

Estructura de la materia 3

TEMA 6.

TEORIA DE LA FUNCION DENSIDAD

J. Miraglia.

*Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas
y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Argentina.*

(Dated: February 18, 2018)

Abstract

**LA IMPORTANCIA DE LA DFT EN NUMEROS. LA DENSIDAD Y HARTREE
FOCK. TEORIA DE LA FUNCION DENSIDAD.** primer y segundo Teorema de Hohenberg
and Kohn. Orbitales de Kohn Sham. Implicancias. Energias de *exchange, correlation* y cinética, a
partir de las densidades. Exchange de Becke. Correlación de Lee-Yang-Parr (LYP). Energia Total..

PSEUDO POTENCIALES. como se construye un pseudopotencial.

MATERIAL ADICIONAL

APENDICE 1: Funcional y sus derivadas. Expresiones lineales e integrales. **APENDICE 2:**
Teorema e Hohenberg Kohn **APENDICE 3:** Funcionales de exchange y cor-
relación. **APENDICE :** La *pair correlation function* . Estimación de la *pair correlation function*
con Thomas Fermi.

Falta. acentos corregir español, poner referencias y graficos. incluir figuras de Clementi del
motec. Explicar adelantos para el C_{-4} y C_{-6} en DFT

PACS numbers:

I. LA IMPORTANCIA DE DFT EN NUMEROS

Vamos a dar una idea de la importancia de la Teoría de la Función Densidad (DFT) que es un método derivado de Thomas Fermi y Hartree Fock .

- Busquedas en google " Hartree Fock" $\sim 10^6$
- Busquedas en google " Density Functional Theory" $\sim 10^6$
- Busquedas en google "Time dependent Density Functional Theory" $\sim 10^6$
- La DFT es el tema mas activo en Física en los últimos 30 años (ver Vol 140 18A301 del J. of Chem Phys)
- Se le otorgó el premio Nobel a Kohn y Pople, en 1998.
- Los 3 físicos mas citados, a la fecha, Perdew es el primero, Becke el tercero trabajan en los fundamentos de la DFT
- La aproximación B3LYP es la aproximación mas usada en Química y PBE la es en Cs de materiales (ver Fig. 2).
- En HF no se puede manejar mas de 10^2 átomos con exactitud.
- DFT puede manejar 10^3 átomos, o mas con una precisión regular; hipoteticamente se habla de hasta 10^5
- En palabras de Kohn: "DFT es una "exactificación" de Thomas Fermi"
- HF no incluye correlation, lo debe hacer con multiconfiguration, es muy preciso, pero aplicable para átomos y moléculas simples.
- Hay grandes esfuerzos para incorporar los potenciales dispersivos a grandes distancias C_6/r^6 . La DFT no los puede reproducir, hasta ahora, en forma indiscutible.

II. ROLE DE LAS DENSIDADES EN HARTREE FOCK

Recordemos la ecuación de Hartree Fock (HF), la energía total para el caso atómico estaba dada por

Rank	Times cited	Authors	Subject
1	305148	Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L. & Randall, R. J.	Biology lab technique
2	213005	Laemmli, U. K.	Biology lab technique
3	155930	Bradford, M. M.	Biology lab technique
4	65935	Sanger, F., Nicklen, S. & Coulson, A. R.	Biology lab technique
5	60387	Chomczynski, P. & Sacchi, N.	Biology lab technique
6	53346	Towbin, H., Staehelin, T. & Gordon, J.	Biology lab technique
7	46702	Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G.	Physical chemistry
8	46145	Becke, A. D.	Biology lab technique
9	45131	Folch, J., Lees, M. & Stanley, G. H. S.	Bioinformatics
10	40288	Thompson, J. D., Higgins, D. G. & Gibson, T. J.	Medical statistics
11	38600	Kaplan, E. L. & Meier, P.	Bioinformatics
12	38380	Altschul, S. F., Gish, W., Miller, W., Myers, E. W. & Lipman, D.	Crystallography
13	37976	Sheldrick, G. M.	Bioinformatics
14	36420	Altschul, S. F. et al.	Biology lab technique
15	36132	Murshige, T. & Shoog, F.	Physical chemistry
16	35405	Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M.	Psychology/psychiatry
17	34932	Folman, M. F., Folman, S. E. & McHugh, P. R.	Biology lab technique
18	32131	Bligh, E. G. & Dyer, W. J.	Phylogenetics
19	31904	Southern, E. M.	Biology lab technique
20	30176	Saitou, N. & Nei, M.	Physical chemistry
21	28870	Livak, K. J. & Schmittgen, T. D.	Crystallography
22	28658	Shannon, R. D.	Medical statistics
23	28647	Orwinowski, Z. & Minor, W.	Physical chemistry
24	28436	Cox, D. R.	Biology lab technique
25	28475	Becke, A. D.	Biology lab technique
26	25735	DuBois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. & S.	Bioinformatics
27	24448	Reynolds, E. S.	Medical statistics
28	24098	Thompson, J. D., Gibson, T. J., Plewniak, F., Jeanmougin, F. &	Biology lab technique
29	23826	Blund, J. M. & Altmann, D. G.	Biology lab technique
30	23642	Weber, K. & Osborn, M.	Psychology/psychiatry
31	23435	Chirgwin, J. M., Przybyla, A. E., MacDonald, R. J. & Ruter, J.	Physical chemistry
32	23421	Scatchard, G.	Biology lab technique
33	23326	Baron, R. M. & Kenny, D. A.	Physics
34	23058	Kohn, W. & Sham, L. J.	Biology lab technique
35	23011	Mosmann, T.	Biology lab technique
36	22888	Iijima, S.	Physical chemistry
37	22480	Fiske, C. H. & Subbarow, Y.	Biology lab technique
38	22074	Davis, B. J.	Phylogenetics
39	21981	Hohenberg, P. & Kohn, W.	Biology lab technique
40	21977	Perdew, J. P. & Ernzerhof, M.	Physical chemistry

40 Most Cited Physicists 1981-2010

From the Web of Science, using the list of the 327 most-cited physicists 1981-2008 at ishighlycited.com. Cited and citing papers published from 1981 through September 9, 2010. For further explanation, see "Commentary on 'The Most Cited Physicists of the Past 30 Years'" and "The Most Cited Physics Papers of the Past 30 Years": Leadership Role of Density Functional Theory".

Name: (Last, First)	Sum of Times Cited	University	Country
Perdew, John P.	65,757	Tulane University	United States
Smalley, Richard E.	63,354	Rice University	United States
Becke, Axel Dieter	62,581	Dalhousie University	Canada
Witten, Edward	59,157	Princeton University	United States
Heeger, Alan J.	56,364	University of California, Santa Barbara	United States
Friend, Richard H.	50,729	University of Cambridge	United Kingdom
Lieber, Charles M.	49,350	Harvard University	United States
Inoue, Akihisa	47,112	Tohoku University	Japan
Tokura, Yoshinori	46,768	University of Tokyo	Japan
Alivisatos, A. Paul	43,401	University of California Berkeley	United States
Nakamura, Kenzo	41,581	KEK	Japan
Farr, Robert G.	41,125	University of North Carolina at Chapel Hill	United States
Kresse, Georg	39,115	University of Vienna	Austria
Gossard, Arthur C.	38,809	University of California, Santa Barbara	United States
Yang, Weitao	38,356	Duke University	United States
Olive, Keith A.	38,084	University of Minnesota	United States
Stanley, H. Eugene	37,413	Boston University	United States
Grosselhaus, Mildred S.	36,679	Massachusetts Institute of Technology	United States
Ploog, Klaus H.	34,490	Paul-Drude-Institut für Festkörperelektronik	Germany
Bauer, Günther E.	34,352	Johannes Kepler University Linz	Austria
Junger, Alex	33,756	National Renewable Energy Laboratory	United States
Schmitt, Michael	33,564	Northwestern University	United States
Iijima, Sumio	33,342	Murjo University	Japan
Vogel, Petr	33,128	California Institute of Technology	United States
Bradley, Donald C.	33,014	Imperial College London	United Kingdom
Forrest, Stephen R.	32,938	Princeton University	United States
Holmes, Andrew Bruce	32,592	University of Melbourne	Australia
Eidelman, Simon I.	31,936	Budker Institute of Nuclear Physics	Russia
Cohen, Marvin L.	31,757	University of California, Berkeley	United States
Graf, Christoph	31,710	ETH Zurich	Switzerland
Henscheid, Klaus	30,917	Ohio State University	United States
Cava, Robert J.	30,861	Princeton University	United States
Schneider, Olivier	30,534	Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)	Switzerland
Lee, Chengteh	30,512		
Parrinello, Michele	29,866	ETH Zurich	Switzerland
Groom, Donald E.	29,828	Lawrence Berkeley National Laboratory	United States
Uchida, Shin-ichi	29,780	University of Tokyo	Japan
Renk, Burkhard	29,688	Universität Mainz	Germany
Morkoc, Nedis	29,530	Virginia Commonwealth University	United States



FIG. 3. The alphabet soup of approximate functionals available in a code near you. Figure used with permission from Peter Elliott.

$$\begin{aligned}
 E_{HF} &= \sum_{\lambda} \int d\vec{r} \psi_{\lambda}^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2\right) \psi_{\lambda}(\vec{r}) & (T) \\
 &+ \sum_{\lambda} \int d\vec{r} \psi_{\lambda}^*(\vec{r}) \left(-\frac{Z}{r}\right) \psi_{\lambda}(\vec{r}) & (E_{eN}) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \int d\vec{r}_2 \psi_{\lambda}^*(\vec{r}_2) \left[\int d\vec{r}_1 \psi_{\lambda'}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{r}_1) \right] \psi_{\lambda}(\vec{r}_2) & (E_{ee}) \\
 &- \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} (\sigma_{\lambda} \cdot \sigma_{\lambda'})^2 \int d\vec{r}_2 \psi_{\lambda}^*(\vec{r}_2) \left[\int d\vec{r}_1 \psi_{\lambda'}^*(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{r}_1) \right] \psi_{\lambda}(\vec{r}_2) & (E_x) \\
 E_{HF} &= T + E_{eN} + E_{ee} + E_x & (1)
 \end{aligned}$$

donde $\psi_{\lambda}(\vec{q}) \equiv \psi_{\lambda}(\vec{r})\sigma_{\lambda} \equiv \psi_{\lambda}(\vec{q})$ son los spin orbits $\sigma_{\lambda} = \uparrow$ (ó α ó up) ó \downarrow (ó β ó down). En la jerga de la DFT a la energía cinética E_K se la denomina T y así lo llamaremos acá. La energía total exacta $E = E_{HF} + E_c$, donde E_c es la energía de correlación no tomada en cuenta en HF

$$E = T + \underbrace{E_{eN} + E_{ee} + E_x}_{E_{HF}} + E_c \quad (2)$$

Cada uno de estos términos tiene un significado físico muy claro. Para calcular la correlación usando el mismo formalismo de Hartree Fock se debe recurrir a la configuración de interacción, o sea con determinantes de Slater incluyendo estados excitados (como lo vimos en el

He).

Notese que hasta aquí **2 de los 4 sumandos** ya dependen de la densidad local. La eq.(1) se puede escribir en forma mas compacta en términos de $n(r)$, así

$$E_{eN} = E_{eN}[n] = \int d\vec{r} n(r) \left(-\frac{Z}{r} \right). \quad (3)$$

$$E_{ee} = E_{ee}[n] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} n(\vec{r}_2). \quad (4)$$

Notese que escribimos $[n]$ para identificar a un funcional de la densidad. (Vease el Apéndice 1 para trabajar con funcionales).

1) **Generalización E_{eN} a V_{ext}** . Como el caso que consideramos fue de átomos, escribíamos

$$v_{eN}(r) = -\frac{Z}{r}, \quad (5)$$

donde v_{eN} es el potencial externo a los N electrones. Obviamente, se puede generalizar a cualquier molécula compuesta por diferentes núcleos $l = 1, \dots, N_R$,

$$v_{eN}(r) \rightarrow v_{ext}(r) = -\sum_{l=1}^{N_R} \frac{Z_l}{|\vec{r} - \vec{R}_l|}, \quad (6)$$

ó el potencial que corresponda (se usa muchísimo pseudopotenciales). Luego podemos generalizar a E_{eN} y lo llamamos V_{ext} (como es usual, y no E_{ext}) como un funcional de la densidad $n(r)$ y lo escribimos

$$V_{ext}[n] = \int d\vec{r} n(r) v_{ext}(r). \quad (7)$$

2) **La norma** $N = N[n]$ es también un funcional **universal**

$$N[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \quad (8)$$

Nos quedaría tres magnitudes para escribirlas en términos de la densidad, a saber: las energías **cinética**, de **exchange** y de **correlación**. Tenemos hasta ahora

$$E = T + V_{ext}[n] + E_{ee}[n] + \underbrace{E_x + E_c}_{E_{xc}} \quad (9)$$

3) **La energía cinética T** El elemento es dado por HF (y por lo tanto es un término *single orbital* !)

$$T = \sum_{\lambda} \int d\vec{r} \psi_{\lambda}^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 \right) \psi_{\lambda}(\vec{r}) \quad (10)$$

o mejor usando la ley de Gauss

$$= \sum_{\lambda} \int d\vec{r} \frac{1}{2} \left| \vec{\nabla} \psi_{\lambda}(r) \right|^2 = T[\{\psi_{\lambda}\}] \quad (11)$$

lo cual **NO** es una función explícita de la densidad $n(r)$. Aunque sabemos que Thomas Fermi encuentra un valor de la energía cinética local (por eso se lo denomina *LDA = Local Density Approx*) considerando electrones que **no interactúan** entre si (FEG) y es

$$T^{LDA}[n] = T^{TF}[n] = \int d\vec{r} t^{LDA}(r) = \int d\vec{r} C_k n^{5/3}(r), \quad (12)$$

$$\text{con } C_k = \frac{3^{5/3}\pi^{4/3}}{10} = 2.87123. \quad (13)$$

No es la única, hay otras formas mas precisas que resulta interesante comentarlas aca. En la práctica vamos a trabajar una expresion debida a Weissacker dada por

$$T^W = \int d\vec{r} t^W(r), \quad \text{con} \quad t^W(r) = \frac{1}{8n} |\vec{\nabla} n|^2 - \frac{1}{4} \nabla^2 n \quad (14)$$

y vamos a demostrar que el término laplaciano no contribuye en la integración. A $t^W(r)$ la usaremos luego en conexión con la aproximación B3LYP. Hay muchas variaciones de esta expresión. Una resulta simplemente multiplicarla la expresion por λ y se fitea λ ; se conoce com $TF\lambda W$ (Thomas Fermi λ Weissacker). El valor mas usado es $\lambda = 1/9$. Hay otra variacion debida a Parr que propone

$$T^P = \int d\vec{r} t^P(r) = \frac{1}{8n} |\vec{\nabla} n|^2 - \frac{1}{8} \nabla^2 n \quad (15)$$

También la vamos a trabajar en la práctica. Lo interesante de esta expresión es que para átomos hidrogénicos satisface el teorema de Virial **localmente** y además se puede definir una temperatura $T(r)$ tal que

$$\frac{3}{2} k_B T(r) = \frac{t(r)}{n(r)} \quad (16)$$

e inclusive una presión $p(r)$ como si fuese un gas ideal (lo divertido de esto, es que se puede construir un gas real y los coeficientes de Virial son consecuencias del *exchange* y *correlation*). En definitiva hay muchas aproximaciones que dependen localmente de la densidad.

Ultimamente hay una serie de trabajos que pretende reformular la DFT en el espacio de los momentos. Una expresion muy facil de utilizar es la función distribución de Parr en el espacio de las fases

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{(2\pi k_B T(r))^{3/2}} n(r) \exp(-p^2/2k_B T(r)) \quad (17)$$

y de esta manera podemos aplicar todo el bagaje termodinámico. Notese que $f(\vec{r}, \vec{p})$ es siempre positiva y no como la función distribución de Wigner que puede ser negativa. Se

puede usar para calcular la densidad de momentos $n(\vec{p}) = \int d\vec{r} f(\vec{r}, \vec{p})$, que sirve para estimar Compton. También la vamos a trabajar en la práctica

4) Otro término es la energía de exchange E_x

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \int d\vec{q}_2 \psi_{\lambda}^*(\vec{q}_2) \left[\int d\vec{q}_1 \psi_{\lambda'}^*(\vec{q}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda}(\vec{q}_1) \right] \psi_{\lambda'}(\vec{q}_2) \quad (18)$$

$$= -\frac{1}{2} \int \int d\vec{q}_1 d\vec{r}_q \frac{n(\vec{q}_1, \vec{q}_2) n(\vec{q}_2, \vec{q}_1)}{r_{12}} \quad (19)$$

Una versión sin spin nos da

$$E_x = -\frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) n(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}{r_{12}} \quad (20)$$

que tampoco es una función de la densidad electrónica. Sin embargo la contribución a Thomas Fermi hecha por Dirac nos dió una aproximación local (o nuevamente *LDA*) muy utilizada

$$E_x^{LDA}[n] = E_x^{TF}[n] = -\int d\vec{r} C_x n^{4/3}(r), \quad (21)$$

$$\text{con } C_x = \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} = 0.738559 \quad (22)$$

5) La correlación E_c . El término que **NO** se incluye en HF, es la correlación E_c . Nuevamente, para un gas de electrones homogéneo, Wigner nos da una expresión local muy aproximada dependiendo también de la densidad

$$E_c^{LDA}[n] = E_c^{WC}[n] = -\int d\vec{r} \underbrace{\frac{a n^{4/3}(r)}{d + n^{1/3}(r)}}_{\rightarrow} \begin{cases} n^{4/3}, & r \rightarrow \infty \\ n, & r \rightarrow 0 \end{cases} \quad (23)$$

El original de Wigner era $a = 0.0564$ y $d = 0.0795$. Clementi las redefinió con $a = 0.189$ y $d = 5.80$. Me parece mejor la original de Wigner. Hay muchísimas más, Perdiew Zunger y se abrevia PZ. ver Fig. 2, y otra que veremos más adelante la LYP.

Resumiendo. En HF podemos escribir sin correlación

$$E_{HF} = T[\{\psi_{\lambda}\}] + V_{ext}[n] + V_{ee}[n] + E_x[\{\psi_{\lambda}\}] \quad (24)$$

Thomas Fermi nos da un valor $T^{LDA}[n]$, Dirac nos da $E_x^{LDA}[n]$, y llegado el caso si fuese necesario Wigner nos da $E_c^{LDA}[n]$. Mas aún teniendo en cuenta el ppio variacional de Lens Jensen no es decabellado a esta altura pensar en una teoría basada sólo en la densidad. O sea la DFT que introduciremos tiene ya un fundamento aproximado: la DFT es la "exactificación de Thomas Fermi" (Kohn).

III. TEORIA DE LA FUNCIÓN DENSIDAD (DFT)

Primer Teorema de Hohenberg and Kohn (1964). *La densidad electronica determina el potencial externo (excepto una constante).* O sea $n(r)$ determina $v_{ext}(r)$. Su prueba es por el absurdo y toma dos lineas. (PY en su libro dice que la demostración es *disarmingly*). Lo demostraremos mas abajo

Segundo Teorema de Hohenberg and Kohn (1964) *Establece el ppio variacional. Para cualquier densidad de prueba $n_t(r)$, tal que $\int n_t(r)d\vec{r} = N$, entonces $E[n_t] > E[n_0]$, siendo ($E[n_0]$) la densidad (energía del estado fundamental).* No lo demostremos.

Estos teoremas valen solo para el estado fundamental y se extiende sin problemas cuando tenemos estados degenerados. Hay desarrollos para estados excitados y para perturbaciones dependiente del tiempo (Teorema de Kohn Gross).

A continuación vamos a demostrar el **Primer Teorema de Hohenberg and Kohn** que dice: **la densidad $n(r)$ determina univocamente $v_{ext}(r)$.** Consideremos que no (absurdo), que para un valor de $n(r)$, haya 2 potenciales v_{ext} y v'_{ext} entonces la ecuación de Schroedinger nos dice

$$H\Psi = H\Psi = (H_0 + v_{ext})\Psi = E_g\Psi, \quad / \quad E_g = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (25)$$

$$H'\Psi' = H'\Psi' = (H_0 + v'_{ext})\Psi' = E'_g\Psi' \quad / \quad E'_g = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle, \quad \text{luego} \quad (26)$$

$$H_0 = H - v_{ext} = H' - v'_{ext} \quad (27)$$

Usando el hecho que Ψ es autofunción de H , Ψ' no lo es (podríamos pensarlo como una función de prueba) por lo que

$$E_g = \langle \Psi | H | \Psi \rangle < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \quad (28)$$

$$= \langle \Psi' | H' + v_{ext} - v'_{ext} | \Psi' \rangle = E'_g + \langle \Psi' | v_{ext} - v'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (29)$$

donde hemos usado $H = H' + v_{ext} - v'_{ext}$. Por ser V_{ext} *single particle operator*, entonces

$$E_g < E'_g + \int d\vec{r} \quad n'(r) \sum_{i=1}^N [v_{ext}(\vec{r}') - v'_{ext}(\vec{r}')] \quad (30)$$

Lo mismo considerando

$$E'_g = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \quad (31)$$

$$= \langle \Psi | H - v_{ext} + v'_{ext} | \Psi \rangle = E_g + \langle \Psi' | -v_{ext} + v'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (32)$$

$$E'_g < E_g - \int d\vec{r} n(r) \sum_{i=1}^N [v_{ext}(\vec{r}) - v'_{ext}(r)] \quad (33)$$

Usando la condición que $n(r) = n'(r)$ (la misma densidad!!!, aquí esta el punto), y sumado, resulta (30) y (33), resulta

$$E_g + E'_g < E'_g + E_g. \quad (34)$$

Lo cual es un absurdo. Por lo tanto no vale la hipótesis de partida $v_{ext} \neq v'_{ext}$, solo pueden diferir en una constante.

Para visualizar el role de esta constante, consideremos las siguientes ecuaciones de Schrödinger equivalentes del átomo de hidrógeno

$$\begin{aligned} \left(-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r}\right)\psi &= E_{nl}\psi \implies n(r) = |\psi|^2 \\ \left(-\frac{1}{2}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{Z}{r} + cte\right)\psi &= \underbrace{(E_{nl} + cte)}_{E'_{nl}}\psi \implies n(r) = |\psi|^2 \end{aligned} \quad (35)$$

Las energías son distintas, las densidades son iguales, pero los potenciales difieren en una constante cte . Para un formalismo dependiente del tiempo hay un teorema equivalente debido a Runge y Gross que dice que hay una relación biunívoca entre densidades $n(r, t)$ y potenciales externos $v_{ext}(r, t)$, a menos de una constante que depende ahora sólo del tiempo: $cte(t)$.

A. Orbitales de Kohn Sham

Partiendo de la ecuación general, la ec.(24) e invocando el **primer teorema de KS** que nos dice que la densidad es la que determina todo, resulta en la nueva notación

$$E[n] = T[n] + V_{ext}[n] + E_{ee}[n] + E_x[n] + E_c[n] \quad (36)$$

y **desconocemos** $T[n]$, $E_x[n]$ y $E_c[n]$ **-pero sabemos que existen**. Siendo sofisticados, podríamos poner

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (37)$$

donde $T_s[n]$ es la contribución *single orbital* (el HF simple involucra solo *single orbital*!) y $T_c[n]$ incluye la corrección a la energía cinética debida a la correlación **NO** tenida en cuenta en el *single orbital* (multiconfiguración HF remite a correlación o *multiple orbital*). Si queremos hilar más fino (Capelle) el término $E_{ee}[n]$ lo deberíamos haberlo llamado $E_{ees}[n]$ para dejar abierto la posibilidad de la correlación, entonces $E_{ee}[n] \rightarrow E_{ees}[n] + E_{eec}[n]$. Escribimos entonces

$$\begin{aligned} E[n] &= T_s[n] + V_{ext}[n] + E_{ee}[n] + \underbrace{E_x[n] + E_c[n] + T_c[n] + E_{eec}[n]}_{E_{xc}[n]} \\ &= T_s[n] + V_{ext}[n] + E_{ee}[n] + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (38)$$

donde desde ahora sabemos que $E_{ee}[n]$ denota solamente la contribución *single orbital*. Todo recae en (o mejor dicho se tira a) $E_{xc}[n]$, que absorbe los errores cometidos por usar *non-interacting kinetics* y *e-e interaction single orbitals*. Y por supuesto es desconocida.

El **segundo teorema de KS** nos establece el ppio variacional. De (38)

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n[r]} = 0 = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta E_{ee}[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]}, \quad (39)$$

$$\text{ó mejor} \quad (40)$$

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n[r]} = -\frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n[r]} - \frac{\delta E_{ee}[n]}{\delta n[r]} - \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]} \quad (41)$$

condicionada obviamente a la condición: $\int n(r) d\vec{r} = N$.

La estrategia de Hohenberg Kohn puede expresarse en forma de **single-particle** orbitals ϕ_j (llamados de Kohn Sham (KS), **que no es la función de onda!**) similar a la de HF, proponiendo la siguiente ecuación (siempre *single orbital*) que en ppio. nada tiene que ver con nuestra ecuación de partida

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(r) \right) \phi_j(r) = \varepsilon_j^{KS} \phi_j(r), \quad \text{ecuación de KS} \quad (42)$$

$$n(r) = \sum_j^N |\phi_j(r)|^2 \quad (43)$$

y N se entiende como todos los estados ocupados. No tenemos hasta acá ninguna idea como es la expresión de $v_s(r)$, (el subíndice s de *single orbital*) pero lo determinaremos luego. Notese que formalmente la Eq.(42) representa pseudo electrones en el potencial central $v_s(r)$, y digo pseudo porque no hay exchange como corresponde a los electrones verdaderos.

Para el caso de la ecuación de KS ec(42) las ecuaciones se reducen a

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + V_s[n], \text{ con} \quad (44)$$

$$T_s[n] = \int d\vec{r} t_s(\vec{r}), \quad (45)$$

$$t_s(\vec{r}) = \sum_j^N \phi_j(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_j(r) \equiv \sum_j^N \frac{1}{2} \left| \vec{\nabla} \phi_j(r) \right|^2, \quad (46)$$

$$V_s[n] = \int d\vec{r}' n(\vec{r}') v_s(\vec{r}'), \quad (47)$$

De (41) tenemos obviamente también un ppio variacional

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n[r]} = 0 = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta V_s[n]}{\delta n[r]}, \quad (48)$$

$$\text{ó mejor} \quad (49)$$

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n[r]} = -\frac{\delta V_s[n]}{\delta n[r]} \quad (50)$$

Y ahora si identifico a $T_s[n]$ de (50) con $T_s[n]$ de (41), con lo cual estoy considerando que $n(r)$ son iguales. Comparandolas resulta

$$v_s(r) = \frac{\delta V_s[n]}{\delta n[r]} = \frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta E_{ee}[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]}, \quad (51)$$

y de acuerdo a las definiciones, tenemos

$$V_{ext}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}), \text{ luego} \\ \frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n[r]} = v_{ext}(\vec{r}), \quad (52)$$

$$E_{ee}[n] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} n(\vec{r}_2), \text{ luego} \\ \frac{\delta E_{ee}[n, r]}{\delta n[r]} = \int \int d\vec{r}_1 \frac{n(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} = v_{ee}(n|\vec{r}), \quad (53)$$

y de la misma manera

$$E_{xc}[n] = \text{lo que sea pero vale} \\ \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]} = v_{xc}(n|\vec{r}) \quad (54)$$

Reemplazando en (51) tenemos

$$v_s(r) = v_{ext}(r) + v_{ee}(n, r) + v_{xc}(n|\vec{r}) \quad (55)$$

Ver con mas detalle el Apéndice 1 para aprender como se obtiene derivadas de los funcionales. Los potenciales $v_{ext}(r)$ y $v_{ee}(n|\vec{r})$ son conocidos; el gran problema es determinar $E_{xc}[n]$ y es el **gran desafio de la DFT**, del cual sale $v_{xc}(r) = \delta E_{xc}[n]/\delta n$ que nos determina la herramienta mas importante que es el orbital de KS $\phi_j(r)$. Notesé que seguimos un camino muy parecido al usado para demostrar Thomas Fermi partiendo del ppio variacional de Lens Jensen. Ver Apendice 2 para detalles)

Resumamos, el procedimiento:

- Proponemos una estrategia, eligiendo $E_{xc}[n]$,
- En consecuencia encontramos

$$v_{xc}(n|\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]} \quad (56)$$

- Encontramos los single orbitals ocupados de estas pseudo partícula (repite, no son electrones formalmente!) resolviendo las ecuación

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \underbrace{v_{ext}(r) + v_{ee}(n|\vec{r}) + v_{xc}(n|\vec{r})}_{v_s(n|\vec{r})} \right) \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j^{KS} \phi_j(\vec{r}) \quad (57)$$

- Luego calculamos

$$n(r) = \sum_j^N |\phi_j(r)|^2, \quad (58)$$

recalculamos $v_s(n|\vec{r})$ y repetimos el esquema hasta converger a un cierto valor variacional $n_0(r)$ que será la mejor dado el $E_{xc}[n]$ de partida

- Si premultiplicamos la ec. (57) por $\phi_j^*(r)$ integramos y sumamos \sum_j^N llegamos a

$$\begin{aligned} \sum_j^N \varepsilon_j^{KS} &= \overbrace{\sum_j^N \int d\vec{r} \phi_j^*(r) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \phi_j(r)}^{T_s} + \overbrace{\int d\vec{r} n_0(r) v_{ext}(r)}^{V_{ext}} \\ &\quad + \underbrace{\int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n_0(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} n_0(\vec{r}_2)}_{2E_{ee}} + \int d\vec{r} n_0(r) v_{xc}(n|r) \end{aligned} \quad (59)$$

$$\sum_j^N \varepsilon_j^{KS} = T_s[n_0] + V_{ext}[n_0] + 2E_{ee}[n_0] + \int d\vec{r} n_0(r) v_{xc}(r) \quad (60)$$

Comparandolo con (36), o sea

$$E[n_0] = T_s[n_0] + V_{ext}[n_0] + E_{ee}[n_0] + E_{xc}[n_0] \quad (61)$$

tenemos la energía total

$$E[n_0] = \sum_j^N \varepsilon_j^{KS} - E_{ee} - \int d\vec{r} n_0(r) v_{xc}(r) + E_{xc}[n_0] \quad (62)$$

donde hemos restado el *double counting* de E_{ee} y corregido E_{xc} .

Es importantísimo restar la contribucion de $v_{xc}(r)$ y sumar $E_{xc}[n_0]$!!. Para ilustrar esto hagamos un ejemplo siguiendo el esquema anterior.

★ Proponemos una estrategia, eligiendo, por ejemplo, $E_{xc}[n] = E_{xc}^{LDA}$ (*exchange* sólo en la LDA)

$$E_{xc}^{LDA} = - \int d\vec{r} C_x n^{4/3}(r) < 0 \quad (63)$$

★ luego determino lo mas importante!

$$v_x^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n[r]} = -\frac{4}{3} C_x n^{1/3}(r) \quad (64)$$

★ resuelvo las ecuaciones de KS en forma consistente con

$$v_s(n|\vec{r}) = v_{ext}(r) + v_{ee}(n|\vec{r}) - \underbrace{\frac{4}{3} C_x n^{1/3}(r)}_{v_{xc}(n|\vec{r})} \quad (65)$$

determino así los orbitales de Kohn Sham y la densidad, o sea; $\phi_j, \varepsilon_j^{KS}$ y $n_0(r) = \sum_j |\phi_j(r)|^2$ en forma consistente

★ Cálculo la energía cinética

$$T_s = \sum_\lambda \int d\vec{r} \frac{1}{2} \left| \vec{\nabla} \phi_j(r) \right|^2, \quad (66)$$

★ la energía E_{ee}

$$E_{ee} = E_{ee}[n] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n_0(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} n_0(\vec{r}_2).$$

★ y los terminos de exchange

$$E_{xc}^{LDA} = - \int d\vec{r} C_x n_0^{4/3}(r), \quad y \quad (67)$$

$$\int d\vec{r} n_0(r) v_x^{LDA}(r) = - \int d\vec{r} n_0(r) \frac{4}{3} C_x n_0^{1/3}(r) = \frac{4}{3} E_x^{LDA} \quad (68)$$

Notar que son diferentes!! Es por esta razón que se debe corregir el $E_{xc}[n]$ en (62), o sea

$$E[n_0] = \sum_j^N \varepsilon_j^{KS} - E_{ee} - \frac{4}{3} E_x^{LDA} + E_x^{LDA} \quad (69)$$

$$= \sum_j^N \varepsilon_j - E_{ee} - \frac{1}{3} E_x^{LDA} \quad (70)$$

TABLE I. The Hartree-Fock (HF) and the exchange-only density-functional (DF) one-electron energies of the Be, Ne, Ar, and Kr atoms in Ry.

		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
Be	HF	-9.465	-0.619						
	DF	-8.251	-0.619						
Ne	HF	-65.545	-3.864	-1.701					
	DF	-61.639	-3.436	-1.701					
Ar	HF	-237.221	-24.644	-19.143	-2.555	-1.182			
	DF	-228.911	-22.313	-17.474	-2.199	-1.182			
Kr	HF	-1040.331	-139.806	-126.020	-21.699	-16.663	-7.650	-2.306	-1.048
	DF	-1022.120	-133.210	-120.468	-19.329	-14.777	-6.633	-1.987	-1.048

Aclaremos que la ecuación de KS nos da ϕ_j que **NO es la función de onda**: solo sirve para dos cosas:

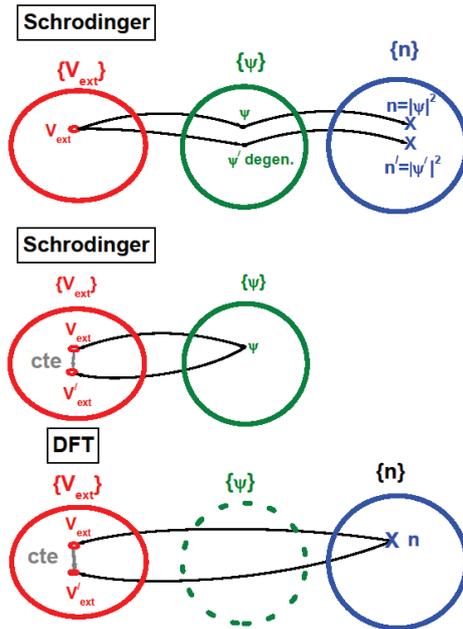
a) determinar la energía cinética local $t(\vec{r})$ (45) y por ende T_s que **NO es la energía cinética total**, sino la de *single orbital*, el resto queda en $E_{xc}[n_0]$. Notemos aquí que T_s no depende explícitamente de la densidad sino del orbital de Kohn Sham ϕ que a su vez dependen de $v_{xc}(r)$ y este de la densidad $n(r)$

b) determinar la densidad $n_0(r)$, con la que se calcula V_{ext} , E_{ee} y E_{xc} .

Los valores de ε_j^{KS} no tienen nada que ver con los valores atómicos, aunque son (muy) parecidos si no se usan pseudopotenciales. A tal punto que ultimamente hay una tendencia en TDDFT en usar el determinante de Slater $[\Phi] = [\phi_1, \phi_2, \phi_3 \dots]$, donde ϕ_j son los orbitales de Kohn Sham como si fuese $[\Psi_{HF}] = [\psi_1, \psi_2, \psi_3 \dots]$, con ψ_j los *single orbital* de Hartree Fock. Hay una excepción muy importante. Si no se usan pseudopotenciales, se prueba que el valor de ε_j^{KS} de mas alta energía llamado HOMO **coincide con la energía de ionización ε_j^{HF} si se calculase en forma exacta!**. HOMO significa *Highest Occupied Molecular Orbital*. Se llama LUMO a *Lowest Occupied Molecular Orbital*. (ver Tabla la comparación entre ε_j^{KS} y ε_j^{HF})

B. Implicancias

La DFT pretende un cambio de paradigma, y como corresponde a cualquier paradigma tiene su propio variacional. En HF se parte de v_{ext} se resuelve la ec. de Schrodinger se



determina las soluciones $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2..)$, y a partir de ella se determinan los observables mediante elementos de matriz del tipo $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$

$$v_{ext} \xrightarrow{Ec.Sch} \Psi \xrightarrow{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle} \text{observables} \quad (71)$$

entre los observables está precisamente la densidad

$$n(r) = \sum_j \langle \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2..) | \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) | \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2..) \rangle \quad (72)$$

En el dibujo se muestran las relaciones (para detalles ver el apéndice)

La DFT cambia el punto de vista. Se lee distinta. Parte del conocimiento de $n(r)$. Se resuelve la ec.(42) y con los KS single orbitals ϕ_j . De allí se determina $v_s(r)$. De alguna manera se debería encontrar $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2..) \equiv \Psi[n]$, y de allí los observables $O[n] = \langle \Psi[n] | \hat{O} | \Psi[n] \rangle$. Si los observables son *single particle* el resultado es obvio. En particular, la energía por ejemplo $E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle$ también es fácil. Notar que obtener $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2..)$ a partir de $n(r)$, o sea $\Psi[n]$, implicaría determinar la inversa de (72) (resulta increíble!!!, ver Apéndice 2). Formalmente

$$n(r) \implies \Psi[n](\vec{q}_1, \vec{q}_2..) \implies v_{ext} \quad (73)$$

Aunque esta forma de leerlo describe una línea de pensamiento conceptual, no representa el procedimiento real que se sigue. En la práctica se trabaja con la filosofía y programas equiv-

alentes a HF. Se pone énfasis en el hecho que v_{ext} esta determinado por $n(r)$, porque $E_{ee}[n]$ y $E_{xc}[n]$, son formas **universales** de la densidad, $T_s[n]$ en forma indirecta.. Sin embargo no es tan alocado pensar que la densidad tiene información de la posición de los núcleos. En el caso culombiano usando Kato tenemos la presencia de una carga Z en la posición R , cuando

$$Z = -\frac{1}{2n(r)} \left. \frac{dn(r)}{dr} \right|_{r \rightarrow R}, \quad (74)$$

La DFT lo lee así: la densidad tiene información de la posición de los núcleos Culombianos y de sus cargas y por lo tanto de v_{ext} (Capelle). Personalmente no me gusta este pensamiento, pero matematicamente es correcto ya que hay una relación biunívoca entre $n(r)$ y v_{ext} . Pero si conozco $n(r)$, puedo determinar v_{ext} ? (Antoine Salin dice. En un hotel, hay una relación biunívoca entre piezas y llaves. Pero teniendo una llave en la mano (densidad) apriori no se a que pieza pertenece (v_{ext})). Algo mas, que exista no implica que puede ser **representada** en términos de funciones conocidas (trigonométricas, exponenciales...., o en una grilla numérica). Esto forma parte de un problema mas complejo que es la *V-representability*.

C. Energías de *exchange*, *correlation* y cinética, a partir de las densidades

Supongamos que consideremos las densidades obtenidas por Hartree Fock (sin correlación pero con *exchange* y de hecho es una **muy buena** aproximación a $n(r)$), o DFT. Podemos expandir la energía cinetica y de *exchange* en términos de una serie (no local, o sea que incluye el gradiente) basadas solamente en el **análisis dimensional**,

$$T[n] = \overbrace{C_k \int d\vec{r} n^{5/3}(\vec{r})}^{T^{(0)}=T^{LDA}[n]} + \overbrace{\frac{\lambda}{8} \int d\vec{r} \frac{|\vec{\nabla} n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})} - \frac{1}{12} \nabla^2 n(r)}^{T^{(1)}} + T^{(2)} + T^{(3)} \dots (75)$$

$$E_x[n] = \overbrace{C_x \int d\vec{r} n^{4/3}(\vec{r})}^{E_x^{(0)}=E_x^{LDA}[n]} - \overbrace{\beta \int d\vec{r} \frac{|\vec{\nabla} n(\vec{r})|^2}{n^{4/3}(\vec{r})}}^{E_x^{(1)}} + E_x^{(2)} + E_x^{(3)} + \dots (76)$$

si uso λ en $T^{(1)}$ se lo conoce com TF λ W (Thomas Fermi λ Weissacker). El valor mas usado es $\lambda = 1/9$, y $\beta = 1$. En la Tabla se muestra la contribución de los términos de la series y su comparación con HF para algunos átomos e iones que calculé usando la funciones HF de Clementi y Roetti, y Bunge. Esto nos indica que la LDA puede estimar el *exchange* bastante

TABLE I: Energias cinéticas y de exchange comparadas con Hartree Fock

Atom	$T^{(0)}$	$+T^{(1)}$	$T^{(HF)}$	$E_x^{(0)}$	$+E_x^{(1)}$	$E_x^{(HF)}$
Li+	6.5440	7.3224	7.2362	-1.4205	-1.6485	-1.6514
F-	90.683	99.492	99.459	-9.3660	-10.354	-10.273
He	2.5605	2.8653	2.8616	-0.8840	-1.0254	-1.0257
N	48.624	53.679	54.400	-5.7473	-6.4467	-6.6004
Ne	117.76	128.63	128.54	-11.033	-12.137	-12.109
S	368.61	398.63	397.50	-22.958	-24.937	-25.001
Cl	426.68	460.85	459.48	-25.342	-27.476	-27.511
Kr	2591.1	2757.6	2752.0	-88.623	-93.870	-93.8467

bien y el otro término da una corrección bastante buena. A primer orden uno podría poner

$$v_{xc}(r) \simeq v_x^{LDA}(r) = -\frac{4}{3}C_x n^{1/3}(r) \quad (77)$$

que se ha usado muchísimo con gran éxito. Kohn dijo que la "suerte" de la DFT se debió al éxito de la aproximación local $v_x^{LDA}(r)$.

D. Exchange de Becke (B)

En 1987 March, entre otros, puntualizó el siguiente límite para E_x

$$E_x = -\frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)n(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}{r_{12}} \quad (78)$$

$$= \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_2) u_x(r_2) \quad (79)$$

$$u_x(r_2) = -\frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \frac{n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)n(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}{n(\vec{r}_2) r_{12}} \quad (80)$$

$$\text{usando el problema de la práctica,} \quad (81)$$

$$u_x(r_2) \xrightarrow{r_2 \rightarrow \infty} -\frac{1}{2} \frac{1}{r_2} \frac{1}{n(\vec{r}_2)} \int d\vec{r}_1 \overbrace{n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)n(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}^{n(\vec{r}_2)}, \quad (82)$$

$$u_x(r_2) \xrightarrow{r_2 \rightarrow \infty} -\frac{1}{2} \frac{1}{r_2}. \quad (83)$$

Esto simula una interacción Culombiana atractiva via un potencial u_x , y se lo conoce como Fermi Hole ó exchange hole. Es como si un electrón deja un agujero en la densidad de spin y

este lo atrae. En la aproximación LDA: $u_x^{LDA}(r) = -C_x n^{1/3}(r)$, y tiende exponencialmente a 0, **no** teniendo en cuenta el Fermi Hole!

El término de Becke (paramagnético ó *spin independent*) se define asi

$$E_x^B = \int d\vec{r} n(\vec{r}) u_x^B(\vec{r}), \quad (84)$$

$$u_x^B(r) = u_x^{LDA}(r) - \beta n^{1/3}(r) \frac{x^2}{1 + 6\beta x \text{Arcsinh}(2^{1/3}x)}, \quad (85)$$

$$x = x(r) = \frac{|\vec{\nabla} n(r)|}{n^{4/3}(r)}. \quad (86)$$

Obviamente cuando estamos en presencia de un gas de electrones libres uniforme u homogéneo (FEG), entonces

$$n = cte \implies x = 0 \implies u_x^B(r) \implies u_x^{FEG}(r) = -C_x n^{1/3},$$

que es lo correcto dentro de la LPA. Veamos dos limites

- Cuando $x \rightarrow 0$, tenemos la siguiente serie

$$u_x^B(r) = u_x^{LDA}(r) - \beta n^{4/3}(r) x^2 + O(x^4) \quad (87)$$

$$= u_x^{LDA}(r) + \beta n^{4/3} \frac{|\vec{\nabla} n(r)|^2}{n^{8/3}(r)} + O(x^4), \quad (88)$$

$$= u_x^{LDA}(r) - \beta \frac{|\vec{\nabla} n(r)|^2}{n^{4/3}(r)} + O(x^4), \quad (89)$$

que coincide con la expansión (76)! basados solamente en un analisis dimensional.

- A grandes distancias podemos descartar el primer termino de (89) ya que tiene una caída exponencial

$$n(r) \rightarrow C e^{-2\zeta r}, \quad C = \text{constante} \quad (90)$$

Por otro lado sabemos que (PY 1.3.33) $\zeta = \sqrt{2|E_{ext}|}$, donde E_{ext} es la energía de ligadura del nivel mas externo. Entonces cuando

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_x^{LDA}(r) \rightarrow (C e^{-2\zeta r})^{1/3} = C^{1/3} e^{-2/3 \zeta r} \rightarrow 0,$$

ya que

$$x = \frac{|\vec{\nabla} n(r)|}{n^{4/3}(r)} \rightarrow \frac{|-2\zeta C e^{-2\zeta r} \hat{r}|}{C^{4/3} e^{-8/3 \zeta r}} = \frac{2\zeta}{C^{1/3}} e^{+2/3 \zeta r} \rightarrow \infty, \quad (91)$$

Luego a grandes distancias ($r \rightarrow \infty$, ó equivalentemente $x \rightarrow \infty$), tenemos

$$\text{Arcsinh}(2^{1/3}x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \ln(2 \times 2^{1/3}x) \quad (92)$$

y reemplazando

$$u_x^B(r) \rightarrow -\beta n^{1/3}(r) \frac{x^2}{1 + 6\beta x \underbrace{\text{Arcsinh}(2^{1/3}x)}_{\ln(2 \times 2^{1/3}x)}}, \quad (93)$$

$$\rightarrow -\beta n^{1/3}(r) \frac{x}{6\beta \ln(2 \times 2^{1/3}x)} = -n^{1/3}(r) \frac{x}{6 \ln(x)}, \quad (94)$$

$$\rightarrow -\underbrace{(C e^{-2 \zeta r})}_{n(r)}^{1/3} \frac{\overbrace{\left(\frac{2\zeta}{C^{1/3}} e^{+2/3 \zeta r} \right)}^x}{6 \ln \underbrace{\left(\frac{2\zeta}{C^{1/3}} e^{+2/3 \zeta r} \right)}_x} = -\frac{C^{1/3} 2\zeta}{C^{1/3} 6 \frac{2}{3} \zeta r \ln e} = -\frac{1}{2r}, \quad (95)$$

que es exactamente el *exchange hole*. Una maravilla!

Casi todas la B de la sopa de alfabetos se refieren a Becke, y en particular a esta aproximación. En la Tabla se muestra las predicciones usando Becke comparado con el resultado mas exacto (extraido del artículo original). Es un resultado impactante. Se usó $\beta = 2^{1/3}0.0042$. La razón del coeficiente $2^{1/3}$ se verá en la práctica en conexión con ferromagnetismo. Aca hay un **horror** y es el hecho que el hidrógeno no puede tener *exchange*!!!!. Y la DFT lo tiene, la LDA da $E_x = -0.268$ y la de Becke peor, da -0.313 (ver tabla). Se necesita reformularlo mediante el llamado, *self interaction correction* (SIC), así

$$E_{xc}^{app,SIC}[n] = E_{xc}^{app}[\sum_i n_i] - \sum_i (E_{ee}[n_i] - E_{xc}^{app}[n_i]) \quad (96)$$

Si tenemos hidrógeno, un solo electrón, entonces $n = n_i = n_{1s}$, y $E_{xc}^{app,SIC}[n_{1s}] = -E_{ee}[n_{1s}]$, que cancela excatamente la interacción con si mismo proveniente de la interacción e-e.

E. Correlación de Lee-Yang-Parr (LYP)

Para capas cerradas resulta ser (sigo a Kohanoff), la energía de correlación se puede aproximar como

$$E_c^{LYP} = \int d\vec{r} n(\vec{r}) u_c^{LYP}(\vec{r})$$

TABLE II. Atomic exchange energies (a.u.).

	Exact	LDA ^a	PW ^b
H	-0.313	-0.268	-0.310
He	-1.026	-0.884	-1.025
Li	-1.781	-1.538	-1.775
Be	-2.667	-2.312	-2.658
B	-3.744	-3.272	-3.728
C	-5.045	-4.459	-5.032
N	-6.596	-5.893	-6.589
O	-8.174	-7.342	-8.169
F	-10.00	-9.052	-10.02
Ne	-12.11	-11.03	-12.14
Na	-14.02	-12.79	-14.03
Mg	-15.99	-14.61	-16.00
Al	-18.07	-16.53	-18.06
Si	-20.28	-18.59	-20.27
P	-22.64	-20.79	-22.62
S	-25.00	-23.00	-24.98
Cl	-27.51	-25.35	-27.49
Ar	-30.19	-27.86	-30.15

^aLDA: Eq. (1).

^bPresent work: Eq. (8) with $\beta=0.0042$ a.u.

$$u_c^{LYP}(r) = \overbrace{-\frac{a n^{1/3}}{d + n^{1/3}}}^{\text{Wigner}} \left\{ 1 + b n^{-5/3} \left[C_F n^{5/3} - 2t^W + \frac{1}{9} \left(t^W + \frac{1}{2} \nabla^2 n \right) \right] e^{-c n^{-1/3}} \right\} \quad (97)$$

$$t^W = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla n|^2}{n} - \nabla^2 n \right) \quad (98)$$

con $C_F = 3/10(3\pi^2)^{2/3}$, $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$ and $d = 0.349$, y t^W es nuestra conocida expresión cinética local de Weissacker introducida anteriormente en (14). Reescribí la formula original para dejar en evidencia que el término de adelante tiene la misma estructura de la expresión de Wigner (23), recordar

$$E_c^W[n] = - \int d\vec{r} n(r) \frac{a n^{1/3}(r)}{d + n^{1/3}(r)}. \quad (99)$$

Y así queda definido el **funcional B3LYP=Becke+LYP con 3 coeficientes a, b y c** que es el alfabeto mas grande de la sopa de la Fig 3. El funcional **LYP** esta basado en una expresión de Colle-Salvetti. Hay Otros mas modernos debido a Perdiew. Sigue Tabla del artículo de LYP

Como me refería antes, uno puede decir muy groseramente que para el caso atómico neutro la correlación contribuye con 0.04 a.u. por electrón.

TABLE I. Correlation energies of atoms and molecules. calculational details.

Species	Expt. ^a	Colle-Salvetti formula ^b
Closed shell		
He	0.0420	0.0416(0.0416)
Li ⁺	0.0435	0.0438(0.0438)
Be ²⁺	0.0443	0.0442(0.0441)
Be	0.094 ^f	0.0926(0.0926)
B ⁺	0.111 ^f	0.106(0.106)
Ne	0.387 ^f	0.375(0.374)
Ar	0.79 ^g	0.743
Kr		1.735
Xe		2.733
H ₂ O	0.372 ^h	0.336(0.336)
CH ₄	0.293 ⁱ	0.290(0.289)
Open shell		
Li(² S)	0.045 ^b	0.050
B(² P)	0.125 ^b	0.128
C(² P)	0.156 ^b	0.161
N(⁴ S)	0.189 ^b	0.188
Cl(² P)	0.735 ^b	0.688

^aExact energy corrected to be relatively free for infinite nucleus

^bEquation (10) or (15) of text. Values in parentheses from Ref.

^cEquation (21) or (22) of text, without terms in parentheses.

Antes de terminar no esta de más recordar los signos de las energias

- ▶ $E < 0$
- ▶ $T > 0$
- ▶ $V_{ext} < 0$
- ▶ $E_{ee} > 0$
- ▶ $E_x < 0$
- ▶ $E_c \leq 0$

IV. PSEUDOPOTENCIALES

Finalmente vamos a comentar algo sobre los pseudopotenciales que se usan en la actualidad en Química Cuántica para evitar el problema del *core*. Ya vimos pseudopotenciales *realistas* en el primer capítulo. Por *realista* queremos indicar que el electron vea el núcleo Culombiano y que la función de onda sea (o pretenda ser) una copia de la exacta, con todos los nodos y las propiedades de *cusp*. Si tenemos una molécula o sólidos podemos afirmar que:

- ▶ Solo los electrones de valencia participan de la ligadura entre los átomos.

► Las funciones de onda de los electrones de valencia cambian significativamente cuando se produce la ligadura.

► Por el contrario, las funciones de onda de los electrones del *core* **no** cambian significativamente.

La aproximación de pseudopotencial consiste en considerar a los electrones de valencia moviéndose en un background rígido compuesto por los núcleos+ los electrones del core. Por core se entiende como la configuración correspondiente al gas raro más cercano:

- Del Li al F, el core es la configuración del He
- Del Na al Cl, el core es la configuración del Ne
- Del K al Br, el core es la configuración del Ar, etc

A. Como se construye un pseudopotencial?

Para un dado átomo se procede así.

1) Se calcula la ecuación de Schrödinger para todos los electrones y se determinan las funciones de ondas atómicas $\psi_{nl}^{at}(r) = u_{nl}^{at}(r)/r$ en la forma usual

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}^{at}(r) \right) u_{nl}^{at}(r) = \varepsilon_{nl}^{at} u_{nl}^{at}(r), \quad \text{con} \quad (100)$$

$$V_{eff}(r) = -\frac{Z}{r} + V^d(r) - V^x(r), \quad (101)$$

donde $V^d(r) = V^d(n(r)|r)$ es el potencial directo $V^x(n(r)|r)$ es generalmente un potencial **aproximado** de exchange en términos de la densidad electrónica $n(r)$ como veremos luego.

2) Se dividen los electrones entre core y valencia, y se define: $n(r) = n^{cor}(r) + n^{val}(r)$

3) Se determina un radio de corte r_c que de alguna manera aisle el core y se **construye** pseudofunciones ψ_{nl}^{ps} (l a l), tal que

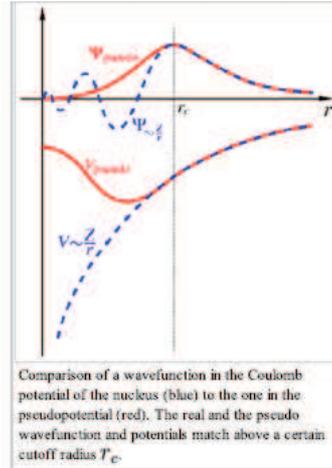
$$\begin{cases} \psi_{nl}^{ps}(r) = \psi_{nl}^{at}(r), & \text{para } r > r_c, \\ \psi_{nl}^{ps}(r) = f(r) & \text{para } r < r_c \end{cases}, \quad (102)$$

$$f(r) \text{ sea lo más suave posible,} \quad (103)$$

$$r \frac{d}{dr} \ln \psi_{nl}^{ps}(r) = r \frac{d}{dr} \ln \psi_{nl}^{at}(r) \quad \text{para } r = r_c, \quad (104)$$

$$\int_0^{r_c} dr r^2 |\psi_{nl}^{ps}(r)|^2 = \int_0^{r_c} dr r^2 |\psi_{nl}^{at}(r)|^2 \quad \text{norm conservation.} \quad (105)$$

La idea fundamental es que $\psi_{nl}^{ps}(r)$ **no** tenga nodos (ver figura)



4) Entonces se impone a ψ_{nl}^{ps} que satisfaga la ecuación de Schrödinger

$$\left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}^{ps}(r) \right) u_{nl}^{ps}(r) = \varepsilon_{nl}^{ps} u_{nl}^{ps}(r), \quad \text{con} \quad (106)$$

$$\varepsilon_{nl}^{ps} = \varepsilon_{nl}^{at}, \quad \text{y} \quad u_{nl}^{ps}(r) = r\psi_{nl}^{ps}(r), \quad (107)$$

y finalmente V_{eff}^{ps} se obtiene simplemente **invirtiendo**

$$V_{eff}^{ps}(r) = -\frac{l(l+1)}{2r^2} + \varepsilon_{nl}^{at} + \frac{\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} u_{nl}^{ps}(r)}{u_{nl}^{ps}(r)}. \quad (108)$$

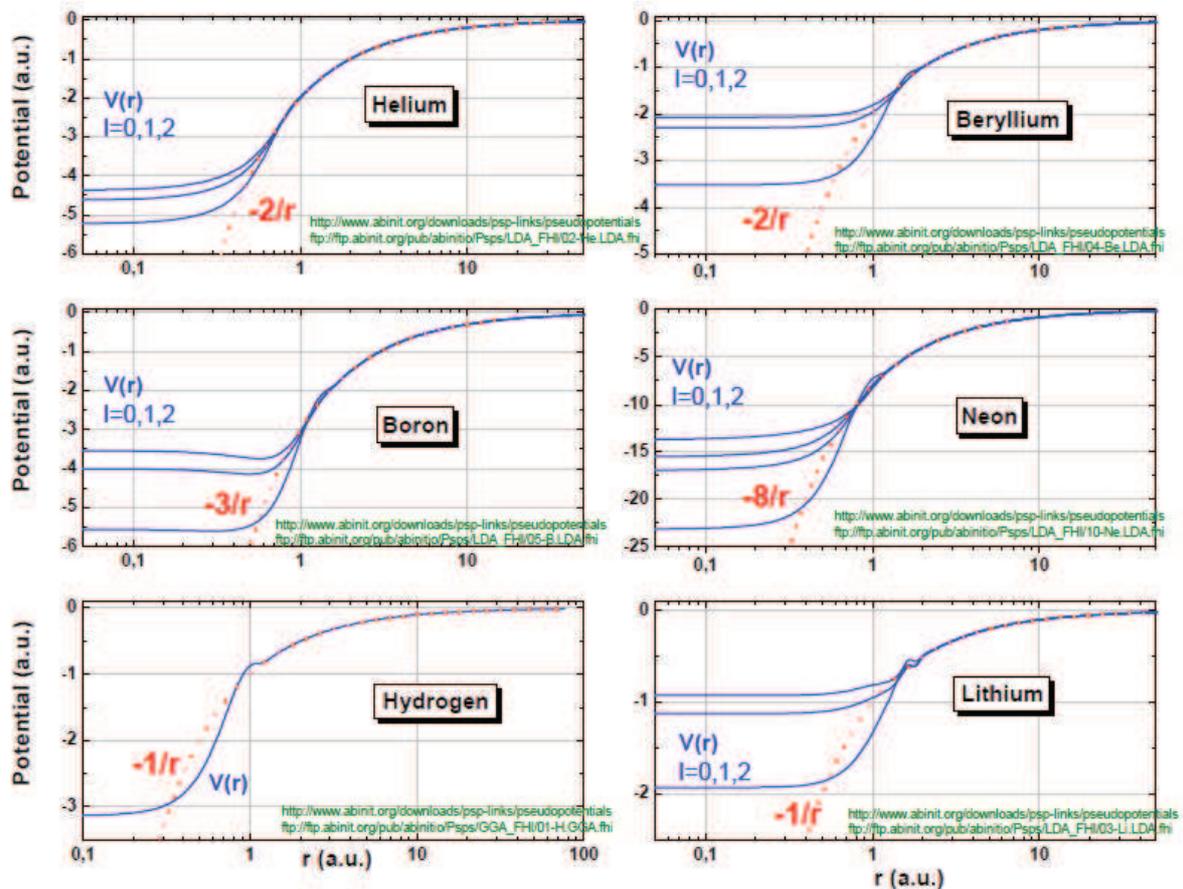
Que se puede hacer!, ya que $u_{nl}^{ps}(r)$ **no tiene nodos**. En la figura se muestra el esquema de trabajo que seguimos (sacado de wikipedia!)

A partir de los pseudo potenciales, las moléculas se construyen de la siguiente manera. Se remueven los potenciales interelectrónicos correspondientes a los electrones de valencia, o sea se **des-apantalla** (*unscreen*)

$$W^{ps}(r) = V_{eff}^{ps}(r) - V^d(n^{val}(r)|r) - V^x(n^{val}(r)|r). \quad (109)$$

La idea es que cuando este átomo esté en la molécula o sólido $W^{ps}(r)$ se apantallará diferentemente ya que van a cambiar por efecto de los vecinos. $W^{ps}(r)$ es el deseado pseudopotencial. Hay muchísimos lugares de donde se bajan pseudopotenciales. En esta otra figura muestro algunos con su lugar de extracción

Es notable ver que el potencial para hidrógeno por ejemplo, sin coulombiano!, describe correctamente las energías. Vamos a hacerlo en la práctica. La suavidad de los potenciales son un valor muy deseado (soft y ultrasoft de Vanderbilt) para que valga la descomposición en ondas planas.



V. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

VI. APENDICE 1: FUNCIONAL Y SUS DERIVADAS

(Appendix A.de Parr-Yang) Daremos lo básico de un funcional. Una función $f(r)$ es una regla que nos relaciona un valor de r a un número $f(r)$ (en la jerga: *mapping*). Un funcional $F[f(r)] = F[f]$ nos relaciona una función f con un número. Un funcional es una función cuya variable es una una función.

A. Expresiones lineales

Sigue las reglas de diferenciabilidad standards

$$\frac{\delta}{\delta n[r]} (c_a F_a[n(r)] + c_b F_b[n(r)]) = c_a \frac{\delta F_a[n(r)]}{\delta n[r]} + c_b \frac{\delta F_b[n(r)]}{\delta n[r]}, \quad (110)$$

$$\frac{\delta}{\delta n[r]} (F_a[n(r)] \times F_b[n(r)]) = F_b[n(r)] \times \frac{\delta F_a[n(r)]}{\delta n[r]} + F_a[n(r)] \times \frac{\delta F_b[n(r)]}{\delta n[r]}. \quad (111)$$

B. Expresiones integrales

Queremos calcular $\delta F[n]/\delta n$. El primero hagamoslo artesanalmente

$$F_1[n] = \int d\vec{r}' n^\alpha(r'), \quad (112)$$

$$F_1[n + \delta n] = \int d\vec{r}' (n + \delta n)^\alpha = \int d\vec{r}' (n^\alpha + \alpha n^{\alpha-1} \delta n + \dots), \quad (113)$$

$$= F_1[n] + \alpha \int d\vec{r}' n^{\alpha-1} \delta n, \quad (114)$$

$$\delta F_1[n] = F_1[n + \delta n] - F_1[n] = \alpha \int d\vec{r}' n^{\alpha-1} \delta n. \quad (115)$$

Elejimos ahora $\delta n = \delta n[\vec{r}] = \epsilon \delta(\vec{r}' - \vec{r})$, con $\epsilon \rightarrow 0$, y $\delta(\vec{r}' - \vec{r})$ es la delta de Dirac

$$\frac{\delta F_1[n(r)]}{\delta n[r]} = \frac{F_1[n + \epsilon \delta(\vec{r}' - \vec{r})] - F_1[n]}{\epsilon} = \alpha n(r)^{\alpha-1} \quad (116)$$

La generalización es obvia,

$$F_1[n] = \int d\vec{r}' G[n(\vec{r}')], \quad \rightarrow \quad \frac{\delta F_1[n]}{\delta n} = \frac{\partial G[n(\vec{r}')] }{\partial n(\vec{r}')} \Big|_{\vec{r}' = \vec{r}} \quad (117)$$

y en particular, una muy utilizada (118)

$$F_1[n] = \int d\vec{r}' n(\vec{r}') v(\vec{r}') \quad \rightarrow \quad \frac{\delta F_1[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = v(\vec{r}) \quad (119)$$

Otra expresión de interés es la relacionada a la energía de Hartree

$$F_2[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} n(\vec{r}_2) \quad (120)$$

$$F_2[n + \delta n] - F_2[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \delta n(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} n(\vec{r}_2) \quad (121)$$

$$+ \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \delta n(\vec{r}_2) \quad (122)$$

Haciendo nuevamente $\delta n(r_{1/2}) = \epsilon \delta(\vec{r}_{1/2} - \vec{r})$

$$\frac{\delta F_2[n[r]]}{\delta n[r]} = \frac{F_2[n + \delta n] - F_2[n]}{\epsilon} = \int d\vec{r}' n(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (123)$$

Otra que tiene que ver con la energía cinética

$$F_3[n] = \frac{1}{8} \int d\vec{r}' \frac{\vec{\nabla}' n(r') \cdot \vec{\nabla}' n(r')}{n(r')} \quad (124)$$

$$F_3[n + \delta n] = \frac{1}{8} \int d\vec{r}' \frac{\vec{\nabla}' (n + \delta n) \cdot \vec{\nabla}' (n + \delta n)}{n + \delta n} \quad (125)$$

$$F_3[n + \delta n] - F_3[n] = \frac{1}{8} \int d\vec{r}' \left(\frac{2\vec{\nabla}' n \cdot \vec{\nabla}' \delta n}{n} - \frac{\vec{\nabla}' n \cdot \vec{\nabla}' n}{n^2} \delta n \right) \quad (126)$$

Haciendo $\delta n(r') = \epsilon \delta(\vec{r}' - \vec{r})$

$$\frac{\delta F_3[n[r]]}{\delta n[r]} = -\frac{1}{8} \frac{\vec{\nabla} n \cdot \vec{\nabla} n}{n^2} + \frac{1}{4} \int d\vec{r}' \frac{\vec{\nabla}' n \cdot \vec{\nabla}' \delta(\vec{r}' - \vec{r})}{n} \quad (127)$$

Recordando que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x_0) = - \left. \frac{\partial}{\partial x} f(x) \right|_{x=x_0}, \quad \text{queda} \quad (128)$$

$$\frac{\delta F_3[n[r]]}{\delta n[r]} = \frac{1}{8} \frac{\vec{\nabla} n \cdot \vec{\nabla} n}{n^2} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 n}{n}, \quad (129)$$

(chequear diferencia con PY, porque?). Hay otros funcionales que son importantes en la expansión de gradientes y laplacianos

$$F_4[n] = \int d\vec{r}' G[n(r'), |\nabla n(r')|, \nabla^2 n(r') \dots], \quad (130)$$

Hay muchas oportunidades donde usamos la derivadas de funcionales y no la registramos. Por ejemplo: cuando escribimos el Lagrangiano en términos de las variables generalizadas que son funciones del tiempo. Recordemos la densidad Lagrangiana: $\mathcal{D}[q(t)] = \int dt' \mathcal{L}[q(t'), \dot{q}(t'), t']$, y el ppio variacional nos decía

$$0 = \frac{\delta \mathcal{D}[q(t)]}{\delta q(t)} = \left. \frac{\partial \mathcal{L}[\dots]}{\partial q(t')} \right|_{t=t'} - \frac{d}{dt} \left. \frac{\partial \mathcal{L}[\dots]}{\partial \dot{q}(t')} \right|_{t=t'}, \quad (131)$$

que es un caso particular de lo anterior.

VII. APPENDICE 2. TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

Vuelco aca algunas consideraciones matemáticas al respecto. Seguimos a Antoine Salin Consideremos un sistema de N partículas idénticas (bosones o fermiones) cuya interacciones están descritas por un potencial (2-body) definido y universal y fijo, digamos

$v_{12} = 1/r_{12}$, o sea electrones en nuestro caso. Estos electrones esta sujetos a un cierto potencial (1-body) externo $v_{ext}(r_j)$ (digamos el potencial de los núcleos en nuestro caso). La ecuación de Schroedinger nos dice

$$(\widehat{H}_0 + v_{ext})\Psi = E_g\Psi \quad (132)$$

donde Ψ es la autofunción, E_g es la energía del estado fundamental y \widehat{H}_0 es lo que resta del Hamultoniano, que no depende de v_{ext} , o sea la parte universal. Supongamos que variamos $v_{ext}(r_j)$ (por ejemplo, variamos la carga nuclear). LLamemos

- ▶ \mathcal{V} al conjunto de potenciales $v_{ext}(r_j)$ posibles, o sea $\mathcal{V} = \{v_{ext}\}$,
- ▶ \mathcal{F} al conjunto de todas las soluciones Ψ , o sea $\mathcal{F} = \{\Psi\}$.
- ▶ \mathcal{N} a todo el conjunto de densidades o sea $\mathcal{N} = \{n\}$.

$\mathcal{V} \rightarrow \mathcal{N}$

La ecuación de Schrödinger nos hace un mapping $\mathcal{V} \rightarrow \mathcal{F}$. Una vez que tenemos Ψ construimos la densidad $n(r)$

$$n(r) = \left\langle \Psi \left| \sum_j^{occ} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}) \right| \Psi \right\rangle. \quad (133)$$

Por lo que podemos decir que (133) hace un mapping $\mathcal{F} \rightarrow \mathcal{N}$. Por lo que hicimos

$$\mathcal{V} \rightarrow \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{N} \quad (134)$$

o directamente $\mathcal{V} \rightarrow \mathcal{N}$. El teorema de Hohenberg Kohn nos dirá que las relaciones $\mathcal{V} \rightarrow \mathcal{F}$ y $\mathcal{F} \rightarrow \mathcal{N}$ son biyectivas $\mathcal{V} \longleftrightarrow \mathcal{F}$ y $\mathcal{N} \longleftrightarrow \mathcal{V}$, o sea se tiene que probar $\mathcal{F} \rightarrow \mathcal{V}$ y $\mathcal{N} \rightarrow \mathcal{V}$.

$\mathcal{F} \rightarrow \mathcal{V}$

La función de onda $\Psi(r)$ determina univocamente $v_{ext}(r)$.

Consideremos que no (absurdo), que haya 2 potenciales $v_{ext}(r_j)$, y $v'_{ext}(r_j)$ que es producida por la **misma** función Ψ , con autovalores E_g y E'_g , o sea

$$H\Psi = (H_0 + v_{ext})\Psi = E_g\Psi \quad (135)$$

$$H'\Psi = (H_0 + v'_{ext})\Psi = E'_g\Psi, \quad \text{restando} \quad (136)$$

$$[H - H']\Psi = [v_{ext} - v'_{ext}]\Psi = [E_g - E'_g]\Psi, \quad \text{ó explicitamnte} \quad (137)$$

$$\sum_{i=1}^N [v_{ext}(\vec{r}_i) - v'_{ext}(\vec{r}_i)] \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = [E_g - E'_g] \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (138)$$

Como esto es válido para todo \vec{r}_i con $i = 1, N$. Luego podemos escribir

$$v_{ext}(\vec{r}_i) - v'_{ext}(\vec{r}_i) = E_g - E'_g = \text{Constante} \text{!!!!!!}, \text{ entonces} \quad (139)$$

$$v'_{ext}(\vec{r}_i) = v_{ext}(\vec{r}_i) - \text{Constante} \quad (140)$$

y aquí aparece una sutileza que debe tenerse en cuenta: la constante. Si además sabemos que $E_g = E'_g$ entonces $v'_{ext}(\vec{r}_i) = v_{ext}(\vec{r}_i)$.

$\mathcal{N} \rightarrow \mathcal{V}$

La densidad $n(r)$ determina univocamente $v_{ext}(r)$

Este es el teorema de Kohn Sham, lo repito. Consideremos que no (absurdo), que para un valor de $n(r)$, haya 2 potenciales v_{ext} y v'_{ext} entonces la ecuación de Schroedinger nos dice

$$H\Psi = (H_0 + v_{ext})\Psi = E_g\Psi, \quad / \quad E_g = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (141)$$

$$H'\Psi' = (H_0 + v'_{ext})\Psi' = E'_g\Psi' \quad / \quad E'_g = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \quad (142)$$

Usando el hecho que Ψ es autofunción de H , Ψ' no lo es (podríamos pensarlo como una función de prueba) por lo que

$$E_g < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + v_{ext} - v'_{ext} | \Psi' \rangle = E'_g + \langle \Psi' | v_{ext} - v'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (143)$$

Por ser V_{ext} *single particle operator*, entonces

$$E_g < E'_g + \int d\vec{r} n(r) \sum_{i=1}^N [v_{ext}(\vec{r}_i) - v'_{ext}(\vec{r}_i)] \quad (144)$$

Lo mismo considerando

$$E'_g < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle < E_g + \int d\vec{r} n(r) \sum_{i=1}^N [v'_{ext}(\vec{r}_i) - v_{ext}(\vec{r}_i)] \quad (145)$$

Usando la condición que $n(r) = n'(r)$ (la misma densidad!!!), y sumado, resulta

$$E_g + E'_g < E'_g + E_g. \quad (146)$$

Lo cual es un absurdo. Por lo tanto no hay $v_{ext} \neq v'_{ext}$, solo pueden diferir en una constante como vimos .

A. Algunas discusiones

1) Es notable como pasamos de $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ a $n(r)$. De la información total

$$n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2. \quad (147)$$

Integremosla en la variable \vec{r}_N

$$n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}) = \overbrace{\binom{N}{1}}^N \int dr_N |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2, \quad \text{y luego en } \vec{r}_{N-1} \quad (148)$$

$$n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-2}) = \binom{N}{2} \int d\vec{r}_{N-1} d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2, \dots \text{ y finalmente} \quad (149)$$

$$n(\vec{r}) = \underbrace{\binom{N}{N-1}}_N \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2, \quad (150)$$

es notable que a pesar de perderse información integral a integral esta última ecuación tenga toda la información del sistema!. Según Salin todo se debe a que v_{ext} es un single particle operator (ver (145))

2) Si el observable es un *single particle operator*, el uso de la densidad (150) es obvia. Pero este paradigma nos dice que es posible determinar cualquier observable. **No nos dice como!**

3) Si conozco Ψ , y E_g , la ec. de Schroedinger nos dice como podría determinar V_{ext} . Por ejemplo (aquí hay que tener cuidado con los nodos de Ψ !!)

$$v_{ext} = \frac{(E_g - H_0)\Psi}{\Psi}. \quad (151)$$

Pero si conozco $n(r)$, puedo determinar v_{ext} ? (Antoine Salin dice. En un hotel, hay una relación biunivoca entre piezas y llaves. Pero teniendo una llave en la mano (densidad) apriori no se a que pieza pertenece (v_{ext}). La DFT no pone el número de habitacion en cada llave).

4) Para algunos valores de $n(r)$ del espacio \mathcal{N} tal vez no sea posible determinar V_{ext} . y aquí aparece el problema conocido como $v_{ext} - representability$.

VIII. APENDICE 3: FUNCIONALES DE *EXCHANGE* Y CORRELACION

Una forma de escribir la energía de *exchange* es (sin spin). Reescribo E_x así

$$E_x = \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_2) v_x(\vec{r}_2), \quad (152)$$

$$v_x(\vec{r}_2) = \int d\vec{r}_1 \left(\frac{1}{2r_{12}} \right) \rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad \text{con} \quad (153)$$

$$\rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)n(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}{n(\vec{r}_2)}, \quad \text{con la condición} \quad (154)$$

$$\int d\vec{r}_1 \rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -1 \quad (155)$$

donde usamos (??). Se generaliza el *exchange* a correlación y *exchange*, de la siguiente manera

$$\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (156)$$

de modo tal que $\int d\vec{r}_1 \rho_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = 0$, y se puede escribir

$$E_{xc} = \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_2) v_{xc}(\vec{r}_2), \quad (157)$$

$$v_{xc}(n|\vec{r}_2) = \int d\vec{r}_1 \left(\frac{1}{2r_{12}} \right) \rho_{xc}(n|\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (158)$$

Hay una enorme cantidad de funcionales de correlación y *exchange* conteniendo el ∇n , $\nabla^2 n$, $\tau(r) = \sum_j |\nabla \phi_j|^2$ llamados gradiente generalizados, metagradientes, etc que escriben

$$E_{xc} \simeq \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{xc} [n(r), \nabla n(r), \nabla^2 n(r), \tau(r)] \quad (159)$$

la lista es interminable. Para un resumen ver <https://sites.google.com/site/markcasida/dft>, donde hay 34 páginas llena de acronismos

IX. APENDICE 4: *PAIR CORRELATION FUNCTION*

Es importante, reescribir, a ρ_{xc} como

$$\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n(r_1) (\bar{g}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 1) \quad (160)$$

y $\bar{g}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ es la llamada *pair correlation function* promediada. Con la palabra promediada se refiere a $\bar{g}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \bar{g}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$ promediada angularmente, y representa la probabilidad de que un electrón este en \vec{r}_1 y el otro en \vec{r}_2 . La aproximación basada en el FEG

homogeneo, debido solo al *exchange*, resulta (ver demostración mas abajo)

$$g_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g_x(r_{12}) = \frac{9}{2} \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 \quad (161)$$

La función $g(r_{12}) \rightarrow 1/2$ cuando $r_{12} \rightarrow 0$, y esto revela el hecho que los electrones con el mismo spin no les gusta ocupar el mismo lugar en el espacio ($r_{12} = 0$), lo que reduce la probabilidad a electrones de distinto spin. Recordemos que HF incorpora el *exchange* (exactamente), mientras que Hartree no lo incluye para nada por lo que para este caso $g(r_{12}) = 1$

A. Estimación de la *pair correlation function*

Estimemos la $g(\vec{r}, \vec{r}')$ en un **gas de electrones libres homogeneo**. Calcularemos de la misma manera que hicimos en Thomas Fermi, y con las mismas aproximaciones. Veamos los dos términos

$$V_d = +\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int d\vec{r}_2 \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{r}_2) \left[\sum_{\lambda'} \int d\vec{r}_1 \psi_{\lambda'}^{\dagger}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{r}_1) \right] \psi_{\lambda}(\vec{r}_2), \quad (162)$$

$$= \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 V_d(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (163)$$

$$V_x = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int d\vec{r}_2 \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{r}_2) \left[\sum_{\lambda'} (\sigma_{\lambda} \cdot \sigma_{\lambda'})^2 \int d\vec{r}_1 \psi_{\lambda'}^{\dagger}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{r}_1) \right] \psi_{\lambda}(\vec{r}_2), \quad (164)$$

$$= \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (165)$$

En la DFT podemos hacer hacer

$$\sum_{\lambda, \sigma} \psi_{\lambda, \sigma}(\vec{r}_2) = \underbrace{\sum_{\vec{k}} \int d\vec{k} \Theta(k_F - k)}_{\Sigma_{\lambda \sigma_{\vec{k}}}} \underbrace{\frac{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}} \sigma_{\vec{k}}}_{\psi_{\lambda \sigma_{\vec{k}}}(\vec{r}_2)}, \quad \sigma_{\vec{k}} = \uparrow, \downarrow \quad (166)$$

Sabiendo que $\sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} (\sigma_{\vec{k}} \cdot \sigma_{\vec{k}'}) = 2$, sobreviven en la que todos coincidan (up con up y down con down). Como antes situemos en una cierta caja en la posición \vec{r}_1 y \vec{r}_2

$$V_d(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = +2 \frac{1}{2} \int d\vec{k} \Theta(k_F - k) \int d\vec{k}' \Theta(k_F - k') \times \underbrace{\frac{\exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda}^*(\vec{r}_2)} \underbrace{\frac{\exp(-i \vec{k}' \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}^*(\vec{r}_1)} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\frac{\exp(i \vec{k}' \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}(\vec{r}_1)} \underbrace{\frac{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda}(\vec{r}_2)} \quad (167)$$

$$V_d(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{2} n_0 n_0, \quad \text{donde} \quad (168)$$

$$n_0 = 2 \int d\vec{k} \frac{\Theta(k_F - k)}{(2\pi)^{3/2}} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad (169)$$

y k_F es la velocidad de Fermi.

El término de intercambio es equivalentemente,

$$V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -2 \frac{1}{2} \overbrace{\int d\vec{k} \Theta(k_F - k)}^{\Sigma_\lambda} \overbrace{\int d\vec{k}' \Theta(k_F - k')}^{\Sigma_{\lambda'}} \times \underbrace{\frac{\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_\lambda^*(\vec{r}_2)} \underbrace{\frac{\exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}^*(\vec{r}_1)} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_\lambda(\vec{r}_1)} \underbrace{\frac{\exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}(\vec{r}_2)} \quad (170)$$

$$V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{r_{12}} \frac{1}{(2\pi)^6} \left| \int d\vec{k} \Theta(k_F - k) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{12}) \right|^2 \quad (171)$$

$$= -\frac{1}{r_{12}} \frac{1}{(2\pi)^6} (4\pi k_F^3)^2 \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 = \frac{9}{4} n_0 n_0 \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 \quad (172)$$

y obviamente tanto V_d tanto como V_x depende de r_{12} . Notar que la distancia interpartícula queda escaleada con el radio de Seitz r_s , ya que

$$k_F r_{12} = 1.9192 \frac{r_{12}}{r_s} \quad (173)$$

Sumando ambos términos

$$V_d(r_{12}) + V_x(r_{12}) = \frac{1}{2} n_0 n_0 \frac{1}{r_{12}} \left[1 - \frac{9}{2} \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 \right] \quad (174)$$

y $j_1(x) = \sin(x) - x \cos(x)$, es la función esférica de Bessel. Haciendo un desarrollo de potencias resulta que

$$\frac{V_d(r_{12}) + V_x(r_{12})}{\frac{1}{2} n_0 n_0 \frac{1}{r_{12}}} = g(r_{12}) \rightarrow \begin{cases} 1, & r_{12} \rightarrow \infty \\ \frac{1}{2}, & r_{12} \rightarrow 0 \end{cases} \quad (175)$$

La función $g(r_{12}) \rightarrow 1/2$ cuando $r_{12} \rightarrow 0$, y esto revela el hecho que los electrones con el mismo spin no les gusta ocupar el mismo lugar en el espacio ($r_{12} = 0$), lo que reduce la probabilidad a electrones de distinto spin. Recordemos que HF incorpora el *exchange*, mientras que Hartree no lo incluye..