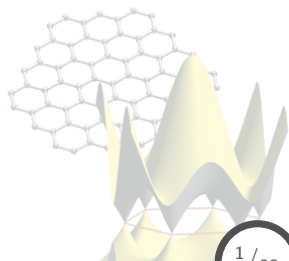


4. Teoría del funcional de la densidad (DFT)



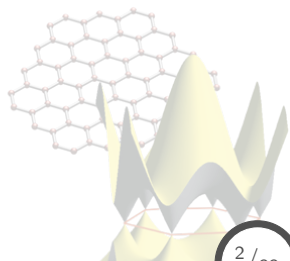
Contenido: Tema 04

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



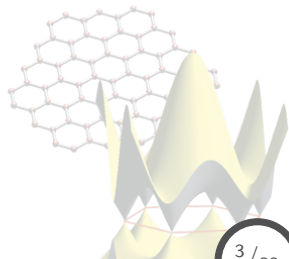
Contenido: Tema 04

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



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 espino-riales, 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,

$$\psi = \psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad \forall \quad \mathbf{x}_\alpha \equiv \{\mathbf{r}_\alpha, s\},$$
$$\Rightarrow \quad n(\mathbf{r}) = N \int \int \dots \int d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N |\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N)|^2,$$

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 Fermi¹ 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**,

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

¹L.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).

Método de Thomas-Fermi

Método de Thomas-Fermi

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

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

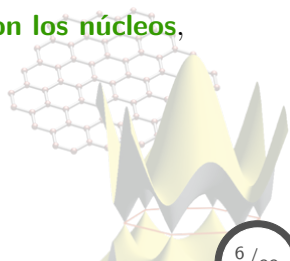
se tiene que los términos de los que cuenta la expresión consisten en:

$T_{TF} \rightarrow$ **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 Dirac² 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 restricción del número de partículas,

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

²P.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,

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

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 $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ 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**

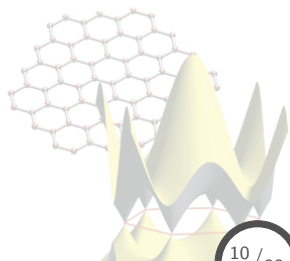
Contenido: Tema 04

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



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:

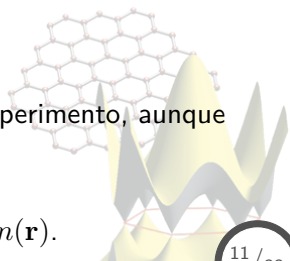
- Partículas interactuantes,
- Bajo la influencia de un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$.

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 NOVEMBER 1964

Inhomogeneous Electron Gas*

P. HOHENBERG†

École Normale Supérieure, Paris, France

AND

W. KOHN‡

*École Normale Supérieure, 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) $n(\mathbf{r}) = n_0 + \tilde{n}(\mathbf{r})$, $\tilde{n}/n_0 \ll 1$, and (2) $n(\mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{r}/r_0)$ with φ arbitrary and $r_0 \rightarrow \infty$. 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

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>

PDF

Share ▾

Export Citation

Outline

Information

Citing Articles (42382)

Abstract

See Also

References

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**,

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$
$$\hat{H}_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

³R. 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** $n(\mathbf{r})$,

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

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

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,

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

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:

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

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 cumplir** 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

- $n(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \Rightarrow$ 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.

Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema II

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,

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

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 $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$,

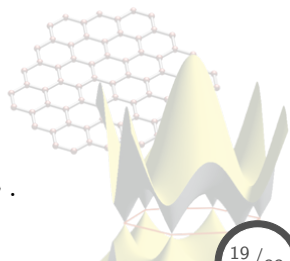
$$E = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle ,$$

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

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

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

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



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,

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

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

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

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 :

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

⁴También conocida como **densidad de espín**

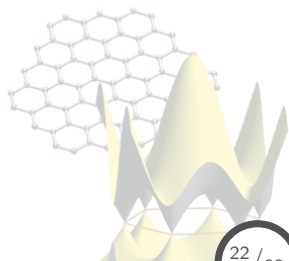
Contenido: Tema 04

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



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

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

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

PDF

Share

Export Citation

Outline

Information

Citing Articles (50549)

Abstract

See Also

References

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)

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

⁵W. 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

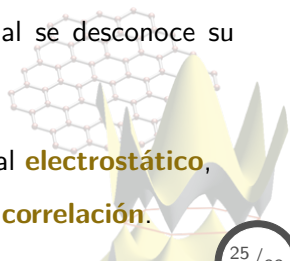
Para el sistema de **partículas interactuantes** se sabe, mediante el Teorema II de H-K, que $E[n]$ posee un mínimo para la densidad del estado base, cumpliendo con $N = \int d\mathbf{r}n(\mathbf{r})$,

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

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

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:

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

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

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

⁶En 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 están 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 restricción del número de partículas en el sistema,

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

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

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

⁷Ansatz 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**,

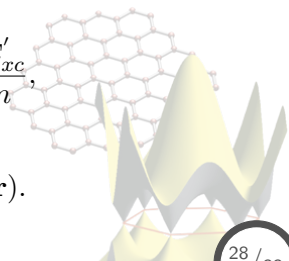
$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}) + \frac{\delta T}{\delta n} - \frac{\delta T_0}{\delta n} + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta n},$$

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,

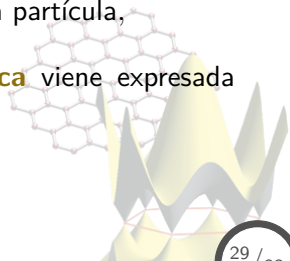
$$\hat{H}_{KS} = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r}_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^N \hat{h}_{eff}(\mathbf{r}_i),$$

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

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS} \psi &= E \psi \quad \forall \quad \psi = |\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N|, \\ \Rightarrow \hat{h}_{eff} \psi_i &= \epsilon_i \psi_i \quad \leftarrow \text{ecs. de una sola partícula,} \end{aligned}$$

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

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

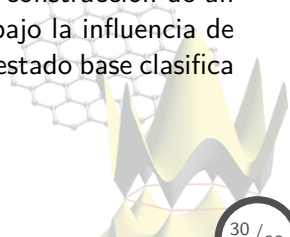


Método de Kohn-Sham

Ecuaciones de Kohn-Sham

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**:

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

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

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

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

⁸Para 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,

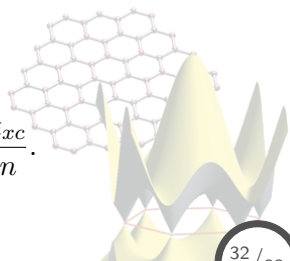
$$V_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta n} = \frac{\delta T}{\delta n} - \frac{\delta T_0}{\delta n} + \frac{\delta E'_{xc}}{\delta n},$$

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,

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



Método de Kohn-Sham

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

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 **discontinuo** en el band gap, ya que la naturaleza de los estados cambia de manera discontinua 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 LU⁹ del sistema auxiliar **no corresponde** al band gap real del sistema bajo estudio.

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