

La corrección más obvia a la aproximación local es la expansión en gradientes, la cual es utilizada tanto para la energía de intercambio como para la energía de correlación.

Sin embargo, se sabe que la expansión es divergente, por lo tanto se requieren técnicas matemáticas bastante especiales para "resumar" los términos necesarios y evitar la divergencia. Además se ha visto también que es conveniente corregir ciertos términos de tal forma que la funcional final cumpla con tantas condiciones exactas como sea posible. Aparte de las ya vistas condiciones como la regla de la suma para el agujero de intercambio y correlación a varias propiedades que aparecen de relaciones de escalamiento, las cuales pueden tener una interpretación física. Recordemos que la densidad escalada es $\rho_\lambda(\vec{r}) = \lambda^3 \rho(\lambda \vec{r})$, entonces el límite de baja densidad corresponde a $\lambda \rightarrow 0$ y el límite de alta densidad a $\lambda \rightarrow \infty$. La condición más fuerte de escalamiento es

$$E_{xc}[\rho_\lambda] > \lambda E_{xc}[\rho] \text{ para } \lambda > 1. \quad (1)$$

En cambio, en el límite de baja densidad

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda} E_{xc}[\rho_\lambda] < E_{xc}[\rho] \quad (2)$$

En el límite de alta densidad se conoce solo una relación para el caso de escalamiento en solo una dirección, es decir, se escala solo una coordenada (supongamos la x, ρ_λ^x) :

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} E_{xc}[\rho_\lambda^x] > -\infty \quad (3)$$

Por otro lado, la funcional también tiene que cumplir con la cota de Lieb–Oxford:

$$E_{xc}[\rho] \geq -D \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (4)$$

con $1.44 \leq D \leq 1.68$.

Las funcionales por separado, es decir, $E_x[\rho(\vec{r})]$ y $E_c[\rho(\vec{r})]$, también deben cumplir con ciertas igualdades y desigualdades. Mucho más se puede encontrar en (*por ejemplo: K. Burke, J. Perdew and M. Levy, in J. Seminario, Modern Density Functional Theory, pg. 29, Ed. Elsevier 1995*)

Es por eso, que las funcionales que cumplen con esta filosofía, es decir, basarse en una expansión de gradientes modificada, se llaman genéricamente, Generalized Gradient Approximation, **GGA**.

Un ejemplo para la energía de intercambio es la funcional : **PW86**

$$E_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] = -c_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} F(x) d\vec{r} \quad (5)$$

con

$$x = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_F \rho(\vec{r})} \quad (6)$$

y

$$k_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3} \quad (7)$$

en que la expansión toma la siguiente forma:

$$F(x) = (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{1/15} \quad (8)$$

Expansion en gradiente:

Es conveniente partir de la matriz de densidad de primer orden:

$$\rho_s(\vec{r}, \vec{r}') = \sum \phi_i(\vec{r})\phi_i(\vec{r}') \quad (9)$$

donde los orbitales ϕ_i son las soluciones de las ecuaciones de Kohn y Sham:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r})\right)\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (10)$$

Ahora, por los teoremas de H-K sabemos que la matriz de densidad de primer orden es una funcional de la densidad: $\rho_1 = \rho_1[\rho]$. De tal forma que es lícito escribir:

$$E_x[\rho] = -\frac{1}{2} \int \frac{|\rho_s(\vec{r}, \vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (11)$$

La idea es entonces escribir la matriz de densidad en términos de la densidad para construir el potencial de Kohn y Sham, resolver las ecuaciones y obtener nuevamente la densidad, pero no numericamente, sino, analíticamente para terminar entonces con la energía de intercambio como una funcional de la densidad. Para eso, comenzaremos por escribir en forma distinta la matriz de densidad de primer orden:

$$\begin{aligned} \rho_1(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum \theta(\epsilon_F - \epsilon_j) \langle \vec{r}' | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \vec{r} \rangle \\ &= \langle \vec{r}' | \sum \theta(\epsilon_F - \hat{T}_s - v_{eff}) | \phi_j \rangle \langle \phi_j | \vec{r} \rangle \end{aligned} \quad (12)$$

donde θ es la función escalera:

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{si } x > 0, \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases}$$

Pero como el conjunto completo de orbitales es completo, la última ecuación se simplifica a:

$$\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') = \langle \vec{r} | \theta(\epsilon_F - \hat{T}_s - v_{eff}) | \vec{r}' \rangle \quad (13)$$

Usando ahora la transformada de Laplace de la función escalera:

$$\theta(\epsilon_F - \hat{T}_s - v_{eff}) = \frac{1}{2\pi} \int \beta^{-1} \exp[\beta(\epsilon_F - \hat{T}_s - v_{eff})] d\beta \quad (14)$$

se puede escribir la matriz de densidad como

$$\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2\pi} \int \beta^{-1} \exp[\beta\epsilon_F] C(\vec{r}, \vec{r}', \beta) d\beta \quad (15)$$

con

$$C(\vec{r}, \vec{r}', \beta) = \langle \vec{r} | \exp[-\beta(T + v_{eff})] | \vec{r}' \rangle \quad (16)$$

Entonces, mediante las últimas ecuaciones dado un potencial efectivo, tenemos una ecuación para encontrar la matriz de densidad de primer orden, cuya diagonal es la densidad, o sea, tenemos una ecuación del tipo

$$\rho(\vec{r}) = \langle \vec{r} | \theta(\epsilon_F - \hat{T}_s - v_{eff}) | \vec{r} \rangle \quad (17)$$

esta ecuación, junto con la ec. del potencial de Kohn y Sham:

$$v_{eff} = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc} \quad (18)$$

son solo otra forma de escribir las ecuaciones de Kohn y Sham. Dada una aproximación a ec. (14) puedo resolver ec. (13) y la solución de la ec. (13) me permite resolver la ec.(14). Es entonces una version de las ecs. de Kohn y Sham que, con la importante diferencia que no depende de los orbitales. La función $C(\vec{r}, \vec{r}', \beta)$ se conoce como un propagador y existen intentos de calcularlo mediante "path integrals".

La expansion en gradientes consiste, en cambio, en expandir la ec.(11) para ρ_1 , en potencias del potencial v_{eff} , obteniendo una expresión de la forma:

$$\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') = \rho_1[v_{eff}, \nabla v_{eff}, \nabla^2 v_{eff}, \dots] \quad (19)$$

luego se debe tomar su diagonal e invertirla para despejar v_{eff} :

$$v_{eff} = v_{eff}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \nabla^2 \rho(\vec{r}), \dots) \quad (20)$$

El resultado se coloca en la ec.(9) y esto en la ec. (7) para obtener una funcional de la energía de intercambio en términos de la densidad.

Existen distintas formas de realizar esto, todas usando técnicas matemáticas bastante antiguas y bastante engorrosas. Nosotros

veremos como ejemplo, solo una de ellas, el método de Kirzhnits, el cual consiste en primero realizar una transformada de Fourier de la expresión (8) para la matriz de densidad de primer orden:

$$\rho_1(\vec{r}, \vec{r}') = \int \langle \vec{r} | \theta(\hat{E}_F - \hat{T} | \vec{k} \rangle \langle \vec{k} | \vec{r}' \rangle d\vec{k} \quad (21)$$

Para simplificar la notación escribamos ahora $\theta = f$, $-\hat{T} = \hat{a}$ y $\hat{E}_F = \hat{b}$. Lo que nos permite plantear el problema matemático de la siguiente forma: Dado los vectores propios de un operador \hat{a} :

$$\hat{a}|a \rangle = a|a \rangle \quad (22)$$

como podemos calcular la cantidad

$$f(\hat{a} + \hat{b})|a \rangle \quad (23)$$

si el operador \hat{b} no conmuta con \hat{a} . Entonces, la transformada de Laplace queda ahora como:

$$f(\hat{a} + \hat{b}) = \frac{1}{2\pi} \int d\beta F(\beta) e^{\beta(\hat{a} + \hat{b})} |a \rangle \quad (24)$$

Introduciendo ahora el operador:

$$\hat{K}(\beta) = e^{-\beta\hat{b}} e^{\beta(\hat{a} + \hat{b})} e^{\beta\hat{a}} \quad (25)$$

la transformada de Laplace queda como:

$$f(\hat{a} + \hat{b}) = \frac{1}{2\pi} \int d\beta F(\beta) e^{\beta(a+\hat{b})} \hat{K}(\beta) |a \rangle \quad (26)$$

donde el operador \hat{a} ha sido reemplazado por sus valores propios que son conocidos. Entonces, expandiendo ahora el operador $\hat{K}(\beta)$ en una serie de potencia con respecto a β

$$\hat{K}(\beta) = \sum \beta^n \hat{O}_n \quad (27)$$

se puede encontrar la siguiente relación de recurrencia:

$$\hat{O}_0 = 1 \quad \hat{O}_1 = 0 \quad (28)$$

$$\hat{O}_{n+1} = \frac{1}{n+1} \left([\hat{a}, \hat{O}_n] + \sum_j \hat{C}_j \hat{O}_{n-j} \right) \quad (29)$$

$$\hat{C}_j = \frac{(-1)^j}{j!} [\hat{b}, [\hat{b}, [\dots [\hat{b}, \hat{a}] \dots]]] \quad (30)$$

Insertando esta expresión en la transformada de Laplace uno obtiene una expansión en término de las derivadas de la función f

$$f(\hat{a} + \hat{b}) |a \rangle = \sum f^{(n)}(a + \hat{b}) \hat{O}_n |a \rangle \quad (31)$$

lo cual se traduce en una expansión de la matriz de densidad de primer orden en términos de la densidad y sus derivadas. Lo cuál puesto en la ecuación para la energía de intercambio dá una expansión de esta como funcional de la densidad y sus derivadas:

$$E_x[\rho(\vec{r})] = E_x^0[\rho(\vec{r})] + E_x^2[\rho(\vec{r})] + \dots \quad (32)$$

o, en términos de las correspondientes densidad de energía de intercambio:

$$E_x^{2l} = \int d\vec{r} e_x^{2l}(\vec{r}) \quad (33)$$

donde los primeros términos son:

$$e_x^0(\vec{r}) = -c_x k_F^4 \quad (34)$$

y

$$e_x^2(\vec{r}) = -c_x^{(2)} \frac{(\nabla k_F^2)^2}{k_F^2} \quad (35)$$

Una de las funcionales de intercambio más usadas es la de Becke **B88** (PRA38(1988) 3098), la cuál está basada en los límites asimptóticos del potencial de intercambio y de la densidad:

densidad de energía de intercambio:

$$E_x = \int \rho(\vec{r}) U_x(\rho, \vec{r}) d\vec{r} \quad (36)$$

y se sabe que:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U_x = -\frac{1}{r} \quad (37)$$

y el límite asimptótico de la densidad es:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\vec{r}) = e^{-\alpha r} \quad (38)$$

Becke simplemente buscó una funcional fenomenológica que cumpliera con el límite asimptótico y que al mismo tiempo para $x \rightarrow 0$ recobrarla la expresión del gas homogéneo:

$$E_x = E_x^{LDA} - \beta \int \rho(\vec{r})^{4/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x} d\vec{r} \quad (39)$$

donde β es un parámetro empírico ajustado a reproducir la energía de intercambio de los gases nobles ($\beta=0.0042$).

Otras funcionales de intercambio:

PW91 : una mejora a la ya vista **PW86**

PBE : Perdew, Burke y Ernzerhof (1996)

meta-GGA : funcionales dependiendo del laplaciano de la densidad \rightarrow dependencia de la densidad de energía cinética

Funcionales de la energía de correlación
LYP
basado en Colle–Salvetti (1975)

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \Psi^{HF}(1, 2, \dots, N)C(1, 2, \dots, N) \quad (40)$$

Ansatz para el factor de correlación

$$C = \prod_{i,j=1}^N f(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (41)$$

con

$$f(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = 1 - \phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (42)$$

De esa forma se obtiene:

$$\rho_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \rho_2^{HF}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)[1 - 2\phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)^2] \quad (43)$$

y la energía de correlación está dada por:

$$E_c = \frac{1}{2} \int \frac{1}{r_{12}} \rho_2^{HF}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) [\phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)^2 - 2\phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)] \quad (44)$$

exigiendo que ρ_2 cumpla con las condiciones de normalización y la condición de cúspide, Colle y Salvetti modelaron la función ϕ de la siguiente forma

$$\phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = e^{-\beta^2 r^2} [1 - \Phi(\vec{R})(1 + r/2)] \quad (45)$$

con $\vec{R} = (\vec{r}_1 + \vec{r}_2)/2$ y $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$

y

$$\Phi = \frac{\sqrt{\pi}\beta}{1 + \sqrt{\pi}\beta} \quad (46)$$

β es un parámetro que mide el tamaño del agujero de Fermi. Por argumentos dimensionales la forma más simple es:

$$\beta = q\rho(\vec{r})^{1/3} \quad (47)$$

Finalmente, después de bastante más elaboración, se obtiene:

$$E_c = -4a \int \frac{\rho_2^{HF}(\vec{r}, \vec{r})}{\rho(\vec{r})} \left[\frac{1 + b\rho(\vec{r})^{-8/3}[\nabla^2 \rho_2^{HF}(\vec{R}, \vec{r})]_{r=0} e^{c\rho^{-1/3}}}{1 + d\rho^{-1/3}} \right] d\vec{r} \quad (48)$$

Esta ecuación no es una funcional de la densidad pues depende de ρ_2^{HF} . Lee, Yang y Parr (PRB37(1988) 785) la convirtieron en una funcional de la densidad. Para eso usaron que:

$$\rho_2^{HF}(\vec{r}, \vec{r}) = \frac{1}{4}\rho(\vec{r})^2 \quad (49)$$

además, hasta segundo orden en una expansión de gradientes:

$$\nabla^2 \rho_2^{HF}(\vec{R}, \vec{r})|_{r=0} = \rho(\vec{r})[t_{HF}(\vec{r}) - 2t_W(\vec{r})] \quad (50)$$

expandiendo también T_{HF} en términos de la densidad, ellos arribaron a la siguiente expresión:

$$E_c = -a \int (\rho + b\rho^{-2/3} [c_F \rho^{5/3} - 2t_W + [t_W/9 + \nabla^2 \rho/18]]) / (1 + d\rho^{-1/3}) d\vec{r} \quad (51)$$

Por lo tanto, **BLYP** significa usar B88 como funcional de intercambio en conjunto con **LYP** como funcional de correlación. Idem interpretación para **BPW91**, o cualquier otra combinación. *Muchas no tienen ningún significado físico*

Funcionales híbridas: B3LYP , B3PW91

de la aproximación adiabática tenemos que:

$$E_{xc} = F_{\lambda=1} - F_{\lambda=0} - J \quad (52)$$

y

$$E_{xc} = \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} - J \quad (53)$$

o sea , podemos escribir

$$E_{xc} = \int_0^1 d\lambda E_{xc,\lambda} \quad (54)$$

la aproximación más elemental para la integral es:

$$E_{xc} = \frac{1}{2}(E_{xc,\lambda=1} - E_{xc,\lambda=0}) \quad (55)$$

Ahora, notando que $E_{xc,\lambda=0}$ corresponde al caso no interactuante y que $E_{xc} = E_{xc,\lambda=1} + T_c$, podemos ver que para el caso no interactuante $\lambda = 0$, tenemos que

$$E_{xc,\lambda=0} = E_x^{HF} \quad (56)$$

Por lo tanto, el intercambio de Hartree–Fock es una parte importante de la funcional de intercambio y correlación. Entonces la propuesta de Becke es:

$$E_{xc} = bE_x^{HF} + (1 - b)E_{xc,\lambda=1} \quad (57)$$

$$E_{xc} = bE_x^{HF} + (1 - b)E_{xc}^{DFA} \quad (58)$$

en que E_{xc}^{DFA} es alguna aproximación a la funcional de intercambio y correlación. El principal cuidado en este tipo de aproximaciones es no contar dos veces la energía de intercambio. En la última ecuación, b entra como un parámetro ajustable. Finalmente, la opción un poco más elaborada, es la conocida funcional **B3LYP** que contiene tres parámetros y se expresa de la siguiente forma:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - e_x^{LSDA}) + a_x\Delta E_x^{B88} + a_c\Delta E_c^{LYP} \quad (59)$$

Vale la pena aclarar que la formulación original de Becke no corresponde a esa funcional, sino que a la mezcla de la funcional de intercambio **B88** con la funcional de correlación **PW91** (J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648) llamada **B3PW91**:

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - e_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (60)$$