

Teoría del Funcional de la Densidad

Patricio Fuentealba

versión Noviembre 2020

Patricio Fuentealba
Dpto. Física, Fac. Ciencias, U. de Chile, e-mail: pfuntea@u.uchile.cl

Chapter 1

Introducción

Teoría del funcional de la densidad es el nombre con que usualmente se conoce este método, basado principalmente, en dos teoremas demostrados por Hohenberg y Kohn en el año 1964–5 . En lo fundamental, se trata de encontrar un método que permita calcular la energía y cualquier otra propiedad de un sistema electrónico sin siquiera tener que escribir el hamiltoniano ni conocer la función de onda, en principio eso es posible a partir justamente de la densidad electrónica. Es decir, toda la información disponible del sistema (átomo, molécula, cluster o sólido) esta contenida en la densidad. Algunas palabras sobre el título. Es usual hablar y escribir Teoría del funcional de la densidad. Pero esto requiere algunas precisiones. Formalmente, no es una teoría, es un método. No puede existir una teoría dentro de otra teoría, y este método esta inserto dentro de una teoría que es la mecánica cuántica. Sin embargo, seguiremos la tendencia mayoritaria y la llamaremos teoría. Por otro lado, generalmente se habla del funcional, en singular, pues se piensa tan solo en el funcional de la energía total. Pero, como veremos más adelante, existen diversos funcionales, y esa es la razón por la cual hablamos de las funcionales de la densidad. Entonces, en lo medular, estos apuntes mostrarán que la densidad contiene toda la información del

sistema y discutiremos sus consecuencias. Más adelante escribiremos el hamiltoniano con que trabajaremos, por ahora basta decir que nuestra presentación sera bajo la aproximación de Born Oppenheimer. La teoría puede ir más allá de eso, pero estos apuntes no.

Una vez conocido el hamiltoniano podemos solucionar la ecuación de Schroedinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

donde Ψ es la función de onda que depende de las variables de todos los electrones, $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$ y las respectivas variables de spin s_1, s_2, \dots . llamaremos en forma simbólica el vector \mathbf{x} como el vector que agrupa las variables de posición \mathbf{r} y la de spin s , $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, s)$. Más adelante y simplemente por comodidad (frojera) del que escribe, usaremos solamente las variables sin negrita, entendiendo que se trata de un vector, ya que difícilmente se prestara para malos entendidos. Esta función de onda Ψ tiene entonces $4N$ variables, donde N es el número de electrones. Un número muy grande de variables, lo cual hace completamente imposible pensar en soluciones analíticas. Por ejemplo, para el átomo de cobre, estamos hablando de una función de 116 variables. Nuestra primera tarea será entonces ver como podemos reducir el número de variables sin perder información acerca del sistema a estudiar.

Sabemos que el cuadrado de la función de onda da la probabilidad de encontrar las partículas alrededor de un elemento de volumen $dx_1 dx_2 \dots$. Ahora si integramos, sumamos, sobre todas las variables de spin y las coordenadas r excepto una, tenemos

$$\rho(r) = N \sum_s \int |\Psi(x_1, x_2, \dots)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (2)$$

donde N es el número de electrones y la suma sobre s representa en forma simbólica la integración sobre las variables de spin.

$\rho(r)$ es la densidad y el objeto de nuestro curso. Representa la probabilidad de encontrar un electrón o fracción de él, alrededor del punto r , independiente de su spin. Esta función, la densidad electrónica es siempre una función de tres variables, las coordenadas x, y, z del vector r . Esto es algo muy importante, pues $\rho(r)$ es una función de tres variables para cualquier sistema, ya sea el átomo de hidrógeno o la molécula del ADN. Supongamos que queremos estudiar la estructura electrónica del átomo de cobre. Su función de onda, sin considerar el spin, depende de 87 variables ($N=29$). Algo que en la práctica, sin modelos aproximados, es imposible de manejar. Entonces, si pudiéramos reducir el problema a conocer la densidad electrónica $\rho(r)$, tendríamos que trabajar tan solo con una función de tres variables. Eliminando así una de las grandes pesadillas de la teoría de muchos cuerpos. la pesadilla de $3N$. Sin más ni menos, eso es lo que propone la teoría del funcional de la densidad, demostrar que basta conocer la densidad para conocer todas las propiedades, y que para conocer la densidad no es necesario resolver la ecuación de Schroedinger y aplicar la ecuación (2). Veremos que la energía es una funcional de la densidad.

Mucho antes de los teoremas de Hohenberg y Kohn, que demuestran que la energía es una funcional de la densidad, ya existían modelos al respecto. A finales de 1920, cuando la mecánica cuántica era aún un bebe de pecho, en sus

ratos libres Thomas y Fermi propusieron un modelo para calcular la energía a partir de la densidad. Poco tiempo despues, mientras resolvía un puzzle con la mano derecha, con la izquierda Dirac extendio el modelo, y con todo eso von Weissaecker también quiso participar. El modelo final es el venerable modelo de Thomas Fermi Dirac von Weissaecker. Mi única pregunta al respecto es: por qué Heisenberg no se unió al grupo?. Lamentablemente el modelo final, Thomas Fermi Dirac von Weissaecker produce resultados cualitativamente erróneos, por lo que quedo en desuso y olvidado.

Bastante más adelante en el tiempo, finales de 1950, principios de lo 60, Wilson, premio nobel de química, dio argumentos físicos para suponer que la densidad contiene toda la información. Veremos que toda la información que se necesita para escribir el hamiltoniano y resolver la ecuación de Schroedinger para obtener la energía y todas las propiedades del sistema, son el número de electrones, N y el potencial que sienten estos electrones, el cual es la atracción núcleo electrón. Conociendo la densidad, el número de electrones es conocido, ya que

$$\int \rho(r) dr = N \quad (3)$$

y usando la condición de cúspide de Kato

$$\frac{\partial \rho(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_\alpha} = -2Z_\alpha \rho(r_\alpha) \quad (4)$$

donde r_α es la posición del núcleo α , podemos conocer la carga nuclear y la posición de cada núcleo y así escribir el hamiltoniano y asunto resuelto.

La densidad ya esta presentada, pero la teoría es de un

funcional de la densidad, si que nos falta conocer que es un funcional. Por lo que la parte más importante de este capítulo será repasar las herramientas más básicas del análisis funcional. Esto lo haremos sin ninguna rigurosidad matemática, lo haremos de una forma tal, que si un matemático lee esto le daría de seguro un ataque al corazón. Para los más interesados en el formalismo matemático pueden buscar cualquier libro de análisis funcional, cualquiera, pero yo recomiendo fuertemente el libro de Elliot Lieb.

Bueno, una funcional es un protocolo matemático que transforma una función en un número, del mismo modo que una función es un protocolo matemático que transforma un número en otro número. El caso más trivial de una funcional es del tipo

$$I[y(x)] = \int_{x_1}^{x_2} g(x, y(x), dy/dx) dx \quad (5)$$

donde g es una función arbitraria. Vemos que cumple con lo que dijimos, es un protocolo matemático que toma una función $y(x)$ y la transforma en un número, el resultado de la integración. La funcional puede pensarse como una función de muchas variables que son nonnumerables y la palabra muchas tiende a infinito. Entonces, en el caso de una función tenemos

$$df(x) = \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i \quad (6)$$

el análogo en una funcional $F[f(x)]$ es

$$\delta F[f] = \int \left[\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x)} \right] \delta f(x) dx \quad (7)$$

con lo que la derivada funcional queda definida. Esta es

$$\left[\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \right] = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{F[f + \epsilon \delta(x - x')] - F[f]}{\epsilon} \quad (8)$$

donde $\delta(x - x')$ es la función delta de Dirac. Observen la gran analogía con la definición de la derivada de una función. En la última ecuación hemos hecho una pequeña generalización que espero descubran los que no están dormidos. Entonces veamos un ejemplo simple de cálculo de la derivada funcional. Supongamos que nuestra funcional es $F[f(x)] = \int f(x)^2 dx$ entonces

$$\delta F[f(x)] = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int \frac{(f(x) + \epsilon \delta(x - x'))^2 - f(x)^2}{\epsilon} \delta f(x) dx \quad (9)$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int \frac{2\epsilon f(x)\delta(x - x') + (\epsilon \delta(x - x'))^2}{\epsilon} \delta f(x) dx \quad (10)$$

despreciando términos cuadráticos en ϵ

$$\delta F[f(x)] = \int 2f(x)\delta(x - x') dx' \delta f(x) dx \quad (11)$$

obteniendo finalmente

$$\left[\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \right] = 2f(x) \quad (12)$$

generalizando este simple cálculo, se puede demostrar que para una funcional del tipo $F[f(x)] = \int f(x)^n dx$ la derivada es $n f(x)^{n-1}$. Exactamente análoga a la derivada de una función $f(x) = x^n$. Siguiendo con las generalizaciones simples, sin demostración matemática, cualquier funcional en que su argumento es expandible en una serie de po-

tencias, como son la mayoría de las funciones simples, su derivada funcional es análoga a la derivada de la función correspondiente. Hasta ahora entonces la receta es imaginarse que el argumento de la funcional, la función $f(x)$, se manipula tal cual la variable x de una función. Ejemplo. la derivada funcional de $F[f(x)] = \int \text{sen}(f(x))dx$ es igual a $\text{cos}f(x)$ y la de $F[f(x)] = \int \ln f(x)dx$ es $1/f(x)$. Además cumple con las reglas elementales de las derivadas, como por ejemplo la derivada funcional de una suma es la suma de las derivadas, y la de un producto, bueno, igual que la derivada de un producto:

$$\left[\frac{\delta F[f(x)]G[f(x)]}{\delta f(x')} \right] = \left[\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \right] G[f(x)] + \left[\frac{\delta G[f(x)]}{\delta f(x')} \right] F[f(x)] \quad (13)$$

Hasta aquí con las derivadas simples, pero como derivamos una funcional del tipo:

$$T_w[\rho(r)] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} dr \quad (14)$$

Más adelante nos toparemos con esta funcional. Es la funcional de la energía cinética de von Weissaecker. Recuerdan en qué modelo la postuló?. von Weissaecker tiene por nombre completo Carl Friedrich Freiherr von Weizsäcker, su hermano Richard Freiherr von Weizsäcker fue presidente de la república alemana. El, Carl, estudio junto con Heisenberg las aplicaciones de la mecánica cuántica a la física nuclear y con Hund las aplicaciones a la física atómica. Murió el año 2007. Volvamos a la funcional. Cómo la derivamos?. Podemos seguir el mismo método partiendo de la definición y buscando el límite. Es un tanto engorroso pero a muchos les gusta porque se va a la segura. Para las mentes más perezosas como la mía, basta una receta de cocina. Para

cualquier funcional de la forma

$$F[\rho] = \int f(x, \rho(x), \rho^{(1)}(x), \rho^{(2)}(x), \dots) dx \quad (15)$$

en que la notación, bastante mala, es $\rho^{(n)} = \frac{\partial^n \rho(x)}{\partial x^n}$, la derivada funcional viene dada por

$$\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} = \frac{\partial f}{\partial \rho} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho^{(1)}} \right) + \frac{d}{dx^2} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho^{(2)}} \right) - \dots \quad (16)$$

La extensión a tres variables es obvia. No presenta nada nuevo. Así la receta esta dada y funciona en el 99% de los casos. Basta con que la función ρ se comporte bien. Sea lo que sea comportarse bien.

Claro que con las derivadas funcionales no siempre la vida es tan fácil:

Ejercicio:

Encontrar la segunda derivada funcional de la funcional

$$T_w[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} dr$$

Encontrar la derivada funcional de $\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} dr dr'$

Ahora veremos otras propiedades de las funcionales. Por ejemplo, es fácil ver que toda función es una funcional. Escribamos una función cualquiera $f(x)$ como

$$f(x) = \int f(x') \delta(x - x') dx' \quad (17)$$

lo que demuestra que $f(x)$ es una funcional. Además,

$$\frac{\delta f(x)}{\delta f(x')} = \delta(x - x') \quad (18)$$

También tenemos, que si $f(x)$ en cada punto es una función de $g(x)$, esto es $f(x) = f(g(x))$ existe la derivada implícita,

$$\delta f(x) = \int \frac{\delta f(x')}{\delta g(x)} \delta g(x') dx' \quad (19)$$

y la derivada de una funcional de $f(x)$, $F[f(x)]$, será

$$\delta F[f(x')] = \int \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \frac{\delta f(x')}{\delta g(x)} \delta g(x') dx dx' \quad (20)$$

se obtuvo reemplazando $\delta f(x)$ de la ec.(19) en la ec.(7). Espantando a los matemáticos podemos dividir la última ecuación por $\delta g(x'')$ para obtener

$$\frac{\delta F[f(x')]}{\delta g(x'')} = \int \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \frac{\delta f(x')}{\delta g(x)} \frac{\delta g(x')}{\delta g(x'')} dx dx' \quad (21)$$

$$\frac{\delta F[f(x')]}{\delta g(x'')} = \int \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \frac{\delta f(x')}{\delta g(x)} \delta(x' - x'') dx dx' \quad (22)$$

$$\frac{\delta F[f(x')]}{\delta g(x'')} = \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x'')} \frac{\delta f(x'')}{\delta g(x)} dx \quad (23)$$

la similitud con la derivada siguiendo la regla de la cadena es clara, solo que ahora no hay subíndices y las primas abundan. También es posible definir la derivada inversa en analogía con el cálculo de funciones, donde sabemos que si tenemos una función $y(x) = y$ y existe la derivada dy/dx , si la función es invertible, es decir si se puede despejar y en favor de $x(y) = x$, entonces se cumple que

$$\frac{dx}{dy} \frac{dy}{dx} = 1 \quad (24)$$

en analogía, en funcionales si somos capaces de invertir la funcional $f = f[x, g(x)]$, para obtener $g = g[x, f(x)]$, entonces podemos escribir

$$\delta f(x) = \int \frac{\delta f(x)}{\delta g(x')} \delta g(x') dx' \quad (25)$$

y la mismo tiempo

$$\delta g(x') = \int \frac{\delta g(x')}{\delta f(x'')} \delta f(x'') dx'' \quad (26)$$

y reemplazando en la ecuación anterior,

$$\delta f(x) = \int \int \frac{\delta f(x)}{\delta g(x')} \frac{\delta g(x')}{\delta f(x'')} \delta f(x'') dx' dx'' \quad (27)$$

para que se cumpla la última ecuación, se debe cumplir que

$$\int \frac{\delta f(x)}{\delta g(x')} \frac{\delta g(x')}{\delta f(x'')} dx' = \delta(x - x'') \quad (28)$$

lo que nos lleva ahora a realizar la analogía con matrices, donde, si tenemos que

$$y_i = \sum_j A_{ij} x_j \quad (29)$$

la matriz inversa de \mathbf{A} es \mathbf{B} tal que \mathbf{B} cumple con

$$x_j = \sum_l B_{lj} y_l \quad (30)$$

reemplazando en la ecuación anterior

$$y_i = \sum_{il} A_{ij} B_{lj} y_l \quad (31)$$

por lo que se debe cumplir que

$$\sum_l A_{il} B_{jl} = \delta_{ij} \quad (32)$$

se puede ver que en el caso de matrices numerables, es decir con subíndices, y finitas, aparece la delta de Kroenecker, mientras que en el caso de matrices nonumerables variables continuas, e infinitas, aparece la delta de Dirac. La receta es entonces reemplazar las sumas por integrales, el subíndice por un elemento de volumen y la delta de Kroenecker por la delta de Dirac.

Otro aspecto importante es, al igual que en funciones, encontrar los puntos críticos. Aquí nos centraremos tan solo en encontrar el mínimo de una funcional. Esto es, encontrar la función que minimiza la funcional. Al igual que en el cálculo de funciones, se requiere que el diferencial sea cero.

$$\delta F[\rho] = \int \frac{\delta F}{\delta \rho} \delta \rho dx = 0 \quad (33)$$

lo que implica

$$\frac{\delta F}{\delta \rho} = 0 \quad (34)$$

así se encuentra la función ρ que minimiza la funcional F . Otra forma de decirlo, El valor mínimo de la funcional se encuentra cuando es evaluada con la función ρ . Siendo más estricto, esa es la condición para encontrar un punto crítico. Para saber si es un mínimo, un máximo o un punto de ensilladura, se necesita evaluar la segunda derivada. Pero eso no lo vamos a hacer. Simplemente supondremos que estamos encontrando un mínimo. Como veremos más adelante, se recurre a una demostración matemática mucho más elegante y del gusto total de los matemáticos. Se trata de demostrar que la funcional es convexa, con eso se asegura que se trata de un mínimo y que este es único. Vale decir, la funcional tiene solo un punto crítico y este es un mínimo. Bueno,

siendo más exacto puede ser que no tenga un mínimo, solo un ínfimo. Elegante no?

Muchas veces se quiere encontrar la función que minimiza la funcional pero bajo ciertas restricciones sobre la función. En cálculo sabemos que para eso se usan los parámetros de Lagrange. Aquí es lo mismo. Se requiere minimizar la funcional $F[\rho]$ bajo la restricción $G[\rho] = 0$. La restricción no tiene nada del otro mundo, se trata por ejemplo de exigir que la función ρ integre a N . Como dijimos hay que usar un parámetro de Lagrange por cada restricción, y minimizar

$$\delta (F[\rho] - \mu G[\rho]) = 0 \quad (35)$$

donde μ es el parámetro de Lagrange asociado con la restricción $G[\rho] = 0$, es una constante. La ecuación anterior se puede finalmente escribir como

$$\frac{\delta F}{\delta \rho} = \mu \frac{\delta G}{\delta \rho} \quad (36)$$

la cuál se resuelve en general como una ecuación diferencial.

Resumiendo, en este capítulo mostramos primero la notación a usar, presentamos la densidad, y lo más importante, todo lo que debe saber de análisis funcional. Qué es una funcional?. Cómo se deriva una funcional y sus principales propiedades. Se ha asumido que el lector está familiarizado con la función delta de Dirac. En caso contrario, es aconsejable que busque en un libro de física matemática.

En el siguiente capítulo veremos con más detalle la forma sistemática de pasar desde la función de onda a la densidad. Veremos como desde las $3N$ variables de la función de onda podemos ir eliminando una por una las variables para terminar con la densidad de solo 3 variables. Esto es conocido como matrices de la densidad.

Chapter 2

Matrices de densidad

Partamos por recordar que la función de onda $\Psi(x_1, x_2 \dots x_N)$ es la representación en la base de coordenadas del ket $|\Psi\rangle$ del espacio de Hilbert, lo que podemos escribir como

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_N) = \langle x_1, x_2 \dots x_N | \Psi \rangle \quad (37)$$

y a lo que se puede asignar un sentido físico es al cuadrado de la función de onda $|\Psi_N(x_1, x_2 \dots x_N)|^2$ donde hemos agregado el subíndice N en la función de onda para resaltar el hecho que estamos hablando de una función de onda de N partículas. Ahora vamos a generalizar ese cuadrado y definiremos la matriz de densidad γ_N como

$$\gamma_N(x'_1, x'_2 \dots x'_N, x_1, x_2 \dots x_N) = \Psi_N(x'_1, x'_2 \dots x'_N) \Psi_N^*(x_1, x_2 \dots x_N) \quad (38)$$

Reconozco que esa definición merece una explicación. Estamos todo el rato hablando de reducir el problema de $3N$ variables, y se nos ocurre definir una cantidad que dobla el número de variables. Por favor, un poco de paciencia, al final del capítulo deberían tener claro porque partimos de esa forma. Por ahora fíjense que γ_N define una generalización del concepto de matriz. Las variables son continuas.

Si tomamos la diagonal de γ_N , o sea hacemos $x'_1 = x_1, x'_2 = x_2 \dots$ hasta x_N , obtenemos el cuadrado de la función de onda que como ya dijimos es el objeto matemático con un significado físico. Es la probabilidad de encontrar una partícula alrededor del elemento de volumen dx_1 , otra alrededor del elemento de volumen x_2 y así hasta x_N .

En el espacio de Hilbert γ_N lo podemos escribir como un operador

$$\hat{\gamma}_N = |\Psi_N\rangle\langle\Psi_N| \quad (39)$$

El cual tiene algunas propiedades triviales pero útiles.

$\hat{\gamma}_N$ es hermítico.

$\hat{\gamma}_N$ es idempotente. Para los que no se acuerdan, eso significa que $\hat{\gamma}_N^2 = \hat{\gamma}_N$

más interesante es recordar que la traza de una matriz es sumar los elementos de la diagonal, lo que aquí significa tomar los elementos de la diagonal, que como ya vimos corresponden al cuadrado de la función de onda, y la suma reemplazarla por una integral de tal forma que la traza de γ_N es

$$tr(\gamma_N) = 1 \quad (40)$$

y más interesante aún es darse cuenta que si tenemos un operador \hat{A} , su valor medio es la traza

$$tr(\hat{A}\gamma_N) = A \quad (41)$$

y como γ_N conmuta con un operador hermítico A , tenemos que

$$\gamma_N \quad \text{tr}(\gamma_N \hat{A}) = A \quad (42)$$

Suficiente del operador densidad. Basta decir que su real importancia es en mecánica estadística cuando se estudian estados "no puros" de un sistema.

Ahora vamos a comenzar a disminuir el número de variables. Les recuerdo que la idea es la siguiente. Por qué necesitamos trabajar con una función de $3N$ variables cuando los operadores que nos interesan, energía cinética, atracción y repulsión de Coulomb, tienen a lo máximo dos variables?

Comenzaremos por definir la **matriz de densidad reducida de orden p**

$$\gamma_p(x'_1, x'_2, \dots, x'_p, x_1, x_2, \dots, x_p) = \binom{N}{p} \int \int \gamma_N(x'_1, x'_2, \dots, x'_p, x_{p+1}, \dots, x_N, x_1, x_2, \dots, x_p, x_{p+1}, \dots, x_N) dx_{p+1} dx_{p+2} \dots dx_N \quad (43)$$

Lo siento, reconozco que la notación es un asco. Antes que se perforen los ojos tratando de entenderla, tal vez con palabras sale más fácil explicarla. De la matriz de orden N , se toma la diagonal solo a partir de x_{p+1} y después desde esa variable hasta x_N se integra. Supongamos que nos queremos deshacer solo de la variable x_N . Entonces, hacemos x'_N igual a x_N e integramos sobre x_N , si después queremos hacer desaparecer x_{N-1} hacemos lo mismo, esta vez no solo x'_N es igual a x_N , si no que también x'_{N-1} es igual a x_{N-1} e integramos sobre x_N y sobre x_{N-1} . El binominal del comienzo es solo para mantener la normalización.

Integrando con más ganas y dejándolo en términos de la función de onda, tenemos que la matriz de densidad de

orden 2 es

$$\gamma_2(x'_1, x'_2, x_1, x_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Psi_N(x'_1, x'_2, x_3 \dots x_N) \Psi_N^*(x_1, x_2, \dots x_N) dx_3 \dots dx_N \quad (44)$$

y la de orden 1 es

$$\gamma_1(x'_1, x_1) = \frac{N}{2} \int \dots \int \Psi_N(x'_1, x_2, x_3 \dots x_N) \Psi_N^*(x_1, x_2, \dots x_N) dx_2 dx_3 \dots dx_N \quad (45)$$

uff, ya tenemos bastante menos variables. Eso es en la representación de coordenadas, en el espacio de Hilbert podemos hablar de los operadores $\hat{\gamma}_1$ y $\hat{\gamma}_2$. Estas matrices o estos operadores tienen bastantes propiedades interesantes, para empezar podemos ver que

$$\gamma_1(x'_1, x_1) = \frac{1}{N-1} \int \gamma_2(x'_1, x_2, x_1, x_2) dx_2 \quad (46)$$

o sea, a partir de γ_2 podemos obtener γ_1 . No es difícil, espero, darse cuenta que de la misma forma, a partir de γ_3 podemos obtener γ_2 y a partir de γ_4 tenemos γ_3 , y así sucesivamente hasta llegar a γ_N . Es importante darse cuenta que hemos descrito un protocolo matemático muy claro para reducir el cuadrado de la función de onda a la matriz de densidad de orden 1, con una gran disminución en el número de variables. Tenemos bien definido el procedimiento

$$\Psi_N \rightarrow \gamma_N \rightarrow \gamma_{N-1} \rightarrow \dots \rightarrow \gamma_2 \rightarrow \gamma_1 \quad (47)$$

La pregunta que uno se hace en teoría del funcional de la densidad es si podemos definir el protocolo matemático con las flechas en el otro sentido, partiendo en γ_1 y terminando en Ψ_N . El otro sueño del pibe.

γ_1 y γ_2 cumplen algunas propiedades simpáticas e interesantes. La traza de estas matrices son

$$Tr(\gamma_2) = \frac{N(N-1)}{2} \quad (48)$$

y

$$Tr(\gamma_1) = N \quad (49)$$

Los respectivos operadores son positivos semidefinidos

$$\gamma_1(x'_1, x_1) \geq 0 \quad (50)$$

$$\gamma_2(x'_1, x'_2, x_1, x_2) \geq 0 \quad (51)$$

son hermíticos:

$$\gamma_1(x'_1, x_1) = \gamma_1^*(x_1, x'_1) \quad (52)$$

con una ecuación similar para γ_2 . Son antisimétricos:

$$\gamma_2(x'_1, x'_2, x_1, x_2) = -\gamma_2(x'_2, x'_1, x_1, x_2) \quad (53)$$

Espero que esas propiedades sean para todos ustedes evidentes, pues van sin demostración, pero se basan en propiedades elementales de la función de onda.

Volviendo a pensar $\gamma_1(x'_1, x_1)$ y $\gamma_2(x'_1, x'_2, x_1, x_2)$ como los respectivos operadores en la representación de coordenadas, podemos plantearnos las respectivas ecuaciones a valores propios:

$$\int \gamma_1(x'_1, x_1) \psi_i(x_1) dx_1 = n_i \psi_i(x'_1) \quad (54)$$

$$\int \int \gamma_2(x'_1, x'_2, x_1, x_2) g_j(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = l_j g_j(x'_1, x'_2) \quad (55)$$

Como ya vimos que los operadores son positivos, tenemos que los autovalores también lo son, $n_i \geq 0$ y $l_j \geq 0$. Si se fijan bien se puede ver que el conjunto de los ψ_i son el vector propio que diagonaliza la matriz de densidad de orden 1. Es por eso que reciben el nombre de orbitales naturales y los valores propios n_i son el peso que tiene el orbital ψ_i en la expansión de la matriz de densidad de orden 1. Algo similar se puede decir para los vectores y autovalores de la matriz de densidad de orden 2, los que reciben el nombre de geminales. Si continúan estudiando en esta área, estructura electrónica de la materia, les aseguro que se toparán en algún momento con estos nombres, orbitales naturales y geminales. Además como todo operador se puede expandir en la base de sus vectores propios, tenemos que:

$$\hat{\gamma}_1 = \sum_i n_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (56)$$

lo que en la representación de coordenadas queda como

$$\gamma_1(x'_1, x_1) = \sum_i n_i \psi_i(x'_1) \psi_i(x_1) \quad (57)$$

Nótese que para mantener la normalización, la traza de $Tr(\gamma_1) = N$, se debe exigir que

$$\sum_i n_i = N \quad (58)$$

la suma va en principio hasta infinito.

De la misma forma para γ_2 tenemos las ecuaciones

$$\hat{\gamma}_2 = \sum_j l_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j| \quad (59)$$

$$\gamma_2(x'_1, x'_2, x_1, x_2) = \sum_j l_j g_j(x'_1, x'_2) g_j(x_1, x_2) \quad (60)$$

Las últimas cuatro ecuaciones permiten plantear un problema muy interesante tanto desde el punto de vista matemático como físico. Les recuerdo que definimos un protocolo matemático muy transparente de como a partir de la función de onda Ψ_N podemos ir camino abajo hasta llegar a γ_1 y dejamos planteada la pregunta si podemos definir un protocolo similar para ir camino arriba. Comenzando con γ_1 para llegar al final del camino a Ψ_N . Primero comenzaremos con una pregunta relacionada. $\gamma_1(x'_1, x_1)$ es una función de seis coordenadas, olvidemos por un rato del spin, y preguntemos como puede uno estar seguro que una función de seis variables proviene realmente de una función de onda Ψ_N ?. Como estamos tratando con fermiones, hagamos la pregunta más sencilla, como puede uno estar seguro que una función de seis variables proviene realmente de una función antisimétrica Ψ_N ?. Bueno, eso es parte de una pregunta más grande que veremos en el siguiente capítulo. Por ahora, al menos, coloquémosle nombre, se trata del problema de la N-representabilidad. Para γ_1 el problema está resuelto. Las condiciones necesarias y suficientes para que γ_1 provenga de una función antisimétrica Ψ_N son:

$$0 \leq n_i \leq 1 \quad (61)$$

Así de simple. Basta que los valores propios de γ_1 estén entre cero y uno para asegurarse que proviene de una función antisimétrica Ψ_N . Lamentablemente, la única demostración que conozco esta en el lenguaje de segunda cuantización, si que tendrán que creerme que es así. Pero espero que puedan intuir que si los primeros N valores propios n_i son iguales a uno y el resto cero. No solo se cumple la normalización

sino que la función antisimétrica formada con los primeros N orbitales naturales ψ_i es un determinante de Slater. La verdad es que no es tan difícil. Basta con recordar que si la función de onda es un determinante de Slater, formado por N orbitales ψ , la densidad viene dada por

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (62)$$

y que su generalización, la matriz de densidad de orden 1 es

$$\gamma_1(x'_1, x_1) = \sum_i^N \psi_i(x'_1)\psi_i(x_1) \quad (63)$$

lo que corresponde a decir que los primeros N autovalores son igual a 1 y el resto cero. La demostración en sentido contrario, demostrar que si los primeros N autovalores son iguales a 1 y el resto cero, es un poco más engorrosa.

Antes de seguir, simplificaremos un poco más el número de variables. Tomando en cuenta que el 99,9 por ciento de los operadores que nos interesan, estamos en el caso no relativista, no presentan variables de spin. Podemos pensar nuestro problema independiente del spin. Por lo tanto podemos definir

$$\rho_1(r'_1, r_1) = \sum_s \gamma_1(r'_1 s, r_1 s) \quad (64)$$

y

$$\rho_2(r'_1, r'_2, r_1, r_2) = \sum_{s_1 s_2} \gamma_2(r'_1 s_1, r'_2 s_2, r_1 s_1, r_2 s_2) \quad (65)$$

Aquí lo más interesante son los elementos de la diagonal

$$\rho(r_1) = \rho_1(r_1, r_1) \quad (66)$$

y

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho_2(r_1, r_2, r_1, r_2) \quad (67)$$

los que tienen un significado físico claro y sencillo. $\rho(r)$, el subíndice i podemos quitarlo, es la probabilidad de encontrar una partícula alrededor del elemento de volumen dr , y $\rho_2(r_1, r_2)$ es la probabilidad de encontrar una partícula alrededor de r_1 y otra alrededor de r_2 .

Es importante observar que todas las propiedades que vimos de γ_1 y γ_2 se mantienen. En particular la normalización. $\rho(r)$ integra a N , el número total de partículas, y $\rho_2(r_1, r_2)$ integra a $N(N - 1)/2$, el número total de pares.

En algún momento atrás, vimos que el valor medio de un operador \hat{A} se puede expresar como

$$Tr(\hat{A}\gamma_N) = A \quad (68)$$

Pero, ahora con toooooooodo lo nuevo que conocemos, podemos preguntarnos si realmente se necesitan todas las variables de γ_N . Es cierto que nuestro problema es de N partículas, pero los operadores que aparecen en el hamiltoniano, al igual que la mayoría que nos puedan interesar, son de una o dos partículas. Por ejemplo, energía cinética, de una partícula, y repulsión electrón–electrón, de dos partículas, y nada más. Entonces, es claro que es posible expresar los respectivos valores medios usando ρ_1 y ρ_2 . Colocando esto en términos más exactos. Dado un operador de una partícula que actúa sobre las N partículas

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N \hat{o}_1(r_i) \quad (69)$$

y uno de dos partículas

$$\hat{O}_2 = \sum_{i \leq j}^N o_2(r_i, r_j) \quad (70)$$

de tal forma que el valor medio de O_1 es

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \int \hat{o}_1(r_1) \rho_1(r'_1, r_1) |_{r'_1=r_1} dr \quad (71)$$

y el valor medio de O_2

$$\langle \hat{O}_2 \rangle = \int \int \hat{o}_2(r_1, r_2) \rho_2(r_1, r_2, r'_1, r'_2) |_{r'_1=r_1, r'_2=r_2} dr_1 dr_2 \quad (72)$$

Vemos nuevamente que la notación es bastante mala. Hay que leerlo de la siguiente forma. El operador actúa solo sobre la variable sin prima. Una vez que ya aplicamos el operador, hacemos la variable con prima igual a la sin prima y después integramos. La razón para esto espero que les quede claro en cinco minutos más. Supongamos que deseamos evaluar la energía como el valor medio del hamiltoniano.

El hamiltoniano entonces tiene operadores de una partícula, energía cinética y atracción núcleo–electrón, y de dos partículas, repulsión electrón–electrón. De tal forma que solo necesitamos ρ_1 y ρ_2 para evaluar la energía. Por lo tanto podemos decir que la energía es una funcional de ρ_1 y ρ_2 . Más aún, como ρ_1 es conocido a partir de ρ_2 , tenemos que la energía es una funcional de ρ_2 . Pongámoslo en matemática

$$E[\rho_1, \rho_2] = -\frac{1}{2} \int \nabla_1^2 \rho_1(r'_1, r_1) |_{r'_1=r_1} dr_1 + \int v(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2 \quad (73)$$

donde hemos nuevamente ocupado esa notación malísima pero necesaria. El operador de energía cinética actúa solo

sobre una parte, solo sobre una Ψ . Vamos con calma. La energía cinética, T , se evalúa como

$$T = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \Psi(r_1..r_N) \nabla_i^2 \Psi(r_1..r_N) dr_1..dr_N \quad (74)$$

como los electrones son indistinguibles, el operador actuando sobre cualquiera dará el mismo resultado, por lo tanto

$$T = -N \frac{1}{2} \int \Psi(r_1..r_N) \nabla_1^2 \Psi(r_1..r_N) dr_1..dr_N \quad (75)$$

Por lo que podemos integrar de r_2 hasta r_N sin la presencia del operador, y eso nos da precisamente la matriz de densidad de orden uno. Pero tenemos que tener cuidado, porque el operador actúa solo sobre la función de onda de la derecha. Para eso es que usamos la variable con prima mientras el operador solo actúa sobre la variable sin prima. Después las igualamos para integrar. De ahí la necesidad de la notación de más arriba.

$$T = -\frac{1}{2} \int \nabla_1^2 \rho_1(r'_1, r_1) |_{r'_1=r_1} dr_1 \quad (76)$$

claro como el agua. Vemos entonces que ρ_1 y ρ_2 son de verdad importantes. Pero como se ven estas funciones en la practica?. Veamos que pasa en el modelo de Harree–Fock donde sabemos que la función de onda es un determinante de Slater. Primero, tenemos que recordar que si bien dejamos fuera la variable de spin, este siempre existe y tenemos una densidad de electrones con spin α y otra con spin β , lo mismo para ρ_2

$$\rho(r) = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r) \quad (77)$$

y

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho_2^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) + \rho_2^{\alpha\beta}(r_1, r_2) + \rho_2^{\beta\alpha}(r_1, r_2) + \rho_2^{\beta\beta}(r_1, r_2) \quad (78)$$

Para ver en forma más explícita como se ven en Hartree–Fock es entonces conveniente volver un poco hacia atrás y usar x en vez de r para incluir el spin. Como ya hemos visto, la matriz de densidad de primer orden en Hartree–Fock es

$$\gamma_1(x_1, x'_1) = \sum_{i=1}^N \psi_i(x_1) \psi_i(x'_1) \quad (79)$$

Para γ_2 es un poco más engorroso y se necesita bastante práctica en manipular determinantes.

En el caso de dos electrones la matriz de segundo orden es tan solo el cuadrado de la función de onda, una vez con variables con prima y la otra sin primas. Con un poco de trabajo se puede demostrar que

$$\gamma_2(x'_1, x'_2, x_1, x_2) = \gamma_1(x'_1, x_1) \gamma_1(x'_2, x_2) - \gamma_1(x'_1, x_2) \gamma_1(x'_2, x_1) \quad (80)$$

se ve con un bonito ejercicio de tarea. Es más, si miran con detención se darán cuenta que los productos de γ_1 al lado derecho de la ecuación, forman un determinante. Algún fin de semana en que esten aburridos sin nada que hacer, pueden demostrar que el resultado es más general. En el modelo de Hartree–Fock, γ_2 se obtiene como un determinante dos por dos de γ_1 , γ_3 como un determinante tres por tres, y así sucesivamente hasta llegar a γ_N . Bonito no?. En Hartree–Fock cumplimos el sueño del pibe. A partir de γ_1 podemos reconstruir la función de onda. De tal forma que podemos escribir la energía como una funcional de γ_1 , ya no necesitamos γ_2 .

$$E[\gamma_1] = \int \left(\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(r) \right) \gamma_1(x'_1, x_1) \Big|_{x'_1=x_1} dx_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} [\gamma_1(x_1, x_1) \gamma_1(x_2, x_2) - \gamma_1(x_1, x_2) \gamma_1(x_2, x_1)] dx_1 dx_2 \quad (81)$$

Recordando la separación en spin α y β , vemos que en realidad la energía es una funcional de ρ_1 y podemos separar los términos:

$$E[\rho_1] = T[\rho_1] + V_{ne}[\rho_1] + J[\rho_1] - K[\rho_1] \quad (82)$$

Donde cada término tiene sentido físico. El primero es la energía cinética, el segundo la atracción núcleo–electrón. Los dos corresponden a la primera integral de la ecuación de más arriba. El tercero es la repulsión clásica de Coulomb

$$J[\rho_1] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2 \quad (83)$$

y el cuarto es parte del misterio cuántico. Aparece solo porque nuestra función de onda es antisimétrica, una condición cuántica.

$$K[\rho_1] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} [\rho_1^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) \rho_1^{\alpha\alpha}(r_2, r_1) + \rho_1^{\beta\beta}(r_1, r_2) \rho_1^{\beta\beta}(r_2, r_1)] dr_1 dr_2 \quad (84)$$

Esta se conoce con el nombre de intercambio y más adelante hablaremos mucho de la energía de intercambio. Ahora veamos que la expresión es bastante más simple para el caso de capa cerrada, un número par de electrones. En ese caso tenemos que

$$\rho_1^{\alpha\alpha}(r_1, r_2) = \rho_1^{\beta\beta}(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \rho_1(r_1, r_2) \quad (85)$$

de tal forma que la energía de intercambio es

$$K[\rho_1] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} [\rho_1(r_1, r_2)\rho_1(r_2, r_1)] dr_1 dr_2 \quad (86)$$

Hemos visto entonces, que en la aproximación de Hartree–Fock la energía es una funcional de ρ_1 , es decir ρ_1 contiene toda la información del sistema. Además, parte de la correlación entre electrones esta expresada en la aproximación a través de la energía de intercambio. Por otro lado, como conocemos las condiciones necesarias y suficientes para que ρ_1 sea N–representable, podemos minimizar la energía con respecto a ρ_1 . Esta minimización con la restricción de normalización hay que hacerla con mucho cuidado, por lo que yo no lo haré. Me basta con que adivinen a que se llega. Una ayuda, se tienen que minimizar los orbitales que forman la matriz de densidad de primer orden. O sea, hay que encontrar los orbitales que minimizan la energía en la aproximación de Hartree–Fock. Basta de ayudas.

Volvamos al significado de la correlación. Dijimos que el intercambio es debido a la correlación entre los electrones. Estadísticamente dos eventos se dicen correlacionados cuando la probabilidad que ocurran ambos no es simplemente el producto de la probabilidades por separado. Traducido a nuestro caso de estudio, significa que la probabilidad de encontrar un electrón alrededor de r_1 y al mismo tiempo otro alrededor de r_2 , medido por $\rho_2(r_1, r_2)$, no es simplemente el producto de la probabilidad de encontrar un electrón alrededor de r_1 medido por $\rho(r_1)$ y otro alrededor de r_2 medido por $\rho(r_2)$. Es conveniente escribir, sin pérdida de generalidad

$$\rho_2(r_1, r_2) = \rho(r_1)\rho(r_2)[1 + f(r_1, r_2)] \quad (87)$$

$f(r_1, r_2)$ se conoce como la función de correlación de pares

y es muy conocida en mecánica estadística. Para nosotros esta claro que contiene todos los efectos cuánticos de correlación, por lo que nadie puede esperar que sea una función simple. Es más, aún no se conoce en forma exacta. Si integramos la última ecuación sobre r_2 y cuidamos la normalización obtenemos

$$\rho(r_1) = \frac{1}{N-1} \rho(r_1) \left[N + \frac{1}{N-1} \int \rho(r_2) f(r_1, r_2) dr_2 \right] \quad (88)$$

De tal forma que se debe cumplir la siguiente igualdad

$$\int \rho(r_2) f(r_1, r_2) dr_2 = -1 \quad (89)$$

Definiendo ahora el agujero de intercambio y correlación como

$$\rho_{xc}(r_1, r_2) = \rho(r_2) f(r_1, r_2) \quad (90)$$

tenemos que

$$\int \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_2 = -1 \quad (91)$$

lo que deja muy claro que no estamos tratando con funciones simples. Esta es una función que depende de r_1 y r_2 pero que integrando sobre r_2 la dependencia sobre r_1 desaparece y no es magia.

Veremos ahora que la aproximación de Hartree–Fock cumple con esa ecuación en una forma muy facil. Recordando que la repulsión electrón–electrón esta dada por

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (92)$$

Ocupando las últimas ecuaciones para ρ_2 , vemos que el primer término que encontramos es la repulsión clásica de

Coulomb, y por lo tanto, ya que estamos en la aproximación de Hartree-Fock, toda la correlación va en el segundo término que es

$$K[\rho_1] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho_{xc}(r_1, r_2) dr_1 r_2 \quad (93)$$

entonces, solo por comparación, encontramos que:

$$\rho_{xc}(r_1, r_2) = -\frac{|\rho_1(r_1, r_2)|^2}{\rho(r_1)} \quad (94)$$

ocupando que $\int \rho_1(r_1, r_2) \rho_1(r_2, r_1) dr_2 = \rho(r_1)$ es claro que el agujero de intercambio y correlación integra a menos uno. Luego hablaremos largo y tendido sobre este agujero. Antes, una aclaración. Nuestra definición de correlación difiere un poco de la usualmente usada por la comunidad de química, donde se habla de correlación como todo lo que está más allá de Hartree-Fock. De hecho es común definir la energía de correlación como $E_{corr} = E_{exacta} - E_{HF}$. En cambio nosotros hemos adoptado la definición estadística de correlación por lo que el intercambio está incluido como parte de la correlación.

Ahora hablaremos un poco más acerca del agujero de intercambio y correlación, intentando comprender la física que esconde. Definamos primero la probabilidad condicional. Es decir cual es la probabilidad de encontrar un electrón alrededor del punto r_2 sabiendo que existe un electrón alrededor de r_1 . Esta viene dada por

$$\Omega(r_1, r_2) = \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{\rho(r_1)} \quad (95)$$

Usando que $\rho_2(r_1, r_2) = \rho(r_1)\rho(r_2) + \rho(r_1)\rho_{xc}(r_1, r_2)$, podemos escribir

$$\Omega(r_1, r_2) = \rho(r_2) + \rho_{xc}(r_1, r_2) \quad (96)$$

de donde vemos que Ω integra a $N - 1$. Lo que tiene sentido, pues ya sabemos que un electrón está alrededor de r_1 por lo que ese electrón no cuenta.

Por otro lado ya vimos que el intercambio como efecto de correlación es solo entre electrones del mismo spin, por lo que podemos dividir el agujero de intercambio y correlación en dos componentes. La de intercambio debida al principio de exclusión de Pauli y la de Coulomb, debida a la repulsión de Coulomb.

$$\rho_{xc}(r_1, r_2) = \rho_x^{s_1=s_2}(r_1, r_2) + \rho_c^{s_1 \neq s_2}(r_1, r_2) \quad (97)$$

En realidad, la separación no es perfecta, ya que también existe correlación de Coulomb entre dos partículas del mismo spin. Lo que no existe es correlación de Pauli entre dos partículas de distinto spin. Entonces, la separación no es perfecta, pero ayuda. Como ya vimos, la correlación de intercambio está incluida en la aproximación de Hartree–Fock, no así la correlación de Coulomb. Para la primera basta que la función de onda sea antisimétrica, para la segunda se necesita abandonar completamente la aproximación de partículas independientes, aproximación de campo medio, aproximación de un determinante o como quieran llamarla. Veamos esto en más detalle, el átomo de Helio, solo dos partículas si que más simple no hay, el caso general puede ser un buen ejercicio para ustedes, un sábado en la noche en que estén aburridos pueden generalizarlo. Ocupando la noción de spin orbital, podemos tener una parte de las coordenadas ψ_a , en que el subíndice es para identificar el orbital. Puede ser una forma de simbolizar los números cuánticos, y otra parte que es la función de spin σ_a . Entonces, nuestra primera aproximación sería escribir la función de onda del átomo de Helio como un producto:

$$\Psi_H = \psi_a(r_1)\psi_b(r_2)\sigma_a(1)\sigma_b(2) \quad (98)$$

Esta es la aproximación de Hartree, donde la probabilidad de presencia de r_1 es distinta a la de r_2 . Basta integrar el cuadrado de Ψ_H primero con respecto a r_2 y el spin para obtener $\rho(r_1) = \psi_a(r_1)^2$. De la misma forma para r_2 obtenemos el cuadrado de ψ_b . O sea, los electrones son distinguibles y completamente no correlacionados. La probabilidad de encontrar un electrón alrededor de r_1 y otro alrededor de r_2 es el producto de las probabilidades por separado. Mala aproximación. Entonces viene Fock en su ayuda, exigiendo que la función de onda sea antisimétrica y con la misma probabilidad que el electrón ocupe cualquiera de los dos orbitales:

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{2} [\psi_a(r_1)\psi_b(r_2) \pm \psi_b(r_1)\psi_a(r_2)] [\sigma_a(1)\sigma_b(2) \mp \sigma_b(1)\sigma_a(2)] \quad (99)$$

lo que podemos abreviar como

$$\Psi_{HF} = \psi(r_1, r_2) \Theta(1, 2) \quad (100)$$

Douglas Hartree, un físico inglés, realizó su doctorado con el Prof. Ralph Fowler, al igual que Chandrasekar, Dirac, Lennard-Jones, Massey y Mott. Si que a Douglas no le quedaba otra que hacer grandes cosas. Gran parte de las unidades usadas en física atómica como homenaje llevan su nombre. La unidad de energía es $1 \text{ hartree} = 4.35974417(75) \times 10^{-18} \text{ J} = 2625.5 \text{ kJ/mol} = 27.2113845(23) \text{ eV} = 627.509391 \text{ kcal/mol}$. Por el otro lado, Vladimir Aleksandrovich Fock, era un físico soviético.

La función de onda debe ser antisimétrica, por lo tanto el producto de la parte espacial con la parte de spin debe ser antisimétrico. Pero ya vemos que las partículas son indistinguibles, la densidad es la misma independiente del subíndice. Además, y más importante, la probabilidad de pares no es simplemente el producto de las probabilidades

individuales. O sea, el movimiento de los electrones esta correlacionado, y esto no tiene nada que ver con la repulsión de Coulomb, es solo un efecto del principio de exclusión de Pauli, un efecto puramente cuántico. La parte espacial de la función de onda tiene muchas formas de realizarse. Pero el factor de spin solo cuatro posibilidades. Un factor antisimétrico solo puede ser la resta

$$\Theta_{0,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (101)$$

Un factor simétrico tiene tres formas de ser escrito

$$\theta_{1,0}(1, 2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \quad (102)$$

$$\theta_{1,1}(1, 2) = \alpha(1)\alpha(2) \quad (103)$$

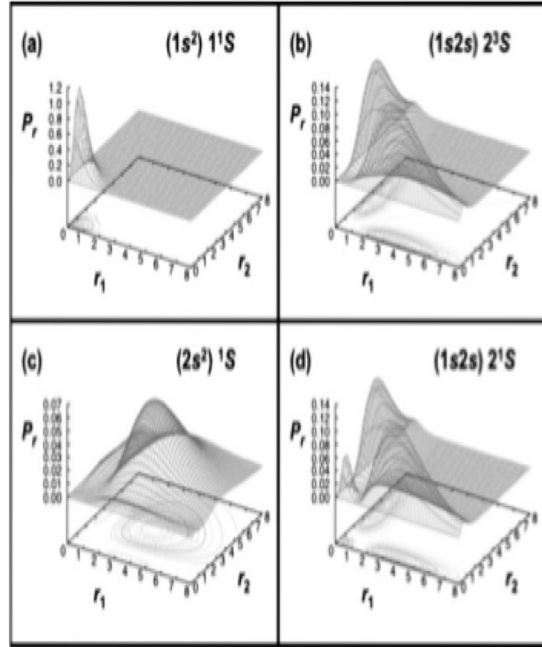
$$\theta_{1,-1}(1, 2) = \beta(1)\beta(2) \quad (104)$$

Donde la primera función de spin es antisimétrica y representa el estado singlete, con números cuánticos de spin $S = 0$, $M_s = 0$. Mientras que las tres siguientes son simétricas al intercambio de partículas y representan el estado triplete con sus tres componentes, $S = 1$ y $M_s = 0, 1, -1$ respectivamente. Los cuatro estados serían degenerados en un sistema de partículas completamente independientes, pero debido al principio de exclusión que obliga a la función de onda total a ser antisimétrica, es que la parte espacial de estos estados es distinta y recalco, en esto no tiene nada que ver la repulsión de Coulomb, es netamente un efecto cuántico. Veamos con más detalle donde diablos están los electrones. En el estado singlete, la parte espacial de la función de onda debe ser simétrica igual a

$$\Psi_{1S}(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1)\psi_{1s}(r_2) \quad (105)$$

y la probabilidad de encontrar un electrón alrededor de r_1 y el otro alrededor de r_2 será el cuadrado de esta función. Vemos que corresponde al movimiento de partículas independientes. En la Fig. 1a se ha graficado esta probabilidad, el cuadrado de la función Ψ por el correspondiente elemento de volumen. Vemos que es completamente simétrica con respecto a r_1 y r_2 . Además la probabilidad de encontrar ambos electrones en el mismo elemento de volumen no es cero.

Figura 1. Probabilidades para los primeros cuatro estados del átomo de Helio. $P_r(r_1, r_2) = 16\pi^2 r_1^2 r_2^2 \rho_2(r_1, r_2)$



Para el primer estado triplete debemos colocar un electrón en el orbital $2s$ y tomar el producto antisimétrico

$$\Psi_{3S}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1s}(r_1)\psi_{2s}(r_2) - \psi_{2s}(r_1)\psi_{1s}(r_2)] \quad (106)$$

Ahora vemos que ρ_2 , el cuadrado de esta función, no es simplemente el producto de $\rho(r)$ consigo mismo. El movimiento de los dos electrones está correlacionado. Tanto así, que esta probabilidad se hace cero cuando $r_1 = r_2$. Como se ve en la Figura 1b. La diagonal es cero y los electrones tienden a estar alejados uno del otro. A medida

que se acercan se ve como esta probabilidad disminuye. Esto se conoce como el agujero de Fermi. De la Figuras 1a y 1b se ve claramente que en el estado singlete los dos electrones se mueven en la misma región del espacio, formando un par de Lewis, y en el estado triplete tienden a repelerse y moverse en distintas regiones del espacio. Reiteramos, esto no tiene nada que ver con la repulsión de Coulomb.

Este análisis de las probabilidades en el átomo de Helio, incluida la Figura, ha sido tomado prestado de un paper de Helgaker y otros. Helgaker es un científico finlandés, autor de unos de los libros más exhaustivos de estructura electrónica. El libro contiene y explica todos los detalles de los métodos de cálculo. Helgaker en su juventud aprendió muy bien el idioma ruso, tanto así que en sus momentos libres se dedica a traducir del ruso al finlandés novelas de autores rusos, Tolstoi, Dostoievsky y otros. Alguien que traduce del ruso al finlandés merece todos mis respetos.

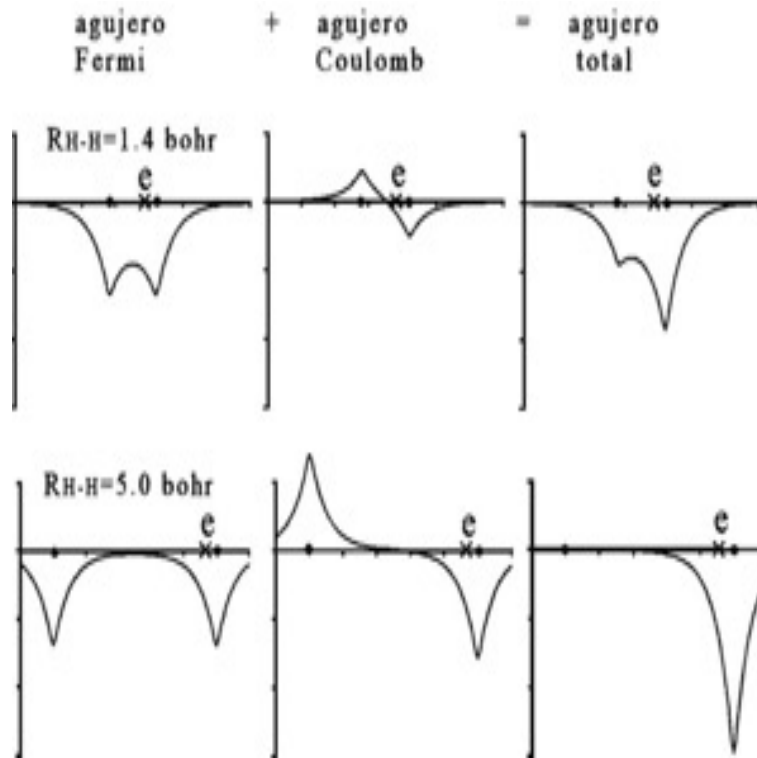
Insistamos en comprender esto de la correlación. Pero esta vez desde el agujero de intercambio y correlación $\rho_{xc}(r_1, r_2)$. Como ya vimos esta función integrada sobre cualquiera de los dos vectores da menos uno, y como ya también vimos en Harree–Fock el agujero, que corresponde solo a intercambio, integra a menos uno. Por lo tanto, el agujero de correlación tiene que integrar a cero. Veamos entonces que pasa en la molécula de hidrógeno. Aquí los dos electrones ocupan el mismo orbital espacial, denotado como σ_g , el cual es una combinación lineal de los orbitales $1s$ de cada átomo.

Hemos visto que el agujero de Fermi es negativo en todas las partes e integra a menos uno. En Hartree–Fock, además este

agujero soluciona en forma muy elegante el problema de la autointeracción. De que se trata?. Pensemos en el caso de un solo electrón. Las ecuaciones tendrán la repulsión clásica de Coulomb, la cual es una autointeracción que debe ser corregida, ya que un electrón no interactúa consigo mismo. Bueno, ese rol lo cumple a la perfección el agujero de Fermi. Mientras tanto el agujero de Coulomb integra a cero y no es responsable de la autointeracción. Pero como su origen esta en la repulsión de Coulomb que obliga a los electrones a estar más separado que en el caso no correlacionado, el agujero de coulomb será más grande y negativo en las vecindades del electrón de referencia. Por lo tanto, para preservar la normalización a cero, en alguna otra parte deberá ser positivo. Es decir, el agujero de Coulomb es responsable de disminuir la densidad cerca del electrón de referencia y aumentarla en otro lugar. Por lo tanto, debe ser muy dependiente de la posición del electrón de referencia. Entonces en la molécula de hidrógeno la única misión del agujero de Fermi es eliminar la autointeracción, porque el intercambio entre dos electrones de diferente spin es cero. Entonces el agujero de Fermi será simplemente el negativo del cuadrado del orbital σ_g . Como vemos, completamente independiente de la posición del otro electrón. Pero si no consideramos el agujero de Coulomb, es decir, si nos quedamos en la aproximación de Hartree-Fock, a medida que alejamos los átomos de hidrógeno, el agujero de Fermi seguirá siendo mitad y mitad en cada átomo como se ve en la Figura 2, por lo tanto quitará en cada átomo una autointeracción que no existe. Es necesario introducir el agujero de Coulomb para corregir ese defecto. En este caso su rol será sacar densidad de la zona donde se encuentra el otro electrón y acumularla en otro lugar. Si tenemos los dos átomos de hidrógeno separados y el electrón de referencia es, por decir, el átomo de la izquierda, el agujero de Coulomb sacará densidad de los

alrededores de ese átomo y la colocará cerca del átomo de la derecha, como se ve en la Figura , y vice versa, si el electrón de referencia se encuentra en el átomo de la derecha. Como vemos en la figura, a largas distancias, el agujero total es altamente localizado alrededor del electrón de prueba, pero los agujeros de Fermi y Coulomb son altamente deslocalizados en todo el espacio, y solo un detallado balance entre ambos produce la aparente localización. Este simplificado análisis en la molécula de hidrógeno demuestra porque es tan difícil modelar estos agujeros y la importancia de usar modelos bien equilibrados tanto para el intercambio como para la correlación de Coulomb.

Figura 2. Agujeros de intercambio y correlación en la molécula de Hidrógeno



Resumiendo este capítulo que salio un poco largo. Comenzamos por definir la matriz de densidad γ_N y vimos algunas de sus propiedades más importantes. Nos centramos en como reducirla disminuyendo en forma sistemática el número de variables, sacando el spin, hasta llegar a ρ_1 y ρ_2 , las cuales son suficientes para encontrar el valor medio de la energía. Siendo más precisos vimos que la energía es una funcional de ρ_2 . Muy a la rápida enunciamos el problema de la N-representabilidad. El cual se pregunta sobre las condiciones necesarias y suficientes para que ρ_1 o ρ_2 provenga de una función antisimétrica de N partículas. Vimos que estas condiciones se conocen para ρ_1 , no así para ρ_2 . Pero de eso

hablaremos más y más en el siguiente capítulo. Finalizamos viendo en más detalle la física de la correlación. Lo estudiamos primero en el caso del átomo de Helio y después en la molécula de Hidrógeno. Tenemos correlación debida al principio de exclusión de Pauli y correlación debida a la repulsión de Coulomb. No olvidar que en muchos textos, papers, charlas, se encontrarán con dos posiciones, los que incluyen el intercambio como un efecto de correlación, tal como lo hemos visto aquí, y los que hablan de correlación para referirse solamente a la correlación de Coulomb. La primera es un efecto cuántico y la segunda clásico. Pregunta, el movimiento de los planetas esta correlacionado?. Tendríamos que llamarlo correlación de gravedad.

Chapter 3

Teoremas de Hohenberg y Kohn

Los teoremas de Hohenberg y Kohn son la demostración matemática formal que la densidad determina todas las propiedades, posibles de conocer, del sistema. Como vimos al comienzo la idea no es nueva, en los años sesenta Wilson dio argumentos cualitativos de esto, y mucho antes, a finales de los años veinte ya Thomas, Fermi y Dirac propusieron un modelo basado solamente en la densidad para calcular la energía de un sistema de electrones. A continuación veremos la demostración de los teoremas de Hohenberg y Kohn. En principio usaremos una buena cantidad de restricciones que pueden ser eliminadas como veremos más adelante. Por lo pronto nuestro sistema tiene que estar en el estado fundamental, es decir en el de más baja energía. Debe ser no degenerado, no relativista y estar a temperatura cero. Además debe ser un estado puro. Escribiremos nuestro hamiltoniano para N electrones de la siguiente forma

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{1}{r_{ij}} + V \quad (107)$$

donde N es el número de electrones y el subíndice i se refiere al i ésimo electrón. El primer término representa la energía cinética, el segundo la repulsión electrón electrón y

el tercero, V , es lo que llamaremos el potencial externo, y representa el potencial que sentirán los electrones. Usualmente, con esto nos referimos a la atracción coulombiana núcleo electrón,

$$V = - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha}}{(R_{\alpha} - r_i)} \quad (108)$$

donde el subíndice α va sobre todos los núcleos. Mas general escribimos

$$V_{ext} = \sum_i v_{ext}(r_i) \quad (109)$$

y, por comodidad del que escribe, muchas veces aparecerá solamente V y v . Esta forma de escribir el hamiltoniano deja claro un punto muy importante. Cualquier sistema de núcleos y electrones, ya sea un átomo, una molécula, un cluster ó un sólido, difieren solamente en el número de electrones y el potencial externo. Por ejemplo, el átomo de níquel, que tiene 28 electrones se diferencia del ciclobutadieno, C_4H_4 , que también tiene 28 electrones, solamente por el potencial externo. Los dos primeros términos del hamiltoniano son exactamente iguales. Entonces, es obvio que para un número de electrones fijo, el potencial externo, V , determina la función de onda. Pues conociendo V , se puede escribir el hamiltoniano, y resolviendo la ecuación de Schroedinger se obtiene la función de onda. $V \rightarrow \Psi$. La primera pregunta es entonces, si esa relación es invertible, o sea, si la función de onda determina el potencial externo. La respuesta es afirmativa, la función de onda determina el potencial externo. $V \leftarrow \Psi$. La demostración es por contradicción. Supongamos que eso no es cierto. O sea, que una función de onda puede ser la solución de dos hamiltonianos distintos, con V y V' , en que V y V' difieren en más de una

constante aditiva. Entonces tenemos

$$(T + V_{ee} + V)\Psi = E\Psi \quad (110)$$

pero también

$$(T + V_{ee} + V')\Psi = E'\Psi \quad (111)$$

restando las dos ecuaciones se obtiene

$$(V - V')\Psi = (E - E')\Psi \quad (112)$$

Como estamos en el estado fundamental, la función de onda no tiene nodos y por lo tanto podemos dividir por Ψ , obteniendo

$$V - V' = E - E' \quad (113)$$

lo que es claramente falso, ya que los potenciales difieren en más de una constante aditiva. El lado izquierdo de la última ecuación varía con r , mientras que el derecho es constante. Por lo tanto, la suposición que una función de onda puede provenir de dos potenciales externos distintos, es falsa. Entonces, Ψ determina V . $\Psi \rightarrow V$ y la relación inicial es invertible. $\Psi \leftrightarrow V$. Por otro lado, Ψ determina ρ , la densidad. Por lo tanto V determina ρ . Lo que demuestra el primer teorema de Hohenberg y Kohn, es que esta relación también es invertible. Es decir, ρ determina V . La demostración es también por contradicción.

Primer Teorema de Hohenberg y Kohn

La densidad electrónica ρ determina el potencial externo V .

supongamos que eso no es cierto. Entonces existen dos funciones de onda distintas Ψ y Ψ' provenientes de dos potenciales externos distintos que dan la misma densidad ρ . Tenemos dos ecuaciones de Schroedinger

$$H\Psi = E\Psi \quad (114)$$

y también

$$H'\Psi' = E'\Psi' \quad (115)$$

en que H y H' difieren solamente en el potencial externo. Por lo tanto

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \quad (116)$$

Entonces

$$E \quad \langle \Psi' | H' + H - H' | \Psi' \rangle \quad (117)$$

como H y H' difieren solo en el potencial externo, $H - H' = V - V'$ y el valor medio de $V - V'$ se puede expresar en terminos de la densidad, se puede escribir

$$E \quad \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \int \rho(r)[v - v']dr \quad (118)$$

entonces

$$E \quad \langle E' + \int \rho(r)[v - v']dr \quad (119)$$

donde hemos usado, y seguiremos haciéndolo, que $\langle \Psi | V | \Psi \rangle$ es igual a $\int v(r)\rho(r)dr$ esto es así ya que el potencial externo V es un potencial local.

Con la misma secuencia de más arriba pero partiendo esta vez con E' , se obtiene

$$E' \langle E + \int \rho(r)[v' - v]dr \quad (120)$$

y sumando las dos últimas ecuaciones

$$E + E' \langle E' + E \quad (121)$$

lo que es claramente falso. Por lo tanto nuestra suposición inicial, que las dos funciones de onda dan la misma densidad es necesariamente falsa. De tal forma que la relación Ψ determina ρ es invertible. Es decir ρ determina Ψ , y como Ψ determina V , entonces ρ determina V , lo que demuestra el primer teorema de Hohenberg y Kohn.

Tenemos entonces, $V \leftrightarrow \Psi \leftrightarrow \rho$

En términos un poco más matemáticos. Existe un espacio de funciones V cuyos elementos tienen una relación uno a uno con el espacio de funciones de onda Ψ , el cual tiene una relación uno a uno con el espacio de densidades ρ .

Las implicaciones de esto son enormes. Primero ρ determina la energía, pues si ρ determina V y Ψ entonces resolviendo la ecuación de Schroedinger se obtiene la energía. En términos matemáticos tenemos que la energía es una funcional de ρ , $E[\rho]$, y todos los observable físicos de nuestro sistema serán funcionales de ρ . En particular, la energía cinética, $T[\rho]$ y la energía de repulsión electrón electrón, $V_{ee}[\rho]$. por lo que podemos escribir

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (122)$$

y como ya dijimos al escribir el hamiltoniano, los dos primeros términos son los mismos para cualquier sistema de N electrones. Definiendo entonces

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (123)$$

$F[\rho]$ es la funcional universal de Hohenberg y Kohn.

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr \quad (124)$$

Lamentablemente, como toda demostración por contradicción, no es constructiva. Es decir, demuestra que la funcional existe, pero no dice cuál es. La funcional universal de Hohenberg y Kohn existe, pero no la conocemos. Desde ya debe ser claro que se trata de una funcional muy pero muy complicada pues contiene todos los efectos cuánticos de la teoría de muchos cuerpos. Según palabras del propio Kohn, la funcional F solo la conoce Dios.

Antes de continuar, un poco de historia. Los dos teoremas, el segundo lo demostraremos más adelante, fueron publicados el año 1964, en un paper con el título "On the inhomogeneous electron gas". El paper tiene alrededor de diez páginas y las demostraciones ocupan alrededor de media página. Se ha convertido en uno de los papers más citados en la historia de la física. El paper fue escrito en Paris mientras Prof. Walter Kohn pasaba un año sabático y Pierre Hohenberg realizaba su postdoc, después Hohenberg no quiso dedicarse más a este tema porque él estaba interesado en la mecánica estadística. Realizó una excelente carrera en esa área y además ocupó cargos importantes. Fue algo así

como el rector de la universidad de Yale. Pero no se ganó el premio Nobel. Walter Kohn si se ganó el premio nobel. Kohn volvió a California y el año 1965 publicó junto a Liu Sham un trabajo con las ecuaciones matemáticas practicas para ocupar la metodología, son las ecuaciones de Kohn y Sham. Walter Kohn murió el año 2016.

Antes de discutir las implicaciones y sutilezas de estas funcionales, demostraremos el segundo teorema de Hohenberg y Kohn.

Segundo Teorema de Hohenberg y Kohn

Supongamos que el estado fundamental de nuestro sistema esta dado por ρ_0 , $v_0(r)$ y E_0 , entonces tenemos que $E_0 = E_0[\rho_0]$ el subíndice 0 en la funcional es para representar que es la funcional con el potencial externo V_0 .

$$E_0[\rho_0] = \langle \Psi_0 | T + V_{ee} + V_0 | \Psi_0 \rangle \quad (125)$$

pero si ocupamos un función de onda distinta, tendremos

$$E_0[\rho_0] \leq \langle \Psi | T + V_{ee} + V_0 | \Psi \rangle = E_0[\rho] \quad (126)$$

el signo igual se obtiene solamente cuando ρ es igual a ρ_0 . Por lo tanto, hay que minimizar la funcional $E[\rho]$, donde hemos suprimido el subíndice en la funcional, pues el potencial externo es uno general, esto significa

$$\int \frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho(r) dr = 0 \quad (127)$$

Pero como el número de electrones es fijo $\int \delta \rho(r) dr = 0$, se ocupa un parámetro de Lagrange, μ para tomar en cuenta la restricción, obteniendo

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (128)$$

esa es la ecuación de Euler Lagrange de la teoría del funcional de la densidad, y me atrevería a decir que es la ecuación más importante de toda la teoría, por lo que recomiendo seguir cuidadosamente la derivación y su significado.

Ocupando la ecuación con la definición de la funcional F , podemos escribirla como

$$\mu = \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} + v(r) \quad (129)$$

El parámetro de Lagrange μ se conoce como el potencial químico por su analogía con la termodinámica. En realidad se debería hablar del potencial químico electrónico para distinguirlo del potencial químico de la materia que aparece en termodinámica. La analogía tal vez se ve más clara partiendo de la ecuación

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \mu \quad (130)$$

usando la regla de la cadena para la derivada

$$\left[\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right]_v = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \left(\frac{\delta N}{\delta \rho} \right)_v \quad (131)$$

pero como $N = \int \rho(r) dr$ la última derivada de la última ecuación es igual a uno y tenemos que

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (132)$$

en perfecta analogía con la termodinámica. Más adelante veremos que su interpretación también es similar, pero como todo en DFT, con muchas sutilezas y complejidades matemáticas.

Lamentablemente de la ecuación de Euler–Lagrange solo conocemos el potencial externo, la funcional universal de Hohenberg y Kohn es desconocida, y como ya lo dijimos, seguramente permanecerá siendo un incógnita por mucho mucho tiempo. Imagínense por un momento que conocemos la funcional $F[\rho]$, entonces conocer la energía y la densidad de, digamos el átomo de Helio tendría la misma dificultad matemática que conocer la energía y la densidad de la molécula del ADN. Ambos casos serían un problema de tres variables, las coordenadas x,y,z del vector r . El sueño del pibe.

Problemas y sutilezas

Comenzaremos viendo el porque de las restricciones puestas al comienzo. Sólo estado fundamental y no degenerado. Es claro viendo que las demostraciones, en especial la del segundo teorema, ocupan el principio variacional. El potencial externo tiene que ser local. Es claro ya que en todo momento hemos ocupado la igualdad $\langle \Psi | V | \Psi \rangle = \int v(r)\rho(r)dr$ lo que es lícito solo si el potencial es local. Ejemplo contrario, es imposible una igualdad semejante con el operador de energía cinética. Esa restricción es fuerte. Impediría, por ejemplo el uso de pseudopotenciales, los cuales son altamente no locales.

Bueno, gracias a desarrollos posteriores las tres restricciones se pueden obviar. Pero existen otros problemas matemáticos más complicados. No es trivial suponer que la derivada funcional $\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho}$ existe. Eso implica, para comenzar, suponer que el espacio de funciones ρ es suficientemente denso como para asegurar que una variación infinitesimal de la función ρ es también una función del mismo espacio. Para atacar ese tipo de problemas se necesitan conocimientos de análisis funcional que van más allá de estos apuntes y ciertamente más allá de mis conocimientos.

Existen dos problemas sutiles que son muy importantes. Primero, en todo momento hemos supuesto que cada ρ tiene sin problemas asociada una función de onda antisimétrica Ψ . Coloquémoslo en forma más fuerte. Como asegurar que una función de tres variables, lo que es ρ , proviene de una función de onda antisimétrica de N partículas, la cuál integrada sobre todos los vectores r , excepto uno, da esa densidad?. Coloquemos un ejemplo burdo, $\rho(r) = x^3 + y^3 + z^3$ proviene de una función de onda anti-

simétrica?. Bueno ese problema se conoce con el nombre de N representabilidad. Una densidad es N representable si proviene de una función de onda antisimétrica. Ese problema, para nuestra suerte, está solucionado. Es decir, en forma más rigurosa, se conocen las condiciones necesarias y suficientes para que una función de tres variables sea N representable. Esas condiciones las veremos más adelante. Segundo problema, mucho más fuerte que el primero. Como asegurar que esa función antisimétrica que integrada sobre todas las variables excepto las de r nos da la densidad, es la solución de la ecuación de Schroedinger para algún potencial externo?. Eso es conocido como el problema de la v representabilidad. De inmediato debe ser obvio, que una función v representable es N representable. En cambio una función N representable no es necesariamente v representable. O sea, es una condición mucho más estricta. Este problema tiene al parecer una solución formal, muy teórica, que en la practica no sirve de nada. Bueno, eso creo.

Los teoremas también tienen problemas con potenciales extraños. Por ejemplo, imaginen un átomo confinado por paredes impenetrables. Si por fuera de estas paredes agregamos al potencial una función de Dirac, la densidad no cambiará, es decir existen infinitos potenciales fuera de las paredes que dan la misma densidad. Si la densidad es igual a cero en algún punto, podemos agregar al potencial una delta de Dirac en ese punto y la densidad no la sentirá. Para nuestra suerte, todos los ejemplos conocidos corresponden a potenciales físicamente sin sentido. Es decir, todo lo dicho anteriormente es válido cuando la densidad "siente" el potencial.

Todo lo dicho coloca en problemas una derivada funcional muy importante en la teoría de muchos cuerpos, $\frac{\delta \rho}{\delta v(r)}$. La

cual es conocida con el nombre de función de respuesta lineal y corresponde a la variación de la función de onda en segundo orden en teoría de perturbaciones. Más complicado aún es preguntarse si esa derivada es invertible. Bueno, una vez expuestos los problemas veremos ahora como los podemos solucionar. Se trata de una nueva demostración de los teoremas que se llama "búsqueda restringida" de Levy y Lieb. Esta demostración soluciona el problema de la degeneración y el de la N representabilidad. Al mismo tiempo, no necesita la v representabilidad de la función de onda.

Búsqueda restringida

Tenemos que

$$E = \underbrace{\min}_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (133)$$

es la formulación usual del principio variacional. Se minimiza la función de onda buscando sobre todo el espacio de Hilbert correspondiente. Pero esto lo podemos escribir como

$$E = \underbrace{\min}_{\Psi} \left(\langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle + \int v(r)\rho(r)dr \right) \quad (134)$$

lo que, por comparación con la definición de la funcional F , nos permite definir

$$F[\rho] = \underbrace{\min}_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (135)$$

como la funcional universal. De tal forma que

$$E = \underbrace{\min}_{\rho} \left(F\rho \right] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (136)$$

en que la búsqueda es sobre todas las ρ que provienen de Ψ . Por eso se llama búsqueda restringida. O sea, se busca sobre todas las ρ que son N representables. Para quitarle toda la gracia, se trata tan solo de dividir la minimización en dos pasos:

$$E = \underbrace{\min}_{\rho} \left(\underbrace{\min}_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle + \int v(r)\rho(r)dr \right) \quad (137)$$

Coloquemos el procedimiento en un ejemplo simple. Quiero encontrar al estudiante de la facultad que en estos momentos anda trayendo menos dinero. De seguro que hay unos cuantos con cero peso. No importa, se trata de un estado fundamental degenerado. En principio, debería buscar a todos los alumnos y ver cuanto dinero tienen. Pero eso lo puedo hacer en dos pasos. Primero busco en cada sala al más pobre y lo saco. Entonces de esos alumnos, los más pobres de cada sala, busco cual de ellos es en realidad el más pobre de todos. Ese es el mínimo. El cual puede ser degenerado o no. Me da lo mismo.

Esta nueva definición de la funcional universal es constructiva, es decir, nos da un protocolo matemático bien definido para encontrarla. Buscar en el espacio de Hilbert correspondiente todas las funciones de onda Ψ que dan ρ y de todas ellas encontrar la que minimiza $T + V_{ee}$. El problema es que es un procedimiento no realizable en forma

práctica. De todas formas, el tener una definición clara permite, entre otras cosas, buscar modelos aproximados. Por ejemplo, restringir el espacio matemático donde se buscan las funciones de onda. Que sea un subconjunto del espacio de Hilbert. Un ejemplo tonto, todas las funciones de onda que presentan momento dipolar igual a cero. Esta vertiente para modelar la funcional ha sido muy poco desarrollado.

Como todas las demostraciones que hemos hecho, inicialmente parecen muy simples, pero viéndolas con más detalle, con más rigurosidad matemática, presentan muchas sutilezas.

Llamemos la funcional universal como F_{LL} , para distinguirla de la funcional universal de Hohenberg y Kohn, F_{HK} . La funcional F_{LL} no tiene el problema de la v representabilidad, no es que se conozcan las condiciones necesarias y suficientes para que una densidad sea v representable, es que usando esta nueva versión de la funcional universal no se necesita. Por lo que en general $F_{HK} \neq F_{LL}$. Solo si F_{HK} es aplicado sobre una densidad v representable ambas funcionales son iguales. Usando otras palabras, F_{HK} está definido solo para densidades v representables, en cambio F_{LL} está definido en un espacio matemático más grande, sea lo que sea "más grande". Está definida en el espacio de densidades N representables. Como las condiciones necesarias y suficientes para que una densidad sea N representable son conocidas, la funcional F_{LL} está bien definida, y con un poco más de análisis funcional, usando el concepto de transformadas de Legendre, se puede probar que es una funcional convexa, y por lo tanto, diferenciable con solo un mínimo. Más exacto con solo un ínfimo.

Como ya hemos visto, tampoco presenta problemas con que el estado fundamental sea degenerado. Pero aquí también aparecen ciertas sutilezas. Consideremos el átomo de Boro en el sistema no interactuante. Un sistema no interactuante, concepto que usaremos muy seguido en el desarrollo de la teoría, es un sistema en que los electrones no se ven, es decir no sienten la repulsión electrón electrón. En ese caso, el átomo de Boro en el estado fundamental tendrá una configuración $(1s)^2(2s)^22p$, la cual es triplemente degenerada, ya que podemos ocupar cualquiera de los tres orbitales p y la energía seguirá siendo la misma. Estos tres orbitales se diferencian solo en el número cuántico m_l , que define que armónico esférico se usa $Y_{1,1}$, $Y_{1,0}$, $Y_{1,-1}$. En particular tenemos $Y_{1,1} = e^{i\phi}$ y $Y_{1,-1} = e^{-i\phi}$. Entonces tenemos las funciones de onda degeneradas, correspondientes al determinante de Slater construido con los orbitales $(1s)^2(2s)^22p_1$ y $(1s)^2(2s)^22p_{-1}$, al tomar el cuadrado de estas funciones de onda, paso necesario para obtener la densidad, la parte angular se elimina en ambos casos, y las densidades serán la misma. De tal forma que usando solo la densidad no podremos distinguir la respuesta a un campo magnético de estos dos estados.

Ahora veremos las condiciones para que una densidad sea N representable, requisito que debe cumplir la funcional universal, tanto en la versión de Hohenberg y Kohn, como en la versión de Lieb y Levy.

Demostraremos que dada una densidad, o sea, una función de tres variable que cumpla con las siguientes tres condiciones

$$\rho(r) \geq 0, \int \rho(r) dr = N, \int |\nabla \rho(r)^{1/2}|^2 dr < \infty \quad (138)$$

es N representable. Demostraremos que se puede encontrar un conjunto completo de orbitales $\{\phi_k(x)\}$ con los cuales formar una función de onda antisimétrica que de esa densidad. Lo demostraremos en una dimensión por simplicidad, pero créanme, es posible generalizar la demostración a tres dimensiones. Sea

$$\phi_k(x) = \sqrt{\frac{\rho(x)}{N}} e^{i2\pi k f(x)} \quad (139)$$

con $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, y

$$f(x) = \frac{1}{N} \int \rho(x) dx \quad (140)$$

tenemos que

$$|\phi_k(x)|^2 = \frac{\rho(x)}{N} \quad (141)$$

y

$$\frac{df(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{N} \quad (142)$$

entonces

$$\int \phi_k(x) \phi_l(x) dx = \int \frac{\rho(x)}{N} e^{i2\pi(l-k)f(x)} dx = \int e^{i2\pi(l-k)f(x)} \frac{df}{dx} dx \quad (143)$$

$$\int \phi_k(x) \phi_l(x) dx = \int e^{i2\pi(l-k)f(x)} df = \delta_{lk} \quad (144)$$

entonces, el conjunto de orbitales $\phi_k(x)$ forman un conjunto completo ortonormal, y la suma del cuadrado de los primeros N orbitales me da la densidad

$$\rho(x) = \sum_{k=1}^N |\phi_k(x)|^2 \quad (145)$$

llevar la suma más allá de N también se puede y tiene entretenidas consecuencias que no analizaremos en estos apuntes. Basta con decir que hemos demostrado por construcción cuales son las condiciones necesarias y suficientes para que la densidad sea N representable.

En este capítulo hemos demostrado los teoremas más importantes de la teoría. Estos son los teoremas de Hohenberg y Kohn. El primer teorema demuestra que la densidad contiene toda la información que, de acuerdo a las bases de la mecánica cuántica, es posible de obtener. Para eso, se demuestra que la energía es una funcional de la densidad. Lamentablemente, la demostración es por contradicción y por lo tanto no es constructiva. Es decir, se demuestra que la funcional existe, pero no cuál es esa funcional. El segundo teorema demuestra que esta funcional de la densidad cumple con un principio variacional. La funcional da un mínimo de energía cuando es evaluada con la densidad exacta. Si se evalúa con cualquier otra densidad la energía será mayor. Los dos teoremas en su formulación inicial, se demuestran en una forma extremadamente simple. Pero mirándolos con más cuidado presentan muchas complicaciones matemáticas. Algunas de ellas se discutieron en este capítulo. De especial importancia son los problemas de N representabilidad y v representabilidad. La forma de enfrentar estos problemas matemáticos es usando otra demostración. La búsqueda restringida de Levy y Lieb. Vimos que el problema de la N representabilidad se puede

solucionar, pero el de la v representabilidad es aún abierto. Es decir, no se conocen las condiciones necesarias y suficientes para que una densidad sea v representable.

Nosotros hemos estudiado los teoremas, solo para el estado fundamental, independiente del tiempo, a temperatura igual a cero y no relativista. La teoría se puede extender para cubrir todos esos casos. Existe una versión tiempo dependiente, que veremos más adelante. La versión en mecánica estadística que extiende la teoría a temperatura mayor que cero también existe. Al igual que una versión relativista. Además ha sido extendida a partículas clásicas y también a bosones.

Chapter 4

Thomas–Fermi y extensiones

Como ya lo dijimos, Thomas y Fermi, en los años 1927–1928 plantearon un método para calcular la energía de un átomo a partir de la densidad. Fueron los primeros en escribir en forma explícita una funcional de la densidad. Para hacer honor a eso, Baer lo ha llamado "mi primera funcional". Desde ya les advierto que esta funcional y sus extensiones realizadas por Dirac y von Weissaecker es, con el perdón de Enrico, Paul y Carl, muy mala. Los resultados son no solo cuantitativamente erróneos si no que cualitativamente malos. Eso me da una excusa para tratar el asunto en forma superficial sin entrar en mayores detalles de las derivaciones matemáticas y sus consecuencias. Pero no todo es malo con el modelo. Los matemáticos están hasta el día de hoy felices, porque es un modelo sencillo bien definido que les permite demostrar teoremas. Existen cotas para la energía, series de Taylor con respecto a la carga nuclear, se conoce que es exacto en el caso límite del número de electrones tendiendo a infinito y otras delicatessen. La funcional es muy simple, incluye la repulsión clásica de Coulomb, la atracción de Coulomb electrón–nucleo, como potencial externo, y un término de energía cinética.

$$E[\rho] = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2 - \int \frac{Z}{r} \rho(r) dr \quad (146)$$

Z es la carga nuclear. Como vemos, tenemos en forma explícita solo términos clásicos, si que todo efecto cuántico debe descansar en la energía cinética. Como es esta funcional de la energía cinética?. Thomas y Fermi usaron una funcional local tomada prestada de la mecánica estadística. Se trata de la energía cinética por elemento de volumen de un gas de electrones no interactuantes. Más sencillo, tomemos 10^{23} partículas encerradas en una caja y calculemos la energía cinética. Ese cálculo esta en varios libros de mecánica estadística como también en el libro de Parr y Yang. Aquí, valorando la ley del mínimo esfuerzo, la encontraremos, salvo por una constante, solo por análisis dimensional.

Suponiendo que la funcional es local, implica que $T[\rho] = \int t(\rho) dr$, ahora usando que la densidad escala como

$$\rho_\lambda(r') = \lambda^3 \rho(\lambda r') \quad (147)$$

tenemos entonces que

$$T[\rho_\lambda] = \int t(\lambda^3 \rho(\lambda r')) dr' \quad (148)$$

ahora haciendo un cambio de variable $r = \lambda^3 r'$ y recordando que estamos integrando en tres dimensiones, r es un vector, podemos escribir

$$T[\rho_\lambda] = \lambda^{-3} \int t(\lambda^3 \rho(r)) dr \quad (149)$$

Usando que la energía cinética T escala como λ^2 , se debe cumplir que $T[\rho_\lambda] = \lambda^2 T[\rho] = \lambda^2 \int t(\rho(r)) dr$. Luego, solo por comparación encontramos que

$$t(\lambda^3 \rho(r)) = \lambda^5 t(\rho(r)) \quad (150)$$

y bajando la potencia de λ , tenemos

$$t(\lambda \rho) = \lambda^{5/3} t(\rho) \quad (151)$$

O sea, la funcional de la energía cinética, si es local, debe ser homogénea de grado $5/3$:

$$T[\rho] = C \int \rho(r)^{5/3} dr \quad (152)$$

donde C es una constante por determinar. Bueno, como se que ustedes son expertos en escalamiento de funciones homogéneas, les dejo como ejercicio demostrar que la funcional de energía de intercambio, si es local, es homogénea de grado $4/3$. No les queda otra que ponerse a escalar.

Nuestra funcional de la energía en el modelo de Thomas–Fermi esta lista. Ahora qué?. Bueno ocupar la ecuación de Euler Lagrange del problema. Es decir minimizar la funcional con la restricción que la densidad debe integrar a N . Escribamos primero la funcional en forma explícita:

$$E[\rho] = C_F \int \rho(r)^{5/3} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2 - \int \frac{Z}{r} \rho(r) dr \quad (153)$$

Por cierto, si uno hace todo como corresponde, se encuentra el valor de la constante C_F . Ahora tenemos que solucionar la ecuación

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (154)$$

donde μ , el parámetro de Lagrange, es el potencial químico. Derivando:

$$\frac{5}{3}C_F\rho(r)^{2/3} + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|}dr' - \frac{Z}{r} = \mu \quad (155)$$

los dos últimos términos del lado izquierdo son el potencial electrostático

$$\Phi(r) = \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|}dr' - \frac{Z}{r} \quad (156)$$

Cuando r tiende a infinito el potencial electrostático, para sistemas neutros, tiende a cero, como también lo hace la densidad. Por lo tanto en ese límite μ debe ser cero. Pero si μ es una constante, implica que es cero en todas partes. Uhhmmm, mal resultado ese, es como minimizar sin restricciones, el número de electrones queda como variable libre. Por otro lado, desde la termodinámica uno sabe que un potencial químico igual a cero no es nada bueno. Además, despejando la densidad se obtiene

$$\rho(r) = [\mu - \Phi(r)]^{3/2} \quad (157)$$

Entonces, como $\Phi(r)$ va como r^{-1} cuando r tiende a cero, tenemos que la densidad decae a cero como $r^{-3/2}$, lo que tampoco es bueno pues se sabe que la densidad va como una exponencial.

Evidentemente, si el modelo da malos resultados cualitativos, nada bueno puede esperarse de los números. La energía está lejos del valor exacto y suma y sigue.

Como ya dijimos, todos los efectos cuánticos los estamos poniendo en la energía cinética, lo que es mucho pedir. Nuestro amigo Paul se dio cuenta de eso y, manteniendo las bases del modelo, agrego un término de intercambio.

Un alto en el camino, cuando dije nuestro amigo Paul, me estoy obviamente refiriendo a Paul Adrien Maurice Dirac, quien estudio en la Universidad de Bristol ingeniería eléctrica, después de trabajar seis meses como ingeniero, se aburrió y entro a estudiar física y matemática. Se intereso

por la teoría de la relatividad, pero el profesor del área no lo acepto como alumno por no tener capacidades. Finalmente terminé en Cambridge donde se dedicó a la mecánica cuántica. Era reconocido como una persona de pocas palabras. Entre sus amigos, Bohr, Fermi, Pauli y otros acuñaron una nueva unidad, el Dirac, como la unidad mínima de palabras que se pueden decir en una conversación. A pesar de eso, se casó con la hermana de Wigner. Lo conocen no?. Compartió el premio Nobel con Erwin.

Volvamos al intercambio. El modelo considera un número grande de partículas independientes dentro de una caja. Eso es equivalente, la caja, a tener condiciones de borde periódicas, es decir después de una distancia, digamos l , todo se repite. Por lo tanto la función de onda debe cumplir con $\psi(x + l) = \psi(x)$, por lo que de acuerdo al teorema de Bloch viene dada por

$$\psi(k_x, k_y, k_z) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{ik \cdot r} \quad (158)$$

donde $V = l^3$ es el volumen de la caja, y los números de onda son $k_x = \frac{2\pi}{l}n_x, k_y = \frac{2\pi}{l}n_y, k_z = \frac{2\pi}{l}n_z$. Con esos orbitales se puede formar la función de onda antisimétrica, un determinante, y de acuerdo a todo lo que ustedes ya saben, podemos construir la matriz de densidad de primer orden

$$\rho_1(r_1, r_2) = \frac{1}{V} \sum_k e^{ik \cdot (r_1 - r_2)} \quad (159)$$

Como ya sabemos, conociendo la matriz de densidad de primer orden podemos calcular la energía cinética y la energía de intercambio. Para la energía cinética se obtiene...adivinen que se obtiene...claro, el término de Fermi, si se trata del mismo modelo. Lo novedoso está en la energía de intercambio, la cual viene dada por

$$K[\rho] = c_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (160)$$

Lamentablemente, agregando esto al modelo, las cosas no cambian mucho. Los resultados siguen siendo cualitativamente erróneos. Los átomos no presentan estructura de capas y no existen los aniones. Esto último probado como un teorema matemático por Rafael Benguria, físico matemático de la U. Católica. Ya les conté que el modelo es como manjar para los matemáticos, por ejemplo, se puede demostrar que la energía viene dada por $E_{TF} = -0.7687Z^{7/3}$, bonito resultado no?.

Más tarde, von Weissaecker encontró un termino mejorando la energía cinética. Esta corrección es

$$T_w[\rho] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla\rho(r)|^2}{\rho(r)} dr \quad (161)$$

La derivación de esta corrección la dejaremos en el aire. Basta decir que es una corrección de gradientes, aparece el operador ∇ , que corrige por inhomogeneidad del sistema, o sea, toma en cuenta que la densidad varía en el espacio. Para eso, los orbitales deben ser corregidos por un término que contenga la inhomogeneidad, por ejemplo, $r \cdot a$ en que a es un vector arbitrario. Lo que haremos es dar tres buenos argumentos para creer que el término de von Weissaecker es un buen ingrediente de una funcional de la energía cinética. Átomo de Hidrógeno. En ese caso la función de onda es igual a la raíz de la densidad $\Psi = \sqrt{\rho(r)}$, por lo que la energía cinética viene dada por

$$T = -\frac{1}{2} \int \sqrt{\rho(r)} \nabla^2 \sqrt{\rho(r)} dr \quad (162)$$

Calculando la segunda derivada y tomando en cuenta que para un sistema cuántico cerrado, sin corriente, la integral

sobre todo el espacio del laplaciano de la densidad es igual a cero $\int \nabla^2 \rho(r) dr = 0$, obtenemos para la energía cinética el término de von Weissaecker.

Átomo de Helio en la aproximación de Hartree–Fock. En este caso la función de onda del átomo de Helio es un determinante dos por dos con un solo orbital ocupado, $1s$, por lo que la densidad es el cuadrado de ese orbital $\rho(r) = 1s(r)^2$ y la energía cinética es $T = - \int 1s(r) \nabla^2 1s(r) dr$. Aplicando ahora la misma derivación que en el caso del átomo de Hidrógeno se obtiene von Weissaecker.

Límite $r \rightarrow \infty$. En este caso la matriz de densidad de primer orden va a infinito como

$$\rho_1(r_1, r_2) \rightarrow \sqrt{\rho(r_1)\rho(r_2)} \quad (163)$$

Nuevamente, haciendo un cálculo similar al anterior se encuentra que la energía cinética, en ese límite, esta dada por el término de von Weissaecker.

Bosones. La funcional de la energía cinética es exactamente la de von Weissaecker.

Entonces, hay muchos argumentos para suponer que ese término es importante en la determinación de la funcional de la energía cinética. Lamentablemente, agregar este término a nuestra primera funcional, para construir el modelo de Thomas–Fermi–Dirac–von Weissaecker, no cambia mucho los malos resultados. Es por eso que el modelo, propuesto en los años veinte, quedo guardado en el cajón de los recuerdos por mucho tiempo.

Es bueno mantener en cuenta el hecho que la energía cinética es la componente más importante de la energía total. De hecho usando el teorema del virial, la energía

cinética es igual a la energía total con signo cambiado. Entonces, si en la energía de correlación se puede permitir un error de, digamos, un 10% , sin afectar en demasía el cálculo de la energía total. En el caso de la energía cinética un error de un 10% es fatal. Coloquemosle número a esta discusión. En unidades atómicas, la energía total del átomo de Neon es de -128,94, la energía cinética igual pero con signo positivo, la atracción nucleo–electrón es de -311.12, en valor absoluto, la mayor contribución. Pero lo importante para nosotros es la repulsión electrón–electrón, que aporta con 54,24 de los cuales la energía de intercambio es solo de -12,09. Entonces, un error de un 1% en la energía cinética es un error de 3,11 unidades atómicas, mientras que un error del 1% en la energía de intercambio significa un error en la energía total de 0,12 u.a.. Casi 30 veces menor. Lo que justifica decir que un modelo de la funcional de energía cinética debe ser mucho más preciso. No esta demás recordar que $1 \text{ u.a.} = 627,5 \text{ kcal/mol} = 27,2 \text{ eV}$. Además uno no esta interesado en energías totales si no más bien en diferencias de energía. En este caso, por ejemplo, la energía de ionización del átomo de Neon es de 2080,7 kJ/mol=520 kcal/mol. Menos de una unidad atómica. El punto es que se necesita mucha precisión en las energías totales para dar un valor aceptable de una diferencia de energías. Por ahí se usa la analogía con querer saber cual es el peso del capitán de un barco, y para eso, se pesa el barco con el capitán arriba y después el barco solo, de la diferencia se calcula el peso del capitán.

Bueno, en este capítulo hemos esbozado la derivación del modelo de Thomas–Fermi y sus extensiones. Enfatizando el hecho que los resultados son incluso cualitativamente erróneos, como por ejemplo que los aniones no existen, las moléculas tampoco. Pero, lo rescatable es que es un modelo

cerrado, matemáticamente bien definido, de tal forma que se pueden demostrar teoremas matemáticos dentro del modelo. Además, lo vimos al final, el error en la energía cinética es fatal. Cualquier corrección pasa por mejorar la funcional de la energía cinética. Eso es difícil. Tanto así que hasta el día de hoy no se logra. En vez de encontrar esa funcional tan escondida, lo que hizo Kohn, en conjunto con Sham, es darle la vuelta al problema y proponer un método que no necesita de la funcional de la energía cinética. Ese es el modelo de Kohn y Sham que veremos en el siguiente capítulo.

Chapter 5

Ecuaciones de Kohn y Sham

Comenzaremos con lo que ya sabemos...o creemos saber. La teoría del Funcional de la Densidad tiene como ecuación principal una ecuación de Euler–Lagrange que es

$$\frac{\delta F}{\delta \rho} + v(r) = \mu \quad (164)$$

donde F es la funcional universal de Hohenberg y Kohn (puede ser también en su definición de búsqueda restringida), la cual contiene un término de energía cinética $T[\rho]$ más un término de repulsión electrón–electrón $V_{ee}[\rho]$. Esta funcional no la conocemos, por lo que no podemos solucionar la ecuación. No la conocemos, pero siempre podemos preguntar en que caso sería más fácil. Kohn y Sham encontraron un sistema "fácil". El sistema de partículas no–interactuantes. Partículas, electrones, que no sienten la repulsión de Coulomb. Son invisibles para Coulomb. En ese caso la funcional universal solo contendría un término de energía cinética $F[\rho] = T_s[\rho]$, el subíndice s se los explico en el recreo. En ese caso sabemos que la función de onda exacta será un determinante de Slater formado por los orbitales $\{\phi_i\}$ que son la solución de una ecuación de Schroedinger para una partícula:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(r)\right)\psi_i = \epsilon_i\psi_i \quad (165)$$

Donde v_s es el potencial externo. La densidad exacta será dada por

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{N/2} |\psi_i(r)|^2 \quad (166)$$

y la energía cinética

$$T_s = 2 \sum_i^{N/2} \int \psi_i \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i\right) dr \quad (167)$$

Aquí es importante notar que de acuerdo a las dos últimas ecuaciones la energía cinética del sistema no interactuante la hemos expresado como una funcional implícita de la densidad.

La energía total será la suma de la energía de los orbitales

$$E_T = 2 \sum_i^{N/2} \epsilon_i \quad (168)$$

en las últimas ecuaciones hemos supuesto un sistema de capa cerrada, es decir cada orbital ψ_i esta doblemente ocupado. Hasta aquí todo bien, todo exacto, todo bonito, pero para que?. Aquí viene entonces la idea genial de Kohn y Sham. Supongamos que existe un potencial externo tal que resolviendo la ecuación de Schroedinger de una partícula,

da los orbitales que forman la densidad exacta de mi sistema real. Dicho de otra forma, a todo sistema interactuante, el sistema real a estudiar, le corresponde un potencial efectivo v_{ef} que colocado en la ecuación de Schroedinger del sistema no interactuante me da la densidad y la energía exacta. O sea, estamos exigiendo que la densidad sea interactuante v -representable y al mismo tiempo no-interactuante v -representable. Entonces, si conocemos ese potencial podemos encontrar la densidad exacta, la energía exacta y por ende todas las propiedades. Entonces, las ecuaciones de Kohn y Sham son

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}(r) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (169)$$

También se puede partir de la nueva ecuación de Euler-Lagrange, la cual es

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_{ef} = \mu \quad (170)$$

entonces, con la misma argumentación de más arriba se puede concluir que la solución de esa ecuación se encuentra resolviendo la ecuación anterior. La pregunta que queda por contestar es como encuentro ese bendito potencial v_{ef} . Al comienzo de este capítulo no sabíamos nada de la funcional de la energía cinética. Solo que es parte de la funcional universal, que es muy importante y que parece muy pero muy difícil de modelar. Ahora sabemos algo más, algo importante. Sabemos que parte de esa funcional puede ser la energía cinética del sistema no-interactuante T_s , la cual es conocida por lo que la funcional universal la podemos escribir como

$$F = T - T_s + J - E_{xc} \quad (171)$$

donde J es la funcional de la repulsión clásica de Coulomb, y E_{xc} es la funcional de intercambio y correlación. Puesto esto en la ecuación de Euler–Lagrange

$$\frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_{ef} = \mu \quad (172)$$

tenemos que

$$v_{ef} = v_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc} \quad (173)$$

donde

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (174)$$

es el potencial de intercambio y correlación, el cual no conocemos, porque no conocemos la funcional de intercambio y correlación. No la conocemos pero sabemos su definición,

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (175)$$

O sea, en esta funcional hemos puesto todo lo que no conocemos. De la energía cinética conocemos la del sistema no interactuante, lo desconocido es la diferencia con la energía cinética exacta del sistema interactuante. De la repulsión de Coulomb solo conocemos la parte clásica J la diferencia con la exacta no la conocemos. Ojo con la definición, usualmente uno asocia intercambio y correlación con la parte cuántica de la repulsión de Coulomb, a eso ahora le agregamos un pedazo de energía cinética $T_c = T - T_s$ el cual,

les adelanto, para nuestra suerte es bastante pequeño y positivo. La energía cinética del sistema interactuante es mayor o igual a la energía cinética del sistema no interactuante. Un argumento cualitativo: T debe hacer malabares para cubrir la divergencia de la repulsión electrón electrón cuando estos se acercan mucho. Debe evitar la divergencia del término de Coulomb. La energía cinética del sistema no-interactuante no tiene esos problemas, los electrones no se ven uno al otro.

Creo que a más de alguien la argumentación para plantear las ecuaciones de Kohn y Sham les puede parecer sacada bajo la manga. Por lo que podemos hacerlo de nuevo pero con una derivación con matemática ruda, no de lógica. Para eso partimos por nuestra nueva definición de la funcional de la energía

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (176)$$

donde

$$T_s[\rho] = \sum_i \int \phi_i(r) \left(\frac{1}{2}\nabla^2\right) \phi_i(r) dr \quad (177)$$

y

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (178)$$

Tenemos que minimizar la energía con respecto a la densidad, pero como tenemos la densidad en término de los orbitales, lo que debemos hacer es minimizar con respecto a los orbitales con la restricción que estos son ortogonales. Usando los parametros de Lagrange para dar cuenta de las restricciones, la funcional a minimizar es

$$\Omega[\{\phi_i\}] = E[\rho] - \sum_i \epsilon_{ij} \int \phi_i(r) \phi_j(r) dr \quad (179)$$

veamos esas derivadas por parte

$$\frac{\delta T_s}{\delta \phi_i} = 2 \int \frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i(r) dr \quad (180)$$

$$\frac{\delta J}{\delta \phi_i} = \int \frac{\delta J}{\delta \rho} \frac{\delta \rho}{\delta \phi_i} dr = 2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \phi_i(r) dr \quad (181)$$

y así con los otros términos

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta \phi_i} = 2 \int \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \phi_i dr \quad (182)$$

si se fijan, todos los términos son una integral con un factor 2 adelante, y como minimizar la funcional Ω implica hacer su derivada igual a cero, tenemos que la suma de los argumentos de las integrales debe ser cero, el factor dos puede ser olvidado y tenemos como factor común el orbital ϕ_i , por lo que terminamos con la ecuación

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}\right) \phi_i(r) = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j(r) \quad (183)$$

finalmente, diagonalizando la matriz ϵ_{ij} , se obtienen las ecuaciones de Kohn y Sham:

$$\left(\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}\right) \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (184)$$

con

$$v_{ef} = \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v(r) + v_{xc} \quad (185)$$

donde

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (186)$$

es el potencial de intercambio y correlación que ya conocíamos, el cual es la gran incógnita del método. La pesadilla de muchos. Pero el punto a salvar en las últimas ecuaciones es que el método de Kohn y Sham puede ser derivable a partir de una nueva forma de escribir la funcional universal, en la que hemos supuesto conocida la funcional de energía cinética del sistema no interactuante. La verdad es más duro aún. Hemos supuesto que el sistema no interactuante existe...aquí, interactúo luego existo, no vale.

Ahora viene el recreo, me tomo tiempo saber por que diablos se usa un subíndice con la letra s y no es por Sham. Bueno, fue en honor a Slater. John Slater un gran físico de USA. Estudio en la Universidad de Harvard y despues se fue a Inglaterra a la Universidad de Cambridge, volvió a trabajar en el MIT, pero con la edad se dio cuenta que más que el prestigio vale el aburrimiento de esos malos climas. Se fue a trabajar a Florida, donde estaba Per Olov Lowdin. De todas formas de que era trabajólico, lo era. Es cosa de ver alguno de sus libros. La leyenda cuenta que una vez recibió una carta del decano de su facultad citándolo para una reunión al día siguiente a las nueve de la mañana. Su respuesta por escrito fue: lo siento, no puedo. Nunca me voy tan tarde de la Universidad.

Volvamos al método de Kohn y Sham y las ecuaciones de Kohn y Sham (KS). Algunos puntos importantes. Los resultados son exactos. No hay aproximaciones. La energía

obtenida es la energía exacta y la densidad es la densidad exacta. Claro, siempre que se conozca el potencial de intercambio y correlación. En la práctica, en la medida que este potencial es aproximado, también lo son los resultados. Pero aún en el caso hipotético que el potencial fuera conocido, tendríamos la densidad exacta, pero no la función de onda, tampoco la matriz de densidad de primer orden y ni que decir de la de segundo orden. Es fácil de ver. Como las ecuaciones son de una partícula, la función de onda que se obtiene es un determinante de Slater. En ese caso, ya lo vimos tiempo atrás, la matriz de densidad de primer orden es idempotente mientras que la exacta no lo es.

En KS obtenemos casi la energía cinética exacta, falta el pedacito que dejamos escondido en la funcional de intercambio y correlación. Recuerden que la energía cinética era el gran problema de Thomas–Fermi. Este avance se logró pagando un precio. Ocupamos orbitales y la envergadura de las ecuaciones no es independiente del número de electrones, como si lo es la ecuación de Euler–Lagrange respectiva. Ahora hay N ecuaciones y el problema escala como N^3 . En la práctica, con muchos trucos computacionales, algunos afirman poder escalar el problema como N . De la energía cinética hablaremos con más detalle luego.

El potencial de KS existe. Buena afirmación pero no es un teorema matemático. En la práctica el potencial siempre se encuentra. Tiene que ver con el problema de la v -representabilidad, tanto del sistema interactuante como del sistema no interactuante.

Las ecuaciones de KS son más sencillas que las de Hartree–Fock. Solo tienen un potencial local, a diferencia de Hartree–Fock, donde el intercambio es un potencial

nolocal. Más aún, Hartree–Fock puede ser considerado como una aproximación a KS. Colocado de una forma más general, el modelo de KS dá un marco teórico exacto a la teoría de orbitales moleculares y sus aplicaciones. De nuevo en la practica, los orbitales Hartree-Fock no difieren significativamente de los orbitales KS.

Otro punto importante, a pesar que comenzamos con un sistema nointeractuante y las ecuaciones tienen la misma estructura matemática, la energía total no es la suma de la energía de los orbitales. Desde las ecs. de KS se puede ver que

$$\sum_i \epsilon_i = \sum_i \int \phi_i(r) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(r) \right) \phi_i(r) dr \quad (187)$$

$$\sum_i \epsilon_i = T_s[\rho] + \int v_{ef}(r) \rho(r) dr \quad (188)$$

y la energía total viene entonces dada por

$$E_T = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho] - \int v_{ef}(r) \rho(r) dr \quad (189)$$

Esta última ecuación es muy interesante. No solo demuestra el carácter interactuante del sistema real. Muestra además claramente que el intercambio y correlación deben cancelar la autointeracción presente en el término clásico de la repulsión de Coulomb. También muestran claramente que es necesario modelar bien no solo la funcional de intercambio y correlación si no también su derivada presente en el potencial efectivo.

Más sobre la energía cinética del sistema nointeractuante T_s . La hemos definido como la suma de la energía cinética de cada orbital de KS. Eso es equivalente a definirla como

$$T_s[\rho] = \underset{\Psi \rightarrow \rho}{\text{Min}} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle \quad (190)$$

con Ψ un determinante de Slater, el cual minimiza T_s cuando esta formado por los orbitales de KS. A diferencia de la energía cinética exacta que viene dada por

$$T[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle \quad (191)$$

con Ψ , la función de onda que minimiza $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$. Por lo que es claro que

$$T_s[\rho] \leq T[\rho] \quad (192)$$

desigualdad que ya habíamos conversado y justificado con argumentos cualitativos. Por otro lado, podemos ir un poco más allá y definir

$$T_L[\rho] = \underset{\Psi \rightarrow \rho}{\text{Min}} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle \quad (193)$$

con Ψ una función de onda antisimétrica. Notar que existe un conjunto enorme de funciones antisimétricas que no son un determinante de Slater. Por lo que el espacio donde se esta minimizando es ahora mas grande...sea lo que sea decir más grande. Entonces se cumple que

$$T_L[\rho] \leq T_s[\rho] \leq T[\rho] \quad (194)$$

Por ahora lo que más nos interesa es que $T[\rho] - T_s[\rho] = T_c[\rho]$, es mayor o igual a cero. Como esta cantidad es la que se ha agregado a la energía de intercambio y correlación, resulta que esta última es mayor (menos negativa) que la "real" energía de intercambio y correlación. Con "real" quiero decir la correlación proveniente de la interacción

entre los electrones. Otra consecuencia importante es que en el modelo de KS, usando T_s en vez de T , no se cumple el teorema del virial. Además, algo que no veremos en estos apuntes, las relaciones de escalamiento son ahora bastante más complicadas.

Ahora veremos, en forma superficial, una extensión bastante entretenida y novedosa de la teoría. La estructura matemática que hemos presentado, se basa en la densidad, con la restricción que esta integra a N . Físicamente N es el número de electrones y es un número entero, contable. Pero la matemática nos permite pensar que es un número real, fraccionario. Veremos un caso más sencillo. Hasta ahora hemos construido la densidad usando los primeros N orbitales de KS. Pero sabemos que la densidad exacta necesita infinitos orbitales con ocupación distinta a 1:

$$\rho(r) = \sum_i n_i \phi_i^2 \quad (195)$$

con las restricciones

$$0 \leq n_i \leq 1 \quad \text{y} \quad \sum_i n_i = N \quad (196)$$

Recuerden que hasta ahora en KS permitíamos solo los primeros N números de ocupación n_i ser iguales a uno y el resto cero. Por lo que la funcional de la energía depende ahora de los orbitales y su número de ocupación:

$$E[\phi_i, n_i] = \sum_i n_i \int \phi_i \frac{1}{2} \nabla^2 \phi_i dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int v(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (197)$$

Además de las restricciones en los números de ocupación debemos agregar las restricciones en los orbitales que deben ser ortonormales, $\int \phi_i \phi_j dr = \delta_{ij}$. Una forma de disminuir el número de parámetros de Lagrange es definiendo los números de ocupación como $n_i = \cos^2 \theta_i$. De esta forma la variable es θ_i y los números de ocupación están automáticamente entre cero y uno. Pero nos quedaremos hasta aquí sin seguir la minimización, porque lo más interesante es darse cuenta que

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_i \quad (198)$$

donde los ϵ_i son los autovalores de las ecuaciones de KS. De tal forma que una variación (fraccionaria) en el número de electrones, ΔN , viene dada por

$$\Delta N = \int \frac{\partial E}{\partial n_i} dn_i \quad (199)$$

desde luego la derivada la conocemos solo para números enteros de n_i , pero podemos aproximarla como una diferencia finita y realizar la integración para el caso en que sacamos un electrón, eso corresponde a la energía de ionización, I

$$-I = E_n - E_{N-1} = \epsilon_{HOMO} \quad (200)$$

en que ϵ_{HOMO} representa el valor propio del último orbital ocupado. Identificar la derivada con el el valor propio se conoce como el teorema de Janak.

Resumiendo, los teoremas de Hohenberg y Kohn habrían quedado como un bonito ejercicio mental solo interesante en la academia. Gracias a las ecuaciones de KS se transforman en algo importante y practico. Es decir, se pueden hacer cálculos de verdad. Las ecuaciones son incluso más

simple que las de Hartree–Fock y tienen siempre la maravilla escondida que son, en principio, exactas. No como las de Hartree-Fock que nacieron como una aproximación. La densidad y la energía son exactas, pero no así otras cantidades como la matriz de densidad de primer orden, lo que no deja de ser una sorpresa. Con los orbitales de KS puedo construir la densidad exacta. Con la matriz de densidad de primer orden también puedo construir la densidad exacta, pero con los orbitales de KS no puedo construir la matriz de densidad de primer orden exacta. En todo caso les cuento, que existe toda una línea de investigación en torno a una funcional de la matriz de densidad. Finalmente, les recuerdo que ahora nuestro problema es resolver un conjunto de N ecuaciones diferenciales acopladas y que hay que resolverlas en forma iterativa autoconsistente, muy similar pero más simple que las ecuaciones de Hartree–Fock. Todo bonito excepto por el problema pendiente, como modelar la funcional de intercambio y correlación que permanece desconocida.

Chapter 6

Funcionales de Intercambio y Correlación

Entramos entonces a la parte oscura de la teoría, a la parte desconocida y donde es necesario tener modelos, algunos más aproximados que otros. Veremos que hay distintas formas de acercarse a la funcional buscada. Partiendo por la aproximación local que esta bien definida pero con resultados que no son satisfactorios desde el punto de vista de datos experimentales. De ahí se pasa a las aproximaciones semilocales, las que incluyen términos con el gradiente de la densidad, por eso semilocales, para seguir con las que incluyen términos que dependen del laplaciano de la densidad y se tocan con las definiciones de la densidad de energía cinética. Luego el salto a funcionales que dependen de los orbitales. Eso con respecto a la estructura matemática. Por otro lado, las podemos distinguir entre aquellas que están construidas para respetar el mayor número posible de condiciones conocidas, como límites asintóticos, cotas y relaciones de escalamiento, y las otras que están construidas para dar buenos resultados en algún set de datos de prueba. Las segundas se apoyan en un número de parámetros empíricos para ser ajustados, y las primeras en alguna forma analítica que respete un set de condiciones. Lo cierto es que el número de funcionales disponibles es demasiado grande. Uno levanta una piedra

y encuentra una funcional. Si que en estos apuntes solo veremos las que yo en forma arbitraria considero las más importantes, pero nos centraremos en la física que existe tras la persecución infatigable de una mejor funcional. Les recuerdo que el problema de encontrar una buena funcional es bastante estricto en términos numéricos, se necesita que el error sea menor al 0.1% para ser útil en química.

Aproximación Local

Con aproximación local nos referimos a una funcional que dependa en cada punto del valor de la densidad en ese punto y no del valor de la densidad en otras partes. En términos más exactos nos referimos a una funcional cuyo kernel solo depende del valor r y no del par r, r' . La funcional más usada en esta aproximación es la que proviene de un gas de electrones homogéneo. Un sistema con densidad constante. Estamos entonces suponiendo que nuestro sistema se comporta en un elemento de volumen como el gas homogéneo con su misma densidad en ese elemento de volumen. La primera funcional local, usada por Kohn y Sham fue la venerable funcional de intercambio del gas de electrones homogéneo propuesta por Dirac. La recuerdan? Esta se puede escribir como:

$$E_x^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_x(\rho) dr \quad (201)$$

donde $\epsilon_x(\rho) = -c_x \rho(r)^{1/3}$, con $c_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$.

ϵ_x es entonces la densidad de energía de intercambio y es útil precisamente por eso, nos puede dar una idea en que zonas el intercambio es más importante. Su potencial se puede entonces expresar como

$$v_x^{LDA} = \epsilon_x(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\delta \epsilon_x(\rho(r))}{\delta \rho(r)} \quad (202)$$

La sigla LDA viene de Local Density Approximation. Puesto esto en las ecuaciones de KS uno puede resolverlas y obtener la primera y más elemental aproximación. Los resultados para átomos y moléculas son, siendo diplomático, bastante mediocres, como se puede ver en la siguiente tabla, que ha sido tomada prestada del libro de Parr y Yang:

Valores de energías totales en comparación
con valores experimentales

Atom	LDA	HF	Exp.
He	-2.83	-2.86	-2.99
Li	-7.33	-7.43	-7.48.
Ar	-525.85	-526.82	-527.80

Los datos están en unidades atómicas y HF son valores de Hartree–Fock. Si bien uno puede ver que porcentualmente los resultados no son malos, para Argon por ejemplo el error es de alrededor del 0,3%, ese error es de más de 600 kcal/mol, lo que es completamente inaceptable. Recuerden lo del barco y cuanto pesa el capitán. Cuando pasamos a moléculas el asunto no mejora. Para la molécula de Nitrogeno, N_2 , la energía de enlace en LDA es aproximadamente de 179kcal/mol, mientras que el valor experimental es de 257 kcal/mol. O sea, estamos bastante lejos. La aproximación local todavía la podemos corregir agregando un término que de cuenta de la correlación, pero eso no ayuda mucho. Ya sabemos que la correlación es una parte bastante pequeña de la energía. Es por estos resultados que las ecuaciones de Kohn y Sham, propuestas en los sesenta no fueron de interés en el mundo químico hasta que llegaron tiempos mejores.

Antes de pasar a la funcional local de la energía de correlación, es conveniente introducir el radio de Wigner–Seitz

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (203)$$

El cual nos permite tener una interesante imagen física de que esta pasando en los casos límites. Cuando $r_s \rightarrow 0$ estamos en la situación de alta densidad (high density limit),

aquí la energía cinética debe ser muy alta y la repulsión de los electrones pasa a ser una perturbación pequeña. En el límite, no tenemos correlación y la energía es la de un gas de electrones no interactuantes, entonces aquí el término de Dirac es el importante. En el otro extremo, cuando $r_s \rightarrow \infty$, límite de baja densidad (low density limit), tenemos que los electrones están alejados entre sí, su carácter cuántico es despreciable y la energía cinética baja, de hecho Wigner acuñó el término "el sistema cristalizó". Entonces la energía de correlación es importante, del mismo orden que el intercambio.

La energía de correlación de un gas de electrones homogéneo, el modelo que estamos usando, no se conoce en forma analítica, excepto en sus casos límites de baja y alta densidad. Los valores generales han sido numéricamente calculados con gran precisión y interpolados para cubrir todos los valores de la densidad. Esa interpolación ha sido fiteada a una forma analítica por varios autores. La más popular, y la que está programada en la mayoría de los códigos computacionales, es el cálculo tipo Monte Carlo cuántico de Ceperley-Alder que fue fiteado a una forma analítica por Vosko-Wilk y Nussair (VWN) y tiene una forma horrible que he tenido la paciencia de tipear:

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{VWN}(x) = & A \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \\ & - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(2x_0+b)}{Q} + \tan^{-1} \frac{Q}{2x+b} \right] \end{aligned} \quad (204)$$

ufff!! donde $x = r_s^{1/2}$, $x(x) = x'' + bx + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$ y A, b, c, x_0 son parámetros. Por favor, si alguien quiere programarla, no confíen en mi fórmula, vayan mejor

al trabajo original. Existen algunas fórmulas más nuevas y que dicen ser más exactas como la de Perdew y Wang del año 1992 y que se conoce con la poco novedosa sigla PW92. Como ya dijimos, los resultados numéricos dejan bastante que desear y tenemos entonces que seguir en búsqueda de algo mejor. En este punto, vale la pena hacer un bypass y pensar en lo siguiente. Sabemos que formalmente la funcional es una funcional de la densidad, solo de la densidad. Esa será la funcional exacta, pero un modelo se puede permitir licencias y darle a la funcional más información, no solo la densidad, darle de entrada algo más para hacerle la vida más fácil. Lo primero y más simple, es decirle cuantos electrones con spin α y cuantos con spin β tenemos. Más general, que la funcional no dependa de ρ si no que de ρ_α y ρ_β . Es interesante, porque si uno ve la estructura y la derivación de las ecuaciones de KS, se da cuenta que desde el comienzo, desde la definición de la funcional F , podemos realizar el trabajo por separado para la densidad α y para la densidad β . Bueno separado, pero nunca tanto, siempre se termina con un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas. Lo que veremos a continuación es como podemos entregar esa información y que ganamos con eso.

Podemos usar además de la densidad total, la magnetización de spin,

$$m(r) = \rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r) \quad (205)$$

o, simplemente

$$\rho(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r) \quad (206)$$

las dos son equivalentes y se pueden encontrar las ecuaciones de transformación de una a otra. Aquí nos quedare-

mos con la segunda. Ocupar las densidades de spin tiene bastantes ventajas. Primero, podemos ver que pasa con operadores de spin, como por ejemplo que pasa al aplicar un campo magnético, $B(r)$, donde el operador será $\hat{B}(r) \cdot \hat{s}$, donde \hat{s} representa el operador de spin. También es importante darse cuenta que en sistemas de capa abierta, con un número impar de electrones, las diferencias entre ρ_α y ρ_β pueden ser muy importante. Piensen en el átomo de Litio con tres electrones y una configuración $1s^2 2s$. En el orbital $1s$ tenemos dos electrones con distinto spin, y en el orbital $2s$ un solo electrón, digamos con spin α . Entonces ese electrón tiene interacción de intercambio solo con el electrón α del orbital $1s$, por lo que la densidad α será muy distinta de la densidad β . Piensen ahora en el caso extremo, el átomo de Hidrógeno, la densidad α es el cuadrado del orbital y la densidad β es cero!

Para construir el modelo spin polarizado, tenemos que comenzar con una nueva definición de la funcional universal F

$$F[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \underbrace{\min}_{\Psi \rightarrow \rho_\alpha, \rho_\beta} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (207)$$

de tal forma que la energía total viene dada por

$$E[\rho_\alpha, \rho_\beta] = F[\rho_\alpha, \rho_\beta] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (208)$$

esto es naturalmente en ausencia de un campo magnético. Escribimos ahora la funcional universal en sus componentes

$$F[\rho_\alpha, \rho_\beta] = T_s[\rho_\alpha, \rho_\beta] + E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + J[\rho_\alpha + \rho_\beta] \quad (209)$$

donde el despabilado lector se dará cuenta que existe una diferencia en el último término de la ecuación. La repul-

sión clásica de Coulomb. Podríamos explicarlo en cosa de segundos, pero lo veremos desde el comienzo. Es posible escribir la densidad total como la suma de las componentes de distinto spin, solo porque la ecuación exacta para la densidad en término de los orbitales naturales, la recuerdan?...es una suma sobre el cuadrado de todos los orbitales, $\rho = \sum_i n_i |\phi_i|^2$, y la matriz de densidad de primer orden también se puede escribir como una suma de los orbitales. Entonces realizando primero la suma sobre los orbitales α tenemos ρ_α y después sobre los orbitales β . De esa forma podemos separar las contribuciones α y β en la energía cinética, en el potencial externo y en la energía de intercambio y correlación. Pero no así en la repulsión clásica de Coulomb, donde aparece el producto $\rho(r_1)\rho(r_2)$ que mezcla las contribuciones de los distintos spin. Así, la funcional de la energía cinética en término de los orbitales se escribe

$$T_s[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \min \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} \int \phi_{i,\sigma}(r) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \phi_{i,\sigma}(r) \quad (210)$$

con $\sigma = \alpha; \beta$. Con eso ya estamos listos para escribir las ecuaciones de KS.

Minimizando la nueva funcional que depende de las densidades para cada spin, bajo las restricciones $\int \rho_{\alpha}(r) dr = N_\alpha$ y $\int \rho_{\beta}(r) dr = N_\beta$, en forma similar a lo ya hecho anteriormente se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}^\alpha(r)\right] \phi_i^\alpha = \epsilon_i^\alpha \phi_i^\alpha \quad (211)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}^\beta(r)\right] \phi_i^\beta = \epsilon_i^\beta \phi_i^\beta \quad (212)$$

con

$$v_{ef}^{\alpha} = v(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r - r'|} dr + \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]}{\delta \rho_{\alpha}} \quad (213)$$

y

$$v_{ef}^{\beta} = v(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r - r'|} dr + \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]}{\delta \rho_{\beta}} \quad (214)$$

donde uno ve que ambos sistemas de ecuaciones están acoplados. En ambos se necesita conocer tanto ρ_{α} como ρ_{β} . Nuevamente, la funcional de energía cinética no se necesita, ya que está expresada usando los orbitales de KS. Lo que debemos entonces modelar es la funcional de la energía de intercambio y correlación en términos de las densidades ρ_{α} y ρ_{β} . Veamos esto en nuestro modelo LDA. La pregunta inicial es, como a partir de la funcional del caso de spin compensado pasamos al caso de spin polarizado. Conocemos la funcional para un número par de electrones, con igual número de electrones de spin α y electrones de spin β . Para el intercambio esta funcional es la funcional de Dirac $E_x = c_x \int \rho(r)^{4/3} dr$. veamos como obtener la correspondiente funcional para el caso de spin polarizado. Lo primero que hay que tener en cuenta es que cualquier fórmula para el caso de spin polarizado debe dar el resultado conocido para el caso sin polarización en el límite que ambas densidades son iguales. Comencemos por escribir

$$E_x[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = E_x^{\alpha}[\rho_{\alpha}, 0] + E_x^{\beta}[0, \rho_{\beta}] \quad (215)$$

y la funcional para spin compensado que es conocida la escribimos como E_x , para el caso de la funcional de spin polarizado como E_x^p . En el límite de spin compensado tenemos que $\frac{1}{2}\rho = \rho^{\alpha} = \rho^{\beta}$. Por lo que

$$E_x[\rho] = E_x^p\left[\frac{1}{2}\rho, \frac{1}{2}\rho\right] = E_x^p\left[\frac{1}{2}\rho, 0\right] + E_x^p\left[0, \frac{1}{2}\rho\right] = 2E_x^p\left[\frac{1}{2}\rho_\alpha, 0\right] \quad (216)$$

Entonces tenemos que

$$E_x^p[\rho_\alpha, 0] = \frac{1}{2}E_x[2\rho] \quad (217)$$

realizando lo mismo para spin β tenemos finalmente que podemos obtener la respectiva funcional de spin polarizado a partir del caso no polarizado

$$E_x^p[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \frac{1}{2}E_x[2\rho_\alpha] + \frac{1}{2}E_x[2\rho_\beta] \quad (218)$$

Aplicando esta ecuación al caso particular de la funcional de intercambio de Dirac obtenemos

$$E_x^p[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{1/3} \int (\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3}) dr \quad (219)$$

De paso, pueden demostrar que con argumentos similares la funcional de energía cinética del gas de electrones se transforma en el caso de spin polarizado en $T[\rho_\alpha, \rho_\beta] = 2^{2/3} \int (\rho_\alpha^{5/3} + \rho_\beta^{5/3}) dr$.

Como la densidad de spin puede variar en forma continua, es conveniente introducir la variable

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\beta} \quad (220)$$

la cual es cero para el caso de spin compensado, por ejemplo, átomo de Helio, y uno para el caso de spin completamente polarizado, por ejemplo, átomo de hidrógeno. Bueno, el segundo caso es bastante más raro en física atómica y molecular, se dá más en sólidos. Usando esta variables tenemos que

$$\rho_\alpha = \frac{1}{2}(1 + \xi)\rho \quad ; \quad \rho_\beta = \frac{1}{2}(1 - \xi)\rho \quad (221)$$

Lo que tenemos ahora se conoce como la aproximación local de spin, en inglés, Local Spin Density Approximation, conocida con la sigla LSD. Así, para el intercambio escribimos

$$E_x^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \frac{1}{2}C_x \int \rho^{4/3} [(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3}] dr \quad (222)$$

Ahora deberíamos hacer algo similar para la funcional de la energía de correlación. Pero no se puede. La energía de correlación no es separable en una contribución α más una contribución β , y que depende de la matriz de densidad de segundo orden, la que tiene términos mezclados α y β . Además, ya vimos que no tiene una solución analítica ni siquiera para el gas de electrones homogéneo. No queda otra que usar los cálculos numéricos y fitarlos a alguna forma analítica. so lo hicieron Vosko, Wilk y Nussair. de tal forma que tenemos

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_x^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + E_c^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (223)$$

y esa es la forma más general de la aproximación local, desarrollada a fines de los años sesenta principios de los setenta. Si bien los resultados para sólidos metálicos no son tan malos, para átomos y moléculas siguen estando fuera del rango de errores aceptable. A continuación mostramos unos pocos resultados numéricos tomados de un paper de Gunnarsson y Jones.

Potenciales de ionización. En eV.

Atom	LSD	LDA	HF	Exp.
H	13.4	12.0	13.6	13.6
Li	5.7	5.4	5.3	5.4
O	14.2	16.5	11.9	13.7

Se puede ver que en algunos casos LSD mejora los resultados obtenidos con LDA, pero en otros no. Un caso a tener en cuenta es el átomo de Litio. Si observan, LDA da exactamente el resultado experimental. Eso suele suceder y hay que tener cuidado. Es solo una coincidencia en que los errores se compensan Siempre hay que intentar seguir la máxima "the right answer for the right reason". La respuesta correcta por las razones correctas, y no que sea pura casualidad, o una elaborada compensación de errores. Ya veremos que eso se puede explicar en el caso de la aproximación local. Por ahora quedemos con la idea que los errores están más allá de lo aceptable. por ejemplo, para el átomo de Oxígeno, LSD mejora bastante los resultados obtenidos con LDA, pero el error es todavía muy grande, 0.5 eV. Para moléculas, los errores pueden llegar a ser catastróficos. Por ejemplo, la energía de enlace de la molécula de Oxígeno, O_2 , en la aproximación LSD es de 7.6 eV, mientras que el valor experimental es de 5.2 eV.. Malo, malo malo. para muchos más ejemplos y una buena discusión, pueden ver un artículo review de Jones (1986).

De todas formas quisiera enfatizar algunos puntos importantes.

LSD es una funcional universal. Universal en el sentido que es la misma funcional para cualquier sistema electrónico. No tiene parámetros empíricos. Si bien hay parámetros,

estos han sido incluidos solo para fitear los resultados numéricos Monte Carlo de Ceperley y Alder. De hecho uno podría evitar los parámetros y trabajar todo en forma numérica. Solo sería más engorroso desde un punto de vista computacional.

Tanto la funcional como su potencial decaen a infinito en forma exponencial. La funcional va como $\rho^{4/3}$ y el potencial como $\rho^{1/3}$. Lo que es erróneo, es fácil darse cuenta que el intercambio tiene que ir como $1/r$ al igual que el potencial, decaimiento coulombiano. Ese error tiene serias consecuencias en el estudio de excitaciones electrónicas y sobretodo en el cálculo de aniones, sistemas con una carga negativa.

Presenta errores de autointeracción. El potencial de intercambio no es capaz de cancelar en forma exacta la autointeracción de Coulomb. Es decir no se respeta el hecho que un electrón no interactúa consigo mismo. Recuerden que el modelo de Hartree-Fock toma en cuenta eso en forma muy elegante. No así la funcional de intercambio. Lamentablemente este es un error no solo de la aproximación local. Es un error que perdura hasta en las funcionales más elaboradas. Para ver el impacto de esto, piensen que la mayoría de las funcionales fallan en dar la energía exacta del átomo de Hidrógeno. Imagínense, pretenden calcular bien la molécula del ADN y no son capaces con el átomo de Hidrógeno.

Pero aún así, con todos esos argumentos en contra. Uno en realidad debe preguntarse, como una aproximación tan alejada de la realidad puede dar resultados, que si bien no son la maravilla, son a veces, razonables. Pensemos, se basa en el gas de electrones homogéneo, es decir un

sistema en que la densidad es constante en todo el espacio, pero sabemos que las densidades cerca del núcleo varían fuertemente, tanto así que presentan una discontinuidad de su derivada evaluada en el núcleo (cusp condition). Esta es necesaria para que la energía cinética compense el polo de la atracción núcleo–electrón, evitando que este último "caiga" en el núcleo. A largas distancias, uno podría pensar que la aproximación va mejor, pero no es así como lo veremos más adelante.

Para estudiar estos puntos en más detalle y entender como podemos mejorar la aproximación local, comenzaremos por ver lo que se conoce como la aproximación adiabática. Pero antes, un pequeño desvío para ver el teorema de Hellmann–Feynman. Supongamos que nuestro hamiltoniano depende en forma paramétrica de algún parámetro, digamos λ . Paramétrico, porque no es una variable cuántica. Puede ser, por ejemplo, las coordenadas de algún núcleo. Llamemos a este hamiltoniano H_λ , que tendrá entonces un conjunto de valores y vectores propios soluciones de la ecuación de Schrödinger $H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle = E_\lambda | \Psi_\lambda \rangle$. De tal forma que

$$E_\lambda = \langle \Psi_\lambda | H_\lambda | \Psi_\lambda \rangle \quad (224)$$

Ahora, derivando la energía con respecto al parámetro λ , obtenemos

$$\frac{E_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} \middle| H_\lambda \middle| \Psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \Psi_\lambda \middle| \frac{dH_\lambda}{d\lambda} \middle| \Psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \Psi_\lambda \middle| H_\lambda \middle| \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle \quad (225)$$

ocupando ahora la ecuación a valores propios, podemos escribir la última ecuación como

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = E_\lambda \left(\left\langle \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} \mid \Psi_\lambda \right\rangle + \left\langle \Psi_\lambda \mid \frac{d\Psi_\lambda}{d\lambda} \right\rangle \right) + \left\langle \Psi_\lambda \mid \frac{H_\lambda}{d\lambda} \mid \Psi_\lambda \right\rangle \quad (226)$$

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = E_\lambda \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_\lambda \mid \Psi_\lambda \rangle + \left\langle \Psi_\lambda \mid \frac{H_\lambda}{d\lambda} \mid \Psi_\lambda \right\rangle \quad (227)$$

pero como la función de onda está normalizada $\langle \Psi_\lambda \mid \Psi_\lambda \rangle = 1$, tenemos finalmente que

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \mid \frac{H_\lambda}{d\lambda} \mid \Psi_\lambda \right\rangle \quad (228)$$

ese es el teorema de Hellmann–Feynman. Antes de algunas palabras sobre ello dos, quisiera agregar que ocupado al hamiltoniano que estamos usando y considerando que los parámetros son las coordenadas nucleares R_γ , se obtiene

$$\frac{\partial E}{\partial R_\gamma} = \int \frac{Z_\gamma(r - R_\gamma)}{|r - R_\gamma|^3} dr + \sum_{\alpha \neq \gamma} \frac{Z_\alpha Z_\gamma (R_\alpha - R_\gamma)}{|R_\alpha - R_\gamma|^3} \quad (229)$$

en algunos textos es llamado el teorema electrostático, pero como se ve, es tan solo una trivial aplicación del teorema de Hellmann–Feynman. Es importante, porque es el caballo de batalla de cualquier proceso para minimizar la energía en búsqueda de la geometría de equilibrio. En particular, es muy importante para realizar esquemas de dinámica molecular ab initio.

Antes de continuar dejenme presentarles primero a Hans Gustav Adolf Hellmann, quien estudio primero en la ciudad de Stuttgart, al igual que yo, para después obtener su licenciatura trabajando en Berlin con Otto Hahn y Lise Meitner. Después obtuvo un puesto de profesor asistente en la universidad de Hannover, pero en 1933, apenas los nazis en el poder, lo despidieron porque su esposa era judia. Emigró a la union sovietica, pero en el año 1938, en Moscu

fue tomado preso en una de las purgas stalinistas y a las semanas ejecutado.

Sin conocer los resultados de Hellmann, en USA, Richard Feynman terminaba sus estudios de pregrado, trabajando en el MIT con Slater, cuando se le ocurrió la idea del teorema. Richard Feynman fue un físico multifacético, mi ídolo máximo en la física. Les recomiendo fuertemente divertirse leyendo su libro "Surely you are jocking Mr. Feynman"

Antes de pasar a lo prometido, la aproximación adiabática, dejenme mostrarles otra delikatessen, el teorema del virial. Supongamos que conocemos la ecuación de Schroedinger $\hat{H}\Psi = E\Psi$, y también tenemos un operador lineal \hat{O} . Formemos entonces el conmutador $[\hat{H}, \hat{O}]$ y tomemos su valor medio

$$\langle \Psi | \hat{H}\hat{O} - \hat{O}\hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \hat{O}\Psi \rangle - E\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \quad (230)$$

pero como \hat{H} es un operador hermítico $\langle \Psi | \hat{H} | \hat{O}\Psi \rangle = E\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$. De tal forma que el valor medio del conmutador es cero

$$\langle \Psi | [\hat{H}, \hat{O}] | \Psi \rangle = 0 \quad (231)$$

Este resultado se conoce como el hipervirial. Supongamos ahora que nuestro operador \hat{O} es el siguiente

$$\hat{O} = \sum_i \hat{q}_i \hat{p}_i = -i\hbar \sum_i \hat{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} \quad (232)$$

donde, desde luego, el operador \hat{q} es el operador de posición y \hat{p} es el operador de cantidad de movimiento. Si $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, entonces no es difícil de demostrar que

$$[\hat{H}, \sum_i \hat{q}_i \hat{p}_i] = i\hbar \sum_i \hat{q}_i \frac{\partial V}{\partial q_i} - 2i\hbar \hat{T} \quad (233)$$

y ocupando el hipervirial tenemos que

$$\langle \Psi | \sum_i \hat{q}_i \frac{\partial V}{\partial q_i} | \Psi \rangle = 2 \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle \quad (234)$$

Es interesante notar que al lado izquierdo de esta ecuación lo que tenemos es una fuerza, concepto un poco alejado de la mecánica cuántica, pero muy presente en la mecánica clásica. Este resultado lo podemos aún poner en forma más bonita si usamos el caso particular en que el potencial es el de Coulomb (caso que aquí nos interesa). El potencial de Coulomb es homogéneo de grado -1, por lo que se cumple $\sum_i \hat{q}_i \frac{\partial V}{\partial q_i} = -V$ y obtenemos el lindo resultado

$$2 \langle \hat{T} \rangle = - \langle \hat{V} \rangle \quad (235)$$

de donde sacamos que la energía total es igual a menos el valor medio de la energía cinética. Todo lindo, pero cuidado, la última ecuación es válido para moléculas solo en la geometría de equilibrio. Para más detalles ver el libro, por ejemplo, de Levine.

Después de este pequeño detour, podemos volver a DFT y ver la prometida aproximación adiabática.

En esta aproximación espero que, aparte de su gran valor en si misma, quede claro una forma típica en que se ha desarrollado la teoría. Esta consiste en : "esconder bajo la alfombra todo lo desconocido". En el camino les recordaré que eso hicimos al definir la funcional de intercambio y correlación con un pedacito de energía cinética. Bueno, vamos por la aproximación adiabática. Nuestro hamiltoniano de interes es como siempre $H = T + V + V_{ee}$. V es el potencial externo y los otros términos ya son bien conocidos. Supongamos ahora que queremos disminuir lentamente la importancia de la repulsión electrón–electrón, V_{ee} . Para eso usamos un parámetro λ y definimos nuestro nuevo hamiltoniano como

$H_\lambda = T + V_\lambda + \lambda V_{ee}$, tal que cumple con la ecuación de Schroedinger, $H_\lambda \Psi_\lambda = E_\lambda \Psi_\lambda$. pero con una característica muy especial. Si bien Ψ_λ difiere de la función de onda inicial Ψ , exigiremos que la densidad $\rho(r)$ sea la misma. El potencial externo tiene que ser tal, que nos asegura que la densidad no varía al cambiar el valor del parámetro λ . O sea, V_λ hace el trabajo sucio, y de acuerdo a los teoremas de HK, este potencial existe y es único. Ahora es importante notar que si $\lambda = 1$ tenemos el sistema real, y si $\lambda = 0$ tenemos el sistema nointeractuante. En ese caso tenemos que $V_{\lambda=0} = V_s$, en que V_s es el potencial efectivo nointeractuante de Kohn y Sham. Ahora bien, variando λ entre cero y uno, pasamos del sistema nointeractuante al sistema real, y si la variación es a densidad fija, podemos escribir

$$\begin{aligned} E_{\lambda=1} - E_{\lambda=0} &= \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | \frac{dH_\lambda}{d\lambda} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda \\ &= \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | \frac{dV_\lambda}{d\lambda} + V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda \end{aligned} \quad (236)$$

Para la última igualdad hemos usado el teorema de Hellmann–Feynman.

Hasta aquí todo bien. Veamos como se vería esto en DFT. Primero les recuerdo nuestra definición de la funcional de intercambio y correlación

$$E_{xc}[\rho] = V_{ee}[\rho] - J[\rho] + T[\rho] - T_s[\rho] \quad (237)$$

Ahora debemos ver que nuestro nuevo hamiltoniano implica usar una nueva funcional universal.

$$F_\lambda[\rho] = \underbrace{\min}_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + \lambda V_{ee} | \Psi \rangle \quad (238)$$

la cual, para $\lambda = 1$ coincide con la ya conocida

$$F_{\lambda=1}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (239)$$

y para $\lambda = 0$ nos dá

$$F_{\lambda=0}[\rho] = T_s[\rho] \quad (240)$$

De tal forma que la funcional de intercambio y correlación la podemos escribir como

$$\begin{aligned} E_{xc}[\rho] &= F_{\lambda=1}[\rho] - F_{\lambda=0}[\rho] - J[\rho] \\ &= \int_0^1 \frac{dF_\lambda}{d\lambda} d\lambda - J[\rho] \end{aligned} \quad (241)$$

y usando el teorema de Hellmann–Feynman tenemos que

$$\frac{dF_\lambda}{d\lambda} = \langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle \quad (242)$$

Por lo tanto

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 \langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle d\lambda - J[\rho] \quad (243)$$

y sabemos que para evaluar el valor medio de la repulsión electrón–electrón necesitamos la matriz de orden 2, la cual será distinta para los distintos valores de λ , pero eso lo podemos esconder escribiendo

$$E_{xc}[\rho] = \iint \bar{\rho}_2(r_1, r_2) dr_1 dr_2 - J \quad (244)$$

con

$$\bar{\rho}_2(r_1, r_2) = \int_0^1 \rho_{2,\lambda}(r_1, r_2) d\lambda \quad (245)$$

Le hemos pasado la integral sobre λ a ρ_2 . Ahora recordando que la matriz de segundo orden la podemos escribir ocupando la función de correlación, le podemos pasar a esta última la integración

$$\bar{\rho}_2(r_1, r_2) = \rho(r_1)\rho(r_2)[1 + \bar{h}(r_1, r_2)] \quad (246)$$

el agujero de intercambio y correlación es ahora, con la integración sobre el parámetro λ en \bar{h}

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 \quad (247)$$

y esa es la fórmula de trabajo usando la aproximación adiabática. Lo que hay que modelar es el agujero de intercambio y correlación una vez integrado sobre λ . Ya veremos que se puede hacer al respecto. Tres puntos, primero, esta aproximación no es nueva, se usaba desde tiempos antiguos en mecánica estadística para el estudio de sistemas en estado líquido. Segundo, el suponer que la funcinal universal varía en forma lineal con respecto a λ es una aproximación que hemos usado, y tercero, en términos operativos el más importante, aún se cumple la regla de la suma

$$\int \bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) dr_2 = -1 \quad (248)$$

Bien, y estamos preparados para dejar atrás la aproximación local e ir por más. pero, ya es un hábito en mí, antes creo conveniente indagar sobre la siguiente pregunta. Ya vimos que la aproximación local no da resultados satisfactorios. pero, por qué debería darlos? si es una aproximación que anda muy lejos de la realidad, al menos en átomos y moléculas. Su principal fundamento es que la densidad es homogénea, que no varía en el espacio, es constante en todas partes. En cambio, la densidad, digamos de un átomo, varía en forma exponencial. Si nos paramos en un punto r y vemos la densidad alrededor de ese punto, esta no es constante ni siquiera en un volumen infinitesimal alrededor de r , y sin embargo da resultados del orden de magnitud correctos. Veanlo de otra forma si quieren. La densidad es cercanamente convexa.

Es decir tiene solo un máximo. Pero cuando se encuentran dos átomos, la densidad tiene un máximo (cuspide) en cada núcleo, y de ahí decae hacia las colas de los átomos, fuera del enlace, pero también hacia la zona entre los átomos, en el enlace. Por lo tanto, la densidad tendrá el mismo valor para algún valor de r entre los átomos que para algún valor de r alejándose de los átomos, y la aproximación local diría que la correlación en esos dos puntos es la misma.

Veremos que esas dudas se aclaran al tomar el promedio esférico, realizando primero un cambio de variables.

Tomando ventaja que la repulsión de Coulomb va como $|r_2 - r_1|$, depende solo de la distancia entre los electrones y no de su posición angular, podemos definir una nueva coordenada $s = r_2 - r_1$, recordando que son vectores, vemos que solo necesitamos la longitud del vector s , sus variables angulares no entran en el juego. Para completitud, juntamos esa variable con $r = \frac{1}{2}(r_1 + r_2)$ y tenemos entonces el nuevo conjunto de variables S y r . Pero la repulsión de Coulomb no depende ahora de seis variables, tres para cada vector, si no que solo de cuatro variables, las tres del vector r y solo una, la longitud, del vector s . De tal forma que del agujero de intercambio y correlación nos interesa solo su promedio esférico

$$\rho_{xc}^{SA}(r, s) = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega} \bar{\rho}_{xc}(r_1, r_2) ds \quad (249)$$

donde Ω represent que la integración es sobre las variables angulares del vector s . Este promedio esférico tiene que cumplir las restricciones conocidas para el agujero. En particular la regla de la suma

$$4\pi \int s^2 \rho_{xc}^{SA}(r, s) ds = -1 \quad (250)$$

y la funcional de intercambio y correlación queda como

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int \rho(r) \int 4\pi s \rho_{xc}^{SA}(r, s) ds \quad (251)$$

Esa es la integral que tenemos que aproximar. Como ya dijimos, al tomar el promedio esférico disminuimos el problema de uno de seis variables a uno de cuatro variables. Pero que tiene eso que ver con lo prometido, de entender los resultados razonables de la aproximación local. Bueno, eso se ve en la siguiente figura, donde se ha graficado el agujero de intercambio para el átomo de Neon, en que uno de los electrones está quieto y la variable que movemos es la del otro electrón. Vemos en las dos figuras de arriba, que la aproximación local es una bastante mala aproximación al agujero exacto, como se debería esperar. Pero, oh sorpresa, si ven las figuras de abajo donde esta graficado el promedio esférico del agujero, la aproximación local es bastante buena. El hecho que la interacción dependa solo de la distancia entre los electrones hace que lo más importante sea el número promedio de partículas por unidad de volumen, algo que da la densidad local. Les puedo dar otro ejemplo que se lo escuche a Kohn. Un átomo esta muy cercano a un mar de electrones homogéneo, pues basta con una pequeña perturbación de este mar (por ejemplo, un núcleo) y algún confinamiento y tenemos las ondulaciones típicas de las densidades atómicas. Como se habrán dado cuenta, la figura es tomada prestada. Originalmente es del paper de Gunnarsson que esta en la descripción de la figura y que yo copie del libro de Parr y Yang. No soy el único que la ha tomado prestada, esta también en otros escritos. Es una figura muy didáctica y asombrosa de como puede el promedio esférico arreglar el desastre de la aproximación homogénea.

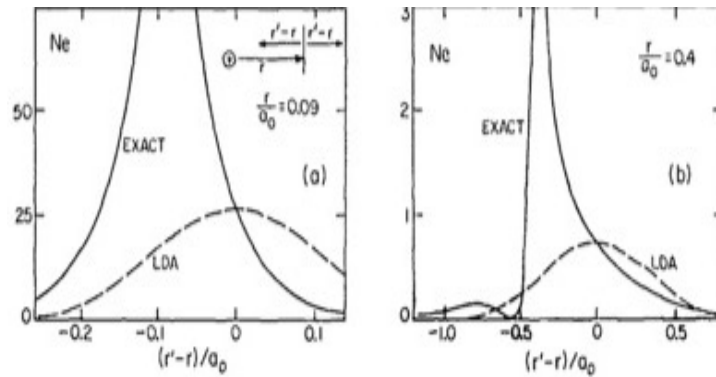


Fig. 7.2a, b. Exchange hole $q_x(r, r')$ of the Ne atom for (a) $r = 0.09 a_0$ and (b) $r = 0.4 a_0$. The *full* curves show the exact result while the *dashed* curves depict the result obtained with the local density approximation (from Gunnarsson, Jonson and Lundqvist, 1979)

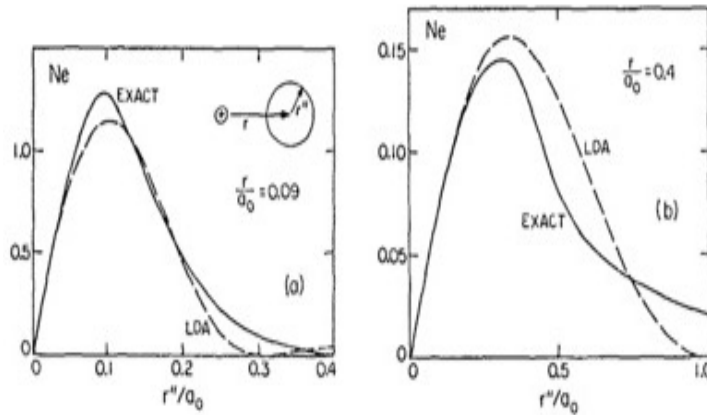


Fig. 7.3a, b. Spherically averaged exchange hole $(r'' q_{00}^x(r, r'') / \sqrt{4\pi})$ of the Ne atom for (a) $r = 0.09 a_0$ and (b) $r = 0.4 a_0$. The *solid* curves represent the exact result while the *dashed* curves are obtained from the local density approximation (from Gunnarsson, Jonson and Lundqvist 1979)

Ahora entonces lo que viene a continuación es ver como podemos mejorar la aproximación local. Como podemos tener un modelo más realista.

Los caminos conocidos son bastante tortuosos usando teoría de muchos cuerpos, funciones de Green y diagramas de

Feynman, de tal forma que siguiendo el ejemplo de la mayoría de los textos, solo daré una visión global del camino seguido. Usaremos teoría de perturbaciones hasta segundo orden para encontrar lo que es llamado la aproximación de gradientes. Esta aproximación corresponde a una serie de perturbaciones, GA (Gradient Approximation) que no converge, por lo que se mejora con lo que es conocido como GGA (Generalized Gradient Approximation).

Comenzaremos con una pequeña desviación de la homogeneidad de la densidad

$$\rho(r) = \rho_0(r) + \delta\rho(r) \quad (252)$$

con $\delta\rho(r) \ll \rho_0(r)$. ρ_0 es la densidad del sistema homogéneo, y la perturbación es causada por un pequeño cambio en el potencial $\delta v(r)$. Si vamos a segundo orden en teoría de perturbaciones escribimos

$$\rho - \rho_0 = \delta\rho^{(1)}(r) + \delta\rho^{(2)}(r) + \dots \quad (253)$$

Tenemos que

$$\delta\rho^{(1)}(r) = \int \frac{\delta\rho(r)}{\delta v(r')} \delta v(r') dr' = \int \chi(r, r') \delta v(r') dr' \quad (254)$$

donde χ es la función de respuesta lineal, una cantidad bastante conocida en teoría de muchos cuerpos y suena de inmediato a funciones de Green. En el caso que nos ocupa, ya hemos visto la importancia que la interacción dependa solo de la distancia y no de los ángulos. por lo que nuestra función de respuesta lineal, depende también solo de la distancia $\chi(|r - r'|)$.

Una expansión similar para la densidad del sistema de Kohn y Sham no interactuante permite escribir

$$\delta\rho_s^{(1)}(r) = \int \chi_s(|r - r'|) \delta v_s(r') dr' \quad (255)$$

Para un gas de electrones homogéneo la función de respuesta lineal es conocida. Se trata de la función de Lindhard

$$\chi_s(k) = -\frac{k_F}{\pi^2} F\left(\frac{k}{2k_F}\right) \quad (256)$$

con $k_F = [3\pi^2\rho(r)]^{1/3}$ el número de onda de Fermi. La función de Lindhard es

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln\left(\frac{1+x}{1-x}\right) \quad (257)$$

supongo que esta función la conocían ya desde el jardín infantil no?. Dejemos por un momento esas ecuaciones de lado y veamos que pasa con la energía al ser perturbada. La variación de la energía a segundo orden es

$$\Delta E = \iint \frac{\delta^2 E}{\delta v(r)\delta v(r')} \delta v(r)\delta v(r') dr dr' \quad (258)$$

Usando que $\frac{\delta E}{\delta v(r)} = \rho(r)$, podemos escribir

$$\Delta E = \iint \frac{\delta\rho(r)}{\delta v(r')} \delta v(r')\delta v(r) dr dr' = \int \delta\rho(r)\delta v(r) dr \quad (259)$$

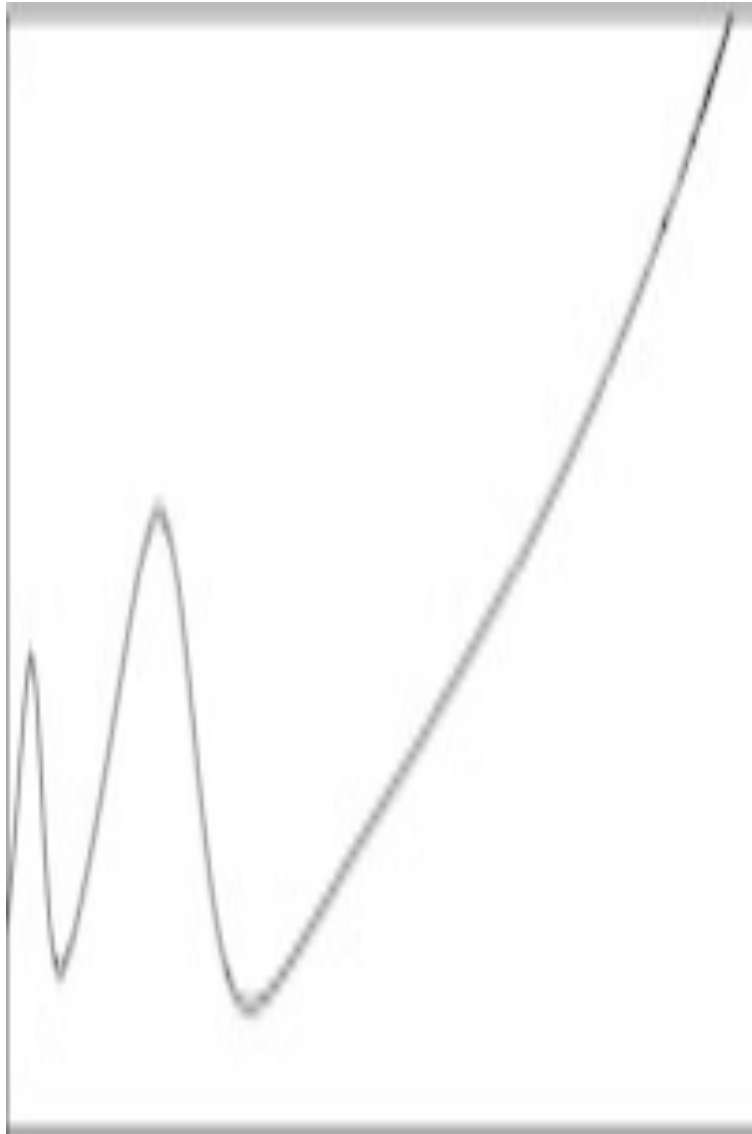
Entonces ahora viene la receta importante. Comenzar con el gas de electrones homogéneo y aplicar una pequeña perturbación $\delta v_s(r)$, encontrar $\delta\rho_s(r)$, con esto evaluar ΔE y eliminar δv_s para expresar el resultado en términos de $\delta\rho_s$, luego expandir en serie de Taylor y obtener la energía como una serie en que el primer término será el gas de electrones homogéneo y las correcciones en términos del gradiente. Como dije un rato atrás, los detalles son bastante escabrosos, el que quiera seguirlos les recomiendo el libro

de Dreizler o todos los papers de Perdew comenzando a finales de los años setenta. Espero que muchos de ustedes se hayan dado cuenta que es más fácil realizar ese procedimiento en el espacio de momentos k . Pero como yo nací en el espacio real r , lo he dejado así. Ahora es conveniente introducir una nueva variable que aporta a la interpretación. Esta es

$$x = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho(r)^{4/3}} \quad (260)$$

Una variable adimensional que permite ver mejor las regiones donde la inhomogeneidad es importante. Permite corregir lo que los ojos nos engañan. Pues viendo, por ejemplo, una gráfica de una densidad atómica, uno tendería a pensar que la zona cercana al núcleo es donde el sistema se aleja más de la homogeneidad y las regiones lejanas, donde la densidad parece variar lentamente, la aproximación local sería mejor. Pues no es así. El mejor ejemplo es la importancia que tiene la correlación no local en los enlaces de largo alcance, tipo interacciones de van der Waals, o enlaces de hidrógeno, los que se producen por interacciones entre las "colas" de las respectivas densidades. Los efectos de la dispersión de London decaen como R^{-6} , y sin embargo dependemos completamente de estos efectos, los que no son bien estimados por la mayoría de las funcionales usadas en los primeros veinte años del siglo veintiuno. Los errores son incluso cualitativos. Ejemplo, dos funcionales ampliamente utilizadas, B3LYP y PBE, no son capaces de predecir que el hielo flota en el agua. Supongo que se dan cuenta de la importancia de ese error. Si eso fuera así no existiría vida marítima, no existirían los polos y olvídense de patinar en hielo. Pregunta: como sabemos que las funcionales predicen eso?. Simple, calculando las densidades del líquido y del sólido. Volviendo al parámetro

x , este predice la importancia de las "colas" de la densidad, ya que si bien en esas regiones el gradiente es pequeño, también lo es la densidad, de tal forma que el parámetro no decae fácilmente a cero como se ve en el gráfico



donde se muestra este parámetro adimensional para el átomo de Argón. Se vé claramente que a largas distancias es importante, y muy interesante, se ve que es capaz de reproducir la estructura de capas, caracterizadas por las oscilaciones presentes. x es moderadamente pequeño cerca del núcleo y crece exponencialmente hasta alcanzar la próxima capa con una abrupta caída y así hasta recorrer la región de valencia y pasar a la zona de largo alcance. De hecho, ha sido usado para delimitar cuantitativamente los radios de las capas internas y definir las zonas de interacción core–valencia. la figura del átomo de Argon ha ido tomada prestada de Kieron Burke, quien trabaja en California y ha tenido muchas colaboraciones con John Perdew en la formulación de funcionales de gradiente generalizado. Extraño, hizo el doctorado con Walter Kohn pero sin trabajar en DFT, lo hizo en teoría de scattering sobre superficies. Después, en su postdoc con Perdew comenzó a trabajar en DFT.

Volviendo al parámetro x , vemos que a largas distancias crece peligrosamente, pero no se preocupen, recuerden que el otro parámetro importante es el radio de Wigner, r_s , el cual decae, compensando el efecto. Por otro lado, vemos que casi en todas partes x es mayor que 0.5 y muchas veces mayor que uno. Condiciones básicas para suponer que la aproximación local es válida ($x = 0$).

Entonces, aparece razonable iniciar una expansión en torno al gas homogéneo usando este parámetro. Una expansión en serie alrededor de $x = 0$.

$$E_x^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)^{4/3} (1 + C_2 x^2 + \dots) dr \quad (261)$$

Con algo similar para la correlación. Así estamos seguros que en el límite de densidad homogénea se reproduce el

resultado exacto. Los parámetros como C_2 se tienen que encontrar, ya sea, por la expansión en gradiente, ya sea ayudándola con otras condiciones exactas que la funcional debe cumplir. Como por ejemplo, la cota de Lieb–Oxford

$$E_x[\rho] \geq 2.273E_x^{LDA}[\rho] \quad (262)$$

La cual ha sido mejorada por Garnet Chan. Para más detalles pregúntele a Benguria o Petrache. También se conocen relaciones de escalamiento. Debe cumplir con tener "consistencia de tamaño" (size consistent), que quiere decir que si el sistema A está separado al infinito del sistema B, entonces $E_x[\rho_A + \rho_B] = E_x[\rho_A] + E_x[\rho_B]$. También debe cumplir con la difícil condición de evitar la autointeracción. Así, sumando y restando, una de las primeras funcionales propuestas por Perdew, fue Perdew y Yue 1986, PY86:

$$E_x^{PY86}[\rho] = -C_x \int \rho(r)^{4/3}(r)F(x)dr \quad (263)$$

con el factor de inhomogeneidad dado por

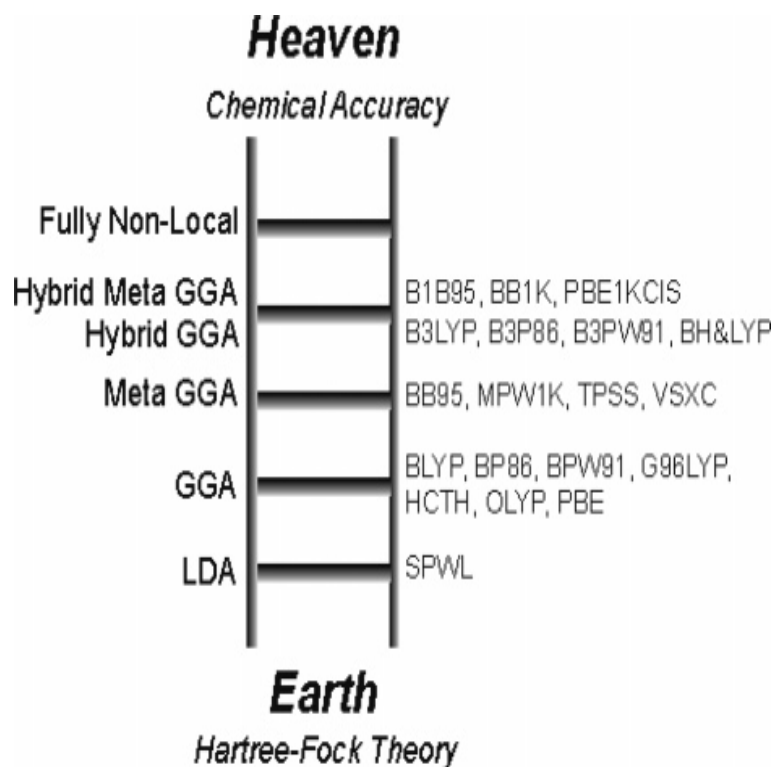
$$F(x) = (1 + 1.296x^2 + 14x^4 + 0.2x^6)^{1/15} \quad (264)$$

no me pregunten de donde salio el 1/15.

Así han pasado los años y vino la funcional PW91, después la funcional PBE y la última que conozco SCAN, la que cumple con 15 condiciones exactas y es la única que puede predecir que el hielo flota en el agua.

Algunas otras funcionales son conocidas con el nombre genérico de meta–GGA y se caracterizan por contener términos de orden superior en la expansión de gradientes, dependen del laplaciano de la densidad y de la densidad de energía cinética. También existe toda una familia de funcionales más fenomenológicas que contienen parámetros libres que son ajustados a datos experimentales. naturalmente, mientras menos parámetros empíricos contenga, la

física detrás es más transparente. Para hacer las cosas más agradables Perdeu publicó la escalera de Jacob, que es una alegoría religiosa tomada de la Biblia, donde se describe una escalera que peldaño a peldaño se acerca al cielo. En este caso, cada peldaño corresponde a una familia de funcionales que contienen más información y dan mejores resultados. El primer peldaño es la muy conocida aproximación local que está en la base de todos los desarrollos posteriores, pues como una buena escalera no se nos puede caer el primer peldaño. Después están las GGA con sus variantes y que se caracterizan por los términos dependiendo del gradiente de la densidad. Las meta GGA en el tercer peldaño son desde mi perspectiva bastante obvias en eso de avanzar en línea recta: y ya que tenemos el gradiente de la densidad agreguemosle el laplaciano y son conocidas como las meta GGA. Más arriba en la escalera están las funcionales híbridas las que veremos más adelante. Al final podemos soñar con las funcionales completamente no locales que se acercan al cielo donde Dios tiene bien guardada la funcional universal exacta.



Una muy conocida es la funcional de Becke del año 1988, conocida como B88. Escribiendo la funcional de intercambio como

$$E_x[\rho] = -c_x \int \rho(r) \epsilon_x(\rho(r), r) dr \quad (265)$$

en que ϵ_x se interpreta como la densidad de energía de intercambio. Becke propuso una función que cumpliera con el límite asintótico cuando r tiende a infinito

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \epsilon_x = -\frac{1}{r} \quad (266)$$

y recobrar el resultado del gas homogéneo cuando x tiende a cero. Becke propuso la siguiente forma

$$E_x[\rho] = \int \rho(r)^{4/3} \left(1 + \beta \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}(x)} \right) dr \quad (267)$$

donde β es un parámetro libre. Becke lo ajustó a reproducir la energía de intercambio de los gases nobles, $\beta = 0.0042$. Funcionales con más y más parámetros empíricos se han puesto de moda en las primeras décadas de este siglo y existe todo un zoológico de ellas. Hasta ahora hemos visto funcionales de la energía de intercambio, pero desde luego también existan varios modelos para la funcional de correlación. Quizás, uno que se aleja de las líneas de derivación hasta ahora discutidas, y que ha tenido mucho éxito, es la funcional de correlación de Lee–Yang–Parr, LYP, que veremos ahora con un poco más de detalle.

La funcional de correlación conocida con las siglas LYP, se basa en un trabajo previo de Colle y Salvetti, que sin referirse directamente a la teoría del funcional de la densidad, el año 1975, presentaron un modelo para el cálculo de la energía de correlación basado en mejorar la función de onda de Hartree–Fock. Para ello, comenzaron por escribir la función de onda exacta como

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \Psi_{HF}(r_1, r_2 \dots r_N) \prod_{i < j} g(r_i, r_j) \quad (268)$$

lo cual es siempre posible y general. El punto está entonces en encontrar el mejor modelo para la función g , en que las interacciones de tres partículas o más han sido despreciadas. La multiplicatoria que acompaña a la función de Hartree–Fock, si bien no es muy usada en los métodos post Hartree–Fock convencionales, es bastante conocida en el método de Monte Carlo Cuántico, y se conoce con el nombre de función de Jastrow. Cambiando al sistema de coordenadas

ya conocido, $s = r_i - r_j$ y $r = (r_i + r_j)/2$, ellos propusieron la siguiente función

$$g(r_i, r_j) = 1 - e^{-\beta^2 s^2} (1 - \Phi(r)(1 + s/2)) \quad (269)$$

una de las ideas clever de este modelo es darse cuenta que esta función que contiene los efectos de la correlación de Coulomb, tiene que depender solo de la distancia entre los electrones, y no del centro de masa entre ellos, por lo tanto no debe depender del vector s , de todas forma dejaron la función $\Phi(s)$, la que será una constante. Esta elección de la función g cumple con la condición de coalescencia de los electrones y a través de la función gaussiana cumple con tender a la función de Hartree–Fock cuando los electrones están muy alejados uno del otro. Nos queda entonces el parámetro β , este debe ser una medida del rango de alcance de la correlación, marcando la región del espacio que es importante. Por lo que suena lógico buscarlo proporcional al radio de Wigner, y simplemente por un análisis dimensional se encuentra que debe ser proporcional a $\rho(r)^{1/3}$. Ahora, aún cuando Colle y Salvetti son italianos, con un trabajo de chinos, y escribiendo la función g como $g(r_i, r_j) = 1 - \phi(r_i, r_j)$ de tal forma que $\phi(r_i, r_j) \ll 1$, encontraron que la matriz de densidad de segundo orden se puede escribir como

$$\rho_2(r_1, r_2, r'_1, r'_2) = \rho_{2,HF}(r_1, r_2, r'_1, r'_2) [1 - \phi(r_1, r_2) - \phi(r'_1, r'_2) + \phi(r_1, r_2)\phi(r'_1, r'_2)] \quad (270)$$

en que se han despreciado términos de orden superior en el producto de las ϕ . Con eso, ya vemos que estamos más cerca de la energía de correlación, pues la repulsión de Coulomb total se calcula a partir de ρ_2 y si se logra aislar el término que contenga $\rho_{2,HF}$, el resto debe ser la correlación. Notese que no corresponderá exactamente a la energía de

correlación definida en funcionales de densidad, sino que a la definición más antigua. Simplemente la diferencia entre la energía exacta y la energía de Hartree–Fock, sin agregar el término de energía cinética y sin tomar en cuenta los efectos relativistas.

Bueno, falta entonces explicitar la función Φ que ya vimos debe ser una constante, y el valor exacto de β , el cual Colle y Salvetti ajustaron usando datos del átomo de Helio. Así, encontraron la siguiente expresión

$$E_c = -0.04918 \int \rho(r) \frac{1 + 0.173W e^{-0.58/\beta}}{1 + 0.8/\beta} ds \quad (271)$$

con $\beta = 2.9\rho(s)^{1/3}$ y

$$W = 0.3814\rho(s)^{-8/3} [\nabla_s^2 \rho_{2,HF}(R-s/2, R+s/2)]_{s=0} \quad (272)$$

con esa ecuación entonces basta conocer la matriz de segundo orden de Harree–Fock para poder evaluar la energía de correlación, lo que es un gran logro. Es más, a lo mejor nos habríamos ahorrado problemas si partimos diciendo que queremos modelar la matriz de densidad de segundo orden exacta, y no la función de onda como lo hicimos. De todas formas lo que tenemos no es aún una funcional de la densidad, pero se acerca. En su derivación, Colle y Salvetti solo usaron datos del átomo de Helio para ajustar las constantes. En sus cálculos, encontraron errores de alrededor del 2% . lo que en la mayoría de los escenarios uno diría, guau, que bueno. por ejemplo, para la molécula de metano, CH_4 calcularon una energía de correlación de 0.289 a.u. mientras que el valor exacto es de 0.283 a.u., un error de solo un 2%. Pero eso equivale a cerca de cuatro kcal/mol. Con ese error en la vida estaríamos casi todos muertos!.

Muchas reacciones bioquímicas, que ocurran o no ocurran se define por diferencias de energías menores.

Hasta aquí con Colle y Salvetti. Más de diez años más tarde, Chengtee Lee, Weitao Yang y Robert Parr, convirtieron esa ecuación en una funcional de la densidad, dando vida a la funcional LYP. La cual, hasta el año 2020, la revisé ayer, tiene 73812 citas, convirtiéndose en uno de los papers más citados en toda la historia de la ciencia. En cambio, el pobre Colle y su profe Salvetti se tienen que contentar con cerca de 500 citas.

Entonces, lo que tenemos es la energía de correlación como una funcional de la matriz de densidad de segundo orden y la queremos como una funcional de la densidad. Primero hay que notar que

$$\rho_{2,HF}(r_1, r_2) = \frac{1}{2}\rho(r_1)\rho(r_2) - \frac{1}{4}\rho_{1,HF}(r_1, r_2)\rho_{1,HF}(r_2, r_1) \quad (273)$$

y que en el nuevo sistema de coordenadas se ve como

$$\rho_{2,HF}(r, s) = \frac{1}{2}\rho\left(r+\frac{s}{2}\right)\rho\left(r-\frac{s}{2}\right) - \frac{1}{4} \left| \rho_{1,HF}\left(r+\frac{s}{2}\right)\rho_{1,HF}\left(r-\frac{s}{2}\right) \right|^2 \quad (274)$$

en la fórmula de Colle y Salvetti aparece el laplaciano de esto evaluado en $s = 0$, por lo que eso es lo que tenemos que hacer. Evaluar el laplaciano. Para eso, con el cambio de variables, hay que ocupar que $\nabla_s^2 = \frac{1}{4}\nabla_r^2 - \nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2}$. De esa forma se obtiene

$$\left| \nabla^2 \rho_{2,HF}(r, s) \right|_{s=0} = \rho(r) [t_{HF}(r) - 2t_W(r)] \quad (275)$$

con

$$t_W(r) = \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho} - \frac{1}{8} \nabla^2\rho \quad (276)$$

la densidad de energía cinética en el modelo de von Weis-saecker, y la densidad de energía cinética de Hartree–Fock

$$t_{HF}(r) = \frac{1}{8} \sum_i \frac{|\nabla\rho_i(r)|^2}{\rho_i} - \frac{1}{8} \nabla^2\rho \quad (277)$$

ρ_i es la densidad del orbital i -ésimo, $\rho(r) = \sum_i \rho_i$. Colocando esto en la fórmula de Colle y Salvetti, y con un poco (bastante) de algebra se llega a que

$$E_c = -a \int \frac{1}{1 + d\rho^{-1/3}} [\rho + b\rho^{-2/3} [c_F\rho^{5/3} - 2t_W + (t_W/9 + \frac{1}{18} \nabla^2\rho)] e^{-c\rho^{-1/3}}] dr \quad (278)$$

a, b, d, c_F son constantes, y esa es la fórmula para capa cerrada, imagínensela para capa abierta!!. Para su cálculo numérico Andreas Savin la simplifico un poco más, realizando una integral por parte del laplaciano y así evitar el cálculo numérico de una segunda derivada. Ahora, lo que uno realmente necesita en las ecuaciones de Kohn y Sham es el potencial, por lo que necesitamos la derivada funcional de esta fórmula...lo que no pienso hacer.

Tres puntos a notar. La formula final es equivalente a una expansión en gradiente realizada por otros medios. No esta libre de autointeracción. En el caso de un sistema homogéneo, para el rango de baja densidad, expandiendo la exponencial se obtiene una ecuación muy similar a la de Wigner para ese límite.

Ya vamos avanzando. Tenemos la funcional LYP. El uso de esta funcional para la energía de correlación en conjunto con la funcional de Becke para el intercambio es la funcional BLYP, y el uso de la funcional de Becke con la de Perdew Wang para la correlación es BPW91. Hay más,

mucho más, recién comenzamos. Tomando en cuenta que la energía de correlación no es más que un diez por ciento del valor de la energía de intercambio, es en este término donde hay que buscar más exactitud. Eso se consigue con una genial idea de Becke, que da lugar a lo que se conoce como las funcionales híbridas.

De la aproximación adiabática sabemos que podemos escribir la energía de intercambio y correlación como

$$E_{xc} = F_{\lambda=1} - F_{\lambda=0} - J \quad (279)$$

donde $F_{\lambda=1}$ y $F_{\lambda=0}$ son, respectivamente, la funcional universal del sistema real y la funcional del sistema no interactuante. J es la repulsión clásica de Coulomb. Esta ecuación la podemos escribir como

$$E_{xc} = \int_0^1 \frac{\partial F_{\lambda}}{\partial \lambda} d\lambda - J \quad (280)$$

o, más corto

$$E_{xc} = \int_0^1 E_{xc,\lambda} d\lambda \quad (281)$$

lo más sencillo es suponer una dependencia lineal con λ que permite escribir

$$E_{xc} = E_{xc,\lambda=0} - E_{xc,\lambda=1} \quad (282)$$

lo podemos hacer más formal y realizar una expansión en serie alrededor del parametro de acoplamiento

$$E_{xc,\lambda} = E_{xc}^0 + \lambda E_{xc}^1 + \dots \quad (283)$$

como sea, el punto importante es que la energía de intercambio y correlación para el sistema no interactuante, $\lambda = 0$ es igual a la energía de intercambio de Hartree–Fock, por

lo que esta última debe ser parte importante de nuestra funcional y la podemos escribir en forma explícita

$$E_{xc} = bE_{x,HF} + (1 - b)E_{xc,\lambda=1} \quad (284)$$

en que $E_{xc,\lambda=1}$ es el modelo de funcional que más nos agrade, y el término $(1 - b)$ es para no contar dos veces la energía de intercambio. Con un poco más de sofisticación, una de las funcionales más usadas es B3LYP, que usa la funcional de Becke, B88, y LSDA junto con Hartree–Fock para el intercambio, y LYP para la correlación

$$E_{xc} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_{x,HF} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{LYP} \quad (285)$$

lo que explica el número tres. Los tres parámetros son ajustados a más de 36 valores experimentales. Esta funcional ha sido muy exitosa porque está al borde de lo que se llama exactitud química, errores del orden de dos kcal/mol.

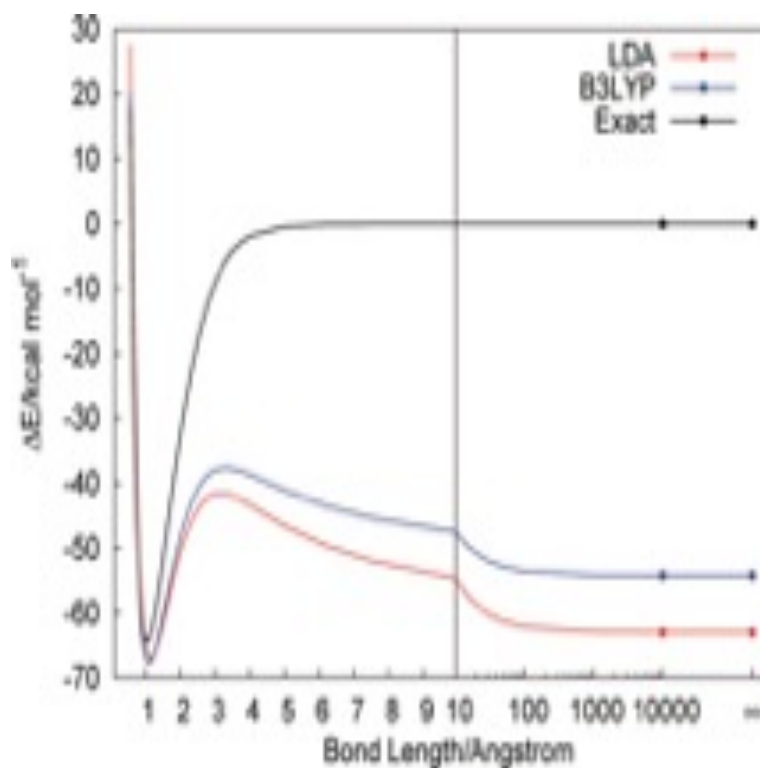
Ese gran éxito tiene aparejado dos preguntas fuertes. Primera, cuál es el número de parámetros permitido y como se ajustan?. Existe un gran zoológico de funcionales que difieren en este punto, siendo tal vez las más relevantes las funcionales desarrolladas por un grupo de Minnesota, que tienen más de 36 parámetros empíricos ajustados a cientos de datos, son conocidas con la sigla M06, M08, MXX. Segunda, se han introducido en forma explícita los orbitales, necesarios para calcular el intercambio de Hartree–Fock. Si bien es cierto que los orbitales son funcionales de la densidad, su uso explícito es complicado, pues hay que definir qué orbitales. En última instancia, si acogemos que los orbitales son funcionales de la densidad, cualquier modelo post Hartree–Fock que use los orbitales, CI, MP2, CC, puede ser visto como un modelo de la teoría de funcionales de la densidad. De hecho, existen

varias funcionales, conocidas como doble híbridas, que ocupando los argumentos de Becke para el intercambio, lo generalizan para la correlación y usan una mezcla de MP2 con funcionales.

Con todo, algunos errores fundamentales permanecen.

Como hemos visto, partiendo de la aproximación local, LDA, podemos seguir la aproximación de gradiente, GGA, y si agregamos terminos dependientes del laplaciano de la densidad tenemos lo que se conoce como meta-GGA aproximaciones. Todo esto sazonado con las funcionales híbridas y las empíricas. Uno de los últimos problemas tratados tiene que ver con las correcciones de largo alcance para dar cuenta de las interacciones de van der Waals, lo que lleva a separar las funcionales en una parte de corto alcance y una de largo alcance. Pero los problemas más fundamentales aún presentes tienen más que ver con la deslocalización electrónica y la autointeracción.

Figura. Curva de energía potencial del ion molecular H_2^+



Como vemos en la figura, el caso más simple que existe. La molécula más elemental de las elementales, H_2^+ no se puede calcular bien con los modelos existentes. Plop!!!!. Un pequeño minuto antes de seguir. Es por estas fallas groseras que Mel Levy siempre recalca que son fallas de DFA, Density Functional Approximations, no de DFT, Density Functional Theory, la cual es exacta. Igual Mel se perdió en Santiago.

La figura muestra claramente que los cálculos LDA y B3LYP (que no difieren mucho con otras funcionales comunes) son capaces de dar buenos resultados alrededor del

punto de equilibrio. Reproducen bastante bien la distancia de equilibrio y la profundidad del pozo, pero fallan catastróficamente en el comportamiento a largas distancias y no son capaces de reproducir la disociación correcta. Esto tiene que ver con la complicada deslocalización que presenta el agujero de intercambio y correlación que es altamente no local, como vimos en una figura, justamente para este ejemplo, unas cuantas páginas atrás.

Puesto en términos más concretos, lo que hay que entender es que tiene que ver el error en H_2^+ con el error en C_{60}^+ con el error en el band gap del diamante y en la transición del agua de sólido a líquido.

La figura ha sido tomada prestada, sin permiso, de un artículo de Weitao Yang, como también parte de la discusión que mostraremos más adelante. Primero analizaremos el sutil problema de la carga fraccionaria. Porque tendremos que ver con sistemas que no contienen un número entero de electrones, si no una fracción de electrones. En nuestro ejemplo más simple, H_2^+ , separados los dos núcleos al infinito, el estado fundamental será degenerado con la misma probabilidad de encontrar el electrón en el protón de la derecha o el protón de la izquierda, que es equivalente a pensar en un sistema abierto con 0,5 electrones a la izquierda y 0,5 electrones a la derecha, lo que no se puede formalizar usando una función de onda, ya que esta representa solo números enteros de electrones, pero si con la densidad, la que perfectamente puede integrar a un número N fraccionario. Por ahora, nos dedicaremos a entender lo sutil y profundo que es esto.

pequeña pausa

Creo que hace rato que vengo mencionando a Weitao Yang, coautor del libro clásico Parr y Yang. Weitao nació en una

provincia de China en 1961 y fue de la primera generación de jóvenes chinos que se les permitió ir a la universidad después de la revolución cultural. Después de hacer el bachillerato en China, obtuvo una beca para emigrar a USA y realizar el doctorado con Robert Parr. El libro lo escribieron mientras Yang era alumno de doctorado, si que comiencen a escribir!. Parr cuando hablaba de Wietao Yang se refería a él como "el little geniuous". Es uno de los científicos más citados en el mundo.

Fin de la pausa.

Vamos a comenzar por definir una propiedad cuyo nombre en ingles es "size consistency", no conozco una traducción acertada, "consistencia de tamaño" no me suena. Si tenemos el sistema XY y separamos los componentes X e Y al infinito, una propiedad, digamos A que es size consistent debe cumplir con que $A(XY) = A(X) + A(Y)$. Se espera, por ejemplo, que la energía sea size consistent. No así, por ejemplo, los momentos positivos de la densidad $\mu_k = \int r^k \rho(r) dr$ con $k \geq 0$. Esta propiedad es el análogo de lo que en termodinámica llamamos propiedad extensiva o intensiva. Como vemos en la figura, en los modelos de funcionales, la energía no es size consistent. Tomando en cuenta la importancia de esta propiedad, que a primeras puede parecer trivial, nos podemos preguntar como varia la energía con un número fraccionario de electrones. Es la energía una función continua del número de electrones?. Son preguntas que teniendo a la densidad como propiedad fundamental nos podemos facilmente hacer, ya que la densidad no tiene porque integrar necesariamente a un número N entero. N puede perfectamente ser un número real. Si la energía es una función continua de N es entonces derivable, y hay aparece lo que se conoce como la paradoja

de Perdew. A comienzo de los ochenta, Perdew, Palke, Levy y Parr, suponiendo que la energía es una función continua de N , demostraron que la derivada es discontinua a valores enteros de N , esto es necesario para tener una teoría en que el universo es neutro. Esa demostración la dejaremos para el capítulo de reactividad química. Ahora veremos una demostración mucho más reciente de Ayers y Yang, en que primero demuestran que es una función continua y después aparece en forma natural que la derivada es discontinua.

Imaginemos que estamos en el ensemble grand canónico y tenemos 10^{23} réplicas separadas al infinito entre sí de nuestro sistema Q . A esto le agregamos P electrones con $P \ll Q$. Como la energía es size consistent tenemos que la energía total viene dada por

$$E_{tot} = PE_S^{(N+1)} + (Q - P)E_S^{(N)} \quad (286)$$

En que $E_S^{(N)}$ es la energía del sistema Q con N electrones y $E_S^{(N+1)}$ es la energía del sistema Q con $N + 1$ electrones. Como todos los sistemas son iguales, la energía de uno de ellos E_S será E_{tot}/Q

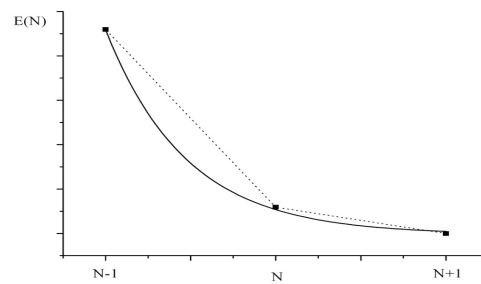
$$E_S = \frac{P}{Q}E_S^{(N+1)} + \left(1 - \frac{P}{Q}\right)E_S^N \quad (287)$$

Como P y Q son números enteros, la fracción P/Q es un número racional, bueno queremos que sea un número real, pero ya andamos cerca. Para generalizar podemos entonces escribir

$$E^{(N+\delta)} = \delta E^{(N+1)} + (1 - \delta)E^N \quad (288)$$

con $0 \leq \delta \leq 1$. Lo que termina la demostración. E es una función continua de N , ya que δ varía en forma continua entre 0 y 1, y su derivada es discontinua a valores enteros de

N . Ya que es una línea recta entre N y $N + 1$ con pendiente $E^{(N+1)} - E^{(N)}$ y si nos movemos a $N + 2$, será lo mismo entre $N + 1$ y $N + 2$ pero con pendiente $E^{N+2} - E^{N+1}$. O si nos movemos hacia la izquierda, entre n y $N - 1$ será una línea recta con pendiente $E^N - E^{N-1}$. Tal como se ve en la siguiente Figura.



Donde la curva union de las líneas rectas es el resultado correcto y la parábola es lo dan la mayoría de los modelos que no son capaces de reproducir esa discontinuidad. Más adelante veremos que la derivada E vs N es igual a la derivada E vs ρ , por lo que el potencial de intercambio y correlación que necesitamos en las ecuaciones de Kohn y Sham debe presentar esa discontinuidad. Bastante difícil no?

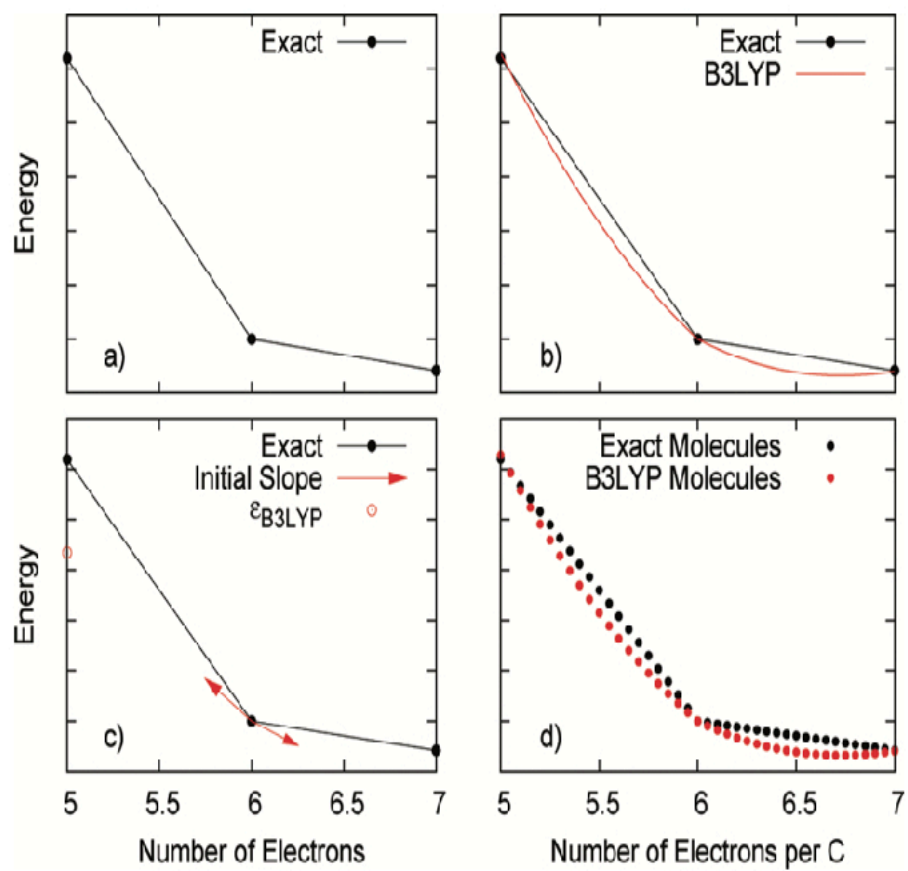
Entonces, insisto, debe quedar claro el problema con el gap, el cual está definido como

$$E_{gap} = I - A = [E(N - 1) - E(N)] - E(N) - E(N + 1) \quad (289)$$

Como la curva E vs N es una sucesión de líneas rectas, las diferencias en corchete representan la derivada por la izquierda y la derivada por la derecha, respectivamente.

$$E_{gap} = \frac{\delta E}{\delta N} \Big|_{N+\delta} - \frac{\delta E}{\delta N} \Big|_{N-\delta} \quad (290)$$

En un cálculo exacto, el resultado obtenido con cualquiera de las últimas dos ecuaciones debería ser igual. Pero como nuestros cálculos son aproximados, generalmente no lo son. Y cuál es la importancia de esta cantidad?. Bueno, importantísima. La diferencia $I - A$ es conocido como el fundamental gap en un sólido, y como la dureza en química. Ambos tienen en común que representan la resistencia de un sistema electrónico a cambiar, a reaccionar en la presencia de otra especie. Ejemplo, en sólidos el diamante tienen un gap grande mientras que un metal no tiene gap. En átomos, los gases nobles presentan un gap grande mientras los átomos alcalinos tienen un gap muy pequeño. La falla de los modelos existentes se ve claramente en la siguiente figura, también tomada prestada de un trabajo de Weitao Yang.



Como se ve en la figura, el comportamiento exacto es el que ya hemos discutido, un conjunto de líneas rectas que cambian de pendiente al pasar por un número entero de electrones. Esto no logra ser reproducido por los modelos existentes, los que dan una función convexa que tiende a favorecer una deslocalización de la carga como ya lo vimos para el H_2 . Esta deslocalización de la carga está fuertemente unida al problema ya discutido de la autointeracción. Por otro lado, modelos sin autointeracción, pero sin considerar la correlación de Coulomb, como el modelo de Hartree–Fock da una función cóncava que favorece la localización. Mucho de los errores con los modelos de funcionales usados estos primeros veinte años de este siglo pueden ser atribuidos a esto. Pero no todos. El asunto puede ser aún más complicado y también se ha estudiado un problema de ocupación fraccionaria de spin. Pero eso va más allá de un curso de introducción si que lo dejamos hasta aquí. Suficiente de modelos de funcionales de intercambio y correlación y sus errores.

Al final del día, que es lo importante. Varias cosas. La aproximación local que vimos inicialmente, que se usó a fines de los sesenta y todo los setenta, es por un lado, asombrosamente buena dado lo lejano del modelo, una densidad constante está muy pero muy lejos de la densidad de un átomo, y por otro lado asombrosamente mala en términos cuantitativos como para ser usada en cálculos rutinarios. Lo mejor que deja: es un caso límite que cualquier modelo debería cumplir, esto es tender al gas de electrones homogéneos si usamos una densidad constante. Es por eso que la mayoría de los modelos comienzan con el término $\rho(r)^{4/3}$ para la funcional de intercambio.

Lo primero que se intentó para avanzar, fue una especie de serie de Taylor, pero para funcionales alrededor del gas homogéneo, introduciendo inhomogeneidades que se tra-

ducen en una expansión en gradientes de la densidad. El tratamiento matemático de esta expansión es realmente tortuoso y en la práctica se traduce en ajustar funcionales semi analíticas a un conjunto, cada vez más y más grande, de condiciones exactas que debe cumplir la funcional de intercambio y correlación. El "dueño" de estos modelos es John Perdew.

John Perdew es uno de los físicos más citados del mundo, con más de 150 000 citas en Google Scholar en el área de DFT. Un estudio le identifica como el físico más citado en artículos científicos entre 1981 y 2010. De sus 260 artículos, uno en 1996 titulado "Generalized Gradient Approximation Made Simple" de la revista *Physical Review Letters* ha sido citado más de 50 000 veces y es el artículo más citado en el campo de física de los años 1996 a 2010. En total, Perdew tiene cinco trabajos de entre los diez más citados en física de los pasados treinta años. (fuente: wikipedia, Octubre 2020). John acuñó el término "escalera de Jacob" para tener una perspectiva de los diferentes niveles de aproximación de los modelos. El escalón inicial es la aproximación local, luego viene las funcionales tipo GGA. Así, escalón por escalón hasta alcanzar el cielo donde reside la funcional exacta.

Paralelo a estas funcionales están las funcionales desarrolladas por Axel Becke, quien les coloca mucha física, ideas geniales con un toque de empirismo, como la muy famosa funcional B88. Las funcionales híbridas, basadas en la aproximación adiabática han demostrado ser asombrosamente eficientes. Sus últimos desarrollos son modelos que den cuenta de las interacciones de largo alcance, tipo van der Waals.

Desde una perspectiva completamente distinta, y única, esta la funcional de Lee, Yang y Parr, basada en desarrollos de Colle y Salvetti en busca de mejorar la función de onda de Harree–Fock. Esta funcional LYP, unida a la de Becke,

B88, y la idea de funcionales híbridas, dio lugar a una las funcionales más usadas en la historia, B3LYP.

Por otro lado, en esta zoo de funcionales, están los modelos completamente empíricos, llevados a la locura por el grupo de Minnessota, que con la sigla genérica de MON (N02,3,4,5,6...), han postulado un conjunto de funcionales con hasta más de treinta parámetros empíricos ajustados a mas de mil valores experimentales.

No vistos en estos apuntes están avances más recientes en el uso de machine learning para encontrar nuevas funcionales. Finalmente, más importante aún, es la última parte en que intente mostrarle la física detrás de los errores en las funcionales existentes, viendo con horror como funcionales que se dicen capaces de calcular bien el gap del diamante o la energía de formación de la adenina, son incapaces de predecir correctamente la disociación de la molécula de hidrógeno. Los conceptos de deslocalización, autointeracción, ocupación fraccionaria y problemas de largo alcance, están en la base de las fallas.

Sumando y restando, tenemos DFT o DFA para rato!!