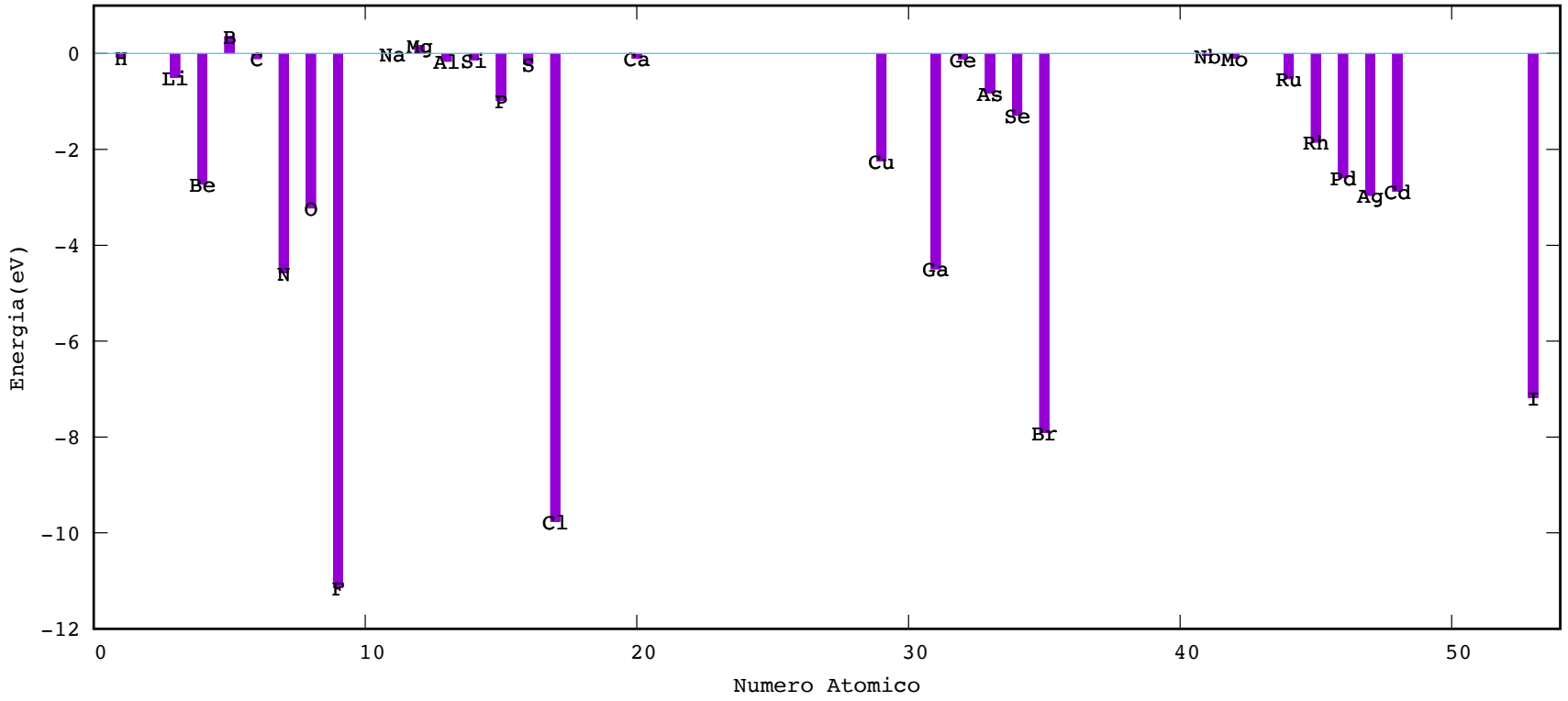


Figura 5.10: Comparación entre bases por defecto de SIESTA, con las bases optimizadas obtenidas en este trabajo. En el eje de la ordenadas, esta representado la diferencia de energía entre los cálculos con la base optimizada y la base por defecto, mientras que el ejex x representa el número atómico. Se puede ver que en prácticamente todas los elementos la base optimizada es mucho mejor que la base por defecto.

Bibliografía

[1] José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García
The Siesta method for ab initio order-N materials simulation

[2] D. J. Oroya
SIESTA tutorials. http://www.simune.eu/index.php/en/siesta
Simune Atomistic, Donostia (2016)

[3] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin *Solid State Physics*
Holt Saunders, Philadelphia, p. 113 (1976).

[4] M. Born and J. R. Oppenheimer
On the Quantum Theory of Molecules
Ann. Physik 84, 458, 1927

[5] W. Kohn
Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals.
Rev. Mod. Phys. 71, 1253 (1999)

[6] D. R. Hamann
Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979)

[7] GGA Pseudopotential Database
http://departments.icmab.es/leem/siesta/Databases/Pseudopotentials/periodictable-gga-abinit.html

[8] Javier Junquera, Óscar Paz, Daniel Sánchez-Portal, and Emilio Artacho
Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations.
Phys. Rev. B 64, 235111 (2001)

[9] Javier Junquera
http://personales.unican.es/junqueraj/JavierJunquera_files/Metodos/Basis/Split-Norm/SplitNorm.pdf.

[10] Fabiano Corsetti, M.-V. Fernández-Serra, José M. Soler, Emilio Artacho
Optimal finite-range atomic basis sets for liquid water and ice
Journal of Physics: Condensed Matter, Volume 25, Number 43 (2013)

[11] J. A. Nelder and R. Mead
A simplex method for function minimization
The Computer Journal (1965) 7 (4): 308-313

[12] Volker Blum, Ralf Gehrke, Felix Hanke, Paula Havu, Ville Havu, Xinguo Ren, Karsten Reuter, Matthias Scheffler
Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals Computer Physics Communications 180 (2009) 2175–2196

[13] Biswajit Santra Angelos Michaelides and Matthias Scheffler
On the accuracy of density-functional theory exchange-correlation functionals for H bonds in small water clusters: Benchmarks approaching the complete basis set limit
The Journal of Chemical Physics, 127, 184104 (2007)

[14] Kurt Lejaeghere, Gustav Bihlmayer, Torbjörn Björkman, Peter Blaha, Stefan Blügel, Volker Blum, Damien Caliste, Ivano E. Castelli, Stewart J. Clark, Andrea Dal Corso, Stefano de Gironcoli, Thierry Deutsch, John Kay Dewhurst, Igor Di Marco, Claudia Draxl, Marcin Dułak, Olle Eriksson, José A. Flores-Livas, Kevin F. Garrity, Luigi Genovese, Paolo Giannozzi, Matteo Giantomassi, Stefan Goedecker, Xavier Gonze, Oscar Grånäs, E. K. U. Gross, Andris Gulans, François Gygi, D. R. Hamann, Phil J. Hasnip, N. A. W. Holzwarth, Diana Iuşan, Dominik B. Jochym, François Jollet, Daniel Jones, Georg Kresse, Klaus Koepernik, Emine Küçükbenli, Yaroslav O. Kvashnin, Inka L. M. Locht, Sven Lubeck, Martijn Marsman, Nicola Marzari, Ulrike Nitzsche, Lars Nordström, Taisuke Ozaki, Lorenzo Paulatto, Chris J. Pickard, Ward Poelmans, Matt I. J. Probert, Keith Refson, Manuel Richter, Gian-Marco Rignanese, Santanu Saha, Matthias Scheffler, Martin Schlipf, Karlheinz Schwarz, Sangeeta Sharma, Francesca Tavazza, Patrik Thunström, Alexandre Tkatchenko, Marc Torrent, David Vanderbilt, Michiel J. van Setten, Veronique Van Speybroeck, John M. Wills, Jonathan R. Yates, Guo-Xu Zhang, Stefaan Cottenier,
Reproducibility in density functional theory calculations of solids
Science 351 (6280), aad3000 (2016).