



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Implementación de la teoría de funcionales de la
densidad sobre el código QUTIP.

Autor

Fernando Plou Llorente

Director

Alberto Castro Barrigón

Facultad de Ciencias
2021

Resumen

En este trabajo abordamos la resolución computacional de un sistema multielectrónico, el modelo de Hubbard. En primer lugar, hemos escrito un código que permite su resolución exacta, partiendo del formalismo matemático de la segunda cuantización. Sin embargo, a medida que aumentamos el tamaño de nuestro sistema, la resolución exacta se vuelve computacionalmente inviable, ya que las dimensiones del problema y los tiempos de ejecución crecen demasiado rápido. Es por ello que existen métodos de resolución aproximados para estos sistemas multielectrónicos. Uno de los más exitosos es la teoría de funcionales de la densidad (*Density Functional Theory, DFT*). Hemos desarrollado una implementación sencilla de la DFT para sistemas multielectrónicos descritos sobre retículas (*lattice models*), y la hemos aplicado al modelo de Hubbard. El código está escrito en *Python*, y utiliza la librería *QuTiP*. Esta no tiene módulo de DFT, por lo que el presente trabajo constituye un primer paso para una posible implementación futura de la DFT en *QuTiP*.

Índice

1. Introducción	1
2. Segunda cuantización y modelo de Hubbard	2
3. Resolución exacta del modelo de Hubbard	6
4. Teoría de funcionales de la densidad	9
4.1. Método de Kohn-Sham	11
4.2. Resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham	15
5. Resultados	17
6. Conclusiones	20
7. Bibliografía	22

1. Introducción

La resolución del problema de muchos electrones interactuantes es el problema computacional más importante en Química Cuántica y en Física de Materiales. En este trabajo de fin de grado hemos abordado este problema aplicado a modelos definidos en retículas (*lattice models*), en particular con la vista puesta en el modelo de Hubbard [1]. Este modelo fue originalmente desarrollado para describir metales de transición y tierras raras, sólidos con átomos con electrones externos muy localizados. Se define para tamaños variables de estados y electrones, pero gran parte del trabajo va a estar centrado en estudiar el modelo con unos parámetros concretos (2 electrones y 2 sitios, el llamado dímero de Hubbard).

Partiremos *ab initio*, desde la definición en segunda cuantización del modelo. Utilizando dicha notación, podemos escribir el Hamiltoniano de forma compacta y sencilla gracias a los operadores creación y destrucción en la base de estados en la que vamos a trabajar. Utilizando la ayuda de la librería QuTiP [2], hemos escrito un código que implementa este Hamiltoniano genérico, y permite resolver el problema de manera exacta.

Sin embargo, la ruta habitual para resolver el problema multielectrónico pasa por la utilización de las reglas de Slater-Condon [3, 4], que calculan los elementos de matriz para los diferentes operadores que componen el Hamiltoniano. Una vez construido matricialmente el Hamiltoniano con la ayuda de estas reglas, puede nuevamente resolverse de manera exacta, tal y como hemos comprobado creando también un código para ello. Por desgracia, la resolución exacta de los sistemas multielectrónicos interactuantes es computacionalmente muy costosa: crece exponencialmente a medida que las dimensiones del sistema aumentan, y es por ello que nace la necesidad de crear métodos aproximados para resolver sistemas grandes y complejos.

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) [5] es uno de estos métodos. Dentro del marco del DFT, en este trabajo vamos a usar el método de Kohn-Sham [6], que es de hecho la ruta habitual. Consiste en postular la existencia de un sistema ficticio de electrones no interactuantes – y por lo tanto fácil de resolver – cuya densidad coincide con la del sistema real. Computacionalmente, el método de Kohn-Sham plantea un sistema de ecuaciones no lineales que requieren de un método iterativo para su solución. Hemos terminado el trabajo escribiendo una implementación de este método específica para el modelo de Hubbard, y comparado los resultados con la literatura científica existente.

2. Segunda cuantización y modelo de Hubbard

Vamos a estudiar un sistema multielectrónico, es decir, un sistema de varias partículas idénticas con funciones de onda antisimétricas (fermiones, más concretamente electrones). Un primer acercamiento al problema de varias partículas distinguibles comenzaría por utilizar primero estados de varias partículas distinguibles. Estos se forman tomando productos tensoriales de los estados de una única partícula: si $\{|\phi_i\rangle\}$ es una base del espacio de una partícula, $\{|\phi_i\rangle \otimes |\phi_j\rangle\}$ serán los estados de dos partículas distinguibles, y así sucesivamente para tres partículas o más. Si las partículas son indistinguibles, es necesario simetrizar: por ejemplo, sean ϕ_1 y ϕ_2 los estados de un electrón en una base cualquiera, entonces la forma de construir nuestro estado de 2 partículas consiste en componer productos antisimétricos de los estados de un electrón:

$$|\phi_1\phi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\phi_1\rangle \otimes |\phi_2\rangle \pm |\phi_2\rangle \otimes |\phi_1\rangle), \quad (1)$$

donde el signo “+” se corresponde a bosones y el “-” a fermiones, como es nuestro caso electrónico.

Para el caso de N partículas la simetrización se generaliza del modo siguiente:

$$|\phi_1 \dots \phi_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (\pm)^P |\phi_{P(1)}\rangle \dots |\phi_{P(N)}\rangle. \quad (2)$$

En esta ecuación, P es una permutación de $\{1, \dots, N\}$, y el sumatorio recorre todas las permutaciones posibles. Nuevamente, hemos escrito la ecuación genérica, válida para bosones o fermiones: en el caso bosónico, debe considerarse el signo “+”, y $(\pm)^P$ es siempre uno; en el caso fermiónico, debe considerarse el signo “-”, y “ $(\pm)^P$ ” es igual a uno si la signatura de la permutación es par, y es menos uno si la signatura es impar. Si nos restringimos a la solución antisimétrica (como será en el caso de los electrones y del resto de fermiones), estas funciones de onda se conocen como determinantes de Slater. Esta notación puede llegar a ser larga y complicada, y debido a ello suele utilizarse la segunda cuantización.

La segunda cuantización es un formalismo matemático utilizado para estudiar sistemas de varias partículas idénticas, que busca representar el ket anterior y los operadores asociados de manera compacta. Es necesario definir primero el espacio de Fock, \mathcal{F} , que es la suma directa de los espacios de Hilbert de estados de diferente número de partículas:

$$\mathcal{F} = \mathcal{H}_0 \oplus \mathcal{H}_1 \oplus \dots \oplus \mathcal{H}_n \oplus \dots \quad (3)$$

Los llamados operadores de creación y destrucción, definidos en el espacio de Fock, serán los encargados de construir nuestros estados multielectrónicos en una base

cualquiera. Sea $\hat{\psi}^\dagger(\phi_1)$ el operador creación de un estado ϕ_1 ; se define de manera que, si actuamos sobre el estado vacío $|0\rangle$, es decir, estado de cero partículas, tendremos que

$$\hat{\psi}^\dagger(\phi_1) |0\rangle = |\phi_1\rangle \in \mathcal{H}_1. \quad (4)$$

Es decir, “crea” una partícula en el estado ϕ_1 . Y si aplicamos ahora el operador $\hat{\psi}^\dagger(\phi_2)$ tendremos:

$$\hat{\psi}^\dagger(\phi_2) |\phi_1\rangle = |\phi_1\phi_2\rangle \in \mathcal{H}_2, \quad (5)$$

donde $|\phi_1\phi_2\rangle$ es un estado correctamente simetrizado.

El operador destrucción se define como el conjugado del operador de creación, y actúa “eliminando” estados de la función de onda. Por ejemplo, si ahora aplicamos un operador destrucción, $\hat{\psi}(\phi_1)$ sobre el estado anterior:

$$\hat{\psi}(\phi_1) |\phi_1\phi_2\rangle = |\phi_2\rangle \in \mathcal{H}_1. \quad (6)$$

Como podemos observar, estos operadores nos llevan desde un espacio de Hilbert de estados de n partículas a otro espacio de Hilbert de $n + 1$ o $n - 1$ partículas, según sean de creación o de destrucción, respectivamente, recorriendo el espacio de Fock.

Estos operadores siguen reglas de anticonmutación (si las partículas son fermiones) o conmutación (si se trata de bosones).

$$[\hat{\psi}(\phi'), \hat{\psi}^\dagger(\phi)]_\pm = \delta(\phi' - \phi) \quad (7)$$

$$[\hat{\psi}(\phi'), \hat{\psi}(\phi)]_\pm = [\hat{\psi}^\dagger(\phi'), \hat{\psi}^\dagger(\phi)]_\pm = 0 \quad (8)$$

Hasta ahora, hemos utilizado una base genérica. Sin embargo, en estas ecuaciones es importante distinguir las bases de estados discretos $\{\psi_i\}_{i=1,2,\dots}$, de las “pseudobases” o bases con estados “continuos” como por ejemplo la base en espacio real $|\vec{r}\rangle_{\vec{r} \in \mathbb{R}^3}$. Si trabajamos en una base de estados continuos, en la ecuación (7) δ sería la delta de Dirac para tres dimensiones, pero si trabajamos en una base de estados discretos, esta pasará a ser la delta Kronecker. Generalmente, se utiliza la notación $\hat{\psi}^\dagger(\vec{r})$ en el caso de utilizar la base en espacio real (y se les llama “operadores de campo”), y por ejemplo $d_i^\dagger \equiv \hat{\psi}^\dagger(\phi_i)$ en el caso de usar una base genérica discreta. Nosotros vamos a trabajar con una base de estados discretos, más concretamente los estados estarán determinados por el sitio que ocupen en la *lattice* (retículo) y su espín.

Una particularidad de los operadores fermiónicos es que si aplicamos un operador creación de un estado sobre un ket que representa a un sistema en el que una de sus partículas ya se encuentra en ese estado, obtendremos un valor nulo (que no es lo mismo que el estado de cero partículas). Este hecho es simplemente el principio de exclusión

de Pauli. Por otro lado, si aplicamos un operador destrucción a un estado que no tiene ninguna partícula en ese estado también obtendremos un valor nulo.

Un estado cualquiera de N partículas se puede escribir como:

$$|\phi_1 \dots \phi_N\rangle = \psi^\dagger(\phi_N) \dots \psi^\dagger(\phi_1) |0\rangle, \quad (9)$$

que es una notación mucho más compacta y sencilla que explicitar el determinante de Slater.

Gracias a la notación de la segunda cuantización, se pueden escribir los Hamiltonianos de varias partículas de forma más compacta. En nuestro caso el Hamiltoniano se puede escribir en términos de operadores de un cuerpo (*one-body operators*) y dos cuerpos (*two-body operators*). Un operador es *de un cuerpo* si, en el espacio de estados de N electrones, puede escribirse como:

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^N \hat{a}(i), \quad (10)$$

donde \hat{a} es un operador que actúa en el espacio de estados de un electrón, y con $\hat{a}(i)$ indicamos que actúa concretamente en el espacio de estados del electrón i -ésimo. Asimismo, un operador es de dos cuerpos si, en el espacio de estados de N electrones, puede escribirse como:

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \hat{w}(i, j), \quad (11)$$

donde \hat{w} es un operador que actúa en el espacio de estados de dos electrones, y con $\hat{w}(i, j)$ indicamos que actúa concretamente en el espacio producto de los electrones i y j .

Esas definiciones pueden extenderse al espacio de Fock completo. En ese caso, la notación en segunda cuantización es mucho más compacta. Por ejemplo, para el operador de un cuerpo,

$$\hat{A} = \sum_{ij} a_{ij} \hat{d}_i^\dagger \hat{d}_j = \sum_{m\sigma, n\tau} a_{m\sigma, n\tau} \hat{d}_{m\sigma}^\dagger \hat{d}_{n\tau} \quad (12)$$

donde \hat{d}^\dagger/\hat{d} son los operadores creación y destrucción de nuestra base de estados discretos: los índices i, j recorren los diferentes estados de nuestra base, que como ya hemos comentado, estarán determinados por su posición en la lattice, y por su estado de espín. Los índices i, j, \dots son por lo tanto índices compuestos: $i \equiv m\sigma, j \equiv n\tau, \dots$. m, n, \dots son los índices que determinan la posición en la lattice, y σ, τ, \dots su espín. $a_{m\sigma, n\tau}$ son los elementos de matriz del operador \hat{A} en la base de estados monoelectrónicos:

$$a_{ij} = a_{m\sigma, n\tau} = \langle \phi_i | \hat{a} | \phi_j \rangle = \langle \phi_{m\sigma} | \hat{a} | \phi_{n\tau} \rangle. \quad (13)$$

Para el operador de dos cuerpos:

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} w_{ijkl} \hat{d}_i^\dagger \hat{d}_j^\dagger \hat{d}_k \hat{d}_l = \sum_{m\sigma n\tau p\mu q\nu} w_{m\sigma n\tau p\mu q\nu} \hat{d}_{m\sigma}^\dagger \hat{d}_{n\tau}^\dagger \hat{d}_{p\mu} \hat{d}_{q\nu}. \quad (14)$$

En el caso de nuestra base de estados de la lattice, y asumiendo que normalmente los operadores de dos cuerpos son locales en el espacio real e independientes del espín, el elemento de matriz queda

$$w_{m\sigma n\tau p\mu q\nu} = \langle \phi_{m\sigma} \phi_{n\tau} | \hat{W} | \phi_{p\mu} \phi_{q\nu} \rangle = w_{mn} \delta_{mp} \delta_{nq} \delta_{\sigma\mu} \delta_{\tau\nu}. \quad (15)$$

En consecuencia, el operador \hat{W} es más sencillo:

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{m\sigma n\tau} w_{mn} \hat{d}_{m\sigma}^\dagger \hat{d}_{n\tau}^\dagger \hat{d}_{n\tau} \hat{d}_{m\sigma}. \quad (16)$$

Definiendo los operadores densidad como $\hat{n}_{m\sigma} = \hat{d}_{m\sigma}^\dagger \hat{d}_{m\sigma}$ y $\hat{n}_m = \sum_{\sigma} \hat{d}_{m\sigma}^\dagger \hat{d}_{m\sigma}$, esta expresión puede reescribirse como:

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{m \neq n} w_{mn} \hat{n}_m \hat{n}_n + \sum_m w_{mm} \hat{n}_{m\uparrow} \hat{n}_{m\downarrow}, \quad (17)$$

Además, normalmente w_{mn} solo depende de la distancia entre los sitios m y n , por lo que utilizaremos la notación $w_{mn} = U_{|m-n|}$.

El Hamiltoniano típico formado por una parte de operadores de un cuerpo \hat{H}_0 , compuesta por el operador cinético, \hat{T} y un potencial externo, \hat{V} , y una interacción de dos cuerpos \hat{W} tiene por lo tanto la siguiente forma:

$$\hat{H} = \sum_{mn\sigma} t_{mn} \hat{d}_{m\sigma}^\dagger \hat{d}_{n\sigma} + \sum_m v_m \hat{n}_m + \sum_{m \neq n} U_{|m-n|} \hat{n}_m \hat{n}_n + \sum_m U_0 \hat{n}_{m\uparrow} \hat{n}_{m\downarrow}. \quad (18)$$

El modelo de Hubbard fue originalmente desarrollado para describir metales de transición y tierras raras, sólidos con átomos con electrones externos muy localizados (bandas d y f) como ya habíamos comentado. La idea del modelo consiste en únicamente considerar la interacción de electrones que se encuentran en el mismo sitio m . En consecuencia, los términos cruzados w_{mn} con ($m \neq n$) son nulos, y solo nos quedan aquellos que $m = n$, por lo tanto el Hamiltoniano de Hubbard queda:

$$\hat{H} = \sum_{mn\sigma} t_{mn} \hat{d}_{m\sigma}^\dagger \hat{d}_{n\sigma} + \sum_m v_m \hat{n}_m + \sum_m U \hat{n}_{m\uparrow} \hat{n}_{m\downarrow}, \quad (19)$$

donde $U = U_0$.

Este modelo es aún bastante genérico; puede utilizarse con una lattice con un número de sitios variable, con diferentes potenciales externos, etc. Nosotros nos hemos concentrado en un caso concreto del modelo, que se conoce como dímero de Hubbard (dos electrones y dos sitios), aunque hemos implementado el modelo mediante un código escalable para cualquier número de electrones y sitios, y mostraremos algún resultado para problemas mayores que el dímero.

3. Resolución exacta del modelo de Hubbard

Para poder valorar los resultados obtenidos mediante la DFT, hemos construido primero un código que resuelve el modelo de Hubbard de manera exacta. Lo hemos hecho de dos maneras diferentes:

- Primero, planteando directamente el Hamiltoniano en segunda cuantización, truncado a un número máximo de electrones [Eq. (19)]. Para ello, hemos utilizado la biblioteca QuTiP. A partir de los operadores creación y destrucción podemos formar los operadores de un cuerpo y dos cuerpos necesarios para nuestro Hamiltoniano. Después, diagonalizamos directamente este Hamiltoniano. El número de elementos de la base en este caso es $\binom{2P}{0} + \binom{2P}{1} + \dots + \binom{2P}{N}$, donde N es el número de electrones y P es el número de sitios en la lattice (en nuestro caso generalmente $N = 2$ y $P = 2$). Son los estados en los que hay cero, uno, \dots , N electrones repartidos en los P sitios. Aunque no se trata de la práctica habitual, a nivel didáctico lo hemos considerado interesante.
- Sin embargo, normalmente, para resolver este tipo de modelos de sistemas multielectrónicos de forma exacta, se suelen construir los operadores de un cuerpo y dos cuerpos directamente, gracias a las reglas de Slater-Condon.

Hemos verificado que ambos códigos producen exactamente los mismos resultados. El código lo hemos hecho accesible en un repositorio público [7].

En cualquiera de los dos casos, debemos partir de la base de estados de un electrón. En nuestro caso del modelo de Hubbard con únicamente dos sitios, esta base es $\{|1 \downarrow\rangle, |1 \uparrow\rangle, |2 \downarrow\rangle, |2 \uparrow\rangle\}$, donde “1” y “2” aluden al sitio en la lattice, y \uparrow y \downarrow significa espín “up” o “down”, respectivamente.

Los estados de dos electrones añaden entonces un electrón a los estados anteriores, teniendo en cuenta que no puede haber dos electrones en un mismo estado, y que no debemos considerar estados equivalentes, es decir, que sean simplemente una reordenación de los mismos estados monoelectrónicos. Además, vamos a considerar únicamente estados *singlete*, es decir, sin espines paralelos. Son entonces $\{|1 \uparrow 1 \downarrow\rangle, |1 \uparrow 2 \downarrow\rangle, |1 \downarrow 2 \uparrow\rangle, |2 \uparrow 2 \downarrow\rangle\}$.

Recordamos ahora las reglas de Slater-Condon. Estas reglas nos permiten calcular los elementos de matriz en las bases de estados multielectrónicos para los operadores \hat{T} , \hat{V} y \hat{W} en función de sus elementos de matriz en la base de estados monoelectrónicos ya conocidos, $\{|1 \downarrow\rangle, |1 \uparrow\rangle, |2 \downarrow\rangle, |2 \uparrow\rangle\}$. Presentaremos sin embargo las reglas en primer lugar utilizando una base genérica, $\{\chi_i\}$, que no es necesariamente la base utilizada para definir los operadores creación/destrucción $\hat{d}_i^\dagger, \hat{d}_i$. Consideramos por lo tanto unos

determinantes de Slater genéricos $|I\rangle \equiv |\chi_{i(I,1)}, \dots, \chi_{i(I,N)}\rangle$, $|J\rangle \equiv |\chi_{i(J,1)}, \dots, \chi_{i(J,N)}\rangle$, donde la función “índice” $i(I, j)$ asigna un índice de la base al determinante I en la posición j .

Para el caso de operadores de un cuerpo \hat{A} (como lo son los operadores \hat{T} y \hat{V} de nuestro Hamiltoniano), se tiene que:

1. Elementos de matriz para estados multielectrónicos idénticos. Consideremos el estado $|I\rangle = |\chi_{i(I,1)}, \dots, \chi_{i(I,N)}\rangle$. Se verifica que:

$$\langle I | \hat{A} | I \rangle = \sum_{k=1}^N \langle \chi_{i(I,k)} | \hat{a} | \chi_{i(I,k)} \rangle, \quad (20)$$

donde \hat{a} , como ya hemos mencionado antes, es el operador \hat{A} restringido al espacio de un electrón. Si suponemos que la base $\{\chi_i\}$ sí es la base original utilizada para definir $\hat{d}_i^\dagger, \hat{d}_i$,

$$\langle I | \hat{A} | I \rangle = \sum_{k=1}^N a_{i(I,k), i(I,k)}. \quad (21)$$

Como la notación puede llegar a ser un poco confusa, tomemos un ejemplo. Sea $|I\rangle = |1 \downarrow 2 \uparrow\rangle$, tenemos por tanto $N=2$ y, en este caso, se tendrá que $i(I, 1) = 1 \downarrow$ y $i(I, 2) = 2 \uparrow$ y por tanto

$$\langle I | \hat{A} | I \rangle = a_{1\downarrow 1\downarrow} + a_{2\uparrow 2\uparrow}. \quad (22)$$

2. Elementos de matriz entre estados multielectrónicos que difieren en un solo estado monoeléctónico. Sea el estado $|I\rangle = |\chi_{i(I,1)}, \dots, \chi_{i(I,N)}\rangle$, y cambiemos el estado del electrón $\chi_{i(I,k)}$ por otro estado χ_a (tal que $|J\rangle = \hat{d}_a^\dagger \hat{d}_{i(I,k)} |I\rangle$). El elemento de matriz será:

$$\langle I | \hat{A} | J \rangle = \langle \chi_{i(I,k)} | \hat{a} | \chi_a \rangle. \quad (23)$$

En el caso de que la base sea la base que define la lattice:

$$\langle I | \hat{A} | J \rangle = a_{i(I,k), a}. \quad (24)$$

3. Elementos de matriz entre estados multielectrónicos que difieren en 2 o más estados monoeléctónicos. Son todos nulos.

Para el caso de los operadores de dos cuerpos, como es el caso de \hat{W} , tenemos que:

1. Elementos de matriz entre estados multielectrónicos idénticos:

$$\langle I | \hat{W} | I \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} [\langle \chi_{i(I,k)} \chi_{i(I,l)} | \hat{w} | \chi_{i(I,k)} \chi_{i(I,l)} \rangle - \langle \chi_{i(I,k)} \chi_{i(I,l)} | \hat{w} | \chi_{i(I,l)} \chi_{i(I,k)} \rangle]. \quad (25)$$

Utilizando la base de la lattice:

$$\langle I | \hat{A} | I \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k \neq l} w_{m(I,k), m(I,l)}. \quad (26)$$

2. Elementos de matriz entre estados multielectrónicos que difieren en un solo estado monoeléctrico. Tomando nuevamente $|J\rangle = \hat{d}_a^\dagger \hat{d}_{i(I,k)} |I\rangle$ se tiene:

$$\langle I | \hat{W} | J \rangle = \sum_{l=1}^N [\langle \chi_{i(I,k)} \chi_{i(I,l)} | \hat{w} | \chi_a \chi_{i(I,l)} \rangle - \langle \chi_{i(I,k)} \chi_{i(I,l)} | \hat{w} | \chi_{i(I,l)} \chi_a \rangle]. \quad (27)$$

No obstante, si $\{\chi_i\}$ es la base que define la lattice, este elemento de matriz es nulo.

3. Elementos de matriz entre estados multielectrónicos que difieren en 2 estados monoeléctricos. Ahora, sea $|J\rangle = \hat{d}_a^\dagger \hat{d}_{i(I,k)} \hat{d}_b^\dagger \hat{d}_{i(I,l)} |I\rangle$. Se tiene entonces que:

$$\langle I | \hat{W} | J \rangle = \langle \chi_{i(I,k)} \chi_{i(I,l)} | \hat{w} | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \chi_{i(I,k)} \chi_{i(I,l)} | \hat{w} | \chi_b \chi_a \rangle. \quad (28)$$

De igual forma que ocurría en el caso anterior, si $\{\chi_i\}$ es la base que define la lattice, este elemento de matriz es nulo.

4. Elementos de matriz entre estados multielectrónicos que difieren por más de 2 estados monoeléctricos. Todos estos elementos son nulos.

Utilizando estas reglas de Slater-Condon, podemos escribir en forma matricial el Hamiltoniano del sistema, y resolverlo para un número fijo de electrones. El tamaño de esta matriz Hamiltoniana crece de forma exponencial. El número de estados posibles que puede tener un sistema de P sitios y N electrones es $\binom{2P}{N}$.

Calculemos por ejemplo el número de posibles estados del dímero de Hubbard: $P=2$, $N=2$, y por lo tanto es $\binom{4}{2} = 6$. Es decir, trabajamos con matrices de dimensiones 6x6. Añadamos un sitio y un electrón ($P=3$, $N=3$), y hemos pasado a 20 estados posibles, lo que se traduce en trabajar con matrices 20x20. Podemos ver entonces que el coste computacional de la resolución exacta de este tipo de sistemas crece muy rápido con las dimensiones del problema; de hecho lo hace de manera exponencial [8], haciendo inviable la resolución exacta para sistemas más prácticos de mayores dimensiones y complejidad. Es por ello que se introducen métodos de resolución aproximados, para poder estudiar sistemas más complejos. En nuestro caso hemos utilizado la teoría de funcionales de la densidad (DFT).

4. Teoría de funcionales de la densidad

Antes de entrar de lleno en la teoría de funcionales de la densidad es necesario introducir algunos conceptos previos. Definamos la *matriz densidad de orden N* de un sistema de N electrones como:

$$\Gamma^{(N)}(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) := \varphi^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_N) \varphi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (29)$$

Aquí, las variables \mathbf{x}_i incluyen la posición \vec{r}_i y el espín σ_i del sistema: $\mathbf{x}_i \equiv \vec{r}_i \sigma_i$. φ es la función de onda multielectrónica de nuestro sistema de N electrones. Si definimos $\hat{\rho} = |\varphi\rangle\langle\varphi|$, entonces $\Gamma^{(N)}$ no es más que la expresión matricial de $\hat{\rho}$ en la base de espacio real (podría construirse con cualquier otra base).

A partir de la matriz de densidad, definimos la matriz de densidad reducida de orden $(N-1)$, realizando una integración sobre las últimas variables:

$$\Gamma^{(N-1)}(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_{N-1} | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N-1}) = \binom{N}{N-1} \int d\mathbf{x}_N \varphi^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_{N-1}, \mathbf{x}_N) \varphi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{N-1}, \mathbf{x}_N), \quad (30)$$

donde $\int d\mathbf{x} \equiv \sum_{\sigma} \int d\vec{r}$. Sucesivamente, podemos definir la matriz de densidad reducida de un orden k cualquiera:

$$\Gamma^{(k)}(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_k | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k) = \binom{N}{k} \int d\mathbf{x}_N d\mathbf{x}_{N-1} \dots d\mathbf{x}_{k+1} \varphi^*(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_k, \mathbf{x}_{k+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \varphi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N), \quad (31)$$

y llegar, finalmente, a la matriz densidad reducida de orden uno:

$$\Gamma^{(1)}(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) = N \int d\mathbf{x}_N \dots d\mathbf{x}_2 \varphi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \varphi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (32)$$

Ahora podemos definir las diagonales de las matrices de orden k como:

$$\gamma^{(k)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k) = \Gamma^{(k)}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k | \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_k). \quad (33)$$

Tomando la diagonal de orden 1, y el espín ($\mathbf{x} = \vec{r}\sigma$), se define la densidad electrónica como

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \gamma^{(1)}(\vec{r}\sigma). \quad (34)$$

Las matrices densidad reducida son los objetos en los que se basan las teorías de funcionales de la densidad, que en puridad no es una teoría sino varias – aunque únicamente una de ellas se usa de forma masiva. La idea en la que se basan es la siguiente: supongamos que disponemos de un funcional, exacto o aproximado de la energía de nuestro sistema en función de la matriz de densidad reducida de orden k :

$$E = E[\Gamma^{(k)}]. \quad (35)$$

Si $\Gamma_0^{(k)}$ es la matriz de densidad reducida del estado fundamental del sistema, entonces, por el principio variacional,

$$E[\Gamma_0^{(k)}] \leq E[\Gamma^{(k)}]. \quad (36)$$

para cualquier $\Gamma^{(k)}$. Por lo tanto, en principio podríamos encontrar $\Gamma_0^{(k)}$ resolviendo,

$$\frac{\delta E}{\delta \Gamma^{(k)*}} = 0. \quad (37)$$

Para $k = 2$, de hecho es posible escribir el funcional $E = E[\Gamma^{(2)}]$ de forma exacta, con lo cual tendríamos, aparentemente, resuelto el problema multielectrónico. La matriz densidad reducida de orden dos depende únicamente de cuatro variables o puntos, en lugar de los N puntos de los que depende la función de onda completa, por lo que la resolución del problema con $\Gamma^{(2)}$ sería computacionalmente mucho más sencilla. Sin embargo, no podemos simplemente resolver la ecuación (37) sin restricciones, porque la búsqueda variacional debe hacerse solo con funciones $\Gamma^{(k)}$ *N-representables*, es decir, que puedan escribirse como la matriz densidad reducida de una función de onda, $\Gamma^{(k)} = \Gamma^{(k)}[\varphi]$. A la ecuación (37) debemos añadirle “condiciones de *N*-representabilidad”, en otras palabras, las condiciones que hacen que una función $\Gamma^{(k)}$ de $2k$ puntos sea realmente una matriz densidad reducida. Estas condiciones son, para $k = 2$, desconocidas.

No obstante, queda claro cuál es la idea básica detrás de las teorías de funcionales de la densidad: sustituir la función de onda multielectrónica por objetos más pequeños, como son las matrices densidad reducida. De hecho, la más habitual de estas teorías utiliza únicamente la diagonal de la matriz densidad reducida de orden uno. Es decir, consiste en partir de un funcional de la energía

$$E = E[n]. \quad (38)$$

La *N*-representabilidad en este caso no es problema, ya que puede demostrarse que cualquier función que verifique $\int d^3r n(\vec{r}) = N$, $n(\vec{r}) \geq 0$, y sea suficientemente regular, es *N*-representable. Sin embargo, ¿existe el funcional $E = E[n]$? ¿Si existe, qué forma tiene?

A estas preguntas responde el teorema de Hohenberg-Kohn, que es el teorema fundamental de la DFT. Llamamos *densidades v-representables*, a aquellas funciones $n(\vec{r})$ para las que existe (al menos) un potencial $v(\vec{r})$ tal que $n(\vec{r})$ es la densidad del estado fundamental del sistema definido por $v(\vec{r})$. Se verifican entonces que:

Teorema de Hohenberg-Kohn. Existe una relación unívoca entre densidades *v*-representables y potenciales $v(\vec{r})$ que generan estados fundamentales no degenerados. Este teorema establece que no puede haber dos potenciales distintos (salvo constante) que generen densidades de estados fundamentales iguales.[5]

Este teorema permite establecer la existencia del funcional $v = v[n]$ y, por tanto, la existencia del funcional $E = E[n]$ respondiendo a la primera pregunta que nos planteábamos.

No obstante, este teorema es de *existencia*, y no nos proporciona una forma de construir el funcional $E[n]$. Si no encontramos su forma exacta o al menos aproximada, es decir, respondemos a la segunda pregunta, no nos sirve de mucho.

4.1. Método de Kohn-Sham

El método de Kohn-Sham es precisamente una manera de construir una aproximación a este funcional, y poder de esta forma utilizar la DFT para resolver el problema multielectrónico en la práctica. Consiste en postular la existencia de un sistema ficticio de electrones no interactuantes, cuya densidad del estado fundamental coincida con la del sistema real. La razón para proceder de esta forma es que los sistemas multielectrónicos no interactuantes son computacionalmente más sencillos de resolver.

Veamos por lo tanto cómo resolver un problema de electrones no interactuantes. Supongamos que no tenemos término de interacción ($\hat{W} = 0$), y por lo tanto podemos expresar el Hamiltoniano del sistema como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i, \quad (39)$$

donde \hat{h}_i es el Hamiltoniano de la partícula i -ésima. Podemos definir los autoestados y las energías del sistema monoeléctrico:

$$\hat{h}\phi_k = \epsilon_k \phi_k. \quad (40)$$

Los estados solución al Hamiltoniano multielectrónico son los determinantes de Slater formados por estos autoestados monoeléctricos. Sea K un índice compuesto formado por los índices k_1, \dots, k_N , y formamos entonces el determinante de Slater $S(K) = |\phi_{k_1}, \dots, \phi_{k_N}\rangle$. Se verifica entonces que:

$$\hat{H} |S(K)\rangle = E(K) |S(K)\rangle. \quad (41)$$

La energía $E(K)$ estaría determinada por:

$$E(K) = \sum_{i=1}^N \epsilon_{k_i}. \quad (42)$$

Así pues, para resolver un sistema de electrones no interactuantes únicamente tenemos que resolver la ecuación monoeléctrica (40), mucho más sencilla que la global.

Supongamos que n_0 es la densidad del estado fundamental del sistema *real* (es decir, considerando la interacción y sometidos los electrones al potencial $v(\vec{r})$), la idea que propone el método de Kohn-Sham es resolver un sistema no interactuante, pero con un potencial efectivo v_{KS} , el llamado potencial de Kohn-Sham, tal que la densidad en el estado fundamental del sistema ficticio sea igual a la del sistema real, n_0 . El potencial de Kohn-Sham depende por lo tanto de n_0 , es decir, es un *funcional* de la densidad $v_{KS}[n_0]$.

A continuación planteamos la ecuación de autovalores de nuestro sistema no interactuante:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{KS}[n](\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}), \quad (43)$$

donde la densidad electrónica $n(\vec{r})$ se escribe como

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (44)$$

La energía del sistema no interactuante será:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i. \quad (45)$$

Nos encontramos que tenemos resolver un sistema de ecuaciones no lineales (el sistema de ecuaciones de Kohn-Sham): no se trata de un problema de autovalores normal, pues v_{KS} depende de n .

Por otro lado, no conocemos que forma tiene $v_{KS}[n]$. En general, este potencial efectivo se fracciona en tres partes, dos de las cuales sí son conocidas:

$$\begin{aligned} v_{KS}(\vec{r}) &= v_{ext}(\vec{r}) + v_H[n](\vec{r}) + v_{xc}[n](\vec{r}) \\ &= v_{ext}(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}. \end{aligned} \quad (46)$$

El primer término es el potencial externo *real*, visto por el sistema de electrones interactuantes. El segundo término es el potencial de interacción electrostático. En el caso de electrones bajo interacción Coulombiana, puede deducirse a partir de la energía de interacción electrostática,

$$U_H(n) = \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (47)$$

tomando su derivada funcional: $v_H = \frac{\partial U_H}{\partial n}$. Finalmente, se define $v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n}$, el potencial de intercambio y correlación, un término desconocido y que debe aproximarse.

Hemos presentado las ecuaciones de Kohn-Sham en su forma *continua*, es decir, en la base en espacio real. Sin embargo, llegados a este punto vamos a discretizar las

ecuaciones, ya que dado que nuestro objetivo son los modelos en la lattice, vamos a trabajar con la forma discreta de estas.

Comenzamos con el potencial de interacción electrostática o potencial de Hartree, que es la derivada de la energía de Hartree. En el caso del modelo de Hubbard, esta energía está dada por:

$$U_H(n) = \frac{1}{2}U \sum_m n_m^2, \quad (48)$$

y por lo tanto el potencial queda:

$$v_m^H(n) = Un_m. \quad (49)$$

La energía de intercambio y correlación es desconocida y tiene que ser aproximada, y dependiendo del sistema de estudio se eligen diferentes aproximaciones. Nosotros vamos a usar la aproximación llamada de *intercambio exacto*. En el caso del modelo de Hubbard, esta aproximación consiste en tomar:

$$E_{xc}(n) = E_x(n) = -\frac{1}{2}U_H(n) = -\frac{1}{4}U \sum_m n_m^2, \quad (50)$$

de forma que el potencial de intercambio y correlación queda:

$$v_m^{xc}(n) = -\frac{1}{2}Un_m. \quad (51)$$

Como apunte, añadir que usar la aproximación de *intercambio exacto* para el caso del dímero de Hubbard (y en realidad, para cualquier sistema de dos electrones en configuración de singlete) hace que la DFT sea en realidad equivalente al método de Hartree-Fock.

Podemos, ahora sí, empezar a resolver el dímero de Hubbard usando este método. Primero, veamos qué forma tienen las representaciones matriciales de los elementos del Hamiltoniano en la base de la lattice. Comencemos por el término cinético, que para este modelo toma la forma:

$$\hat{T} = \begin{pmatrix} (t_{mn}) & 0 \\ 0 & (t_{mn}) \end{pmatrix} = -t \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (52)$$

Advertir que es diagonal por cajas: cada caja se corresponde con subespacio de espín, y el término cinético es independiente del espín. Estamos considerando la base con el orden $|1 \uparrow\rangle, |2 \uparrow\rangle, |1 \downarrow\rangle, |2 \downarrow\rangle$.

El potencial de Kohn-Sham es diagonal en la base de la lattice, y por lo tanto toma la forma:

$$\hat{V}_{KS} = \begin{pmatrix} (v_{mn}^{KS}) & 0 \\ 0 & (v_{mn}^{KS}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} v_1^{KS} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & v_2^{KS} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v_1^{KS} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & v_2^{KS} \end{pmatrix}. \quad (53)$$

Así pues, ambos términos son diagonales por cajas. Además, ambas cajas son idénticas, por lo que nos basta con resolver uno de los bloques. Expandiendo la ecuación matricial, nos queda:

$$\sum_{n=1}^2 (t_{mn} + \delta_{mn} v_m^{KS}(n)) \phi_n^a = \epsilon_a \phi_m^a \quad (a = 0, 1). \quad (54)$$

Considerando explícitamente nuestra expresión para el potencial de Kohn-Sham:

$$\sum_{n=1}^2 (t_{mn} + \delta_{mn} v_n^{KS}(n)) \phi_n^a = \sum_{n=1}^2 (t_{mn} + \delta_{mn} (v_n + \frac{1}{2} U n_n)) \phi_n^a = \epsilon_m^a \phi_m^a, \quad (55)$$

$$n_n = \sum_a^N |\phi_n^a|^2. \quad (56)$$

ya que el potencial de Kohn-Sham es $v_n^{KS} = v_n + \frac{1}{2} U n_n$.

Las dos soluciones de mínima energía son las que necesitamos, ya que estamos considerando únicamente dos electrones. Tendremos una en cada canal de espín, es decir:

$$\varphi^0 = \begin{pmatrix} \phi_0^0 \\ \phi_1^0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \varphi^1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \phi_0^0 \\ \phi_1^0 \end{pmatrix}. \quad (57)$$

Se corresponden con las energías ϵ_0 y ϵ_1 . Ahora bien, son iguales, ya que no hay dependencia del espín. La energía en el estado fundamental será por lo tanto $2\epsilon_0 = E_0$, y las densidades (niveles de ocupación de los sitios) se pueden calcular como:

$$n_m = 2|\phi_m^0|^2. \quad (58)$$

La DFT proporciona una fórmula sencilla para obtener la energía en el estado fundamental, que vendrá dada por:

$$E_0 = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} - U_H(n) + E_{xc}(n) - \sum_n n_n v_n^{xc}(n). \quad (59)$$

En el caso del dímero de Hubbard esta ecuación puede desarrollarse como:

$$\begin{aligned} E_0 &= 2\epsilon_0 - U_H(n) + E_{xc}(n) - \sum_n n_n v_n^{xc}(n) \\ &= 2\epsilon_0 - \frac{1}{2} U \sum_n n_n^2 - \frac{1}{4} U \sum_n n_n^2 - \sum_n n_n (-\frac{1}{2} U n_n) \\ &= 2\epsilon_0 - \frac{3}{4} U \sum_n n_n^2 + \frac{1}{2} U \sum_n n_n^2 \\ &= 2\epsilon_0 - \frac{1}{4} U \sum_n n_n^2. \end{aligned} \quad (60)$$

Ya solo nos falta resolver el sistema de ecuaciones no lineal que hemos planteado, las ecuaciones de Kohn-Sham, (55) y (56).

4.2. Resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham

Nos enfrentamos por lo tanto a un sistema de ecuaciones no lineal, que no puede resolverse mediante una única diagonalización, ya que el Hamiltoniano depende de la densidad electrónica, que a su vez depende de los autoestados que debemos calcular. Una forma de resolver este tipo de ecuaciones es a través de un método iterativo. Empezamos con una densidad inicial aproximada n^{in} , resolvemos las ecuaciones de Kohn-Sham, y obtenemos una nueva densidad n^{out} . Si $n^{out} = n^{in}$ habremos encontrado los *autoestados u orbitales* de Kohn-Sham, la solución que estamos buscando. Evidentemente, esto no ocurrirá al primer intento.

Debemos por lo tanto iniciar un proceso iterativo: la densidad “de salida” puede entonces utilizarse como “de entrada” para un siguiente intento de solución, y así sucesivamente. Tendremos así una sucesión de densidades, $n^{in(k)}, n^{out(k)} = n^{in(k+1)}, k = 0, 1, 2, \dots$. El algoritmo está representado esquemáticamente en la Fig. 1.

No obstante, puede ocurrir que la convergencia no ocurra si se realiza el proceso de una manera tan sencilla. ¿Cómo conseguimos que la densidad evolucione a la densidad del estado fundamental? Existen muchas técnicas de lo que se llama “mezclado de densidades”. Nosotros hemos utilizado la más simple, el mezclado lineal. En vez de igualar simplemente $n^{in(k+1)} = n^{out(k)}$, incorporamos un parámetro de amortiguamiento α tal que:

$$n^{in(k+1)} = \alpha n^{in(k)} + (1 - \alpha) n^{out(k)}. \quad (61)$$

Se elige un parámetro $0 \leq \alpha \leq 1$. A medida que α se hace más grande, el número de iteraciones necesarias para alcanzar la convergencia aumentará, pero lo hará de forma más segura. Por ejemplo, véase la Fig. 2, donde hemos representado la historia de convergencia de un cálculo de resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham para el dímero de Hubbard, para varios valores de α .

Existen métodos de mezclado mucho más refinados y eficientes que el lineal, pero hemos considerado que este método es suficiente para evidenciar las diferencias de tiempos de computación entre el método exacto y DFT. No obstante, nos han aparecido problemas de convergencia para casos concretos. Estos se pueden deber a la degeneración de los niveles de energía. Las iteraciones del proceso posiblemente estén devolviendo autoestados que pueden estar “saltando” entre esos estados degenerados de forma indefinida. Diferentes tipos de mezclado mejorarían la convergencia, pero no la garantizan. Para solventar ese problema de la degeneración, se puede realizar una redistribución de las densidades, es decir, trabajar a una temperatura no nula permitiendo el paso de electrones a niveles de energía mayores.

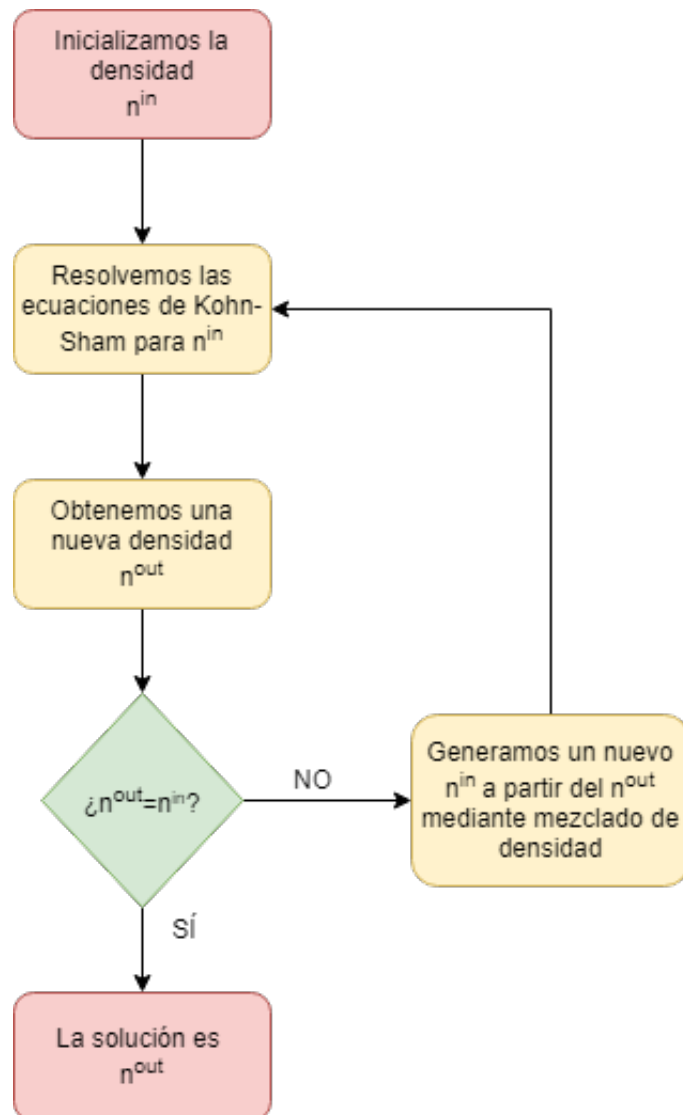


Figura 1: Esquema de la resolución iterativa del sistema no lineal.

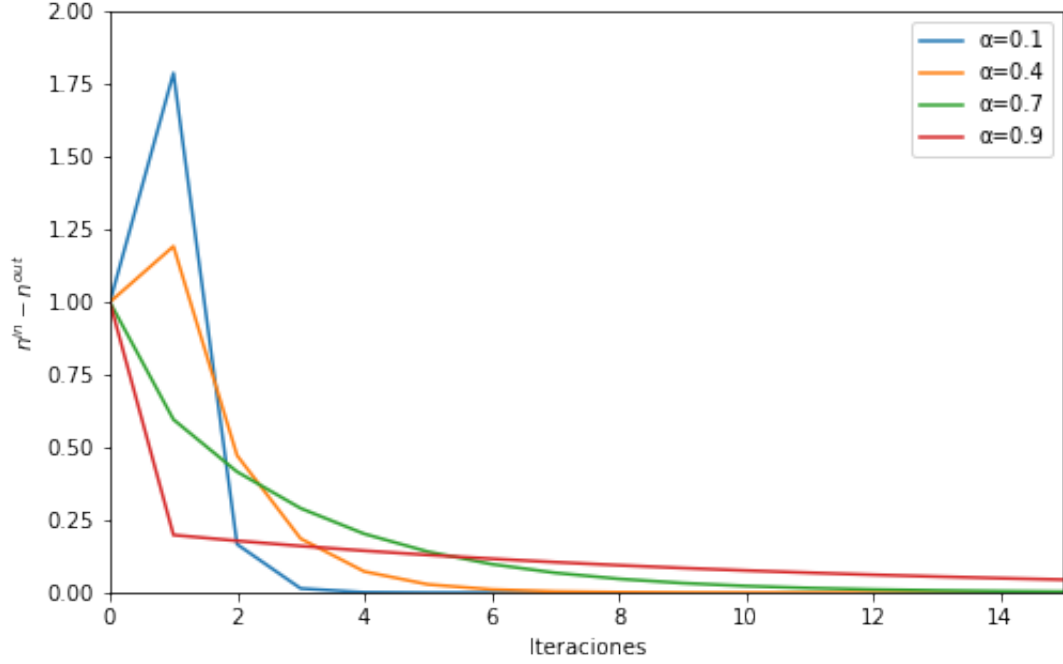


Figura 2: $(n^{in} - n^{out})$ frente al número de iteraciones necesarias para la convergencia para diferentes α 's

5. Resultados

Hemos implementado las ecuaciones que permiten la resolución exacta del modelo de Hubbard, tal y como las describimos en la Sección 3, y las ecuaciones que permiten su resolución aproximada mediante la DFT, descritas en la Sección 4. El código está accesible en un repositorio público [7].

Primero, vamos a comprobar si nuestro código funciona para resolver el dímero de Hubbard. Para ello, nos vamos a fijar en los resultados previamente obtenidos en el artículo *The Hubbard dimer: a density functional case study of a many-body problem* [9]. En este artículo, tenemos cálculos de referencia, tanto exactos como mediante DFT. Por ejemplo, podemos fijarnos en la Fig. 4 de ese trabajo, donde representan la energía del estado fundamental frente a la variación de potencial en los sitios 1 y 2 ($\Delta v = v_1 - v_2 = 2v_1$, ya que hemos tomado $v_1 = -v_2$), para diferentes términos de interacción U . Hemos replicado esos cálculos, y mostramos nuestros resultados en la Fig. 3. Puede comprobarse que son prácticamente idénticos a los mostrados en el artículo de referencia.

Como podemos observar en esa figura, para valores pequeños de U la energía DFT se ajusta bien al resultado exacto, pero a medida que aumentamos U , especialmente para valores de Δv pequeños, nos alejamos de la solución exacta. Puede decirse que la

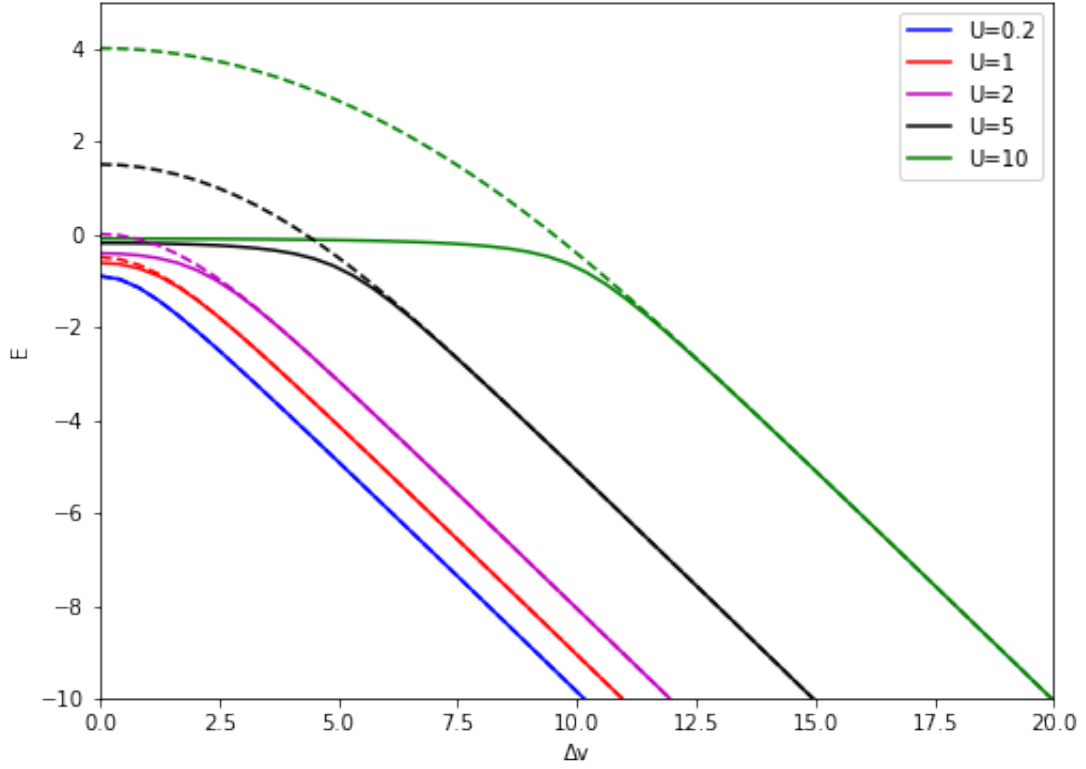


Figura 3: Energía del estado fundamental frente a la diferencia de potencial Δv , para el dímero de Hubbard, utilizando diversos valores del término de interacción U . En línea continua tenemos los resultados exactos y en discontinua los resultados del DFT. Hemos utilizado las unidades $2t = 1$.

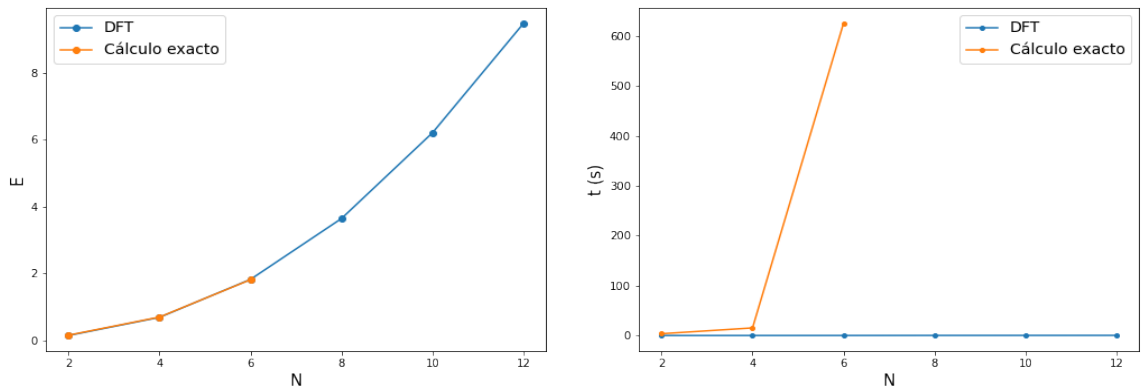


Figura 4: A la izquierda la energía del estado fundamental para un modelo de Hubbard con diferente número de electrones, fijando el número de sitios de la lattice a ocho. A la derecha, el tiempo de computación requerido en función del número de electrones.

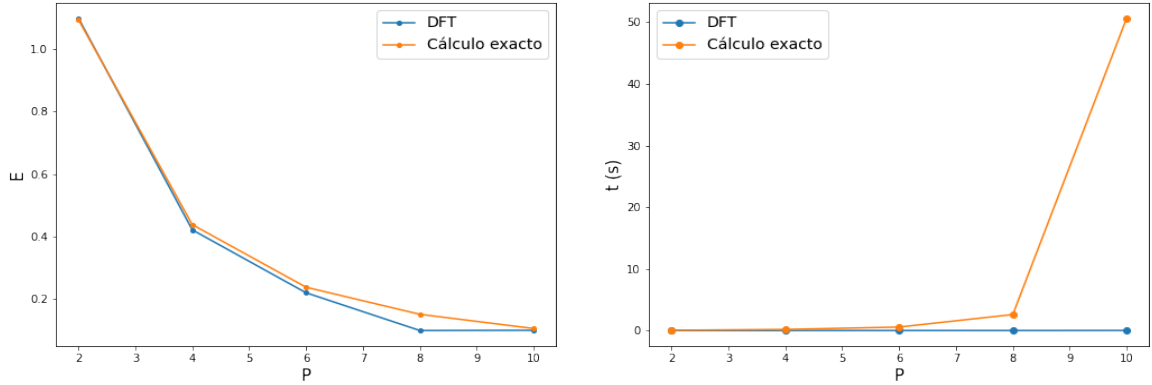


Figura 5: A la izquierda, la energía del estado fundamental de un modelo de Hubbard con dos electrones en función del número de sitios. A la derecha, el tiempo de computación también en función del número de sitios.

DFT con la aproximación de intercambio exacto es una buena aproximación cuando la interacción electrónica es pequeña, o domina el potencial externo.

A continuación, exponemos diversas comparativas entre la resolución exacta y solución DFT, pero para diferentes números de electrones y sitios. De esta forma también podemos ver que tal funciona el modelo aproximado para sistemas mayores que el dímero de Hubbard. Todas las simulaciones que se muestran a continuación se han realizado a un potencial externo constante para todos los sitios. El término de interacción se ha fijado a un valor $U=0.2$ (las unidades están determinadas por la condición $2t = 1$). Primero, realizamos una simulación para el número de electrones, N , variable, con los sitios, P , fijos ($P=8$). Los resultados se muestran en figura 4.

El coste computacional del cálculo exacto no nos permite obtener resultados para más de 6 electrones. Es evidente la diferencia de tiempos para este caso. Por contra, para más electrones, DFT sigue permitiendo fácilmente resolver el problema. Para los valores de energía exacta que disponemos, podemos ver como los valores de la energía DFT se ajustan satisfactoriamente (gracias al valor de U elegido).

Ahora, dejamos los electrones fijos, $N=2$, y vamos a variar los sitios, P . Los resultados de este cálculo se muestran en la Fig. 5. Podemos comprobar que, para $P=10$ la diferencia de tiempos aumenta drásticamente, mientras que los valores de la energía son muy parecidos.

6. Conclusiones

En este trabajo, hemos abordado, teórica y computacionalmente, el problema multielectrónico planteado en una lattice o retículo, en concreto el modelo de Hubbard. Hemos escrito un código capaz de resolver este problema de manera exacta, de dos maneras diferentes: representando directamente su formulación en segunda cuantización, y construyendo su representación matricial para un número fijo de partículas a partir de las reglas de Slater-Condon. También hemos estudiado la DFT, una de las aproximaciones más habituales al problema, y hemos escrito un código que implementa este método para el modelo de Hubbard.

Aunque haya sido un trabajo más enfocado en la programación y el diseño del código, gran parte del tiempo se ha dedicado al estudio del problema teórico: la segunda cuantización, y la DFT. Es por ello, que en la memoria también hemos dedicado parte del texto a introducir estos formalismos.

Las reglas de Slater-Condon son una buena herramienta para calcular elementos de matriz de los operadores de modelos multielectrónicos. De hecho, todos los códigos que abordan este problema, con la excepción de aquellos basados en la DFT, se basan en su aplicación. Sin embargo, incluso con la ayuda de estas reglas, la resolución exacta del problema, a medida que los sistemas crecen y se hacen más complejos, se vuelve más y más difícil, como nos ha ocurrido a nosotros en el caso de $P=8$ sitios y $N=8$ electrones. Aunque habría muchas posibilidades de mejora en cuanto a la optimización del código, la dificultad computacional crece exponencialmente. Este problema es intrínseco a este tipo de sistemas.

Por eso nace la necesidad de buscar formas aproximadas de resolver estos sistemas. Existen multitud de métodos, pero quizá el más habitual es la DFT. Hemos presentado brevemente los fundamentos de esta teoría; primero, los conceptos de matriz densidad y matrices de densidad reducida de diferentes órdenes; la idea de aplicar el principio variacional a las matrices densidad reducida o, en última instancia, a la densidad electrónica; finalmente, el teorema fundamental de la DFT, que establece una relación biunívoca entre potenciales externos y densidades en el estado fundamental.

Aplicando el método de Kohn-Sham, es decir, calculando las densidades del estado fundamental mediante un sistema de ecuaciones no lineales, podemos obtener la energía en el estado fundamental trabajando con un sistema ficticio (no interactuante) previamente definido. Para lograr que nuestro algoritmo de resolución de las ecuaciones no lineales sea auto-consistente, es decir, que evolucione en dirección de la densidad del estado fundamental, hemos utilizado una técnica de mezclado de densidades: el mezclado lineal, dependiente de un parámetro α . Dependiendo del valor de α , la

convergencia será más rápida e insegura, o bien lenta y más confiable. Existen diferentes métodos de mezclado de densidades que podíamos haber implementado, pero los problemas de convergencia que hemos tenido se deben a la degeneración de los niveles de energía, que se encuentran muy próximos entre sí, y probablemente no hubieran podido evitarse.

Hemos observado que nuestra implementación de la DFT reproduce los resultados de las energías del estado fundamental para el dímero de Hubbard reportados en la literatura previa existente sobre el tema. Con el término de intercambio y correlación que hemos utilizado (el intercambio exacto), hemos visto como las energías calculadas mediante la DFT son parecidas a las energías exactas cuando el término de interacción es pequeño en relación al término cinético, o al potencial externo. Asimismo, hemos podido ver como la diferencia en tiempos de cálculo entre la DFT y la diagonalización exacta crece de manera exponencial con el tamaño del sistema.

Siendo la resolución del problema de varios electrones interactuantes el problema computacional más importante en la Química Cuántica y en Física de Materiales, nos pareció que sería un buen aporte para la librería *QuTiP* un módulo DFT para problemas de modelos definidos en la lattice. Este trabajo ha sido un primer paso en ese sentido.

7. Bibliografía

- [1] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 276(1365):238–257, 1963.
- [2] Qutip quantum toolbox in python. <https://qutip.org/index.html>.
- [3] J. C. Slater. The theory of complex spectra. Phys. Rev., 34:1293–1322, Nov 1929.
- [4] E. U. Condon. The theory of complex spectra. Phys. Rev., 36:1121–1133, Oct 1930.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev., 136:B864–B871, Nov 1964.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [7] Repositorio del código utilizado. <https://github.com/Plou-sudo/hubbard.git>.
- [8] G. Stefanucci and R. Leeuwen. Nonequilibrium Many-Body Theory of Quantum Systems. A Modern Introduction. Cambridge University Press, 2013.
- [9] D J Carrascal, J Ferrer, J C Smith, and K Burke. The hubbard dimer: a density functional case study of a many-body problem. Journal of Physics: Condensed Matter, 27(39):393001, sep 2015.