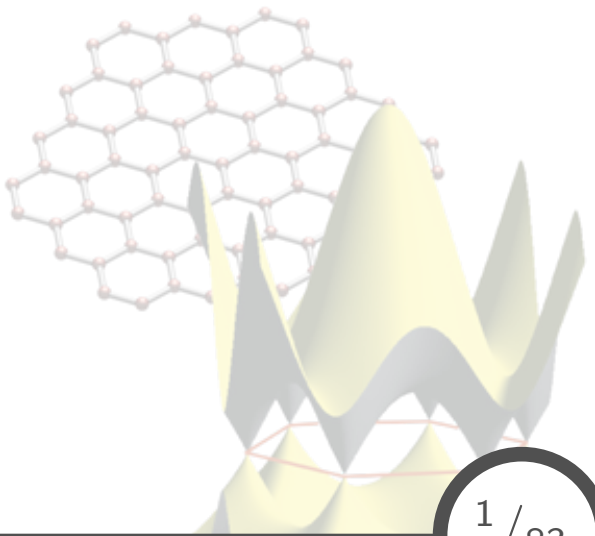
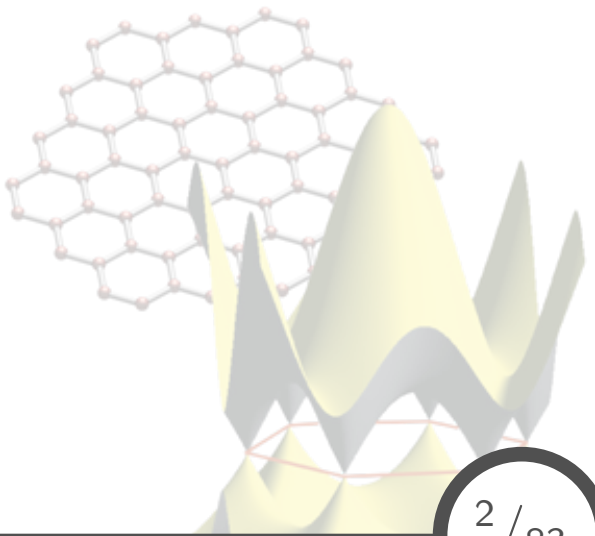
Contenido

4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)



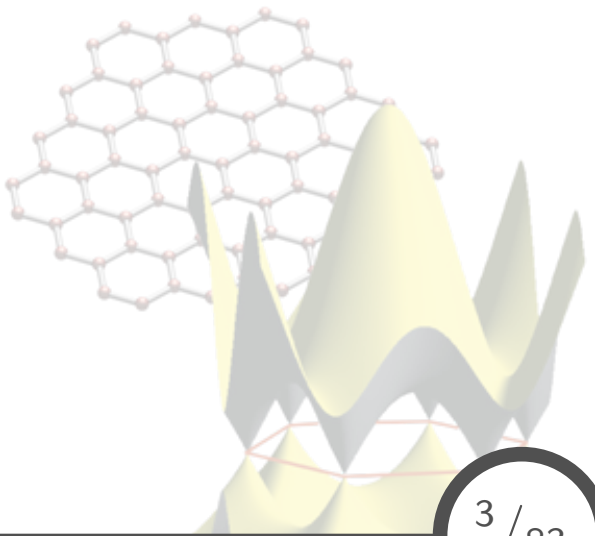
Contenido: Tema 04

4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)
4.1 Método de Thomas-Fermi
4.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn
4.3 Método de Kohn-Sham
4.4 Energía de intercambio y correlación: aproximaciones locales y semi-locales
4.5 Pseudopotenciales



Contenido: Tema 04

4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)
4.1 Método de Thomas-Fermi
4.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn
4.3 Método de Kohn-Sham
4.4 Energía de intercambio y correlación: aproximaciones locales y semi-locales
4.5 Pseudopotenciales



Método de Thomas-Fermi

Densidad electrónica, $n(\mathbf{r})$

Aunque el uso de las **funciones de onda** (ψ_e) para la descripción de sistemas electrónicos ha demostrado su utilidad, existen inconvenientes inherentes a la misma descripción:

- En general, contienen mucha más información de la necesaria (la mayoría irrelevante), sobre un electrón en un determinado estado para un observable de interés.
- ψ_e depende de $3N$ coordenadas espaciales y N coordenadas espinoriales, lo cual en un sólido típico puede llevar a 10^{24} coord. totales aproximadamente, haciendo el cálculo muy costoso.

Por tanto, es deseable describir los observables en términos de otra cantidad que pueda dar la información **necesaria** y **suficiente** sobre el estado del electrón: **densidad electrónica** $n(\mathbf{r})$,

$$n(\mathbf{r}) = \langle\psi|\hat{n}(\mathbf{r})|\psi\rangle \quad \forall \quad \hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_i^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}).$$

Método de Thomas-Fermi

Densidad electrónica, $n(\mathbf{r})$

Aplicando el **operador de densidad** a la función de onda electrónica del sistema,

$$\psi = \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) \;\; \forall \;\; \mathbf{x}_\alpha \equiv \{\mathbf{r}_\alpha, s\}\,,$$

$$\Rightarrow \quad n(\mathbf{r}) = N \int\int \ldots \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \ldots, \mathbf{x}_N)|^2,$$

es decir, **casi** todas las variables se integran y la densidad dependerá solamente de **tres coord. espaciales**, siendo $N = \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$.

Thomas y Fermi[1] proponen en 1927 que para un sistema donde N es muy grande (como en un sólido), la energía total puede ser descrita en términos de la **densidad electrónica**,

$$E_{TF}[n(\mathbf{r})] = T_{TF} + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_x.$$

[1] L.H. Thomas, "The calculation of atomic fields", *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **23**, 542 (1927); E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome" *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).

De la expresión propuesta por Thomas y Fermi para la **energía total**,

$$E_{TF}[n(\mathbf{r})] = T_{TF}[n(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \ldots$$
$$\ldots + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_x[n(\mathbf{r})],$$

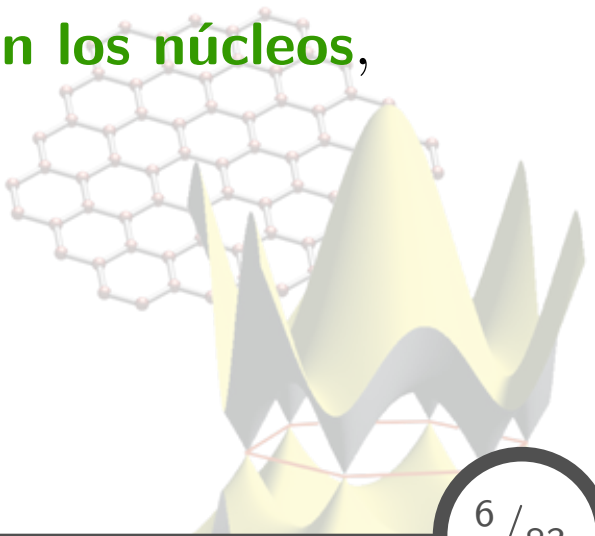
se tiene que los términos de los que cuenta la expresión consisten en:

$T_{TF} \rightarrow$ **energía cinética**,

$V_{ext} \rightarrow$ interacción de los **electrones con los núcleos**,

$\frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rightarrow$ **energía electrostática**,

$E_x \rightarrow$ energía de **intercambio.**



Método de Thomas-Fermi

Aproximación local a la densidad

Thomas y Fermi consideraron aproximar la **energía cinética** al caso de un **gas de electrones no-interactuantes**,

$$T_{TF} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})^{5/3},$$

mientras que Dirac[2] en 1930 extendió la formulación incluyendo la aproximación local para la **energía de intercambio**,

$$E_x = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})^{4/3}.$$

Para obtener la energía del **estado base** y la **densidad** del mismo se procede a minimizar $E_{TF}[n(\mathbf{r})]$ para todos los **posibles** $n(\mathbf{r})$, sujetos a la constricción del número de partículas,

$$N = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}).$$

[2] P.A.M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom", *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **26**, 376 (1930).

Método de Thomas-Fermi

Aproximación local a la densidad

Por tanto, usando el método de multiplicadores de Lagrange, se obtiene:

$$\Omega_{TF}[n(\mathbf{r})] = E_{TF}[n(\mathbf{r})] - \mu\left\{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N\right\},$$

en donde el mult. de Lagrange μ representa la **energía de Fermi**.

Aplicando pequeñas variaciones a la densidad, se tiene que la **condición estacionaria** es,

$$\begin{aligned}
& \delta\Omega_{TF}[n(\mathbf{r})] = 0, \\
\Rightarrow \quad & \delta\Omega_{TF}[n(\mathbf{r})] = \delta E_{TF}[n(\mathbf{r})] - \mu\delta\left\{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N\right\}, \\
& = \int d\mathbf{r}\left[\frac{1}{2}(3\pi)^{2/3} n(\mathbf{r})^{2/3} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \ldots\right. \\
& \left.\ldots + \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\partial E_x}{\partial n(\mathbf{r})} - \mu\right]\delta n(\mathbf{r}).
\end{aligned}$$

Método de Thomas-Fermi

Aproximación local a la densidad

Aplicando la condición estacionaria al resultado anterior, y considerando que los $\delta n(\mathbf{r})$ son genéricos, se obtiene:

$$\frac{1}{2}(3\pi)^{2/3} n(\mathbf{r})^{2/3} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0,$$

donde:

$$V(\mathbf{r}) = V_{ext} + V_c + V_x,$$

$$V_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

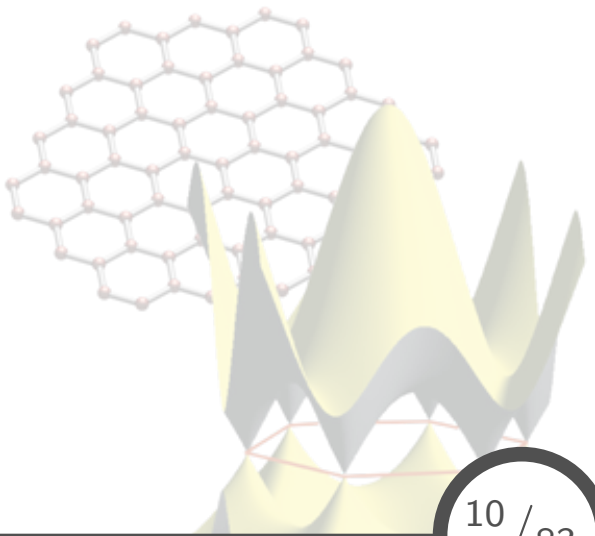
$$V_x(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_x}{\partial n(\mathbf{r})}.$$

Es decir, la **densidad** puede ser calculada para un μ dado **sin resolver** las integrales en términos de la función de onda $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)$ completa.

Aunque la aprox. de **Thomas-Fermi** es muy cruda en el sentido de que la energía cinética es aproximada de manera **local** al gas de elect. no-interactuantes, ésta representa una aprox. a una teoría exacta: **DFT**

Contenido: Tema 04

4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)
4.1 Método de Thomas-Fermi
4.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn
4.3 Método de Kohn-Sham
4.4 Energía de intercambio y correlación: aproximaciones locales y semi-locales
4.5 Pseudopotenciales



Teoremas de Hohenberg-Kohn

Preliminares

El enfoque de Hohenberg y Kohn es formular la teoría del funcional de la densidad propuesta por Thomas y Fermi como una **teoría exacta** para sistemas de muchos cuerpos, los cuales consisten de:

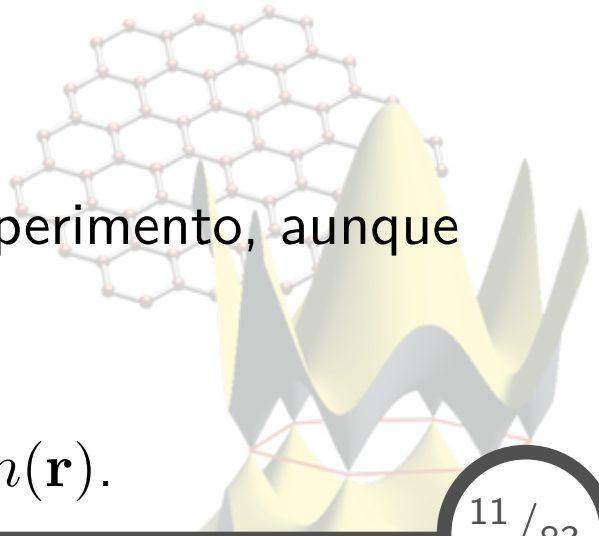
- Partículas interactuantes,
- Bajo la influencia de un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$.

Por tanto, el Hamiltoniano puede ser expresado como,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N}V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{N}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

en donde se toman las siguientes consideraciones:

1. No se conoce $V_{ext}(\mathbf{r})$ a priori,
2. Se conoce la **densidad electrónica** de algún experimento, aunque no se sabe a que sistema pertenece,
3. La **densidad** corresponde al **estado base**,
4. Se conoce el **número de partículas**: $N = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})$.



Teoremas de Hohenberg-Kohn

Preliminares

PHYSICAL REVIEW VOLUME 136, NUMBER 3B 9 NOVEMEBR 1964

Inhomogeneous Electron Gas*

P. HOHENBERG†
École Normale Superieure, Paris, France
AND
W. KOHN‡
École Normale Superieure, Paris, France and Faculté des Sciences, Orsay, France
and
University of California at San Diego, La Jolla, California

(Received 18 June 1964)

This paper deals with the ground state of an interacting electron gas in an external potential $v(\mathbf{r})$. It is proved that there exists a universal functional of the density, $F[n(\mathbf{r})]$, independent of $v(\mathbf{r})$, such that the expression $E \equiv \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]$ has as its minimum value the correct ground-state energy associated with $v(\mathbf{r})$. The functional $F[n(\mathbf{r})]$ is then discussed for two situations: (1) $n(\mathbf{r}) = n_0 + \tilde{n}(\mathbf{r})$, $\tilde{n}/n_0 << 1$, and (2) $n(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}/r_0)$ with φ arbitrary and $r_0 \to \infty$. In both cases F can be expressed entirely in terms of the correlation energy and linear and higher order electronic polarizabilities of a uniform electron gas. This approach also sheds some light on generalized Thomas-Fermi methods and their limitations. Some new extensions of these methods are presented.

FEATURED IN PHYSICS | FREE TO READ | ACCESS BY UNIVERSITY AUTONOMA DE PUEBLA

PDF

Share

Outline Information

Citing Articles (42382)
Abstract
See Also
References

Export Citation

Inhomogeneous Electron Gas

P. Hohenberg*
W. Kohn†
Show more

Phys. Rev. **136**, B864 – **Published 9 November, 1964**
DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864

Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema I

La **teoría del funcional de la densidad (DFT)** se basa en dos teoremas demostrados por Hohenberg y Kohn:[3]

Teorema I

Para cualquier sistema de partículas interactuantes en presencia de un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, el potencial es determinado de manera **unívoca**, excepto por una cte., por la **densidad del estado base** de las partículas $n(\mathbf{r})$.

Asumiendo que se tienen dos Hamiltonianos **diferentes**,

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N}V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{N}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|},$$

$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N}V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j=1}^{N}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}.$$

[3] R. Hohenberg & W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema I

Como se cumple que $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) \neq V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$, entonces se tienen **dos diferentes funciones de onda** para los estados base de ambos sistemas,

$$\hat{H}_1\psi_1 = E_1\psi_1, \quad \hat{H}_2\psi_2 = E_2\psi_2 \quad \forall \quad \psi_1 \neq \psi_2,$$

y considerando que ambas funciones de onda dan la **misma densidad** $n(\mathbf{r})$,

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N |\psi_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)|^2,$$

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N |\psi_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)|^2.$$

Ahora, para el primer sistema, se tiene que el principio variacional establece:

$$\langle\psi|\hat{H}_1|\psi\rangle > \langle\psi_1|\hat{H}_1|\psi_1\rangle = E_1,$$

en donde ψ es una función de onda **diferente** a ψ_1.

Teoremas de Hohenberg-Kohn

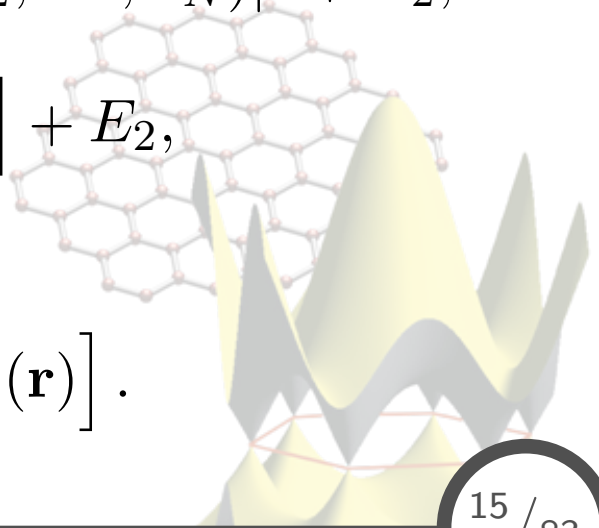
Teorema I

Considerando en la expresión anterior que $\psi = \psi_2$, entonces,

$$
\begin{aligned}
E_1 < \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 + \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle \,, \\
&= \langle \psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle \,, \\
&= \left\langle \psi_2 \left| \sum_{i=1}^{N} V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}_i) - \sum_{i=1}^{N} V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}_i) \right| \psi_2 \right\rangle + E_2, \\
&= N \int d\mathbf{r} \left[V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] \times \ldots \\
&\times \int \ldots \int d\mathbf{r}_2 \ldots d\mathbf{r}_N |\psi_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N)|^2 + E_2, \\
&= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) \right] + E_2,
\end{aligned}
$$

por tanto se tiene finalmente la relación,

$$
E_2 - E_1 > \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) \right].
$$



Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema I

Ahora, por otro lado, considerando el estado base del segundo sistema:

$$\langle\psi|\hat{H}_2|\psi\rangle > \langle\psi_2|\hat{H}_2|\psi_2\rangle = E_2 \;\; \forall \;\; \psi \neq \psi_2,$$

optando por hacer $\psi = \psi_1$, se tiene,

$$\begin{aligned} E_2 < \langle\psi_1|\hat{H}_2|\psi_1\rangle &= \langle\psi_1|\hat{H}_2 - \hat{H}_1 + \hat{H}_1|\psi_1\rangle\,, \\ &= \langle\psi_1|\hat{H}_2 - \hat{H}_1|\psi_1\rangle + \langle\psi_1|\hat{H}_1|\psi_1\rangle\,, \\ &= \left\langle \psi_1 \left| \sum_{i=1}^{N} V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}_i) - \sum_{i=1}^{N} V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}_i) \right| \psi_1 \right\rangle + E_1, \\ &= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) \right] + E_1, \end{aligned}$$

obteniendo para este sistema,

$$E_2 - E_1 < \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) \right].$$

Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema I

Comparando ambos resultados,

$$E_2 - E_1 > \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) \right],$$

$$E_2 - E_1 < \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) \right],$$

se observa que ambas condiciones **no se pueden complir** al mismo tiempo, por tanto asumir que dos potenciales **diferentes** puedan generar la misma densidad electrónica es **incorrecta**, demostrando así el **Teorema I** de H-K.

Observaciones

- $n(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N) \Rightarrow$ se puede obtener cualquier prop. del estado base $\therefore$ cualquier propiedad del estado base es un **funcional** de la **densidad electrónica**.
- El Teorema I es un teorema de **existencia**: establece que existe un funcional que relaciona $n(\mathbf{r})$ con cualquier propiedad del estado base, pero no dice cómo es ese funcional.

Teorema II

Se puede definir un **funcional universal** para la energía $E[n]$ en términos de la densidad, válido para cualquier potencial externo. Para un potencial particular $V_{ext}(\mathbf{r})$ la energía del estado base del sistema será el **mínimo global** del funcional $E[n]$ y la densidad $n(\mathbf{r})$ que la minimiza corresponderá a la densidad exacta del **estado base**.

Considerando el siguiente funcional,

$$E[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}),$$
$$= F_{HK}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}),$$

en donde $F_{HK}[n]$ es **universal**, en el sentido de que la energía cinética $T[n]$ y las interacciones que experimentan los electrones, $E_{int}[n]$, son **funcionales de la densidad**.

Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema II

Suponiendo que se conoce el funcional que da la energía electrónica total $E[n]$ para el estado base, y que se puede calcular a partir de la función de onda del estado base ψ_0,

$$E = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \, ,$$

como ψ_0 representa al **estado base** $\Rightarrow$ E es el **menor valor** posible de $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$,

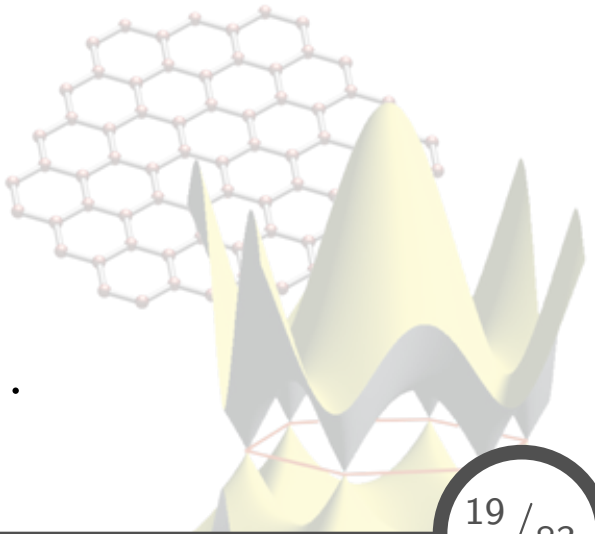
$$E = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \, ,$$

además, con el conocimiento de ψ es posible calcular la **densidad electrónica** $n(\mathbf{r})$, entonces:

$$E = \min_{\psi \to n} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \, ,$$

por tanto, E es también un **funcional** de $n(\mathbf{r})$,

$$E = E[n(\mathbf{r})] = \min_{\psi \to n} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle \, .$$



Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema II

Ahora, si se tiene otra densidad $n'(\mathbf{r})$ tal que $n'(\mathbf{r}) \neq n(\mathbf{r})$, entonces ambas densidades **no** pueden ser construidas desde la misma función de onda, por tanto,

$$E[n'(\mathbf{r})] = \min_{\psi' \to n'} \left\langle \psi' \middle| \hat{H} \middle| \psi' \right\rangle ,$$

lo cual **no representará** el estado base del sistema,

$$\therefore \quad E[n'(\mathbf{r})] \geq E[n(\mathbf{r})],$$

obteniendo así el **principio variacional** para funcionales de la densidad.

Observaciones

- Una vez se conoce al funcional que relaciona la densidad electrónica con $\mathbf{r}$ para el sistema, es posible obtener de manera **aproximada** dicho funcional probando densidades **aproximadas** $n'(\mathbf{r})$, mejorando el cálculo mediante la minimización de $E[n']$.
- $E[n]$ solo determina propiedades del **estado base**, y no provee información de estados excitados del sistema.

Teoremas de Hohenberg-Kohn

Polarización de espín

Los teoremas de Hohenberg y Kohn, tal y como se discutieron, aplican solamente al estado base de un sistema **no polarizado**, es decir:

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})^{\uparrow} + n(\mathbf{r})^{\downarrow} \quad \forall \quad n(\mathbf{r})^{\uparrow} = n(\mathbf{r})^{\downarrow}.$$

Para el caso de sistemas con polarización de espín, la **polarización**,[4]

$$m(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})^{\uparrow} - n(\mathbf{r})^{\downarrow},$$

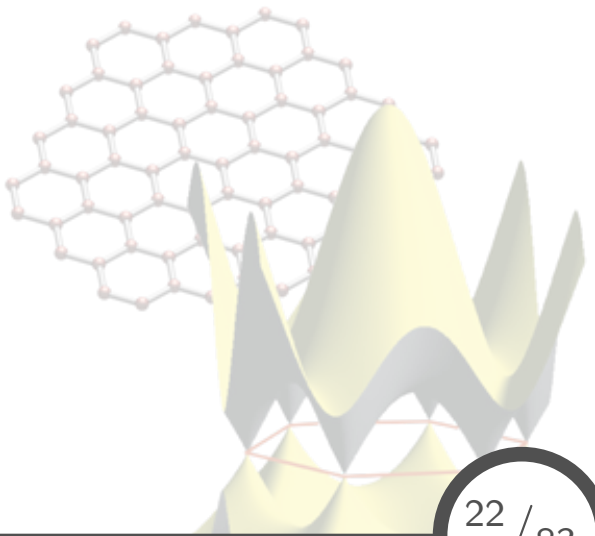
debe ser incluida en la teoría de Hohenberg y Kohn, estableciendo que E (y cualquier otra propiedad del estado base) debe ser un funcional de n y m:

$$E = E[n(\mathbf{r}), m(\mathbf{r})].$$

[4] También conocida como **densidad de espín**

Contenido: Tema 04

4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)
4.1 Método de Thomas-Fermi
4.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn
4.3 Método de Kohn-Sham
4.4 Energía de intercambio y correlación: aproximaciones locales y semi-locales
4.5 Pseudopotenciales



Método de Kohn-Sham

Planteamiento

PHYSICAL REVIEW VOLUME 140, NUMBER 4A 15 NOVEMBER 1965

Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*

W. KOHN AND L. J. SHAM
University of California, San Diego, La Jolla, California
(Received 21 June 1965)

From a theory of Hohenberg and Kohn, approximation methods for treating an inhomogeneous system of interacting electrons are developed. These methods are exact for systems of slowly varying or high density. For the ground state, they lead to self-consistent equations analogous to the Hartree and Hartree-Fock equations, respectively. In these equations the exchange and correlation portions of the chemical potential of a uniform electron gas appear as additional effective potentials. (The exchange portion of our effective potential differs from that due to Slater by a factor of $\frac{2}{3}$.) Electronic systems at finite temperatures and in magnetic fields are also treated by similar methods. An appendix deals with a further correction for systems with short-wavelength density oscillations.

FEATURED IN PHYSICS | FREE TO READ | ACCESS BY UNIVERSITY AUTONOMA DE PUEBLA

Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects

W. Kohn and L. J. Sham

Show more

PDF

Share

Outline Information

Citing Articles (50549)
Abstract
See Also
References

Export Citation

Phys. Rev. **140**, A1133 – **Published 15 November, 1965**

DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133

Método de Kohn-Sham

Planteamiento

El **método de Kohn-Sham**[5] tiene como propósito reemplazar al sistema de **muchos cuerpos interactuantes** por otro sistema auxiliar **de partículas no-interactuantes** que pueda ser resuelto de manera mucho más sencilla.

Ansatz de Kohn-Sham

Se **asume** que la densidad y la energía del estado base del sistema original (interactuante) son **idénticas** a las del sistema auxiliar propuesto (no-interactuante)

$$
\begin{array}{ccccccc}
V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) & \xLeftarrow{\text{HK}} & n_0(\mathbf{r}) & \xLeftrightarrow{\text{KS}} & n_0(\mathbf{r}) & \xRightarrow{\text{HK}_0} & V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) \\
\Downarrow & & \Uparrow & & \Uparrow & & \Downarrow \\
\Psi_i(\{\mathbf{r}\}) & \Rightarrow & \Psi_0(\{\mathbf{r}\}) & & \psi_{i=1,N_e}(\mathbf{r}) & \Leftarrow & \psi_i(\mathbf{r})
\end{array}
$$

[5] W. Kohn & L.J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects", *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).

Método de Kohn-Sham

Sistema de muchos cuerpos interactuantes

Para el sistema de **partículas interactuantes** se sabe, mediante el Teorema II de H-K, que $E[n]$ posee un mínimo para la densidad del estado base, cumpliendo con $N = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})$,

$$\Omega[n] = E[n] - \mu \left\{ \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right\} \quad \forall \quad \delta\Omega[n] = 0 \quad \text{en el estado base,}$$

$$E[n] = T[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E'_{xc}[n],$$

en donde,

- $T[n] \rightarrow$ funcional de **energía cinética**, del cual se desconoce su forma exacta.
- $\int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \rightarrow$ **potencial externo**,
- $\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \int d\mathbf{r} V_c(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \rightarrow$ potencial **electrostático**,
- $E'_{xc}[n] \rightarrow$ efectos debido al **intercambio** y a la **correlación**.

Método de Kohn-Sham

Sistema de muchos cuerpos interactuantes

Aplicando las variaciones en $n(\mathbf{r})$ al funcional $\Omega[n]$, se tiene:

$$\delta\Omega[n] = \delta E[n] - \mu\delta\left\{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N\right\},$$

$$= \delta T[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})\delta n + \int d\mathbf{r} V_c(\mathbf{r})\delta n + \delta E'_{xc}[n] - \mu\int d\mathbf{r}\delta n,$$

$$= \int d\mathbf{r}\left[\frac{\delta T}{\delta n} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta n} - \mu\right]\delta n,$$ [6]

haciendo efectiva la condición de estado estacionario $\delta\Omega[n] = 0$, se obtiene lo siguiente para el sistema de partículas **interactuantes**:

$$\frac{\delta T}{\delta n} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta n} = \mu.$$

[6] En donde se ha aplicado $\delta F[g(x)] = \int dx(\delta F/\delta g(x))\delta g(x)$.

Método de Kohn-Sham

Sistema auxiliar de partículas no-interactuantes

Para el caso del sistema de partículas **no-interactuantes**, las cuales estan embebidas en un **potencial efectivo** externo $V_{eff}(\mathbf{r})$, se tiene:

$$E[n] = T_0[n] + \int d\mathbf{r} V_{eff}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}),^{7}$$

aplicando la variación de $n(\mathbf{r})$ bajo la constricción del número de partículas en el sistema,

$$\Omega[n] = E[n] - \mu \left\{ \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N \right\},$$

$$\Rightarrow \quad \delta\Omega[n] = \int d\mathbf{r} \left[\frac{\delta T_0}{\delta n} + V_{eff}(\mathbf{r}) - \mu \right] \delta n,$$

y obteniendo para la condición de estado estacionario para el sistema de partículas **no-interactuantes**,

$$\frac{\delta T_0}{\delta n} + V_{eff}(\mathbf{r}) = \mu.$$

[7] Ansatz de K-S: E y $n(\mathbf{r})$ son idénticos al caso de partículas interactuantes.

Método de Kohn-Sham

Sistema auxiliar de partículas no-interactuantes: Potencial efectivo

Comparando los resultados para ambos sistemas:

$$\frac{\delta T_0}{\delta n} + V_{eff}(\mathbf{r}) = \frac{\delta T}{\delta n} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta n},$$

se obtiene una expresión para el **potencial efectivo**,

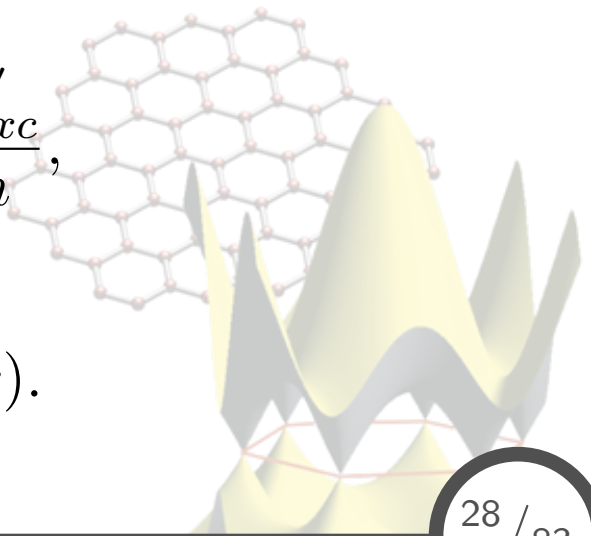
$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + \frac{\delta T}{\delta n} - \frac{\delta T_0}{\delta n} + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta n},$$

siendo que para los últimos tres términos **no** se conoce su expresión exacta, y por tanto se agrupan en el potencial de **intercambio y correlación**,

$$V_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \frac{\delta T}{\delta n} - \frac{\delta T_0}{\delta n} + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta n},$$

expresando finalmente a V_{eff} como,

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}).$$



Método de Kohn-Sham

Ecuaciones de Kohn-Sham

Teniendo la expresión para el **potencial efectivo**, es posible definir el Hamiltoniano del sistema ficticio de partículas no-interactuantes,

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_{eff}(\mathbf{r}_i),$$

lo cual da lugar a las ecuaciones de **Kohn-Sham**,

$$\hat{H}_{KS}\psi = E\psi \quad \forall \quad \psi = |\psi_1, \psi_2, \ldots, \psi_N|,$$

$$\Rightarrow \quad \hat{h}_{eff}\psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad \leftarrow \quad \text{ecs. de una sola partícula,}$$

en donde se observa que la **densidad electrónica** viene expresada como,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Observaciones

- El mayor inconveniente de DFT es que **no se conoce** la forma exacta de V_{xc}, y por tanto es ahí donde recaen las aproximaciones al método.
- Al ser aplicadas las aproximaciones al sistema KS_0, no se tiene una idea clara si diferentes *mejoras* a la aproximación realmente se transferirá en una mejor descripción del sistema real.
- La asunción de Kohn-Sham de que es posible la construcción de un sistema ficticio de partículas no-interactuantes bajo la influencia de un potencial efectivo para cualquier densidad de estado base clasifica a $n(\mathbf{r})$ como V**-representative**.

Método de Kohn-Sham

Ecuaciones de Kohn-Sham: Naturaleza de μ

Para conocer la naturaleza del multiplicador de Lagrange μ, se observa la expresión de $E[n]$ para el **estado base**:

$$\Omega[n] = E[n] - \mu\left\{\int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) - N\right\},$$

$$\Rightarrow \quad \delta\Omega[n] = \int d\mathbf{r}\left[\frac{\delta E}{\delta n} - \mu\right]\delta n = 0 \quad \therefore \quad \frac{\delta E}{\delta n} = \mu.$$

Por otro lado se sabe que el **potencial químico** viene dado por $\partial E/\partial N$, por tanto calculándolo para el sistema bajo estudio,

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial N} &= \lim_{\epsilon\to 0}\frac{E_{N+\epsilon} - E_N}{\epsilon} = \lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{\epsilon}\int d(\mathbf{r})\left.\frac{\delta E[n]}{\delta n}\right|_{n_N}\delta n, \\ &= \lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{\epsilon}\int d(\mathbf{r})\mu\left[n_{N+\epsilon}(\mathbf{r}) - n_N(\mathbf{r})\right] = \lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{\epsilon}\mu\left(N+\epsilon - N\right), \\ &= \mu,\end{aligned}$$

por tanto, μ representa el **potencial químico** del sistema.[8]

[8] Para el caso de $T = 0$, se tiene que $\mu =$ nivel de Fermi.

Método de Kohn-Sham

Ecuaciones de Kohn-Sham: Energía y potencial de intercambio-correlación

En las ecuaciones de Kohn-Sham se describe al potencial de **intercambio y correlación** como,

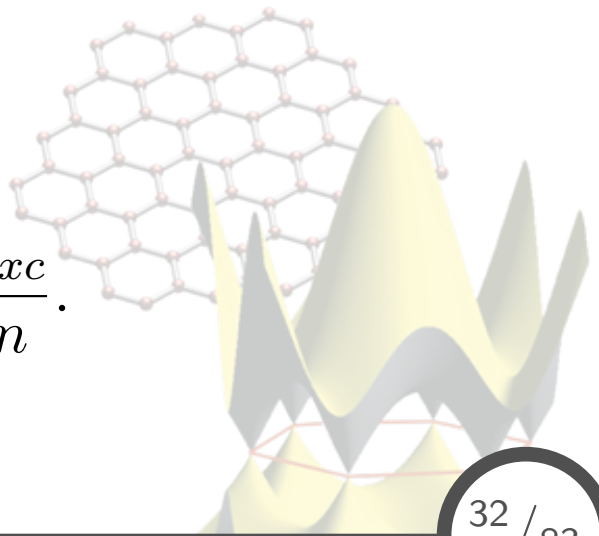
$$V_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \frac{\delta T}{\delta n} - \frac{\delta T_0}{\delta n} + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta n},$$

al **no conocer** la forma exacta de E_{xc} se debe de aproximar mediante funcionales **locales** o **semi-locales** de la densidad,

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}) n(\mathbf{r}),$$

en donde el potencial quedará como,

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}}{\delta n}.$$



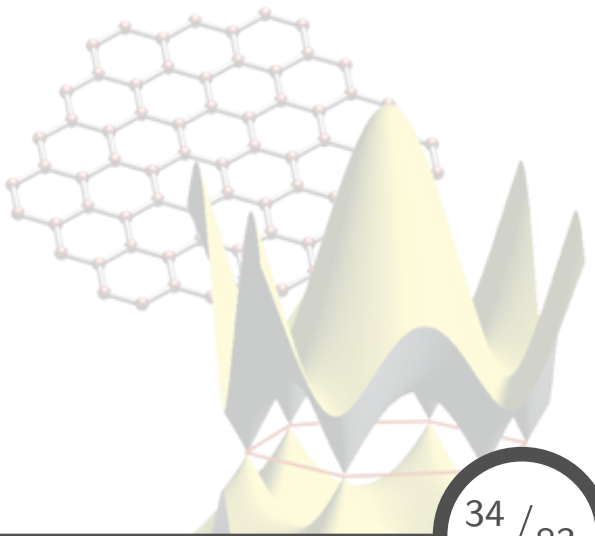
Observaciones

- V_{xc} no es un potencial que pueda ser identificado con un tipo específico de interacciones entre partículas.
- El factor $\delta\epsilon_{xc}/\delta n$ representa el **cambio** de la densidad de energía de XC con el cambio de la densidad, por lo que para un **aislante** tal factor será **discontínuo** en el band gap, ya que la naturaleza de los estados cambia de manera discontínua como función de n.
- Lo anterior genera el problema de la **discontinuidad en la derivada**, en donde $V_{eff}(\mathbf{r})$ para todas las partículas **cambia** por una cte. aditiva cuando se añade **un** electrón.
- Es por ello que la diferencia energética de los niveles HO y LU[9] del sistema auxiliar **no corresponde** al band gap real del sistema bajo estudio.

[9] HO=*highest occupied*, LU=*lowest unoccupied*.

Contenido: Tema 04

4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)
4.1 Método de Thomas-Fermi
4.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn
4.3 Método de Kohn-Sham
4.4 Energía de intercambio y correlación: aproximaciones locales y semi-locales
4.5 Pseudopotenciales



Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Funcionales de intercambio y correlación

DFT representa una teoría exacta, la cual transforma el problema de **muchos cuerpos interactuantes** en uno de **partículas no-interactuantes** embebidas en un potencial efectivo, utilizando a la **densidad** como variable fundamental,

$$E_{KS} = T_0[n] + \int d\mathbf{r} V_{eff}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}),$$

$$\forall \;\; V_{eff}[n] = V_{ext}[n] + V_c[n] + V_{xc}[n].$$

El inconveniente del cambio de un sistema a otro, es que no se conoce la forma exacta del funcional de **intercambio y correlación**,

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \;\; \forall \;\; V_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n},$$

por tanto, es este término el que debe ser **aproximado** y es ahí en donde recae la responsabilidad de que tan preciso puede ser el cálculo de las propiedades de interés.

Considerando el potencial de Coulomb, el cual esta dado por,

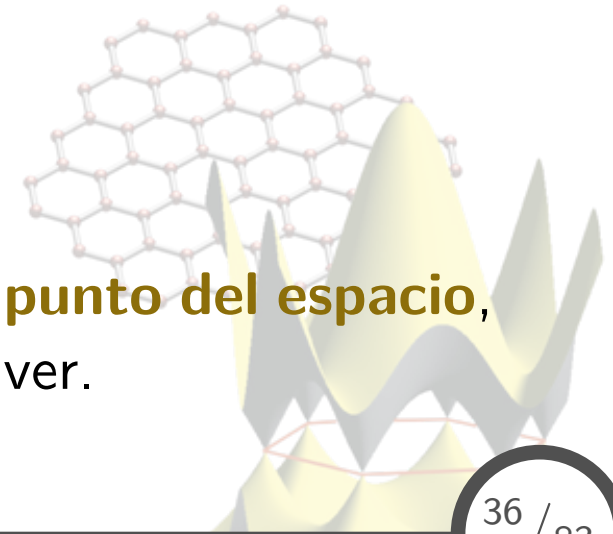
$$V_c(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

es decir, en un punto $\mathbf{r}$, el potencial depende de la densidad electrónica n en **cada punto del espacio** $\mathbf{r}'$.

De igual manera, se puede considerar (en el caso más general) que el potencial de intercambio-correlación en un punto $\mathbf{r}$ dado,

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})},$$

puede depender de la densidad electrónica en **cada punto del espacio**, lo cual puede ser muy complejo de modelar y resolver.



Aproximación local de la densidad (LDA, LSDA)

Se considera que E_{xc} es simplemente la integral sobre todo el espacio, en donde la densidad de energía de XC (ϵ_{xc}) en cada punto se asume que sea la misma a la del **gas homogéneo de electrones** con esa misma densidad.

La aproximación descansa en las siguientes ideas:

- Los sólidos frecuentemente se les puede considerar como cercanos al **límite** del gas homogéneo de electrones.
- Los efectos de correlación e intercambio tienen un carácter **local**, ya que, por ejemplo, el efecto de la correlación es enteramente en la vecidad del hueco que acompaña al electrón.

Describiendo, por tanto, al funcional **local de la densidad**:

$$E_{xc}^{LDA}[n\uparrow, n\downarrow] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(n\uparrow, n\downarrow),$$

$$= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[\epsilon_{x}^{hom}(n\uparrow, n\downarrow) + \epsilon_{c}^{hom}(n\uparrow, n\downarrow)\right].$$

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Aproximación local de la densidad

Como E_{xc} es un funcional **universal**, entonces éste tendrá la misma forma que para el gas homogéneo de electrones, por tanto se necesita expresar E_{xc} para ese sistema:

- Término de **intercambio**: $\epsilon_x \rightarrow$ forma analítica.
- Término de **correlación**: $\epsilon_c \rightarrow$ mediante ajuste de funciones a resultados obtenidos de cálculos tipo Monte Carlo que incluyen interacciones de muchos cuerpos.

Término de intercambio

Para el caso del **gas homogéneo** de electrones se tiene,

$$\epsilon_x^\sigma = -\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}n^\sigma\right)^{1/3} \quad \forall \;\; \sigma = \uparrow, \downarrow,$$

$$\Rightarrow \quad \epsilon_x(n,\zeta) = \epsilon_x(n,0) + \left[\epsilon_x(n,1) - \epsilon_x(n,0)\right] f_x(\zeta),$$

$$\forall \;\; f_x(\zeta) = \frac{1}{2}\frac{(1+\zeta)^{4/3} + (1-\zeta)^{4/3} - 2}{2^{1/3} - 1},$$

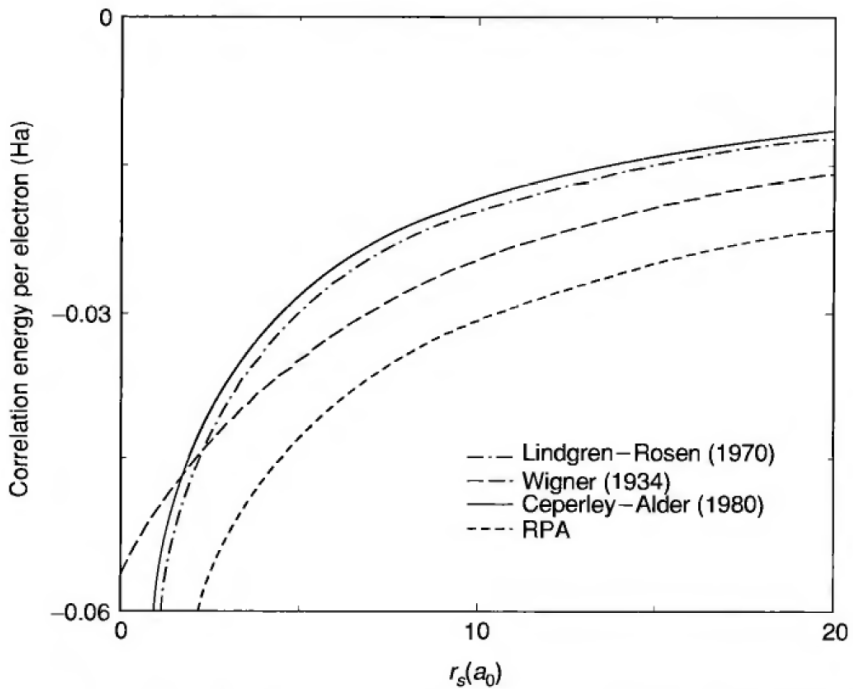
donde: $\zeta = (n^\uparrow - n^\downarrow)/n, \quad n = n^\uparrow + n^\downarrow, \quad \epsilon_x = \epsilon_x^\uparrow + \epsilon_x^\downarrow.$

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Aproximación local de la densidad

Término de correlación

Para obtenerlo, se calcula con métodos Monte Carlo que incluyen **interacciones de muchos cuerpos** y se ajusta una función ϵ_c a dicho cálculo, de donde se puede obtener el **potencial de correlación**,



$$V_c(r_s) = \epsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3}\frac{d\epsilon_c(r_s)}{dr_s},$$

siendo $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$ el radio de la esfera que contiene solo un electrón.

Existen varias funciones en la literatura, siendo las más utlizadas las de Hedin-Lundqvist, de Perdew-Zunger, y la de Vosko-Wilkes-Nusiar (VWN) implementada por Ceperley-Alder.

Hedin-Lundqvist (HL)[10]

$$\epsilon_c^{HL}(r_s) = -\frac{C}{2}\left[(1+x^3)\ln\left(1+\frac{1}{x}\right)+\frac{x}{2}-x^2-\frac{1}{3}\right],$$
$$\forall \quad A=21, \quad C=0.045, \quad x=r_s/A.$$

Perdew-Zunger (PZ)[11]

$$\epsilon_c^{PZ}(r_s) = \begin{cases} -0.0480+0.031\ln(r_s)-0.01116r_s+\ldots & \\ \ldots+0.0020r_s\ln(r_s) & r_s<1, \\ -0.1423/(1+1.0529r^{1/2}+0.3334r_s) & r_s>1. \end{cases}$$

[10] L. Hedin and S. Lundqvist, in *Solid State Physics*, Academic Press, New York, 1969, Vol. 23, p.1.

[11] J.P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems", *Phys. Rev. B*, **23**, 5048 (1981).

Vosko-Wilkes-Nusiar (VWN)[12]

$$\epsilon_c^{VWN}(r_s) = \frac{Ae^2}{2}\left[\log\left(\frac{y^2}{Y(y)}\right) + \frac{2b}{Q}\mathrm{Tg}^{-1}\left(\frac{Q}{2y+b}\right) - \frac{by_0}{Y(y_0)}\times\ldots\right.$$
$$\left.\ldots\left\{\log\left[\frac{(y-y_0)^2}{Y(y)}\right] + \frac{2(b+2y_0)}{Q}\mathrm{Tg}^{-1}\left(\frac{Q}{2y+b}\right)\right\}\right],$$

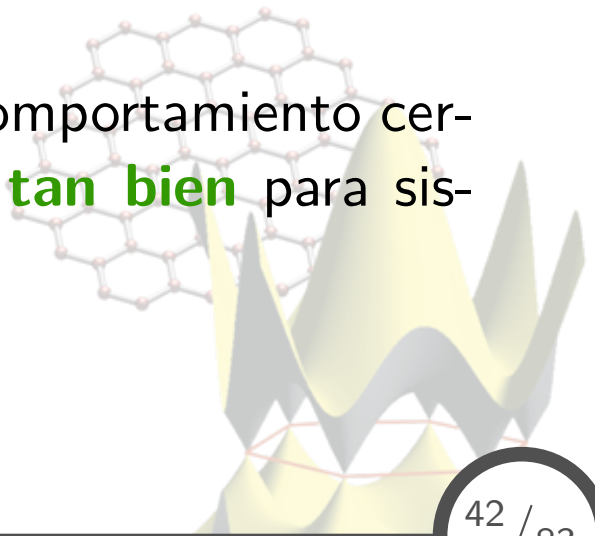
donde,

$$y = r_s^{1/2}, \quad Y(y) = y^2 + by + c, \quad Q = (4c - b^2)^{1/2}, \quad y_0 = -0.10498,$$
$$b = 3.72744, \quad c = 12.93532, \quad A = 0.0621814.$$

[12] S. Vosko, L. Wilkes, and M. Nusiar, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis", *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1983).

Observaciones

- LDA se desempeña relativamente bien, a pesar de su aparente simpleza, debido a la **naturaleza de corto alcance** que tiene ϵ_{xc}.
- Lo anterior no puede ser observado directamente mediante una expansión formal de algún parámetro en particular que vaya reduciéndose paulatinamente.
- Es por ello que el funcional **siempre debe ser testeado** para las propiedades y sistemas de interés.
- Se espera que **trabaje bien** para sistemas con comportamiento cercano al **gas homogéneo de electrones**, y **no tan bien** para sistemas **no-homogéneos**.



Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

El primer paso para mejorar el desempeño del funcional LDA, es obtener uno que incluya información relevante de:

$i)$ El valor de la densidad n en cada punto $\mathbf{r}$,

$ii)$ La magnitud del **gradiente** de la densidad: $|\nabla n|$.

La forma **generalizada** del funcional, con información **semi-local**, se propone como:

$$E_{xc}^{GGA}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|),$$

$$= \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{x}^{hom}(n) F_{xc}(n^{\uparrow}, n^{\downarrow}, |\nabla n^{\uparrow}|, |\nabla n^{\downarrow}|),$$

siendo:

- F_{xc}: Una cantidad adimensional en donde se incluyen los **efectos de gradiente** de la densidad.
- $\epsilon_{x}^{hom}(n)$: La energía de intercambio para un **gas homogéneo de electrones no-polarizado**.

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Definiendo las funciones adimensionales de **gradientes reducidos** de densidad ,

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_f)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{m/3} n^{(1+m/3)}} \quad \forall \quad k_f = \frac{3}{r_s}\left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/3},$$

en donde se tiene para el **primer gradiente**,

$$s_1 \equiv s = \frac{|\nabla n|}{(2k_f)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s},$$

con lo cual se puede definir el funcional GGA mas ampliamente utilizado, el **PBE**[13] siendo su expresión para la parte de **intercambio**:

$$F_x(s) = 1 + k - k/\left(1 + \mu s^2/k\right) \quad \forall \quad k = 0.804, \quad \mu = 0.21951,$$

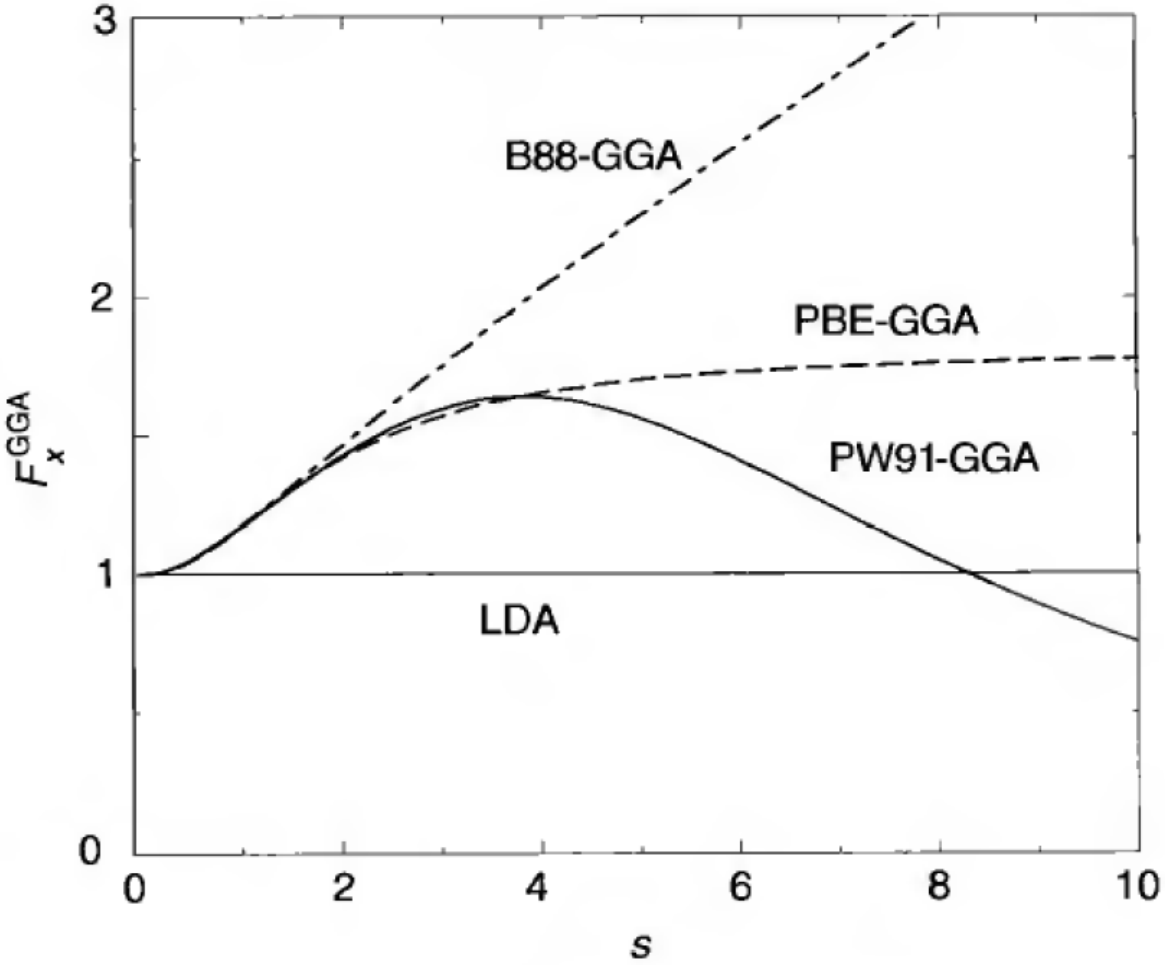
de tal manera que:

$$F_x(0) = 1 \leftarrow \text{ caso LDA } \quad \& \quad F_x \to \text{cte. } \forall \ s \text{ grandes.}$$

[13] J.P.Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple", *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Aproximación del gradiente generalizado (GGA)



El comportamiento de las diferentes versiones de GGA es **prácticamente el mismo** para $0 \leq s \leq 3$, regíon que define las propiedades del enlace químico.

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Aproximación del gradiente generalizado (GGA)

Para el término de **correlación**, se tiene:

$$E_c^{PBE}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[\epsilon_c^{hom}(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)\right],$$

en donde:

$$\zeta = \frac{n^{\uparrow} - n^{\downarrow}}{n} \quad \leftarrow \text{polarización del espín},$$

$$r_s \rightarrow \text{ parámetro del valor de la densidad local},$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_{TF} n} \quad \leftarrow \text{ gradiente adimensional},$$

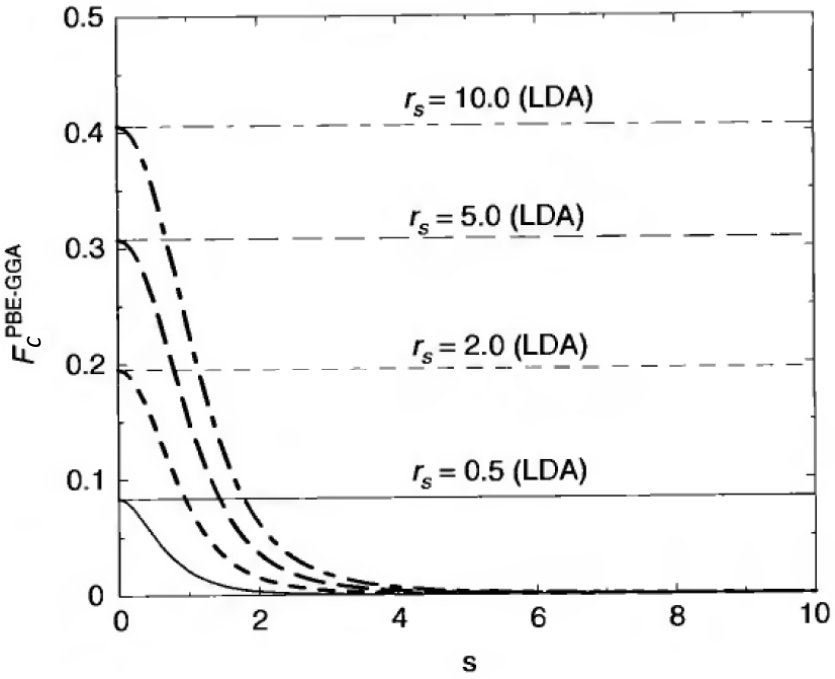
$$\phi = \left[(1+\zeta)^{2/3} + (1-\zeta)^{2/3}\right]/2,$$

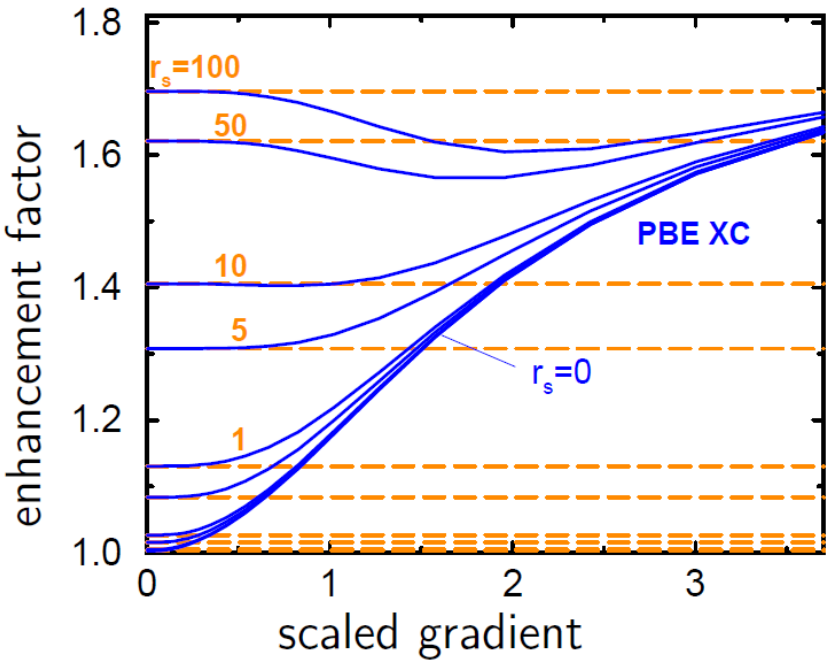
$$\therefore \quad H = \frac{e^2}{a_0}\gamma\phi^3 \log\left[1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2 \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4}\right],$$

$$\forall \quad A = \frac{\beta}{\gamma}\left[\exp\left(-\frac{\epsilon_c^{hom}}{\gamma\phi^3 e^2/a_0}\right) - 1\right]^{-1}.$$

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Aproximación del gradiente generalizado (GGA)





La variación de F_{xc} en función de r_s indica la naturaleza **semi-local** del funcional PBE-GGA.

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Expresiones para el potencial V_{xc}: LDA

El potencial de **intercambio-correlación** se define como,

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r})}{\delta n},$$

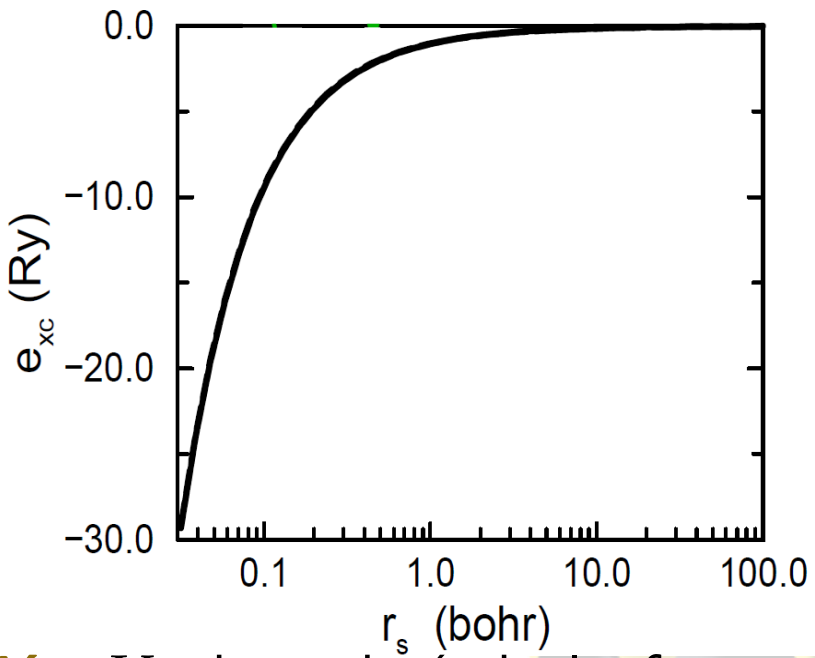
$$\forall \quad E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}([n], \mathbf{r}).$$

Por tanto, calculando V_{xc} para el funcional **LDA**, se obtiene:

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_{xc}^{hom}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = -\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi} n^{\sigma}\right)^{1/3},$$

$$V_{xc}^{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\epsilon_{xc}^{hom} + n \partial \epsilon_{xc}^{hom} / \partial n^{\sigma}\right]_{\sigma, \mathbf{r}},$$

$$\therefore \quad V_{x}^{\sigma}(\mathbf{r}) = (4/3) \epsilon_{x}^{hom}[n(\mathbf{r}, \sigma)],$$



siendo que para la parte de **correlación** V_c dependerá de la forma específica asumida para ϵ_c.

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Expresiones para el potencial V_{xc}: GGA

En el caso de funcionales semi-locales **GGA**, para obtener una expresión de V_{xc} se debe calcular la variación de E_{xc} a primer orden en δn y $\delta(\nabla n) = \nabla(\delta n)$,

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r},\sigma)\epsilon_{xc}(n,|\nabla n|),$$

$$\therefore \quad \delta E_{xc}[n] = \sum_{\sigma}\int d\mathbf{r}\left[\epsilon_{xc}\delta n + n\frac{\partial\epsilon_{xc}}{\partial n^{\sigma}}\delta n + n\frac{\partial\epsilon_{xc}}{\partial\nabla n^{\sigma}}\delta(\nabla n)\right]_{\mathbf{r},\sigma},$$

$$= \sum_{\sigma}\int d\mathbf{r}\left[\epsilon_{xc} + n\frac{\partial\epsilon_{xc}}{\partial n^{\sigma}} + n\frac{\partial\epsilon_{xc}}{\partial\nabla n^{\sigma}}\nabla\right]_{\mathbf{r},\sigma}\delta n(\mathbf{r},\sigma),$$

se observa que el término en brackets podría ser considerado V_{xc}, sin embargo éste no cuenta con la naturaleza **semi-local** requerida, ya que contiene el operador ∇.

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Expresiones para el potencial V_{xc}: GGA

Para eliminar la parte **no-local** al potencial V_{xc}, se analiza a detalle el último término,

$$\int d\mathbf{r} n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n} \nabla(\delta n),$$

el cual puede ser integrado por partes,

$$\begin{aligned} u = n\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n} \quad &\Rightarrow \quad du = \nabla\left(n\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n}\right) d\mathbf{r}, \\ dv = d\mathbf{r}\nabla(\delta n) \quad &\Rightarrow \quad v = \delta n, \end{aligned}$$

por tanto, se tiene:

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} n \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n} \nabla(\delta n) &= \left[n\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n}\delta n\right] - \int d\mathbf{r}\nabla\left(n\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n}\right)\delta n, \\ &= -\int d\mathbf{r}\nabla\left(n\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n}\right)\delta n, \\ \Rightarrow \quad V_{xc}(\mathbf{r}) &= \left[\epsilon_{xc} + n\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial n} - \nabla\left(n\frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla n}\right)\right]_{\mathbf{r},\sigma}. \end{aligned}$$

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Efectos de auto-interacción: SIC

De la formulación H-F, se tenía:

$$\hat{F}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad \forall \quad \hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_j \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right),$$

$$\hat{J}_j \phi_i(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \frac{|\phi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i(\mathbf{r}) \quad \leftarrow \quad \textbf{op. de Coulomb},$$

$$\hat{K}_j \phi_i(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r} \frac{\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(\mathbf{r}) \quad \leftarrow \quad \textbf{op. de intercambio},$$

en donde al incluir el término $i = j$ en las ecs. de H-F, se permite que el electrón interactúe **consigo mismo**, sin embargo, este término se cancelaba debido a:

$$\hat{J}_i \phi_i(\mathbf{r}) = \hat{K}_i \phi_i(\mathbf{r}).$$

En el caso de los funcionales de intercambio y correlación en DFT, el término de **intercambio** es aproximado, por tanto la cancelación **no ocurre**, lo cual puede llevar a errores significativos.

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Efectos de auto-interacción: SIC

Para solventar este problema, se incluye un término al funcional de XC llamado **corrección de auto-interacción**, SIC, el cual para el caso de LDA viene dado como:

$$E_{SIC} = \sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2 |\phi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int d\mathbf{r} |\phi_i(\mathbf{r})|^{8/3} \right],$$

- El primer término representa la interacción **exacta** del orbital consigo mismo.
- El segundo término es la auto-interacción calculada para **LDA**:

$$E_{SIC}^{LDA} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_x^{LDA} = \frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int d\mathbf{r} n^{4/3},$$
$$= \frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} \int d\mathbf{r} |\phi_i(\mathbf{r})|^{8/3}.$$

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Efectos de auto-interacción: SIC

La corrección de **auto-interacción** debe ser por tanto incluida en las ecuaciones de Kohn-Sham,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ext} + V_c + V_{xc} + V_{SIC}^{(i)}\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \epsilon_{ij}\phi_j(\mathbf{r}),$$

en donde el **potencial** $V_{SIC}^{(i)}$ esta dado por,

$$V_{SIC}^{(i)}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{SIC}}{\delta n_i(\mathbf{r})} = -\int d\mathbf{r}' \frac{|\phi_i(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \left(\frac{6}{\pi}|\phi_i(\mathbf{r})|^2\right)^{1/3},$$

presentando las siguientes características:

$i)$ Es **dependiente del orbital**, en el sentido que diferentes orbitales presentan diferentes ecuaciones.

$ii)$ El potencial es **no-local**, ya que depende del comportamiento del orbital en **todos** los puntos $\mathbf{r}'$.

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Funcionales híbridos

El objetivo de los **funcionales híbridos** es poder eliminar la problemática de la auto-interacción de manera sistemática sin modificar las bases del DFT, sino mediante adecuaciones a la parte de **correlación** e **intercambio.**

Para ello, se procede como sigue, utilizando el enfoque de la **conexión adiabática**:

- Se combina el tratamiento de Hartree-Fock y el de DFT para la parte de la interacción de **intercambio**.
- Mientras que para la parte de **correlación** se maneja mediante DFT solamente.

Analizando el sistema de partículas **interacturantes**, se tiene que el operador Hamiltoniano se puede describir como,

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_1(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N} \hat{h}_2(i,j).$$

Ahora, ese mismo operador para el sistema de partículas **interactuantes** puede ser descrito también de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{T}_0' + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_c + \hat{V}_{ee},$$

donde:

- $\hat{T}_0' \rightarrow$ representa la mayor parte de la **energía cinética** que equipara la misma del sistema Kohn-Sham.
- $\hat{V}_{ext}$ y $\hat{V}_c$ son el potencial **externo** y el **Coulómbico**, los cuales se pueden representar como,

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^{N} V_{ext}(i) \quad \& \quad \hat{V}_c = \sum_{i=1}^{N} V_c(i).$$

- $\hat{V}_{ee} \rightarrow$ contiene las interacciones $e - e$ que **no** son incluídas en V_c, además de las diferencias entre $\hat{T}_0$ y $\hat{T}_0'$ de ambos sistemas.

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Funcionales híbridos

En el caso del sistema de partículas **no-interactuantes** (sistema de Kohn-Sham), se tiene:

$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_{eff}(i) = \hat{T}_0 + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_c + \hat{V}_{xc}, \quad \forall \;\; \hat{V}_{xc} = \sum_{i=1}^{N} V_{xc}(i).$$

Ahora, se crea un set completo de sistemas en donde se pueda pasar de manera contínua de un sistema a otro, caracterizado por el parámetro λ tal que $0 \leq \lambda \leq 1$, bajo las siguientes consideraciones:

$i)$ Cada uno de los sistemas caracterizados por λ deben presentar la **misma densidad** $n(\mathbf{r})$.

$ii)$ el Hamiltoniano se puede expresar como,

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T}_0 + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_\lambda + \hat{V}_c + \hat{V}_{ext} \;\; \forall \;\; \hat{H}_\lambda \psi_\lambda = E_\lambda \psi_\lambda.$$

$iii)$ $\lambda = 1$ corresponde al sistema **interacturante**, mientras que $\lambda = 0$ al sistema **Kohn-Sham**.

$iv)$ Para garantizar que $n(r)$ es independiente de λ, $\hat{V}_\lambda$ es ajustado para tal fin, considerándolo un operador **multiplicativo**.

Funcionales híbridos

Para obtener el estado base para cada λ, se debería de calcular:

$$\langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle \quad \forall \quad \lambda.$$

En vez de eso, se aplica el teorema de **Hellmann-Feynman**,

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle = \left\langle \psi_\lambda \middle| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \middle| \psi_\lambda \right\rangle,$$

$$\text{junto con:} \quad f(b) = f(a) + \int_a^b dx \frac{df}{dx},$$

por tanto, se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle &= \langle \psi_0 | \hat{H}_0 | \psi_0 \rangle + \int_0^1 \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle \, d\lambda, \\ &= \langle \psi_0 | \hat{H}_0 | \psi_0 \rangle + \int_0^1 \left\langle \psi_\lambda \middle| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \middle| \psi_\lambda \right\rangle d\lambda. \end{aligned}$$

Analizando el término integral de la expresión anterior,

$$\int_0^1 \left\langle \psi_\lambda \middle| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \middle| \psi_\lambda \right\rangle d\lambda = \int_0^1 \left\langle \psi_\lambda \middle| \hat{V}_{ee} + \frac{\partial \hat{V}_\lambda}{\partial \lambda} \middle| \psi_\lambda \right\rangle d\lambda, \text{[14]}$$

$$= \int_0^1 \langle \psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \psi_\lambda \rangle \, d\lambda + \int_0^1 \left\langle \psi_\lambda \middle| \frac{\partial \hat{V}_\lambda}{\partial \lambda} \middle| \psi_\lambda \right\rangle d\lambda,$$

$$= \int_0^1 \langle \psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \psi_\lambda \rangle \, d\lambda + \int \int_0^1 d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_\lambda}{\partial \lambda} d\lambda,$$

$$= \int_0^1 \langle \psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \psi_\lambda \rangle \, d\lambda + \ldots$$

$$\ldots + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \left[V_1(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r}) \right],$$

en donde se ha aplicado la consideración de que $n(\mathbf{r})$ es **independiente** de λ, así como también que $\hat{V}_\lambda$ es un operador multiplicativo.

[14] $\hat{H}_\lambda = \hat{T}_0 + \lambda \hat{V}_{ee} + \hat{V}_\lambda + \hat{V}_c + \hat{V}_{ext}$

Sustituyendo en la expresión inicial,

$$\begin{aligned}\langle\psi_1|\hat{H}_1|\psi_1\rangle &= \langle\psi_0|\hat{H}_0|\psi_0\rangle + \int_0^1 \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial\lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle d\lambda, \\ &= \langle\psi_0|\hat{H}_0|\psi_0\rangle + \int_0^1 \langle\psi_\lambda|\hat{V}_{ee}|\psi_\lambda\rangle \, d\lambda + \ldots \\ &\ldots + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_1(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_0(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Sustituyendo ahora las expresiones obtenidas para $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_0$ en los valores esperados,

$$\begin{aligned}\langle\psi_1|\hat{H}_1|\psi_1\rangle &= \langle\psi_1|\hat{T}_0' + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_1 + \hat{V}_c + \hat{V}_{ext}|\psi_1\rangle \,, \\ &= \langle\psi_1|\hat{T}_0'|\psi_1\rangle + \langle\psi_1|\hat{V}_{ee}|\psi_1\rangle + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_1(\mathbf{r}) + \ldots \\ &\ldots + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_c(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Funcionales híbridos

Para $\hat{H}_0$,

$$\begin{aligned}\langle\psi_0|\hat{H}_0|\psi_0\rangle &= \langle\psi_1|\hat{T}_0+\hat{V}_0+\hat{V}_c+\hat{V}_{ext}|\psi_1\rangle\,,\\ &= \langle\psi_1|\hat{T}_0|\psi_1\rangle+\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})V_0(\mathbf{r})+\ldots\\ &\ldots+\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})V_c(\mathbf{r})+\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r}).\end{aligned}$$

Por tanto, sustituyendo los valores esperados de $\hat{H}_1$ y $\hat{H}_0$ obtenidos anteriormente:

$$\begin{aligned}\langle\psi_1|\hat{H}_1|\psi_1\rangle &= \langle\psi_0|\hat{H}_0|\psi_0\rangle+\int_0^1\langle\psi_\lambda|\hat{V}_{ee}|\psi_\lambda\rangle\,d\lambda+\ldots\\ &\ldots+\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})V_1(\mathbf{r})-\int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})V_0(\mathbf{r}),\end{aligned}$$

$$\Rightarrow\quad \langle\psi_1|\hat{V}_{ee}|\psi_1\rangle=\int_0^1\langle\psi_\lambda|\hat{V}_{ee}|\psi_\lambda\rangle\,d\lambda.$$

La expresión obtenida se puede entender como,

$$\langle \psi_1 | \hat{V}_{ee} | \psi_1 \rangle = \int_0^1 \langle \psi_\lambda | \hat{V}_{ee} | \psi_\lambda \rangle \, d\lambda,$$

- El lado izquierdo representa el valor esperado del operador que describe, en el sistema de partículas **interacturantes**, todos los efectos de **correlación** e **intercambio**.
- El lado derecho es la integral en todo un set de elementos de matriz en donde se **varía** el peso de las **interacciones** $e - e$ de muchos cuerpos.

Para poder obtener la descripción del valor esperado de los elementos **completos** de las interacciones de intercambio y correlación, se procede a resolver la integral, y para ello se separan las contribuciones:

$$\hat{V}_{ee} = \hat{V}_x + \hat{V}_c.$$

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Funcionales híbridos

De la separación propuesta, se tiene:

- $\hat{V}_c$ se ataca con el enfoque estándar **DFT** (local o semi-local).
- $\hat{V}_x$ se aproxima mediante,

$$\int_0^1 f(x)dx \approx af(1) - bf(0) \quad \forall \quad a, b = \text{parám. de ajuste},$$

$$\therefore \int_0^1 \langle\psi_\lambda|\hat{V}_x|\psi_\lambda\rangle \, d\lambda = a \langle\psi_1|\hat{V}_x^{(1)}|\psi_1\rangle - b \langle\psi_0|\hat{V}_x^{(0)}|\psi_0\rangle \,,$$

siendo que los valores esperados de $\hat{V}_x^{(1)}$ y $\hat{V}_x^{(0)}$ corresponden a la energía de **intercambio** para los sistemas **interacturante** y **Kohn-Sham**, respectivamente:

$$E_x^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N} \int\int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\phi_i^*(\mathbf{r})\phi_j^*(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

$$E_x^{LDA} = E_x^{LDA}[n(\mathbf{r})].$$

Funcionales híbridos

Por tanto, se tiene para la energía de intercambio y correlación:

$$E_{xc} = a_1 E_x^{HF} + a_2 E_x^{LDA} + E_c^{LDA} + a_x \Delta E_x^{SL} + a_c \Delta E_c^{SL},$$

en donde se han incluido efectos de gradiente (semi-locales) en las partes de intercambio y correlación, ΔE_x^{SL} y ΔE_c^{SL}.

Requiriendo que se tomen en cuenta **todos** los efectos de intercambio: $\Rightarrow a_1 + a_2 = 1$, llegando a:

$$E_{xc} = E_x^{LDA} + a_0 \left[E_x^{HF} - E_x^{LDA} \right] + E_c^{LDA} + a_x \Delta E_x^{SL} + a_c \Delta E_c^{SL},$$ [15]

expresión obtenida por Becke,[16] la cual incluye 3 constantes ajustadas a un set representativo de moléculas:

$$a_0 = 0.20, \quad a_x = 0.72, \quad a_c = 0.81.$$

[15] donde $a_1 = a_0, \ a_2 = 1 - a_0$.

[16] A.D. Becke, "A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories", *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).

Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

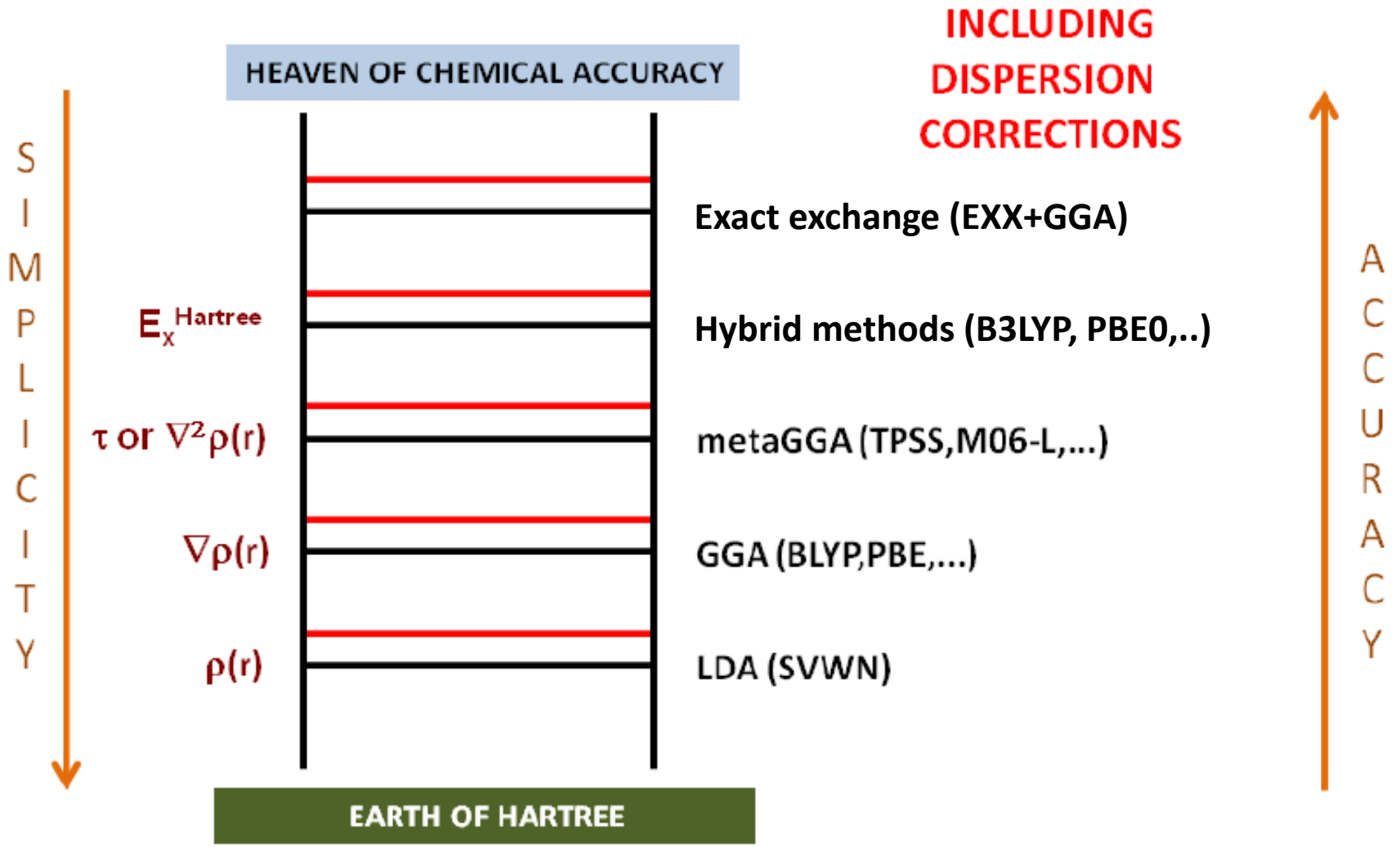
Funcionales híbridos

Los funcionales **híbridos** que utilizan la formulación de Becke para construir la energía de intercambio y correlación, tienen las siguientes características:

- Se denotan **B3*XXX***, en donde *XXX* constituye la versión del funcional semi-local utilizado.
- El funcional híbrido más utilizado es el **B3LYP**, generado por Lee, Yang, y Parr.
- La mejora sustancial de los métodos híbridos es en la descripción de las **energías de excitación**.
- En **metales** puede causar que $N(E_F) = 0$, debido a singularidades logarítmicas en la parte de H-F.
- La descripción del **band-gap** es mejor que en funcionales locales y semi-locales, sin embargo, esto es altamente dependiente de los parámetros de Becke que se seleccionan para el sistema bajo estudio.

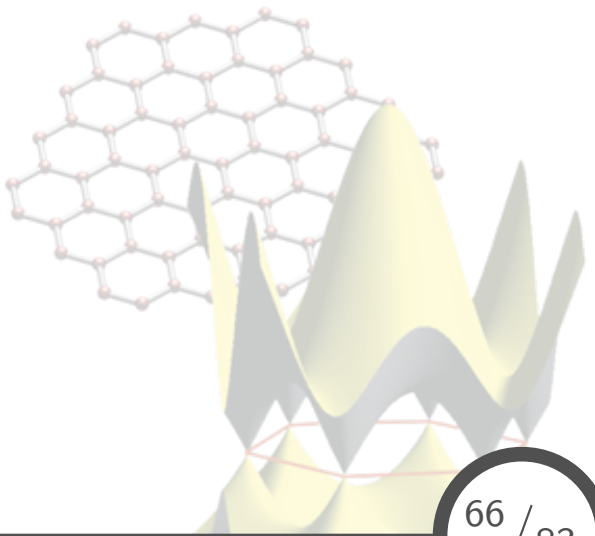
Intercambio y correlación: aprox. locales y semi-locales

Funcionales híbridos: Jacob's ladder



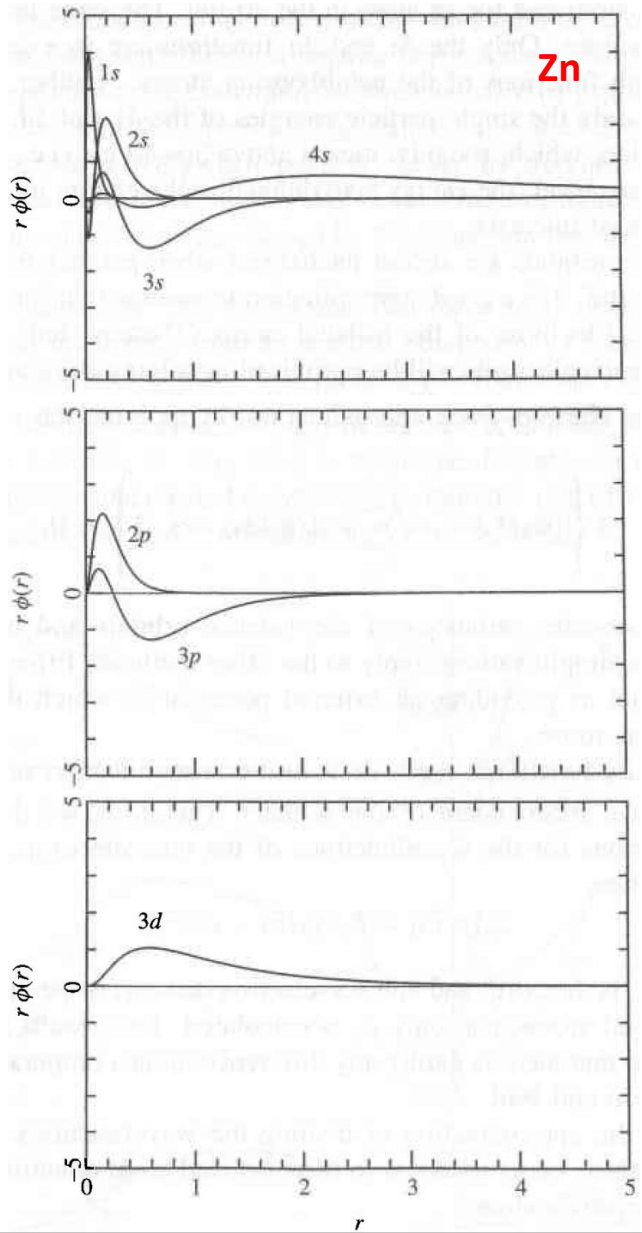
Contenido: Tema 04

4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)
4.1 Método de Thomas-Fermi
4.2 Teoremas de Hohenberg-Kohn
4.3 Método de Kohn-Sham
4.4 Energía de intercambio y correlación: aproximaciones locales y semi-locales
4.5 Pseudopotenciales



Pseudopotenciales

Comportamiento y características de los orbitales



Características

- Las funciones de onda deben de **cumplir** con la condición de ortogonalidad:

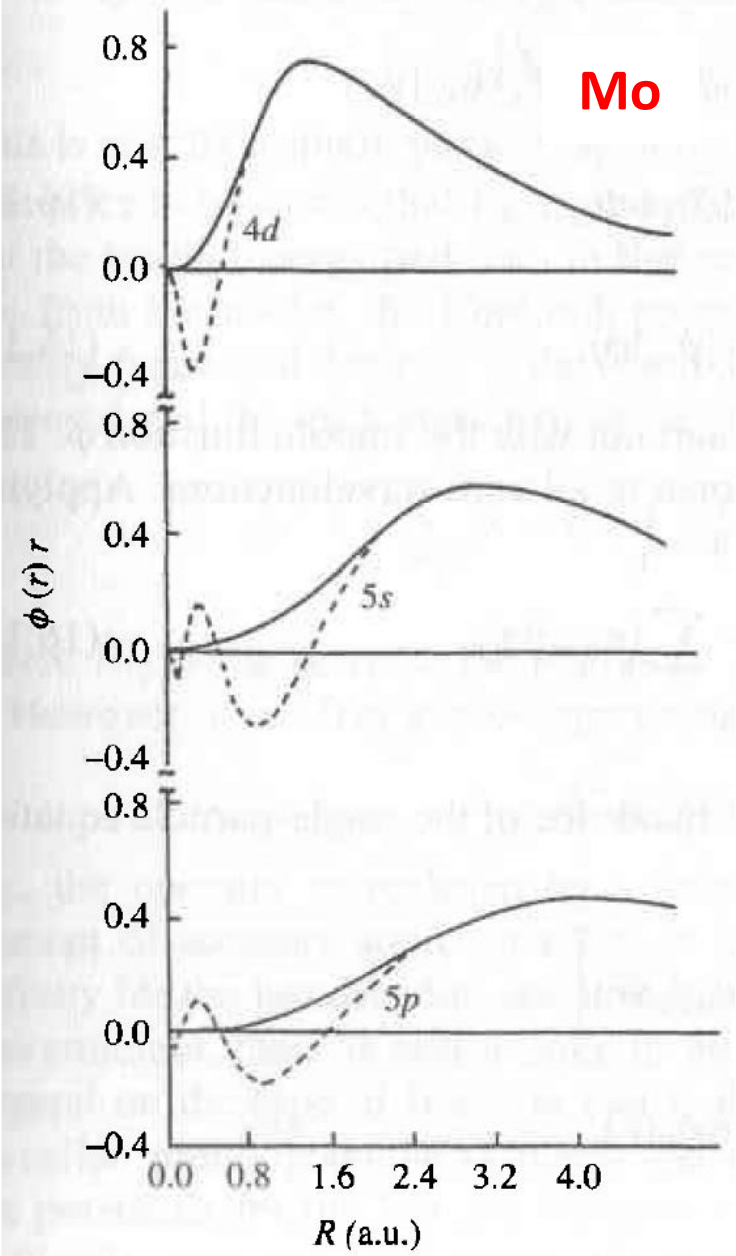
$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij},$$

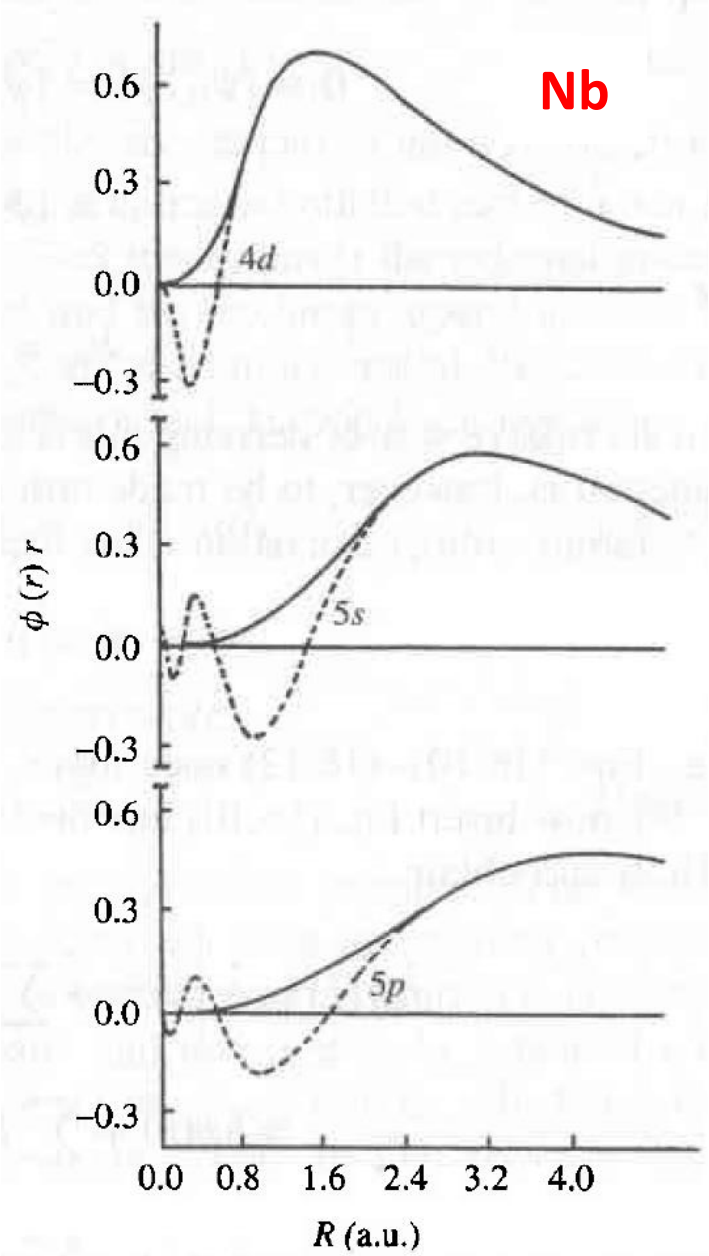
aún cuando tengan n dif. y mismo l.

- La parte importante para definir las propiedades de un sólido (enlace químico) se encuentra **alejada** de la región nodal.
- Es deseable por tanto substituir la parte altamente **oscilatoria** por una más **suave** que coincida con la región importante para el enlace químico.

Pseudopotenciales

Comportamiento y características de los orbitales





Pseudopotenciales

Simplificación de los orbitales

Entonces, se desea resolver:

$$\hat{h}\psi = \epsilon\psi,$$

en donde $\hat{h}$ es un operador de tipo de **una partícula**, como el de Kohn-Sham o de Hartree-Fock.

Para simplificar la expresión de los orbitales, se propone la siguiente forma de la solución:

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \psi_c,$$

$\forall$ $\phi \rightarrow$ función **suave**,

$\psi_c \rightarrow$ función para la región cercana al **core** en donde se encuentran los nodos,

y las ctes. b_c son determinadas utilizando las condiciones exigidas de **ortonormalidad**:

$$\langle \psi_{c\alpha} | \psi_{c\beta} \rangle = \delta_{\alpha\beta} \quad \& \quad \langle \psi | \psi_c \rangle = 0 \quad \forall \quad \psi_c.$$

Por tanto, determinando los coef. b_c, con las propidades anteriores:

$$\psi = \phi + \sum_c b_c \psi_c,$$

$$\Rightarrow \quad \langle \psi_{c0} | \psi \rangle = \langle \psi_{c0} | \phi \rangle + \sum_c b_c \langle \psi_{c0} | \psi_c \rangle ,$$

$$\therefore \quad b_{c0} = - \langle \psi_{c0} | \phi \rangle .$$

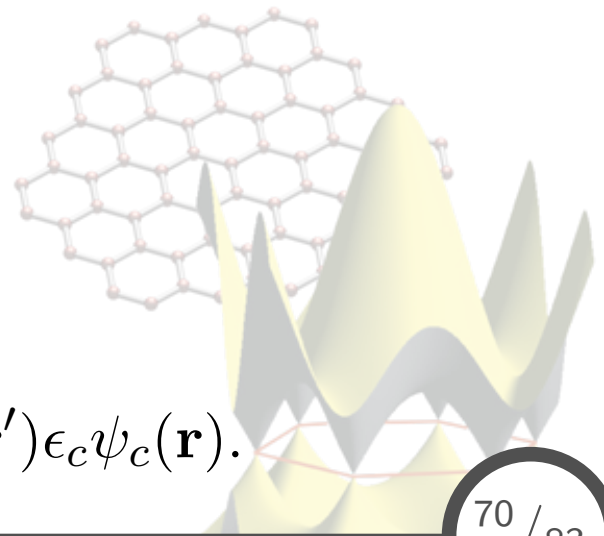
Aplicando la propuesta de construcción para el orbital ψ en la ec. de eigenvalores, y analizando por separado cada lado de la ecuación,

$$\hat{h}\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\psi(\mathbf{r}),$$

$$\therefore \quad \hat{h}\psi(\mathbf{r}) = \hat{h}\left[\phi(\mathbf{r}) + \sum_c b_c \psi_c(\mathbf{r})\right],$$

$$= \hat{h}\phi(\mathbf{r}) - \sum_c \langle \psi_c | \phi \rangle \epsilon_c \psi_c(\mathbf{r}),$$

$$= \hat{h}\phi(\mathbf{r}) - \sum_c \int d\mathbf{r}' \psi_c^*(\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}')\epsilon_c\psi_c(\mathbf{r}).$$



Pseudopotenciales

Construcción de orbitales: efectos en el Hamiltoniano

Ahora, por el otro lado, para $\epsilon\psi(\mathbf{r})$,

$$\epsilon\psi(\mathbf{r}) = \epsilon\left[\phi(\mathbf{r}) + \sum_c b_c\psi_c(\mathbf{r})\right],$$
$$= \epsilon\phi(\mathbf{r}) - \sum_c \int d\mathbf{r}'\psi_c^*(\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}')\epsilon\psi_c(\mathbf{r}),$$

el cual comparando con el resultado anterior,

$$\hat{h}\psi(\mathbf{r}) = \hat{h}\phi(\mathbf{r}) - \sum_c \int d\mathbf{r}'\psi_c^*(\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}')\epsilon_c\psi_c(\mathbf{r}),$$

se obtiene:

$$\Rightarrow \quad \hat{h}\phi(\mathbf{r}) + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c)\int d\mathbf{r}'\psi_c^*(\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}')\psi_c(\mathbf{r}) = \epsilon\phi(\mathbf{r}),$$

- $\hat{h}$ contiene la información de la **energía cinética** y las **interacciones** de los electrones.
- El segundo término representa un operador **no-local**.

En la ecuación anterior se pueden reordenar los términos para expresarla de la siguiente manera,

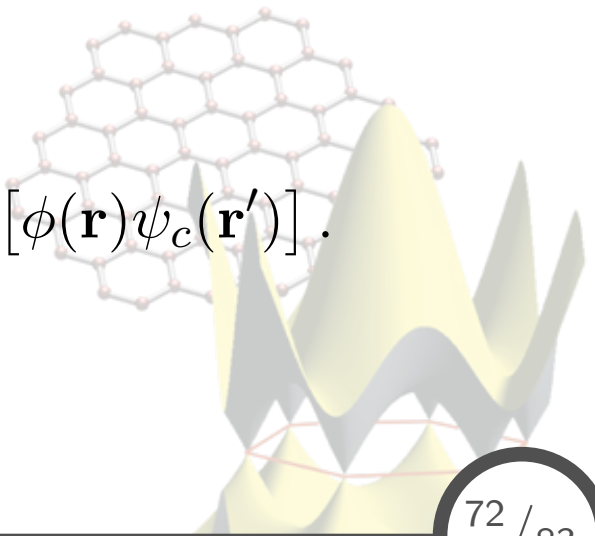
$$\hat{h}\phi(\mathbf{r}) + \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) \int d\mathbf{r}' \psi_c^*(\mathbf{r}')\phi(\mathbf{r}')\psi_c(\mathbf{r}) = \epsilon\phi(\mathbf{r}),$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{ps}(\mathbf{r})\right]\phi(\mathbf{r}) = \epsilon\phi(\mathbf{r}),$$

siendo que el **pseudopotencial** V_{ps} definido como:

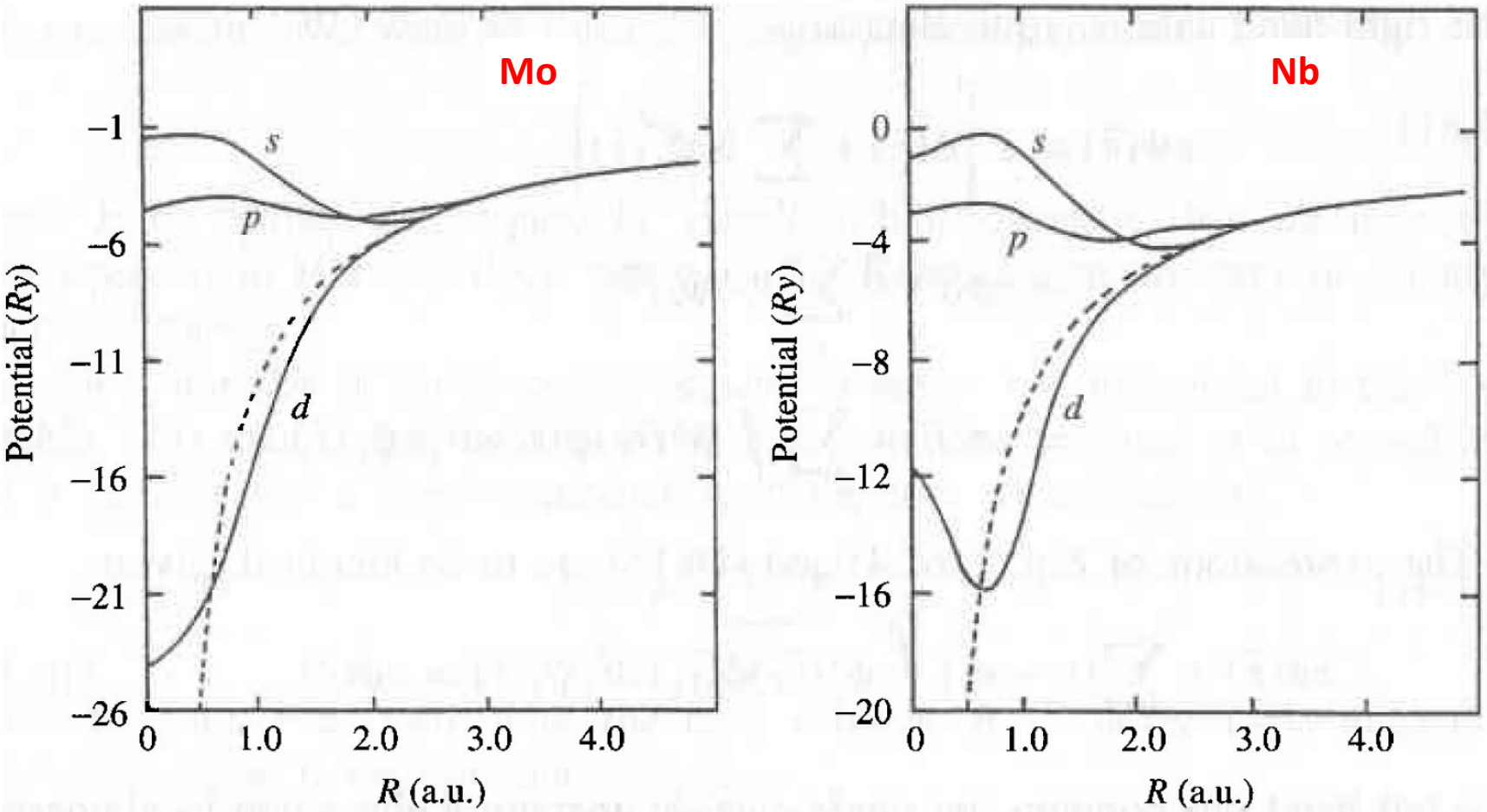
$$\hat{V}_{ps}(\mathbf{r}) = V_c + V_{ext} + V_{xc} + V_{NL},$$

$$\forall \quad V_{NL}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}) = \sum_c (\epsilon - \epsilon_c) \int d\mathbf{r}' \psi_c^*(\mathbf{r}')\hat{P}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}\left[\phi(\mathbf{r})\psi_c(\mathbf{r}')\right].$$



Pseudopotenciales

Pseudopotenciales



- El **pseudopotencial** dependerá del tipo de orbital bajo el cual actúa.
- El número de funciones base para describir $\psi(\mathbf{r})$ se **reduce** enormemente, debido a que la función ahora es más **suave**.

Pseudopotenciales

Modelo para la construcción de pseudopotenciales

Debido a que el pseudopotencial sustituye al potencial del núcleo junto con los electrones de core, entonces posee las sig. características:

- Es esféricamente **simétrico**.
- Cada comp. angular $\{l, m\}$ debe ser tratada de manera separada.

Expresando el pseudopotencial como,

$$\hat{V}_{SL}(r) = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle\, V_l(r)\, \langle Y_{lm}| \quad \forall \quad Y_{lm} = P_l(\mathrm{Cos}\theta)e^{im\phi},$$

se le puede considerar como **semi-local** en el sentido de que es **no-local** en la variable angular, pero **local** en la variable radial.

Por tanto, obteniendo los elementos de matriz entre los estados ψ_i y ψ_j del pseudopotencial:

$$\langle \psi_i | \hat{V}_{SL} | \psi_j \rangle = \int dr \psi_i^*(r,\theta,\phi) \left[\hat{V}_{SL}\psi_j\right]_{r,\theta,\phi},$$

$$\forall \quad \left[\hat{V}_{SL} f\right]_{r,\theta,\phi} = \sum_{lm} Y_{lm}(\theta,\phi) V_l(r) \int d(\mathrm{Cos}\theta') d\phi' Y_{lm}(\theta',\phi') f(r',\theta',\phi').$$

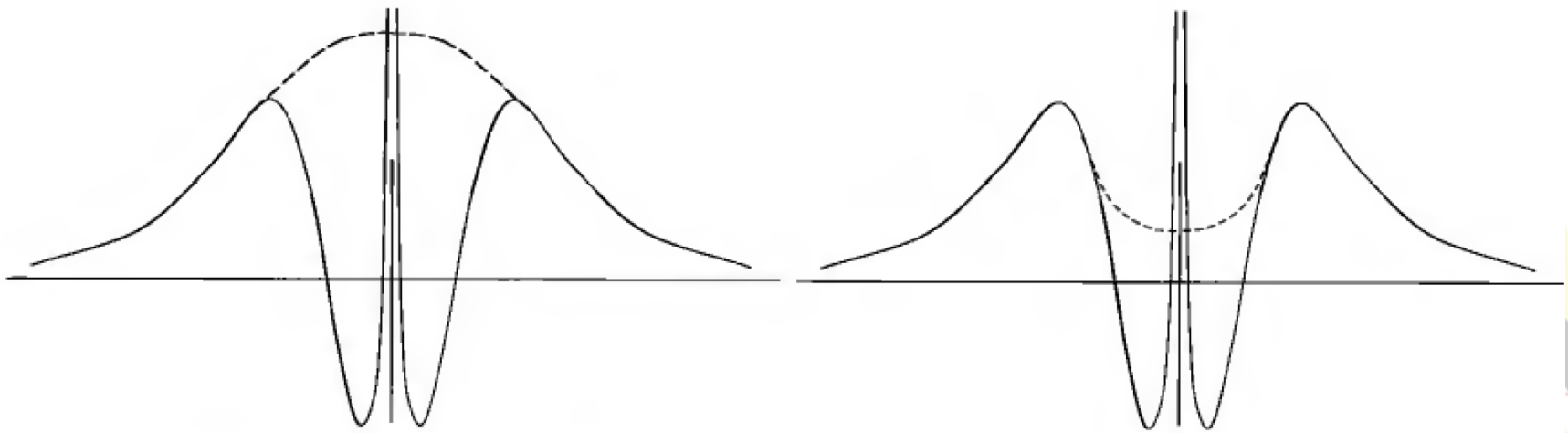
Pseudopotenciales

Pseudopotenciales que conservan la norma (NCPP)

La manera de obtener/calcular pseudopotenciales, es mediante el **ajuste** de las propiedades de la región de valencia para el átomo aislado.

La filosofía de los pseudopotenciales que **conservan la norma** es:

- **Simplificar** la aplicación de los pseudopotenciales.
- Hacerlos más **precisos** y **transferibles**.
- Proponer una función $\psi^{ps}(\mathbf{r})$ que este **normalizada** y que sea solución de un potencial **modelo** tal que reproduzca las propiedades de la región de valencia de un cálculo *all-electron*.



Pseudopotenciales

Pseudopotenciales que conservan la norma (NCPP)

En la **región de valencia** se satisface la condición de ortonormalidad de las pseudofunciones de onda,

$$\left\langle \psi_i^{ps} \middle| \psi_j^{ps} \right\rangle = \delta_{ij},$$

tal que la forma de las ecuaciones de Kohn-Sham se mantenga,

$$\begin{aligned}
&\left(H_{KS}^{ps} - \epsilon_i\right) \psi_i^{ps} = 0, \\
\forall \quad &H_{KS}^{ps} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \\
\Rightarrow \quad &H_{KS}^{ps} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{ps}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}).
\end{aligned}$$

y donde la construcción de **NCPP** es regida por los requerimientos postulados por Hamann, Schlüter y Chiang.[17]

[17] D.R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, "Norm-conserving pseudopotentials", Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

Pseudopotenciales

Pseudopotenciales que conservan la norma (NCPP): Postulados

1. Los **eigenvalores** de valencia de los sets *all-electron* y del calc. pseudo deben **coincidir** para una conf. atómica de referencia.
2. Las **funciones de onda** de valencia *all-electron* y del pseudo deben coincidir después de un radio de *core* seleccionado R_c.

De estos dos puntos se obtiene que el **NCPP** iguala al potencial atómico *all-electron* **fuera** de la región de *core* ($r < R_c$), ya que el potencial está determinado unívocamente por las **funciones de onda** y las **energías**.

3. Las **derivadas logarítmicas** de las funciones *all-electron* y del pseudo deben **coincidir** en R_c.

Este punto implica que $\psi_l(r)$ y $\psi_l'(r)$ son **continuas** en R_c para cualquier potencial **suave**, debido a:

$$D_l(\epsilon, r) = \frac{r\psi_l'(\epsilon, r)}{\psi_l(\epsilon, r)} = r\frac{d}{dr}\left[\ln\psi_l(\epsilon, r)\right].$$

4. La **densidad de carga** integrada dentro de las esferas de *core* deben de **coincidir** para cada función de onda entre las funciones *all-electron* y las del pseudo.

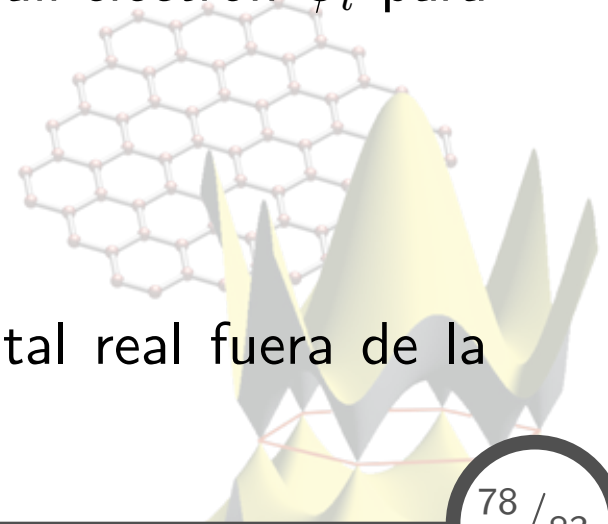
Se sabe que para $r < R_c$ el orbital ψ_l difiere entre la función *all-electron* y la del pseudo, sin embargo, la **densidad de carga**:

$$\rho_l = \int_0^{R_c} dr r^2 |\psi_l(r)|^2,$$

es la misma tanto para ψ_l^{ps} como para la función *all-electron* ψ_l para un estado de valencia.

La condición de **conservación de carga** asegura:

- La carga total en el *core* sea la **correcta**.
- El pseudo-orbital normalizado sea **igual** al orbital real fuera de la región de *core* ($r > R_c$).



5. La primera derivada respecto a la energía de las derivadas logarítmicas de los sistemas *all-electron* y pseudo **coinciden** en R_c y por tanto también para $r > R_c$.

Este punto asegura la **transferibilidad** del pseudopotencial, ya que con la condición propuesta el pseudo, construido en un ambiente de átomo aislado, reproducirá los cambios **a primer orden** en las funciones de onda y eigenvalores en un sólido.

Esta condición se encuentra incluída en el requerimiento de **conservación de norma** del pseudo, y para demostarlo se considera la ecuación radial para un átomo esférico o ión,

$$-\frac{1}{2}\phi_l''(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{eff}(r) - \epsilon\right]\phi_l(r) = 0 \quad \forall \quad \phi_l(r) = r\psi_l(r),$$

$$\chi_l'(\epsilon, r) + \chi_l^2(\epsilon, r) = \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{eff}(r) - 2\epsilon \quad \forall \quad \chi_l(\epsilon, r) = \frac{d}{dr}\ln\phi_l(r).$$

De la ec. anterior, derivando respecto a la energía,

$$\chi_l^{'}(\epsilon, r) + \chi_l^2(\epsilon, r) = \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{eff}(r) - 2\epsilon,$$
$$\Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial\epsilon}\chi_l^{'}(\epsilon, r) + 2\chi_l(\epsilon, r)\frac{\partial}{\partial\epsilon}\chi_l(\epsilon, r) = -2,$$
$$\therefore \quad \frac{\partial}{\partial r}\left[\phi_l^2(r)\frac{\partial}{\partial\epsilon}\chi_l(\epsilon, r)\right] = -2\phi_l^2(r),$$

integrando la ecuación anterior en la esfera de *core*,

$$\frac{\partial}{\partial\epsilon}\chi_l(\epsilon, R_c) = -\frac{2}{\phi_l^2(R_c)}\int_0^{R_c} dr\phi_l^2(r) = -\frac{2}{\phi_l^2(R_c)}\rho_l(R_c),$$

por tanto, se observa que **si** $\phi_l^{ps} = \phi_l^{AE}\ \forall\ r = R_c$ y se **obedece** la **conservación de norma** $\Rightarrow$ la primera derivada respecto a la energía $\chi_l(\epsilon, r)$ es la misma tanto para el pseudo como para el *all-electron*.

Pseudopotenciales

Pseudopotenciales ultrasuaves (USPP)

El objetivo de los pseudopotenciales **ultrasuaves** es crear pseudo-funciones de onda que sean lo más **suaves** posibles, de tal manera que se reduzca la expansión en Fourier de éstas.

Para ello se propone una pseudo-función suave que **no conserva la norma** $\tilde{\phi} = r\tilde{\psi}$, tal que la diferencia en la norma con una que si la conserva ($\phi = r\psi$) es:

$$\Delta\rho_{s,s'} = \int_0^{R_c} dr \Delta\rho_{s,s'}(r),$$

$$\forall \quad \Delta\rho_{s,s'}(r) = \phi_s^*(r)\phi_{s'}(r) - \tilde{\phi}_s^*(r)\tilde{\phi}_{s'}(r).$$

Ahora, un potencial **no-local** puede ser definido como:

$$\delta\hat{V}_{NL}^{US} = \sum_{s,s'} D_{s,s'} \left|\beta_s\right\rangle \left\langle\beta_{s'}\right|,$$

$$\forall \quad D_{s,s'} = B_{s,s'} + \epsilon_{s'}\Delta\rho_{s,s'}.$$

Pseudopotenciales

Pseudopotenciales ultrasuaves (USPP)

Con este potencial, para cada estado atómico de referencia s, las funciones $\tilde{\psi}_s$ son solución de la ecuación general:

$$\left[\hat{H} - \epsilon_s \hat{S}\right] \tilde{\psi}_s = 0,$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{local} + \delta \hat{V}_{NL}^{US},$$

$$\hat{S} = \hat{1} + \sum_{s,s'} \Delta\rho_{s,s'} \left|\beta_s\right\rangle \left\langle\beta_{s'}\right| .$$

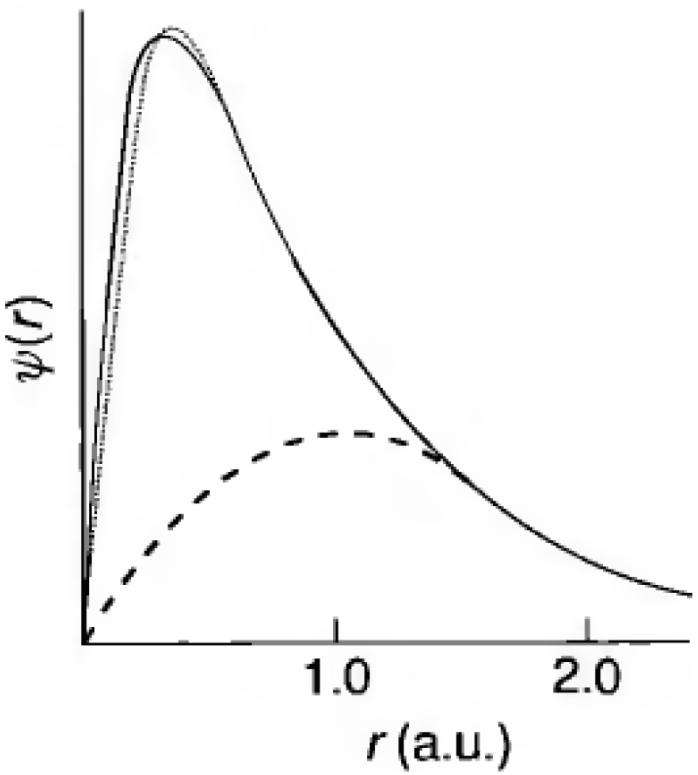
Bajo este formalismo, la densidad de carga se calcula mediante:

$$n_e(\mathbf{r}) = \sum_{i}^{occ} \tilde{\psi}_i^*(\mathbf{r})\tilde{\psi}_{i'}(\mathbf{r}) + \sum_{s,s'} n_{s,s'} \Delta\rho_{s,s'}(\mathbf{r}),$$

$$\forall \quad n_{s,s'} = \sum_{i}^{occ} \left\langle \tilde{\psi}_i \middle| \beta_{s'} \right\rangle \left\langle \beta_s \middle| \tilde{\psi}_i \right\rangle .$$

Pseudopotenciales

Comparación: pp's que conservan la norma y ultrasuaves



En la generación de pseudopotenciales, se debe obtener un equilibrio entre:

- **Precisión y transferibilidad**: Se debe escoger un R_c **pequeño** lo que lleva a pseudos *duros*, ya que se desea describir la función de onda tan bien como sea posible en la región cercana al átomo.
- **Suaves**: Se debe escoger un R_c **grande** lo que da lugar a pseudos *suaves*, ya que es deseable describir la función de onda con el menor número de funciones base posibles.