

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 22, 2016)

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..

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 espanol, 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 (65700) es el primero, Becke (62300) el tercero trabajan en los fundamentos de la DFT y, Smalley (63300), el segundo.
- 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_4/r^4 y 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, la energía total para el caso atómico estaba dada por

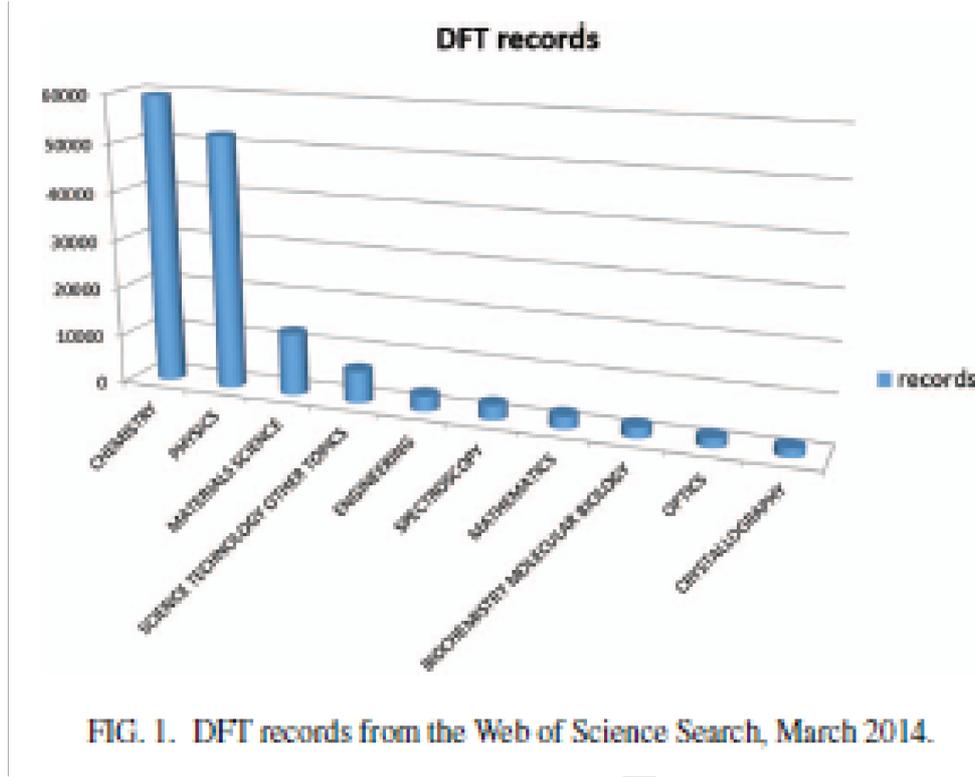


FIG. 1. DFT records from the Web of Science Search, March 2014.

FIG. 1:

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

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

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 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 tenida en cuenta en HF

$$E = \underbrace{T + E_{eN} + E_{ee} + E_x}_{E_{HF}} + E_c \tag{3}$$

cualquier molécula compuesta por diferentes núcleos $l = 1, \dots, N_R$,

$$v_{eN}(r) \rightarrow v_{ext}(r) = - \sum_{l=1}^{N_R} \frac{Z_l}{|\vec{r} - \vec{R}_l|}, \quad (7)$$

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

$$V_{ext}[n] = \int d\vec{r} n(r)v_{ext}(r). \quad (8)$$

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

$$N[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \quad (9)$$

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

$$E = T + V_{ext}[n] + E_{ee}[n] + \underbrace{E_x + E_c}_{E_{xc}} \quad (10)$$

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

$$T = \sum_{\lambda} \int d\vec{r} \psi_{\lambda}^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 \right) \psi_{\lambda}(\vec{r}) \quad (11)$$

$$= \sum_{\lambda} \int d\vec{r} \frac{1}{2} |\vec{\nabla} \psi_{\lambda}(r)|^2 = T[\{\psi_{\lambda}\}] \quad (12)$$

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

$$T^{LDA}[n] = T^{TF}[n] = \int d\vec{r} t^{LDA}(r) = \int d\vec{r} C_k n^{5/3}(r), \quad (13)$$

$$\text{con } C_k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} = 2.87123. \quad (14)$$

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

$$T^W = \int d\vec{r} t^W(r), \quad \text{con } t^W(r) = \frac{1}{8n} |\vec{\nabla} n|^2 - \frac{1}{4} \nabla^2 n \quad (15)$$

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 expresión por λ y se fitea λ ; se conoce con TF λ W (Thomas Fermi λ Weissacker). El valor más usado es $\lambda = 1/9$. Hay otra variación debida a Parr que propone

$$T^P = \int d\vec{r} t^P(r) = \frac{1}{8n} \left| \vec{\nabla} n \right|^2 - \frac{1}{8} \nabla^2 n \quad (16)$$

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

$$\frac{3}{2} k_B T(r) = \frac{t(r)}{n(r)} \quad (17)$$

e inclusive una presión $p(r)$ como si fuese un gas ideal (lo divertido de esto que se puede construir un gas real y los coeficientes de Virial son consecuencias del *exchange* y *correlation*). Hay otra generalización debida a March. 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 expresión muy fácil de utilizar es la función distribución de Parr en el espacio de las fases

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{(2\pi k_B T(r))^{3/2}} n(r) \exp(-p^2/2k_B T(r)) \quad (18)$$

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

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \int d\vec{q}_2 \psi_{\lambda}^*(\vec{q}_2) \left[\int d\vec{q}_1 \psi_{\lambda'}^*(\vec{q}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda}(\vec{q}_1) \right] \psi_{\lambda'}(\vec{q}_2) \quad (19)$$

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

Una versión sin spin nos da

$$E_x = -\frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{n(\vec{r}_1, \vec{r}_2) n(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}{r_{12}} \quad (21)$$

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

$$E_x^{LDA}[n] = E_x^{TF}[n] = - \int d\vec{r} C_x n^{4/3}(r), \quad (22)$$

$$\text{con } C_x = \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} = 0.738559 \quad (23)$$

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

$$E_c^{LDA}[n] = E_c^{WC}[n] = - \int d\vec{r} \frac{a n^{4/3}(r)}{d + n^{1/3}(r)} \rightarrow \begin{cases} n^{4/3}, & r \rightarrow \infty \\ n, & r \rightarrow 0 \end{cases} \quad (24)$$

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 vemos mas adelante la LYP.

Resumiendo. En HF podemos escribir sin correlación

$$E_{HF} = T[\{\psi_\lambda\}] + V_{ext}[n] + V_{ee}[n] + E_x[\{\psi_\lambda\}] \quad (25)$$

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 lo que vimos (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 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).

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

$$H\Psi = H\Psi = (H_0 + v_{ext})\Psi = E_g\Psi, \quad / \quad E_g = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (26)$$

$$H'\Psi' = H'\Psi' = (H_0 + v'_{ext})\Psi' = E'_g\Psi' \quad / \quad E'_g = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \quad (27)$$

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

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

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.

A. Orbitales de Kohn Sham

Partiendo de la ecuación general, la ec.(25) e invocando el **primer teorema de KS** que nos dice que la densidad es la que determina todo, resulta en la nueva notación

$$E[n] = T[n] + V_{ext}[n] + E_{ee}[n] + E_x[n] + E_c[n] \quad (35)$$

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

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (36)$$

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

$$E[n] = T_s[n] + V_{ext}[n] + E_{ee}[n] + \underbrace{E_x[n] + E_c[n] + T_c[n] + E_{eec}[n]}_{E_{xc}[n]} \quad (37)$$

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 (37)

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n[r]} = 0 = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta E_{ee}[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]}, \quad \text{ó mejor} \quad (38)$$

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

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

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

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(r) \right) \phi_j(r) = \varepsilon_j \phi_j(r), \quad \text{ecuación de KS} \quad (40)$$

$$n(r) = \sum_j^N |\phi_j(r)|^2 \quad (41)$$

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.(40) representa pseudo electrones en el potencial central $v_s(r)$, y digo pseudo porque no hay e-e ni exchange.

Para el caso de la ecuación de KS ec(40) las ecuaciones se reducen a

$$E_{KS}[n] = T_s[n] + V_s[n], \text{ con} \quad (42)$$

$$T_s[n] = \int d\vec{r} t_s(\vec{r}), \quad (43)$$

$$t_s(\vec{r}) = \sum_j^N \phi_j(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_j(r) \equiv \sum_j^N \frac{1}{2} \left| \vec{\nabla} \phi_j(r) \right|^2, \quad (44)$$

$$V_s[n] = \int d\vec{r}' n(\vec{r}') v_s(\vec{r}'), \quad (45)$$

De (39) tenemos obiamente un ppio variacional

$$\frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n[r]} = 0 = \frac{\delta T_s[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta V_s[n]}{\delta n[r]}, \quad \text{ó mejor} \quad (46)$$

$$\frac{\delta T_s[n]}{\delta n[r]} = -\frac{\delta V_s[n]}{\delta n[r]} \quad (47)$$

Y ahora si identifico a $T_s[n]$ de (47) con $T_s[n]$ de (39). Comparandolas resulta

$$\frac{\delta V_s[n]}{\delta n[r]} = \frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta E_{ee}[n]}{\delta n[r]} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]}, \quad (48)$$

y de acuerdo a las definiciones, tenemos

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

$$\frac{\delta V_{ext}[n]}{\delta n[r]} = v_{ext}(\vec{r}'), \quad (49)$$

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

$$\frac{\delta E_{ee}[n, r]}{\delta n[r]} = \int \int d\vec{r}_1 \frac{n(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} = v_{ee}(n|\vec{r}), \quad (50)$$

y de la misma manera

$$\begin{aligned} E_{xc}[n] &= ????????? \\ \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]} &= v_{xc}(n|\vec{r}) \end{aligned} \quad (51)$$

Reemplazando en (48) tenemos

$$v_s(r) = v_{ext}(r) + v_{ee}(n, r) + v_{xc}(n|\vec{r}) \quad (52)$$

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 desafío 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 Apéndice 2 para detalles)

Resumamos, el procedimiento:

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

$$v_{xc}(n|\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n[r]} \quad (53)$$

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

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \underbrace{v_{ext}(r) + v_{ee}(n|\vec{r}) + v_{xc}(n|\vec{r})}_{v_s(n|\vec{r})} \right) \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad (54)$$

- Luego calculamos

$$n(r) = \sum_j^N |\phi_j(r)|^2, \quad (55)$$

recalculamos $v_s(n|\vec{r})$ y repetimos el esquema hasta converger a un cierto valor variacional $n_0(r)$.

- La energía total se calcula según el siguiente análisis. Si premultiplicamos la ec. (54) por $\phi_j^*(r)$ integramos y sumamos \sum_j^N llegamos a

$$\begin{aligned} \sum_j^N \varepsilon_j &= \overbrace{\sum_j^N \int d\vec{r} \phi_j^*(r) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2 \right) \phi_j(r)}^{T_s} + \overbrace{\int d\vec{r} n_0(r) v_{ext}(r)}^{V_{ext}} \\ &+ \underbrace{\int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 n_0(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} n_0(\vec{r}_2)}_{2E_{ee}} + \int d\vec{r} n_0(r) v_{xc}(n|r) \end{aligned} \quad (56)$$

$$\sum_j^N \varepsilon_j = T_s + V_{ext} + 2E_{ee} + \int d\vec{r} n_0(r) v_{xc}(r) \quad (57)$$

Comparandolo con (35), tenemos la energía total

$$E[n_0] = \sum_j^N \varepsilon_j - E_{ee} - \int d\vec{r} n_0(r) v_{xc}(r) + E_{xc}[n_0] \quad (58)$$

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 ejemplo. Para *exchange* en la LDA

$$E_{xc}^{LDA} = - \int d\vec{r} C_x n^{4/3}(r) < 0 \quad (59)$$

$$v_x^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[n]}{\delta n[r]} = -\frac{4}{3} C_x n^{1/3}(r) \quad (60)$$

$$\text{pero notar KS nos da} \quad (61)$$

$$\int d\vec{r} n(r) v_x^{LDA}(r) = - \int d\vec{r} \frac{4}{3} C_x n^{1/3} = \frac{4}{3} E_x^{LDA} \neq E_x^{LDA} \quad (62)$$

Es por esta razón que se debe corregir el $E_{xc}[n]$ en (58), o sea

$$E[n_0] = \sum_j^N \varepsilon_j - E_{ee} - \frac{4}{3} E_x^{LDA} + E_x^{LDA} = \sum_j^N \varepsilon_j - E_{ee} - \frac{1}{3} E_x^{LDA} \quad (63)$$

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 $t(\vec{r})$ (43) y por ende T_s

$$T_s = \sum_j^N \int d\vec{r} \phi_j^*(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_j(r), \quad (64)$$

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 $n(r)$, con la que se calcula V_{ext} , E_{ee} y E_{xc} .

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

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

FIG. 3:

B. 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 $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$

$$v_{ext} \xrightarrow{Ec.Sch} \Psi \xrightarrow{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle} observables \quad (65)$$

entre los observables esta precisamente la densidad

$$n(r) = \sum_j \langle \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_{2..}) | \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) | \Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_{2..}) \rangle \quad (66)$$

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

La DFT cambia el punto de vista. Se lee distinta. Parte del conocimiento de $n(r)$. Se resuelve la ec.(40) 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 os 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 $E[n] = \langle \Psi[n] | \hat{H} | \Psi[n] \rangle$ también es facil. Notar que obtener $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_{2..})$ a partir de $n(r)$, o sea $\Psi[n]$, implicaría determinar la inversa de (66) (resulta increíble!!!, ver Apéndice 2). Formalmente

$$n(r) \implies \Psi[n](\vec{q}_1, \vec{q}_{2..}) \implies v_{ext} \quad (67)$$

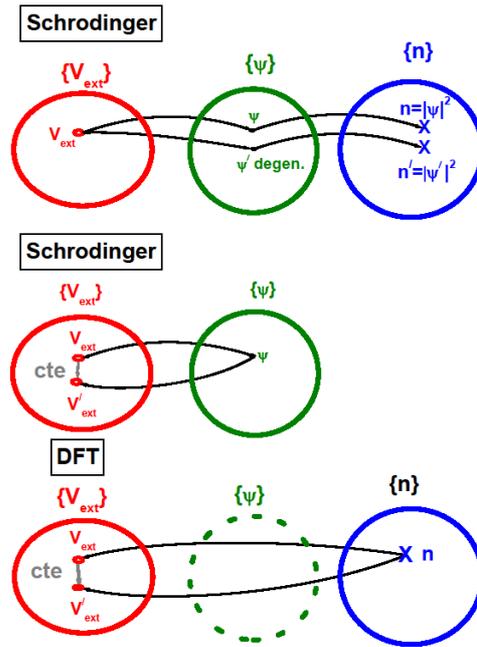


FIG. 4:

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 equivalentes 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 coulombiano usando Kato tenemos la presencia de una carga Z en la posición R , cuando

$$Z = -\frac{1}{2n(r)} \frac{dn(r)}{dr} \Big|_{r \rightarrow R}, \quad (68)$$

La DFT lo lee así: la densidad tiene información de la posición de los núcleos Coulombianos 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 biunivoca 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) a priori 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 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 cinética y de *exchange* en términos de una serie (no local, o sea que incluye el gradiente) basadas solamente en el **análisis dimensional**,

$$T[n] = \overbrace{C_k \int d\vec{r} n^{5/3}(\vec{r})}^{T^{(0)}=T^{LDA}[n]} + \overbrace{\frac{\lambda}{8} \int d\vec{r} \frac{|\vec{\nabla} n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})}}^{T^{(1)}} - \frac{1}{12} \nabla^2 n(r) + T^{(2)} + T^{(3)} \dots (69)$$

$$E_x[n] = \overbrace{C_x \int d\vec{r} n^{4/3}(\vec{r})}^{E_x^{(0)}=E_x^{LDA}[n]} - \overbrace{\beta \int d\vec{r} \frac{|\vec{\nabla} n(\vec{r})|^2}{n^{4/3}(\vec{r})}}^{E_x^{(1)}} + E_x^{(2)} + E_x^{(3)} + \dots (70)$$

si uso λ en $T^{(1)}$ 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 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 bien y el otro término da una corrección bastante buena . A primer orden uno podría poner

$$v_{xc}(r) \simeq v_x^{LDA}(r) = -\frac{4}{3} C_x n^{1/3}(r) (71)$$

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

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

FIG. 5:

D. Exchange de Becke (B)

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

$$E_x = -\frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)n(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}{r_{12}}, \quad (72)$$

$$\xrightarrow{r_2 \rightarrow \infty} -\frac{1}{2} \int d\vec{r}_2 \frac{1}{r_2} \underbrace{\int d\vec{r}_1 n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)n(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}_{\text{usando el problema de la práctica}}, \quad (73)$$

usando el problema de la práctica,

$$\xrightarrow{r_2 \rightarrow \infty} -\frac{1}{2} \int d\vec{r}_2 \frac{1}{r_2} n(\vec{r}_2), \quad (74)$$

$$E_x \xrightarrow{r_2 \rightarrow \infty} \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_2)u_x(r_2), \quad \text{lo que implica que} \quad (75)$$

$$u_x(r_2) \xrightarrow{r_2 \rightarrow \infty} -\frac{1}{2} \frac{1}{r_2}. \quad (76)$$

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

$$E_x^B = \int d\vec{r} n(\vec{r}) u_x^B(\vec{r}), \quad (77)$$

$$u_x^B(r) = u_x^{LDA}(r) - \beta n^{1/3}(r) \frac{x^2}{1 + 6\beta x \text{Arcsinh}(2^{1/3}x)}, \quad (78)$$

$$x = x(r) = \frac{|\vec{\nabla} n(r)|}{n^{4/3}(r)}. \quad (79)$$

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

$$u_x^B(r) = u_x^{LDA}(r) - \beta n^{4/3}(r)x^2 + O(x^4) = u_x^{LDA}(r) + \beta n^{4/3} \frac{|\vec{\nabla} n(r)|^2}{n^{8/3}(r)} + O(x^4), \quad (80)$$

$$= u_x^{LDA}(r) - \beta \frac{|\vec{\nabla} n(r)|^2}{n^{4/3}(r)} + O(x^4), \quad (81)$$

que coincide con la expansión (70)! basados solamente en un analisis dimensional. A grandes distancias podemos descartar el primer termino de (81) ya que tiene una caida exponencial

$$n(r) \rightarrow C e^{-2\zeta r}, \quad C = \text{constante} \quad (82)$$

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

$$x = \frac{|\vec{\nabla} n(r)|}{n^{4/3}(r)} \rightarrow \frac{|-2\zeta C e^{-2\zeta r} \hat{r}|}{C^{4/3} e^{-8/3 \zeta r}} = \frac{2\zeta}{C^{1/3}} e^{+2/3 \zeta r} \rightarrow \infty, \quad (83)$$

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

$$\text{Arcsinh}(2^{1/3}x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \ln(2 \times 2^{1/3}x) \quad (84)$$

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.

FIG. 6:

y reemplazando

$$u_x^B(r) \rightarrow -\beta n^{1/3}(r) \frac{x^2}{1 + 6\beta x \underbrace{\text{Arcsinh}(2^{1/3}x)}_{\ln(2 \times 2^{1/3}x)}}, \quad (85)$$

$$\rightarrow -\beta n^{1/3}(r) \frac{x}{6\beta \ln(2 \times 2^{1/3}x)} = -n^{1/3}(r) \frac{x}{6 \ln(x)}, \quad (86)$$

$$\rightarrow -\underbrace{(C e^{-2\zeta r})}_{n(r)}^{1/3} \frac{\overbrace{\left(\frac{2\zeta}{C^{1/3}} e^{+2/3 \zeta r} \right)^x}}{6 \ln \underbrace{\left(\frac{2\zeta}{C^{1/3}} e^{+2/3 \zeta r} \right)^x}} = -\frac{C^{1/3} 2\zeta}{C^{1/3} 6 \frac{2}{3} \zeta r \ln e} = -\frac{1}{2r}, \quad (87)$$

que es exactamente el *exchange* hole. Una maravilla!. Todas la B de la sopa de alfabetos se refieren a Becke, y casi todas a esta aproximación en particular. 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

$$E_{xc}^{app,SIC}[n] = E_{xc}^{app}[n] - \sum_i (E_{ee}[n_i] - E_{xc}^{app}[n_i]) \quad (88)$$

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 exactamente 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

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

$$u_c^{LYP}(r) = \overbrace{-\frac{a n^{1/3}}{d + n^{1/3}}}^{\text{Wigner}} \left\{ 1 + b n^{-5/3} \left[C_F n^{5/3} - 2t^W + \frac{1}{9} \left(t^W + \frac{1}{2} \nabla^2 n \right) \right] e^{-cn^{-1/3}} \right\} \quad (89)$$

$$t^W = \frac{1}{8} \left(\frac{|\nabla n|^2}{n} - \nabla^2 n \right) \quad (90)$$

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 (15). Reescribí la formula original para dejar en evidencia que el término de adelante tiene la misma estructura de la expresión de Wigner (24), recordar

$$E_c^W[n] = - \int d\vec{r} n(r) \frac{a n^{1/3}(r)}{d + n^{1/3}(r)}. \quad (91)$$

Y así queda definido el **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 groseramente que para el caso atómico neutro la correlación contribuye con 0.04 a.u. por electrón.

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

► $E < 0$

TABLE I. Correlation energies of atoms and molecules. 1
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 ^e	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 ^h	0.050
B(² P)	0.125 ^h	0.128
C(² P)	0.156 ^h	0.161
N(⁴ S)	0.189 ^h	0.188
Cl(² P)	0.735 ^h	0.688

^aExact energy corrected to be relatively free for infinite nuclei

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

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

^dEquation (21) or (22) of text.

FIG. 7:

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

IV. FINAL DE ESTRUCTURA 3. SIGUE MATERIAL ADICIONAL.

V. 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

$$\frac{\delta}{\delta n[r]} (c_a F_a[n(r)] + c_b F_b[n(r)]) = c_a \frac{\delta F_a[n(r)]}{\delta n[r]} + c_b \frac{\delta F_b[n(r)]}{\delta n[r]}, \quad (92)$$

$$\frac{\delta}{\delta n[r]} (F_a[n(r)] \times F_b[n(r)]) = F_b[n(r)] \times \frac{\delta F_a[n(r)]}{\delta n[r]} + F_a[n(r)] \times \frac{\delta F_b[n(r)]}{\delta n[r]}. \quad (93)$$

B. Expresiones integrales

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

$$F_1[n] = \int d\vec{r}' n^\alpha(r'), \quad (94)$$

$$F_1[n + \delta n] = \int d\vec{r}' (n + \delta n)^\alpha = \int d\vec{r}' (n^\alpha + \alpha n^{\alpha-1} \delta n + \dots), \quad (95)$$

$$= F_1[n] + \alpha \int d\vec{r}' n^{\alpha-1} \delta n, \quad (96)$$

$$\delta F_1[n] = F_1[n + \delta n] - F_1[n] = \alpha \int d\vec{r}' n^{\alpha-1} \delta n. \quad (97)$$

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

$$\frac{\delta F_1[n(r)]}{\delta n[r]} = \frac{F_1[n + \epsilon \delta(\vec{r}' - \vec{r})] - F_1[n]}{\epsilon} = \alpha n(r)^{\alpha-1} \quad (98)$$

La generalización es obvia,

$$F_1[n] = \int d\vec{r}' G[n(\vec{r}')], \quad \rightarrow \quad \frac{\delta F_1[n]}{\delta n} = \left. \frac{\partial G[n(\vec{r}')] }{\partial n(\vec{r}')} \right|_{\vec{r}'=\vec{r}} \quad (99)$$

y en particular, una muy utilizada (100)

$$F_1[n] = \int d\vec{r}' n(\vec{r}') v(\vec{r}') \quad \rightarrow \quad \frac{\delta F_1[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = v(\vec{r}) \quad (101)$$

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

$$F_2[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \frac{1}{|r_1 - r_2|} n(\vec{r}_2) \quad (102)$$

$$F_2[n + \delta n] - F_2[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \delta n(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} n(\vec{r}_2) \quad (103)$$

$$+ \frac{1}{2} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \delta n(\vec{r}_2) \quad (104)$$

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

$$\frac{\delta F_2[n[r]]}{\delta n[r]} = \frac{F_2[n + \delta n] - F_2[n]}{\epsilon} = \int d\vec{r}' n(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad (105)$$

Otra que tiene que ver con la energía cinética

$$F_3[n] = \frac{1}{8} \int d\vec{r}' \frac{\vec{\nabla}' n(r') \cdot \vec{\nabla}' n(r')}{n(r')} \quad (106)$$

$$F_3[n + \delta n] = \frac{1}{8} \int d\vec{r}' \frac{\vec{\nabla}'(n + \delta n) \cdot \vec{\nabla}'(n + \delta n)}{n + \delta n} \quad (107)$$

$$F_3[n + \delta n] - F_3[n] = \frac{1}{8} \int d\vec{r}' \left(\frac{2\vec{\nabla}' n \cdot \vec{\nabla}' \delta n}{n} - \frac{\vec{\nabla}' n \cdot \vec{\nabla}' n}{n^2} \delta n \right) \quad (108)$$

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

$$\frac{\delta F_3[n[r]]}{\delta n[r]} = -\frac{1}{8} \frac{\vec{\nabla} n \cdot \vec{\nabla} n}{n^2} + \frac{1}{4} \int d\vec{r}' \frac{\vec{\nabla}' n \cdot \vec{\nabla}' \delta(\vec{r}' - \vec{r})}{n} \quad (109)$$

Recordando que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \frac{\partial}{\partial x} \delta(x - x_0) = -\frac{\partial}{\partial x} f(x) \Big|_{x=x_0}, \quad \text{queda} \quad (110)$$

$$\frac{\delta F_3[n[r]]}{\delta n[r]} = \frac{1}{8} \frac{\vec{\nabla} n \cdot \vec{\nabla} n}{n^2} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 n}{n}, \quad (111)$$

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

$$F_4[n] = \int d\vec{r}' G[n(r'), |\nabla n(r')|, \nabla^2 n(r') \dots], \quad (112)$$

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

$$0 = \frac{\delta \mathcal{D}[q(t)]}{\delta q(t)} = \frac{\partial \mathcal{L}[\dots]}{\partial q(t')} \Big|_{t=t'} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}[\dots]}{\partial \dot{q}(t')} \Big|_{t=t'}, \quad (113)$$

que es un caso particular de lo anterior.

VI. 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 descriptas 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

$$(\hat{H}_0 + v_{ext})\Psi = E_g \Psi \quad (114)$$

donde Ψ es la autofunción, E_g es la energía del estado fundamental y \hat{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 $n(r)$

$$n(r) = \left\langle \Psi \left| \sum_j^{occ} \delta(\vec{r}_j - \vec{r}) \right| \Psi \right\rangle. \quad (115)$$

Por lo que podemos decir que (115) hace un mapping $\mathcal{F} \rightarrow \mathcal{N}$. Por lo que hicimos

$$\mathcal{V} \rightarrow \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{N} \quad (116)$$

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 $\mathcal{N} \longleftrightarrow \mathcal{F}$, 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

$$H\Psi = (H_0 + v_{ext})\Psi = E_g\Psi \quad (117)$$

$$H'\Psi = (H_0 + v'_{ext})\Psi = E'_g\Psi, \quad \text{restando} \quad (118)$$

$$[H - H'] \Psi = [v_{ext} - v'_{ext}] \Psi = [E_g - E'_g] \Psi, \quad \text{ó explicitamnte} \quad (119)$$

$$\sum_{i=1}^N [v_{ext}(\vec{r}_i) - v'_{ext}(\vec{r}_i)] \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = [E_g - E'_g] \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (120)$$

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

$$v_{ext}(\vec{r}_i) - v'_{ext}(\vec{r}_i) = E_g - E'_g = \text{Constante} \quad \text{!!!!!!}, \quad \text{entonces} \quad (121)$$

$$v'_{ext}(\vec{r}_i) = v_{ext}(\vec{r}_i) - \text{Constante} \quad (122)$$

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

$$H\Psi = (H_0 + v_{ext})\Psi = E_g\Psi, \quad / \quad E_g = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (123)$$

$$H'\Psi' = (H_0 + v'_{ext})\Psi' = E'_g\Psi' \quad / \quad E'_g = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle \quad (124)$$

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

$$E_g < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' + v_{ext} - v'_{ext} | \Psi' \rangle = E'_g + \langle \Psi' | v_{ext} - v'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (125)$$

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

$$E_g < E'_g + \int d\vec{r} n'(r) \sum_{i=1}^N [v_{ext}(\vec{r}_i) - v'_{ext}(\vec{r}_i)] \quad (126)$$

Lo mismo considerando

$$E'_g < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle < E_g + \int d\vec{r} n(r) \sum_{i=1}^N [v'_{ext}(\vec{r}_i) - v_{ext}(\vec{r}_i)] \quad (127)$$

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

$$E_g + E'_g < E'_g + E_g. \quad (128)$$

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 filosóficas

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

$$n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2. \quad (129)$$

Integremosla en la variable \vec{r}_N

$$n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}) = \overbrace{\binom{N}{1}}^N \int dr_N |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2, \quad \text{y luego en } \vec{r}_{N-1} \quad (130)$$

$$n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-2}) = \binom{N}{2} \int d\vec{r}_{N-1} d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2, \dots \text{ y finalmente} \quad (131)$$

$$n(\vec{r}) = \underbrace{\binom{N}{N-1}}_N \int d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2, \quad (132)$$

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 (127))

2) Si el observable es un *single particle operator*, el uso de la densidad (132) 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 !!)

$$v_{ext} = \frac{(E_g - H_0 \Psi)}{\Psi}. \quad (133)$$

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}) . La DFT no pone el número de habitación 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 $v_{ext} - representability$.

VII. APENDICE 3: FUNCIONALES DE EXCHANGE Y CORRELACION

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

$$E_x = \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_2) v_x(\vec{r}_2), \quad (134)$$

$$v_x(\vec{r}_2) = \int d\vec{r}_1 \left(\frac{1}{2r_{12}} \right) \rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad \text{con} \quad (135)$$

$$\rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{n(\vec{r}_1, \vec{r}_2)n(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}{n(\vec{r}_2)}, \quad \text{con la condición} \quad (136)$$

$$\int d\vec{r}_1 \rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -1 \quad (137)$$

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

$$\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \rho_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \rho_c(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (138)$$

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

$$E_{xc} = \int d\vec{r}_2 n(\vec{r}_2) v_{xc}(\vec{r}_2), \quad (139)$$

$$v_{xc}(n|\vec{r}_2) = \int d\vec{r}_1 \left(\frac{1}{2r_{12}} \right) \rho_{xc}(n|\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (140)$$

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, metagradiientes, etc que escriben

$$E_{xc} \simeq \int d\vec{r} n(\vec{r}) v_{xc} [n(r), \nabla n(r), \nabla^2 n(r), \tau(r)] \quad (141)$$

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

VIII. APENDICE 4: PAIR CORRELATION FUNCTION

Es importante, reescribir, a ρ_{xc} como

$$\rho_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = n(r_1) (\bar{g}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - 1) \quad (142)$$

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)

$$g_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g_x(r_{12}) = \frac{9}{2} \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 \quad (143)$$

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

$$V_d = +\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int d\vec{r}_2 \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{r}_2) \left[\sum_{\lambda'} \int d\vec{r}_1 \psi_{\lambda'}^{\dagger}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{r}_1) \right] \psi_{\lambda}(\vec{r}_2), \quad (144)$$

$$= \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 V_d(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (145)$$

$$V_x = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int d\vec{r}_2 \psi_{\lambda}^{\dagger}(\vec{r}_2) \left[\sum_{\lambda'} (\sigma_{\lambda} \cdot \sigma_{\lambda'})^2 \int d\vec{r}_1 \psi_{\lambda'}^{\dagger}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \psi_{\lambda'}(\vec{r}_1) \right] \psi_{\lambda}(\vec{r}_2), \quad (146)$$

$$= \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (147)$$

En la DFT pdemos hacer hacer

$$\sum_{\lambda, \sigma} \psi_{\lambda, \sigma}(\vec{r}_2) = \underbrace{\sum_{\sigma_{\vec{k}}} \int d\vec{k} \Theta(k_F - k)}_{\sum_{\lambda \sigma_{\vec{k}}}} \underbrace{\frac{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} \sigma_{\vec{k}}}_{\psi_{\lambda \sigma_{\vec{k}}}(\vec{r})}, \quad \sigma_{\vec{k}} = \uparrow, \downarrow \quad (148)$$

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

$$V_d(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = +2 \frac{1}{2} \int d\vec{k} \Theta(k_F - k) \int d\vec{k}' \Theta(k_F - k') \times \underbrace{\frac{\exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda}^*(\vec{r}_2)} \underbrace{\frac{\exp(-i \vec{k}' \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}^*(\vec{r}_1)} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\frac{\exp(i \vec{k}' \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}(\vec{r}_1)} \underbrace{\frac{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda}(\vec{r}_2)} \quad (149)$$

$$V_d(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{1}{r_{12}} \frac{1}{2} n_0 n_0, \quad \text{donde} \quad (150)$$

$$n_0 = 2 \int d\vec{k} \frac{\Theta(k_F - k)}{(2\pi)^{3/2}} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad (151)$$

y k_F es la velocidad de Fermi.

El término de intercambio es equivalentemente,

$$V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -2 \frac{1}{2} \overbrace{\int d\vec{k} \Theta(k_F - k)}^{\Sigma_\lambda} \overbrace{\int d\vec{k}' \Theta(k_F - k')}^{\Sigma_{\lambda'}} \times \underbrace{\frac{\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_\lambda^*(\vec{r}_2)} \underbrace{\frac{\exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}^*(\vec{r}_1)} \frac{1}{r_{12}} \underbrace{\frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_1)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_\lambda(\vec{r}_1)} \underbrace{\frac{\exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}_2)}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}(\vec{r}_2)} \quad (152)$$

$$V_x(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{1}{r_{12}} \frac{1}{(2\pi)^6} \left| \int d\vec{k} \Theta(k_F - k) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{12}) \right|^2 \quad (153)$$

$$= -\frac{1}{r_{12}} \frac{1}{(2\pi)^6} (4\pi k_F^3)^2 \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 = \frac{9}{4} n_0 n_0 \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 \quad (154)$$

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

$$k_F r_{12} = 1.9192 \frac{r_{12}}{r_s} \quad (155)$$

Sumando ambos términos

$$V_d(r_{12}) + V_x(r_{12}) = \frac{1}{2} n_0 n_0 \frac{1}{r_{12}} \left[1 - \frac{9}{2} \left(\frac{j_1(k_F r_{12})}{k_F r_{12}} \right)^2 \right] \quad (156)$$

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

$$\frac{V_d(r_{12}) + V_x(r_{12})}{\frac{1}{2} n_0 n_0 \frac{1}{r_{12}}} = g(r_{12}) \rightarrow \begin{cases} 1, & r_{12} \rightarrow \infty \\ \frac{1}{2}, & r_{12} \rightarrow 0 \end{cases} \quad (157)$$

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..