

Estructura de la materia 3

NOTAS DE CLASE 5. TEORIA DE LA FUNCION DENSIDAD

J. Miraglia.

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

(Dated: October 22, 2013)

Abstract

LA IMPORTANCIA DE LA DFT EN NUMEROS.

IDENTIFICACION DE LAS ENERGIAS CON HARTREE FOCK.

TEORIA DE LA FUNCION DENSIDAD (DFT). Teoremas de Hohenberg and Kohn.
Implicancias. Usando densidades de Hartree Fock. Exchange de Becke. Correlacion de Lee-Yang-Parr (LYP). Energia Total.

MATERIAL ADICIONAL

APENDICE 1: Funcional y sus derivadas. Expresiones lineales e integrales.

APENDICE 2: Teorema e Hohenberg Kohn

APENDICE 3: Funcionales de exchange y correlacion

APENDICE 4: La *pair correlation function* . Estimacion de la *pair correlation function* con Thomas Fermi.

Falta. acentos corregir espanol, poner referencias y graficos.

demostrar los teoremas del de HK . incluir figuras de clementi del motec. explicar adelantos para el C_4 y C_6 en DFT

PACS numbers:

I. LA IMPORTANCIA DE LA DFT EN NUMEROS

Vamos a dar una idea de la importancia de la Teoria de la Funcion Densidad (DFT) que es un metodo "alternativo?" a HF (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" $\sim 10^6$
- Citaciones de Kohn Sham en: "adsabs.harvard.edu" 13200
- Citaciones de Kohn Hohenberg en: "adsabs.harvard.edu" 10.800. Ver Fig 1
- La medalla indica el premio Nobel a Kohn y Pople, en 1998. Ver Fig. 2
- La aproximacion B3LY es la aproximacion mas usada en Quimica y PBE la es en Cs de materiales (ver Fig. 2).
- En HF no se puede manejar mas de 10^2 atomos con exactitud.
- DFT puede manejar 10^3 atomos, o mas con una precision regular, hipoteticamente se habla de hasta 10^5
- En palabras de Kohn: "DFT es una *exactificacion* de Thomas Fermi"
- HF no incluye correlation, lo debe hacer con multiconfiguration, es muy preciso, pero aplicable para atomos y moleculas muy simples.
- Hoy: grandes esfuerzos para incorporar los potenciales dispersivos a grandes distancias C_4/r^4 y C_6/r^6 . La DFT no los puede dar directamente, hasta ahora. Hay criterios.

II. IDENTIFICACION DE LAS ENERGIAS EN HARTREE FOCK

Recordemos la ecuacion de Hartree Fock, la energia total estaba dada por

$$\begin{aligned}
 E_{HF} &= \sum_{\lambda} \langle E_{\lambda} \rangle && (E_{HF}) \\
 &= \sum_{\lambda} \int d\vec{q} \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{q}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 \right) \psi_{\lambda}(\vec{q}) && (E_K) \\
 &\quad + \sum_{\lambda} \int d\vec{q} \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{q}) \left(-\frac{Z}{r} \right) \psi_{\lambda}(\vec{q}) && (E_{eN}) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int d\vec{q}_2 \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{q}_2) \left[\sum_{\lambda'} \int d\vec{q}_1 \psi_{\lambda'}^*(\vec{q}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{q}_1) \right] \psi_{\lambda}(\vec{q}_2) && (E_{ee}^d) \\
 &- \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int d\vec{q}_2 \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{q}_2) \left[\sum_{\lambda'} \int d\vec{q}_1 \psi_{\lambda'}^*(\vec{q}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda}(\vec{q}_1) \right] \psi_{\lambda'}(\vec{q}_2) && (E_x)
 \end{aligned} \tag{1}$$

$$E_{HF} = E_K + E_{eN} + E_{ee} + E_x \tag{2}$$

La integral $\int \vec{q} = \int d\sigma \int d\vec{r}$, y cuando escribimos $\sum_{\lambda} = \sum_{\lambda, \sigma_{\lambda}}$ donde σ_{λ} representa el spin del spinorbital ψ_{λ} , La energia exacta $E = E_{HF} + E_c$, donde E_c es la energia de correlacion

$$E = \underbrace{E_K + E_{eN} + E_{ee} + E_x}_{E_{HF}} + E_c \quad (3)$$

Cada uno de estos terminos tiene un significado fisico muy claro. Para calcular la correlacion en Hartree Fock se debe recurrir a la configuracion de interaccion, o sea con determinantes de Slater con estados excitados (como lo vimos en el He)

Notese que hasta aqui **2 de los 4 sumandos** ya dependen de la densidad local. Recordemos que definimos el operador densidad $\hat{n} = \sum_{\lambda} |\psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}|$, cuyos elementos son la **matriz densidad** $n(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$

$$n(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \langle \vec{q}_1 | \hat{n} | \vec{q}_2 \rangle = \langle \vec{q}_1 | \underbrace{\sum_{\lambda}^{occ} \psi_{\lambda}\rangle \langle \psi_{\lambda}|}_{\hat{n}} | \vec{q}_2 \rangle = \sum_{\lambda} \psi_{\lambda}(\vec{q}_1) \psi_{\lambda}^*(\vec{q}_2). \quad (4)$$

Los elementos diagonales son generalmente denotados como $n(\vec{q}, \vec{q}) = n(\vec{q})$, entonces, resulta

$$n(\vec{q}) = \sum_{\lambda \sigma_{\lambda}}^{occ} \langle \vec{q} | \psi_{\lambda} \rangle \langle \psi_{\lambda} | \vec{q} \rangle = \sum_{\lambda}^{occ} \psi_{\lambda}(\vec{r}) \psi_{\lambda}^*(\vec{r}) = \sum_{\lambda}^{occ} |\psi_{\lambda}(\vec{r})|^2 = n(\vec{r}), \quad \text{con} \quad (5)$$

$$N = \int d\vec{r} n(r) = \text{numero de electrones} \quad (6)$$

Cuando se trabaja con spin se diferencian las densidades ups and down

$$n(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r}). \quad (7)$$

Para los casos de capas cerradas, $n_{\uparrow}(\vec{r}) = n_{\downarrow}(\vec{r})$. Entonces podemos escribir las energias de 2 de los 4 sumandos en forma mas compacta en terminos de $n(r)$ asi

$$E_{eN} = \int d\vec{r} n(r) \left(-\frac{Z}{r} \right), \quad (8)$$

$$E_{ee} = E_d = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} n(\vec{r}_2). \quad (9)$$

Como en el caso que consideramos es de atomos, luego $-Z/r = v_{ext}(r)$ es el potencial externo a los N electrones, se puede generalizar a cualquier molecula compuesta por diferentes nucleos $l = 1, \dots, N_R$,

$$v_{ext}(r) = - \sum_{l=1}^{N_R} \frac{Z_l}{|\vec{r} - \vec{R}_l|} \quad (10)$$

Luego podemos generalizar a E_{eN} y lo llamamos E_{ext} como un funcional de la densidad $n(r)$

$$E_{ext}[n] = \int d\vec{r} n(r)v_{ext}(r), \quad (11)$$

y a E_{ee}^d se lo llama U (o a veces U_H para identificarlo con el termino de Hartree)

$$U[n] = \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} n(\vec{r}_2), \quad (12)$$

y por supuesto, segun ec. (6) tambien $N = N[n]$ es un funcional. Notese que escribimos $[n]$ para identificar a un funcional de la densidad. (Vease el Apendice 1 para trabajar con funcionales)

Nos quedaria tres magnitudes para escribirlas en terminos de la densidad.

1) la energia cinetica E_K que en la jerga de la DFT se la denomina T

$$T = \sum_{\lambda} \int d\vec{q} \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{q}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 \right) \psi_{\lambda}(\vec{q}) \quad (13)$$

$$= \sum_{\lambda} \int d\vec{r} \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 \right) \psi_{\lambda}(\vec{r}) = T[\{\psi_{\lambda}\}] \quad (14)$$

lo cual **no** es una funcion explicita de la densidad $n(r)$. Aunque sabemos que Thomas Fermi encuentra una valor de la energia cinetica local (por eso se lo denomina *LDA*) considerando electrones que **no interactuan** entre si (FEG) y es

$$T^{LDA}[n] = T^{TF}[n] = k \int d\vec{r} n^{5/3}(r) = \int d\vec{r} n(r) e_T(r), \quad (15)$$

$$e_T(r) = kn^{2/3}(r), \quad \text{con } k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} = 2.87123. \quad (16)$$

2) El otro termino es la energia de exchange

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int d\vec{q}_1 \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{q}_1) \sum_{\lambda'} \int d\vec{q}_2 \psi_{\lambda'}^*(\vec{q}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda}(\vec{q}_2) \psi_{\lambda'}(\vec{q}_1) = E_x[\{\psi_{\lambda}\}] \quad (17)$$

$$= -\frac{1}{2} \int \int d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \frac{n(\vec{q}_1, \vec{q}_2) n(\vec{q}_2, \vec{q}_1)}{r_{12}} \quad (18)$$

que **tampoco** es una funcion de la densidad electronica . Sin embargo la contribucion a Thomas Fermi hecha por Dirac nos dio una aproximacion local (o nuevamente *LDA*)

$$E_x^{LDA}[n] = E_x^{TF}[n] = -x \int d\vec{r} n^{4/3}(r) = \int d\vec{r} n(r) v_x^{LDA}(r), \quad (19)$$

$$v_x^{LDA}(r) = -x n^{1/3}(r) \quad \text{con} \quad x = \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} = 0.738559 \quad (20)$$

3) El otro termino que no se incluye en HF comun, es la correlacion. De vuelta, para un gas de electrones homogenio, Wigner nos da una expresion local muy aproximada tambien en termino de la densidad (hay muchisimas mas, Perdiew Zunger es la mas conocida y se abrevia PZ. ver Fig. 2)

$$E_c^{LDA}[n] = E_c^{WC}[n] = - \int d\vec{r} \frac{a n^{4/3}(r)}{d + n^{1/3}(r)}. \quad (21)$$

El original de Wigner era $a = 0.0564$ y $d = 0.0795$. Clementi las redefino con $a = 0.189$ y $d = 5.80$.

Resumamos. En HF podemos escribir sin correlacion

$$E_{HF} = T[\{\psi_\lambda\}] + E_{ext}[n] + U[n] + E_x[\{\psi_\lambda\}] \quad (22)$$

Thomas Fermi nos da un valor $T^{LDA}[n]$, Dirac nos da $E_x^{LDA}[n]$, y llegado el caso Wigner nos da $E_c^{LDA}[n]$. Mas aun teniendo en cuenta el ppio variacional de Lens Jensen no es decabellado pensar en una teoria basada en la densidad.

Antes de continuar sera importante calcular la siguiente integral

$$\int d\vec{q}_1 n(\vec{q}_1, \vec{q}_2) n(\vec{q}_2, \vec{q}_1) = \sum_\lambda \sum_{\lambda'} \psi_\lambda^\dagger(\vec{q}_2) \psi_{\lambda'}(\vec{q}_2) \underbrace{\int d\vec{q}_1 \psi_{\lambda'}^*(\vec{q}_1) \psi_\lambda(\vec{q}_1)}_{\delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\sigma_\lambda \sigma_{\lambda'}}} \quad (23)$$

$$= \sum_\lambda \psi_\lambda^\dagger(\vec{q}_2) \psi_\lambda(\vec{q}_2) = n(\vec{r}_2) \quad (24)$$

III. TEORIA DE LA FUNCION DENSIDAD (DFT)

El principio variacional de Hohenberg Kohn puede expresarse en foma de **single-particle** orbitals ϕ_j (llamados de Kohn Sham (KS), **no es la funcion de onda!**) muy similar a la de HF, asi

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(r)\right)\phi_j(r) = \varepsilon_j\phi_j(r) \quad (25)$$

$$n(r) = \sum_j^N |\phi_j(r)|^2 \quad (26)$$

$$v_s(r) = v_{ext}(r) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(r) \quad (27)$$

a $v_{xc}(r)$ se lo denomina el potencial de exchange y correlation (basicamente $v_{xc}(r) \sim v_x(r) + v_c(r) + \dots$) y se lo denota simbolicamente

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n(r)]}{\delta n(r)}, \quad \text{ya que} \quad (28)$$

$$E_{xc} = \int d\vec{r}' n(\vec{r}')v_{xc}(\vec{r}') \quad (29)$$

con lo cual se lo presume funcion de la densidad $n(r)$!. Si nos fijamos bien $v_s(r)$ es solo funcion de la densidad, y la energia cinetica $T_s[\{\phi_j\}]$ depende del orbital de KS ϕ_j ,

$$T_s[\phi_j] = \sum_j^{occ} \int d\vec{r} \phi_j^*(r) \left[-\frac{1}{2}\nabla^2\right] \phi_j(r)$$

tiene como fuente a $v_s(r)$ que a su vez dependera simbolicamente de $n(r)$. (El subindice s en $v_s(r)$ se refiere a single orbital potentia). O sea podemos escribir $T_s[\{\phi_j[n]\}] \equiv T_s[n]$, con el subincice s estamos haciendo mencion a una aproximacion de **single orbital** ϕ_j . Podriamos poner en general

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (30)$$

donde $T_c[n]$ incluye la correccion a la energia cinetica debida a la correlacion no tomada en cuenta en el single orbital ϕ_j . Entonces por rigurosidad $T_c[n]$ deberia contribuir a $E_{xc}[n]$, por lo que

$$E[n] = T_s[n] + V_{ext}[n] + U[n] + E_{xc}[n] \quad (31)$$

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + E_x[n] + E_c[n] \quad (32)$$

Todo recae en (o 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. Si queremos hilar mas fino (Capelle) el termino $U[n]$ lo deberiamos llamar $U_H[n]$ o $U_s[n]$

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

ya que es calculado con la ecuacion (26) que involucra single orbitals $\{\phi_j(r)\}$. Entonces deberiamos escribir

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (U[n] - U_s[n]) + E_x[n] + E_c[n] \quad (33)$$

Ya que estamos debemos decir que escribir $E_x[n] + E_c[n]$ es una hipotesis.

En definitiva los 5 terminos $E[n]$, $T[n]$, $E_{ext}[n]$, $U[n]$, y $E_{xc}[n]$ se pueden expresar en termino de la densidad en la aproximacion local.

1. Teoremas de Hohenberg and Kohn

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. (Ver Apendice 2. PY dice *disarmingly*)

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 (energia del estado fundamental). Este teorema restringe al estado fundamental. Hay desarrollos para estados excitados y para perturbaciones dependiente del tiempo (Teorema de Kohn Gross).

Para el caso de los orbitales de KS ec(25) las ecuaciones se reducen a

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + V_s[n], \text{ con} \quad (34)$$

$$V_s[n] = \int d\vec{r}' n(\vec{r}') v_s(\vec{r}') \quad (35)$$

La demostracion que la ec. (27) es variacional es obvia. De (34) tenemos

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n[r]} = 0 = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta V_s[n]}{\delta n[r]} \Rightarrow \quad (36)$$

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n[r]} = - \frac{\delta V_s[n]}{\delta n[r]} \quad (37)$$

y de (31)

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n[r]} = 0 = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n[r]} + \underbrace{\frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta U[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]}}_{\frac{\delta V_s[n]}{\delta n[r]}} \quad (38)$$

con lo que, usando el Apendice 1, $v_s(r)$ resulta (27), o sea

$$v_s(r) = v_{ext}(r) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(r) \quad (39)$$

que es la que debe usarse. Muy parecido al camino usado para demostrar Lens Jensen. en relacion a Thomas Fermi. (Ver Apendice 2 para detalles) Este teorema vale solo para el estado fundamental y se extiende sin problemas cuando tenemos estados degenerados.

A. Implicancias

La DFT pretende un cambio de paradigma. En HF se parte de v_{ext} se resuelve la ec. de Schrodinger se determina la soluciones $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2..)$, y a partir de ella se determina los observables mediante elementos de matriz del tipo $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$

$$\boxed{v_{ext} \xrightarrow{Ec.Sch} \Psi \xrightarrow{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle} \text{observables}} \quad (40)$$

entre los observables esta precisamente la densidad

$$n(r) = \sum_j \langle \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2..) | \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) | \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2..) \rangle \quad (41)$$

La DFT cambia el punto de vista. Se lee distinta. Parte del conocimiento de $n(r)$. Se resuelve la ec.(25) y con los KS single orbitals ϕ_j se re-calcula de $n(r)$, de alli se determina $v_s(r)$. De alguna manera se deberia encontrar $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2..) \equiv \Psi[n]$, y de alli 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 energia $E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle$. Notar que obtener $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2..)$ a partir de $n(r)$, o sea $\Psi[n]$, implicaria determinar la inversa de (41) (resulta increíble!!!, ver Apendice 2).
Formalmente

$$\boxed{n(r) \implies \Psi[n](\vec{q}_1, \vec{q}_2..) \implies v_{ext}} \quad (42)$$

Aunque esta forma de leerlo describe una linea de pensamiento conceptual, no representa el procedimiento real que se sigue. En la practica se trabaja con la filosofia y programas de HF. Se pone enfasis en el hecho que v_{ext} esta determinado por $n(r)$, porque $T_s[n]$, $U[n]$ y $E_{xc}[n]$, son formas **universales** de la densidad. Sin embargo no es tan alocado pensar que la densidad tiene informacion de la posicion de los nucleos. En el caso culombiano usando Kato tenemos la presencia de una carga Z en la posicion R , cuando

$$Z = -\frac{1}{2n(r)} \frac{dn(r)}{dr} \Big|_{r \rightarrow R} \quad (43)$$

O sea podriamos leerlo asi: la densidad tiene informacion de la posicion de los nucleos y por lo tanto de v (Capelle).

B. Usando densidades de Hartree Fock

Supongamos que consideremos las densidades obtenidas por Hartree Fock (sin correlacion pero con exchange y de hecho la consideremos una muy buena aproximacion a $n(r)$). Podemos expandir la energia cinetica y de exchange en terminos de una serie (no local o sea que incluye el gradiente) basadas solo en el analisis dimensional, resulta,

$$T[n] = \underbrace{k \int d\vec{r} n^{5/3}(\vec{r})}_{T^{(0)=T^{LDA}[n]}} + \overbrace{\frac{\lambda}{8} \int d\vec{r} \frac{|\vec{\nabla} n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})} - \frac{1}{12} \nabla^2 n(r) \sigma_{\lambda'}}^{T^{(1)}} + T^{(2)} + T^{(3)} \dots \quad (44)$$

$$E_x[n] = \underbrace{x \int d\vec{r} n^{4/3}(\vec{r})}_{E_x^{(0)=E_x^{LDA}[n]}} - \overbrace{\beta \int d\vec{r} \frac{|\vec{\nabla} n(\vec{r})|^2}{n^{4/3}(\vec{r})}}^{E_x^{(1)}} + E_x^{(2)} + E_x^{(3)} + \dots \quad (45)$$

por λ a $T^{(0)} + T^{(1)}$ se lo conoce con TF λ W (Thomas Fermi λ Weissacker). El valor mas usado es $\lambda = 1/9$, y $\beta = 1$ En la Tabla se muestra la contribucion de los terminos de la series y su comparacion con HF para algunos atomos e iones

Esto nos indica que la LDA puede estimar el exchange bastante bien. A primer orden uno podria poner

$$v_{xc}(r) \simeq v_x^{LDA}(r) = -xn^{1/3}(r) \quad (46)$$

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

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

que se ha usado muchisimo con gran exito. Kohn dijo que el exito de DFT se debio al exito (suerte) de la aproximacion local $v_x^{LDA}(r)$.

1. *Exchange de Becke (B)*

En 1987, March encontro el siguiente limite para E_x

$$E_x = -\frac{1}{2} \int \int d\vec{q}_1 d\vec{q}_2 \frac{n(\vec{q}_1, \vec{q}_2)n(\vec{q}_2, \vec{q}_1)}{r_{12}} \quad (47)$$

$$\xrightarrow{r_2 \rightarrow \infty} -\frac{1}{2} \int d\vec{q}_2 \frac{1}{r_2} \underbrace{\int d\vec{q}_1 n(\vec{q}_1, \vec{q}_2)n(\vec{q}_2, \vec{q}_1)} \quad (48)$$

usando (24)

$$\xrightarrow{r_2 \rightarrow \infty} -\frac{1}{2} \int d\vec{q}_2 \frac{1}{r_2} n(\vec{r}_2) \quad (49)$$

$$E_x \xrightarrow{r_2 \rightarrow \infty} \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_2)v_x(r_2), \quad \text{lo que implica que} \quad (50)$$

$$v_x(r_2) \xrightarrow{r_2 \rightarrow \infty} -\frac{1}{2} \frac{1}{r_2} \quad (51)$$

Esto simula una interaccion Culombiana atractiva y se lo conoce como exchange charge o Fermi Hole. Es como si un electron deja un agujero en la densidad. The termino LDA se comporta como $v_x^{LDA}(r) = -x n^{1/3}(r)$, y tiende exponencialmente a 0, **no** teniendo en cuenta el Fermi Hole.

El termino de Becke (spin independent) se define asi

$$v_x^B(r) = v_x^{LDA}(r) - \beta n^{1/3}(r) \frac{x^2}{1 + 6\beta x \text{Arcsinh}(2^{1/3}x)} \quad (52)$$

$$x = x(r) = \frac{|\vec{\nabla} n(r)|}{n^{4/3}(r)} \quad (53)$$

Cuando $x \rightarrow 0$, tenemos

$$v_x^B(r) = v_x^{LDA}(r) - \beta n^{4/3}(r)x^2 + O(x^4) = v_x^{LDA}(r) + \beta n^{4/3} \frac{|\vec{\nabla} n(r)|^2}{n^{8/3}(r)} + O(x^4) \quad (54)$$

$$= v_x^{LDA}(r) - \beta \frac{|\vec{\nabla} n(r)|^2}{n^{4/3}(r)} + O(x^4) \quad (55)$$

que coincide con la expansion (45)!. A grandes distancias podemos suponer una caida exponencial

$$n(r) \rightarrow C e^{-2\zeta r}, \quad (56)$$

donde sabemos que (PY 1.3.33) $\zeta = \sqrt{2|E_{ext}|}$, donde E_{ext} es la energia de ligadura del nivel mas externo. Entonces cuando $r \rightarrow \infty$, $v_x^{LDA}(r) \rightarrow C e^{-2/3 \zeta r} \rightarrow 0$, y $x \rightarrow \infty$, ya que

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.

$$x = \left| \frac{\vec{\nabla} n(r)}{n^{4/3}(r)} \right| = \frac{|-2\zeta C e^{-2\zeta r} \hat{r}|}{C^{4/3} e^{-8/3 \zeta r}} = \frac{2\zeta}{C^{1/3}} e^{+2/3 \zeta r} \rightarrow \infty \quad (57)$$

$$v_x^B(r) \rightarrow -\beta n^{1/3}(r) \frac{x^2}{1 + 6\beta x \underbrace{\text{Arcsinh}(2^{1/3}x)}_{\ln(2 \times 2^{1/3}x)}} \quad (58)$$

$$\rightarrow -\beta n^{1/3}(r) \frac{x}{6\beta \ln(2 \times 2^{1/3}x)} = -n^{1/3}(r) \frac{x}{6 \ln(x)} \quad (59)$$

$$\rightarrow - (C e^{-2 \zeta r})^{1/3} \frac{\frac{2\zeta}{C^{1/3}} e^{+2/3 \zeta r}}{6 \ln \left(\frac{2\zeta}{C^{1/3}} e^{+2/3 \zeta r} \right)} = - \frac{C^{1/3} 2\zeta}{C^{1/3} 6 \frac{2}{3} \zeta r \ln e} = -\frac{1}{2r} \quad (60)$$

que es exactamente el electron hole. Una maravilla. Todas la B del grafico de sopas se refieren a Becke y a esta aproximacion en particular. En la Table se muestra las predicciones usando Becke comparado con el resultado mas exacto. Se uso $\beta = 2^{1/3}0.0042$. Es un resultado impactante

C. Correlacion de Lee-Yang-Parr (LYP)

Para capas cerradas resulta ser (Kohanoff)

$$v_c^{LYP}(r) = -\frac{a n^{4/3}}{d + n^{1/3}} \left\{ 1 + b n^{-5/3} \left[C_F n^{5/3} - 2t_W + \frac{1}{9} \left(t_W + \frac{1}{2} \nabla^2 n \right) \right] e^{-c n^{-1/3}} \right\} \quad (61)$$

$$t_W = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla n|^2}{n} - \nabla^2 n \right) \quad (62)$$

con $C_F = 3/10(3\pi^2)^{2/3}$, $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$ and $d = 0.349$. Notar que el coeficiente de adelante tiene la misma estructura de la expresion de Wigner. Y asi queda definido el **funcional B3LYP**. Este funcional esta basado en una expresion de Colle-Salvetti. Hay Otros

IV. ENERGIA TOTAL

Partamos de (25)

$$\varepsilon_j \phi_j(r) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(r) + \underbrace{\int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}}_{v_s(r)} + v_{xc}(r) \right) \phi_j(r), \quad (63)$$

y premultipliquemos por $\phi_j(r)$, Σ_j e integremos

$$\sum_j \varepsilon_j = \varepsilon_{KS} = \sum_j^{occ} \int d\vec{r} \phi_j^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \phi_j(r) + \int d\vec{r}' n(\vec{r}') v_{ext}(\vec{r}') \quad (64)$$

$$+ \int \int d\vec{r}'_1 d\vec{r}'_2 n(\vec{r}'_1) \frac{1}{r_{12}} n(\vec{r}'_2) + \int d\vec{r}' n(\vec{r}') v_{xc}(\vec{r}'), \quad (65)$$

$$= T_s[n] + E_{ext}[n] + 2U[n] + \int d\vec{r}' n(\vec{r}') v_{xc}(\vec{r}'), \quad (66)$$

$$\text{comparando con,} \quad (67)$$

$$E = E_{HF} + E_c = T_s[n] + E_{ext}[n] + U[n] + E_{xc}[n], \quad (68)$$

$$\text{por lo que podemos poner,} \quad (69)$$

$$E = \varepsilon_{KS} - U[n] + E_{xc}[n] - \int d\vec{r}' n(\vec{r}') v_{xc}(\vec{r}'), \quad (70)$$

que es la expresion conocida. Muy parecido a Hartree Fock

=====

V. FINAL DE ESTRUCTURA 3. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

=====

VI. APENDICE 1: FUNCIONAL Y SUS DERIVADAS

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

A. Expresiones lineales

Sigue las reglas de diferenciabilidad standards

$$\frac{\delta}{\delta n[r]} (c_a F_a[n(r)] + c_b F_b[n(r)]) = c_a \frac{\delta F_a[n(r)]}{\delta n[r]} + c_b \frac{\delta F_b[n(r)]}{\delta n[r]} \quad (71)$$

$$\frac{\delta}{\delta n[r]} (F_a[n(r)] F_b[n(r)]) = F_b[n(r)] \frac{\delta F_a[n(r)]}{\delta n[r]} + F_a[n(r)] \frac{\delta F_b[n(r)]}{\delta n[r]} \quad (72)$$

B. Expresiones integrales

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

$$F_1[n] = \int d\vec{r}' n^\alpha(r') \quad (73)$$

$$F_1[n + \delta n] = \int d\vec{r}' (n + \delta n)^\alpha = \int d\vec{r}' (n^\alpha + \alpha n^{\alpha-1} \delta n + ..) \quad (74)$$

$$= F_1[n] + \alpha \int d\vec{r}' n^{\alpha-1} \delta n \quad (75)$$

$$\delta F_1[n] = F_1[n + \delta n] - F_1[n] = \alpha \int d\vec{r}' n(r')^{\alpha-1} \delta n \quad (76)$$

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

$$\frac{\delta F_1[n(r)]}{\delta n[r]} = \frac{F_1[n + \epsilon \delta(\vec{r} - \vec{r}')] - F_1[n]}{\epsilon} = \alpha n(r)^{\alpha-1} \quad (77)$$

La generalizacion es obvia

$$F_1[n] = \int d\vec{r}' G[n(r')], \quad \rightarrow \quad \frac{\delta F_1[n]}{\delta n} = \left. \frac{\partial G[n(r')]}{\partial n(r')} \right|_{r=r'} \quad (78)$$

y en particular, una muy utilizada (79)

$$F_1[n] = \int d\vec{r}' n(r') v(r') \quad \rightarrow \quad \frac{\delta F_1[n(r)]}{\delta n(r)} = v(r) \quad (80)$$

Otra expresion de interes es la relacionada a la energia de Hartree

$$F_2[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} n(\vec{r}_2) \quad (81)$$

$$F_2[n + \delta n] - F_2[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \delta n(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} n(\vec{r}_2) \quad (82)$$

$$+ \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \delta n(\vec{r}_2) \quad (83)$$

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

$$\frac{\delta F_2[n[r]]}{\delta n[r]} = \frac{F_2[n + \delta n] - F_2[n]}{\epsilon} = \int d\vec{r}' n(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (84)$$

Otra que tiene que ver con la energia cinetica

$$F_3[n] = \frac{1}{8} \int d\vec{r}' \frac{\vec{\nabla}' n(r') \cdot \vec{\nabla}' n(r')}{n(r')} \quad (85)$$

$$F_3[n + \delta n] = \frac{1}{8} \int d\vec{r}' \frac{\vec{\nabla}' (n + \delta n) \cdot \vec{\nabla}' (n + \delta n)}{n + \delta n} \quad (86)$$

$$F_3[n + \delta n] - F_3[n] = \frac{1}{8} \int d\vec{r}' \left(\frac{2\vec{\nabla}' n \cdot \vec{\nabla}' \delta n}{n} - \frac{\vec{\nabla}' n \cdot \vec{\nabla}' n}{n^2} \delta n \right) \quad (87)$$

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

$$\frac{\delta F_3[n[r]]}{\delta n[r]} = -\frac{1}{8} \frac{\vec{\nabla} n \cdot \vec{\nabla} n}{n^2} + \frac{1}{4} \int d\vec{r}' \frac{\vec{\nabla}' n \cdot \vec{\nabla}' \delta(\vec{r}' - \vec{r})}{n} \quad (88)$$

Recordando que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x_0) = - \left. \frac{\partial}{\partial x} f(x) \right|_{x=x_0}, \quad \text{queda} \quad (89)$$

$$\frac{\delta F_3[n[r]]}{\delta n[r]} = -\frac{1}{8} \frac{\vec{\nabla} n \cdot \vec{\nabla} n}{n^2} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 n}{n}, \quad (90)$$

(diferencia con PY). Hay otros funcionales que son importantes en la expansion de gradientes y laplacianos

$$F_4[n] = \int d\vec{r}' G[n(r'), |\nabla n(r')|, \nabla^2 n(r') \dots], \quad (91)$$

Hay muchas oportunidades donde usamos la derivadas de funcionales y no la registramos. Por ejemplo cuando escribimos el Lagrangiano en terminos 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 decia

$$0 = \frac{\delta \mathcal{D}[q(t)]}{\delta q(t)} = \left. \frac{\partial \mathcal{L}[\dots]}{\partial q(t')} \right|_{t=t'} - \frac{d}{dt} \left. \frac{\partial \mathcal{L}[\dots]}{\partial \dot{q}(t')} \right|_{t=t'} \quad (92)$$

que es un caso particular de lo anterior.

VII. APPENDICE 2. TEOREMA DE HOHENBERG-KOHN

Seguimos a A. Salin

Consideremos un sistema de N particulas identicas (bosones o fermiones) cuya interacciones estan descritas por un potencial (2-body) definido y universal y fijo, digamos $W(r_{12})$ (electrones en nuestro caso: $W(r_{12}) = 1/r_{12}$). Estos electrones esta sujetos a un cierto potencial (1-body) externo $V_{ext}(r_j)$ (digamos el potencial de los nucleos en nuestro caso). La ecuacion de Schroedinger nos dice

$$\hat{H}\Psi = (\hat{T} + V_{ext} + W)\Psi = E_g\Psi \quad (93)$$

donde Ψ es la autofuncion y E_g es la energia del estado fundamental.

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 $\mathcal{V} = \{ V_{ext} \}$. Y llamemos \mathcal{F} al conjunto de todas las soluciones Ψ , o sea $\mathcal{F} = \{ \Psi \}$. La ecuacion de Schroedinger nos hace un mapping $\mathcal{V} \rightarrow \mathcal{F}$.

Una vez que tenemos Ψ construimos la densidad $n(r)$

$$n(r) = \left\langle \Psi \left| \sum_j^{occ} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}) \right| \Psi \right\rangle \quad (94)$$

Llamemos \mathcal{N} a todo el conjunto de densidades. Por lo que podemos decir que (94) hace un mapping $\mathcal{F} \rightarrow \mathcal{N}$. Por lo que hicimos $\mathcal{V} \rightarrow \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{N}$. o $\mathcal{V} \rightarrow \mathcal{N}$.

El teorema de Hohenberg Kohn dice 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 funcion 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** funcion Ψ , con autovalores E_g y E'_g . Luego de (93), resulta

$$[V_{ext} - V'_{ext}] \Psi = [E_g - E'_g] \Psi \quad (95)$$

$$\sum_{i=1}^N [v_{ext}(\vec{r}_i) - v'_{ext}(\vec{r}_i)] \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = [E_g - E'_g] \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (96)$$

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

$$V_{ext}(\vec{r}_i) - V'_{ext}(\vec{r}_i) = E_g - E'_g = \text{Constante} \quad (97)$$

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

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 ecuacion de Schroedinger nos dice

$$\hat{H}\Psi = (\hat{T} + V_{ext} + W)\Psi = E_g\Psi, \quad E_g = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (98)$$

$$\hat{H}'\Psi' = (\hat{T} + V'_{ext} + W)\Psi' = E'_g\Psi' \quad E'_g = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \quad (99)$$

Usando el hecho que Ψ es autofuncion de H , Ψ' no lo es (podriamos pensarlo como una funcion de prueba) por lo que

$$E_g < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle = E'_g + \langle \Psi' | V_{ext} - V'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (100)$$

Por ser V_{ext} single particle operator, entonces

$$E_g < E'_g + \int d\vec{r} n'(r) \sum_{i=1}^N [v_{ext}(\vec{r}_i) - v'_{ext}(\vec{r}_i)] \quad (101)$$

Lo mismo considerando

$$E'_g < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle < E_g + \int d\vec{r} n(r) \sum_{i=1}^N [v'_{ext}(\vec{r}_i) - v_{ext}(\vec{r}_i)] \quad (102)$$

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

$$E_g + E'_g < E'_g + E_g. \quad (103)$$

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

A. Algunas discusiones

1) Es notable como pasamos de Ψ a $n(r)$. De la informacion total

$$n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2. \quad (104)$$

Integremosla en la variable \vec{r}_N

$$n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}) = N \int dr_N |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2, \quad \text{y luego en } \vec{r}_{N-1} \quad (105)$$

$$n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-2}) = \binom{N}{2} \int d\vec{r}_{N-1} d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2, \dots \text{ y finalmente} \quad (106)$$

$$n(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2, \quad (107)$$

es notable que a pesar de perderse informacion integral a integral esta ultima ecuacion tenga toda la informacion del sistema!. Todo se debe a que V_{ext} single particle operator (ver (102))

2) Si el observable es un single particle operator, el uso de la densidad (107) es obvia. Pero este paradigma dice es posible determinar cualquier observable. No nos dice como.

3) Si conozco Ψ , y E_g , la ec. de Schroedinger nos dice como determinar V_{ext} . Por ejemplo (simbolicamente)

$$V_{ext} = \frac{(E_g - \hat{T} - W) \Psi}{\Psi}. \quad (108)$$

Pero si conozco $n(r)$, puedo determinar V_{ext} ? (Salin dice. En un hotel, hay una relacion biunivoca entre piezas y llaves. Pero teniendo una llave en la mano (densidad) apriori no se a que pieza pertenece (V_{ext})).

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

VIII. APENDICE 3: FUNCIONALES DE EXCHANGE Y CORRELACION

Una forma de escribir la energia de exchange es

$$E_x = \int d\vec{q}_2 n(\vec{q}_2) v_x(\vec{q}_2), \quad (109)$$

$$v_x(\vec{q}_2) = \frac{\delta E_x[n]}{\delta n[r]} = \int d\vec{q}_1 \left(\frac{1}{2r_{12}} \right) \rho_x(\vec{q}_1, \vec{q}_2), \quad \text{con} \quad (110)$$

$$\rho_x(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = -\frac{n(\vec{q}_1, \vec{q}_2)n(\vec{q}_2, \vec{q}_1)}{n(\vec{q}_2)}, \quad \text{con la condicion} \quad (111)$$

$$\int d\vec{q}_1 \rho_x(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = -1 \quad (112)$$

donde usamos (24). Se generaliza el exchange a **correlacion** y exchange, de la siguiente manera

$$\rho_{xc}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) = \rho_x(\vec{q}_1, \vec{q}_2) + \rho_c(\vec{q}_1, \vec{q}_2) \quad (113)$$

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

$$E_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]} = \int d\vec{q}_2 n(\vec{q}_2) v_{xc}(\vec{q}_2), \quad (114)$$

$$v_{xc}(\vec{q}_2) = \int d\vec{q}_1 \left(\frac{1}{2r_{12}} \right) \rho_{xc}(\vec{q}_1, \vec{q}_2) \quad (115)$$

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

$$E_{xc} \simeq \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{xc} [n(r), \nabla n(r), \nabla^2 n(r), \tau(r)] \quad (116)$$

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

IX. APENDICE 4: PAIR CORRELATION FUNCTION

Es importante, reescribir, a ρ_{xc} como

$$\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n(r_1) (\bar{g}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 1) \quad (117)$$

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 electron este en \vec{r}_1 y el otro en \vec{r}_2 . La aproximacion basada en el FEG homogeneo, debido solo al exchange, resulta (ver Apendice 3)

$$g_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g_x(r_{12}) = \frac{9}{2} \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 \quad (118)$$

La funcion $g(r_{12}) \rightarrow 1/2$ 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. Estimacion de la pair correlation function

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

$$V_d = +\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int d\vec{q}_2 \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{q}_2) \left[\sum_{\lambda'} \int d\vec{q}_1 \psi_{\lambda'}^{\dagger}(\vec{q}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{q}_1) \right] \psi_{\lambda}(\vec{q}_2), \quad (119)$$

$$= \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 V_d(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (120)$$

$$V_x = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int d\vec{q}_2 \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{q}_2) \left[\sum_{\lambda'} \int d\vec{q}_1 \psi_{\lambda'}^{\dagger}(\vec{q}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{q}_2) \right] \psi_{\lambda}(\vec{q}_1), \quad (121)$$

$$= \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (122)$$

Debemos hacer

$$\sum_{\lambda} \psi_{\lambda}(\vec{q}_2) = \sum_{\chi_{\vec{k}}} \underbrace{\int d\vec{k} \Theta(k_F - k)}_{\Sigma_{\lambda}} \underbrace{\frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} \chi_{\vec{k}}}_{\psi_{\lambda}(\vec{q})}, \quad \chi_{\vec{k}} = \uparrow, \downarrow \quad (123)$$

Sabiendo que $\Sigma_{\vec{k}} \Sigma_{\vec{k}'}, (\chi_{\vec{k}} \cdot \chi_{\vec{k}'}) = 2$, 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

$$V_d(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = +2 \frac{1}{2} \underbrace{\int d\vec{k} \Theta(k_F - k)}_{\Sigma_{\lambda}} \underbrace{\int d\vec{k}' \Theta(k_F - k')}_{\Sigma_{\lambda'}} \times \underbrace{\frac{\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda}^*(\vec{r}_2)} \underbrace{\frac{\exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}^*(\vec{r}_1)} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\frac{\exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}(\vec{r}_1)} \underbrace{\frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda}(\vec{r}_2)} \quad (124)$$

$$V_d(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{2} n_0 n_0, \quad \text{donde} \quad (125)$$

$$n_0 = 2 \int d\vec{k} \frac{\Theta(k_F - k)}{(2\pi)^{3/2}} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad (126)$$

y k_F es la velocidad de Fermi. El termino de intercambio es

$$V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -2 \frac{1}{2} \underbrace{\int d\vec{k} \Theta(k_F - k)}_{\Sigma_{\lambda}} \underbrace{\int d\vec{k}' \Theta(k_F - k')}_{\Sigma_{\lambda'}} \times \underbrace{\frac{\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda}^*(\vec{r}_2)} \underbrace{\frac{\exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}^*(\vec{r}_1)} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda}(\vec{r}_1)} \underbrace{\frac{\exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}(\vec{r}_2)} \quad (127)$$

$$V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{r_{12}} \frac{1}{(2\pi)^6} \left| \int d\vec{k} \Theta(k_F - k) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{12}) \right|^2 \quad (128)$$

$$= -\frac{1}{r_{12}} \frac{1}{(2\pi)^6} (4\pi k_F^3)^2 \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 = \frac{9}{4} n_0 n_0 \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 \quad (129)$$

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

$$k_F r_{12} = 1.9192 \frac{r_{12}}{r_s} \quad (130)$$

Sumando ambos terminos

$$V_d(r_{12}) + V_x(r_{12}) = \frac{1}{2}n_0n_0\frac{1}{r_{12}} \left[1 - \frac{9}{2} \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 \right] \quad (131)$$

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

$$\frac{V_d(r_{12}) + V_x(r_{12})}{\frac{1}{2}n_0n_0\frac{1}{r_{12}}} = g(r_{12}) \rightarrow \begin{cases} 1, & r_{12} \rightarrow \infty \\ \frac{1}{2}, & r_{12} \rightarrow 0 \end{cases} \quad (132)$$

La funcion $g(r_{12}) \rightarrow 1/2$ 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 si no tenemos la contribucion de exchange), mientras que hartree no lo incluye para nada por lo que para este caso $g(r_{12}) = 0$.

(functional theory to studies of the ground state. The ground state energy and density correspond to the minimum of some. functional $E[r]$ subject to the constraint that the density contains the correct number. of electrons. The Lagrange multiplier of this constraint is the electronic chemical. potential μ . The above discussion establishes the remarkable fact that there is a universal. functional $E[r]$ (i.e. it does not depend on the external potential which represents the particular system of interest) which, if we knew its form, could be inserted into the above equation and minimised to obtain the exact ground state density and energy.)