

Trabajo de Fin de Máster  
Un Método para el Cálculo de la Mejor Función de Interacción  
Electrón-Electrón para un Funcional de Intercambio y  
Correlación Dado

Adrián Gómez Pueyo  
Dirigido por: Dr. Alberto Castro Barrigón y Dr. José Luis Alonso Buj

25 de junio de 2015

## Resumen

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es un método para abordar el problema de varios electrones. Es aproximada, ya que uno de los ingredientes, el llamado “funcional de intercambio y correlación”, no puede calcularse de manera exacta, y deben usarse diversas formulaciones aproximadas. En este trabajo de fin de máster abordamos el problema de la mejora de estas formulaciones de una manera alternativa: estudiando la relación entre la forma potencial de interacción electrónica y el funcional de intercambio y correlación. En principio, a cada forma de la interacción electrónica (que en la realidad es la forma Coulombiana) corresponde un potencial de intercambio y correlación. De forma que es imaginable que, dado un funcional de intercambio y correlación no exacto para la interacción Coulombiana, exista una interacción electrónica ficticia que le corresponda de forma exacta, o bien que le corresponda de forma aproximada pero óptima. Hemos construido un código que permite investigar numéricamente este problema, y en la presente memoria describimos los resultados obtenidos más relevantes.

## Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Density Functional Theory</b>	<b>2</b>
2.1. El Hamiltoniano Multielectrónico . . . . .	2
2.2. Matrices Densidad . . . . .	4
2.3. Teorema de Expansión. Electrones Independientes . . . . .	5
2.4. Principio Variacional . . . . .	6
2.5. Constrained Search Formalism . . . . .	7
2.6. Teorema de Hohenberg-Kohn. Método de Kohn-Sham . . . . .	8
2.7. Energía de Intercambio y Correlación . . . . .	9
2.7.1. Local Density Approximation (LDA) . . . . .	10
2.7.2. General Gradient Approximation (GGA) . . . . .	12
2.7.3. Funcionales Dependientes de los Orbitales para la Energía de Intercambio y Correlación . . . . .	13
2.7.4. Exact Exchange Functional (EXX) . . . . .	15
<b>3. Descripción del Proyecto</b>	<b>17</b>
3.1. Teoría . . . . .	17
3.2. Procedimiento Numérico . . . . .	18
3.2.1. Algoritmo BFGS y Método de Sternheimer . . . . .	19
3.3. Caso de Estudio: Dos Electrones en Una Dimensión . . . . .	20
3.4. Aproximación a la Solución Paso a Paso . . . . .	20
<b>4. Descripción Técnica del Programa</b>	<b>21</b>
4.1. <i>octopus</i> . . . . .	21
4.2. Programa . . . . .	22
<b>5. Resultados</b>	<b>23</b>
5.1. Local Density Approximation . . . . .	24
5.2. Exact Exchange Functional . . . . .	25
5.3. Comparación entre Cálculo Exacto y Exact Exchange Functional . . . . .	25
<b>6. Conclusiones</b>	<b>27</b>

## 1. Introducción

Una gran cantidad de propiedades de la materia (por ejemplo, las propiedades químicas, ciertas contribuciones al calor específico del material o la conductividad eléctrica) deben explicarse en función de la distribución de los electrones en el material. Gracias a la teoría cuántica de Schrödinger tenemos la forma de calcular la estructura electrónica de la materia al resolver la ecuación que lleva su nombre, pero este procedimiento resulta ser sumamente complicado: la ecuación de Schrödinger para un sistema de  $N$  electrones no es resoluble analíticamente en general, y computacionalmente, con cada electrón que añadimos el tiempo de cálculo crece exponencialmente – un hecho al que se refirió Walter Kohn denominándolo *la pared exponencial* [1].

Una de las formas de solucionar este problema es abandonar la función de onda como instrumento de cálculo y pasar a trabajar con algo que sea más accesible desde el punto de vista computacional, pero que contenga la misma información. La solución a este problema viene de la mano de la *Density Functional Theory* (DFT) [2], que sustituye la función de onda por la densidad electrónica como variable protagonista en los cálculos. Esta teoría tiene sus orígenes en los años 20 en los trabajos de Thomas [3] y Fermi [4], pero no fue hasta mediados de los 60 con los trabajos de Hohenberg, Kohn y Sham [5, 6] cuando fue formalizada. A partir de los años 70 fue utilizada para realizar cálculos en física del estado sólido, pero no fue hasta los 90 cuando se alcanzó la precisión necesaria para ser usada en química cuántica. Gracias a las recientes mejoras de hardware y software, la llegada de la nanotecnología – que nos ha permitido experimentar con sistemas a la escala que podemos simular –, y la continua mejora de teorías y algoritmos, se ha llegado a conseguir resultados aplicables a la industria. Por nombrar algunos ejemplos de estas aplicaciones, las técnicas de computación química se han empleado en la industria aeroespacial para entender la combustión y el impacto de altas temperaturas en diversos componentes, cálculos ab initio del desplazamiento causado en materiales por el impacto de neutrones han servido para mejorar las medidas de protección contra la radiación, y la medición del calor de formación de una molécula cuesta unas 50 veces más utilizando las técnicas experimentales clásicas que simulándolo mediante cálculos de primeros principios [7].

En DFT trabajamos con la densidad electrónica  $n(r)$ , una función de tres variables frente a las  $3N$  variables de la ecuación de Schrödinger, además de las variables de espín. Esto hace que los algoritmos para el cálculo de estos dos objetos sean mucho más eficaces. En este trabajo, emplearemos la DFT implementada en el programa *octopus* [8], que permite calcular la densidad electrónica utilizando las ecuaciones de Kohn-Sham (KS), que son el equivalente en DFT a la ecuación de Schrödinger.

En este Trabajo de Fin de Máster continuamos un proyecto que comenzó el año pasado en un Trabajo Académicamente Dirigido [9]. Se trata de explorar nuevas rutas para la obtención de lo que se conoce como el *funcional de intercambio y correlación*,  $E_{xc}[n]$ , objeto clave dentro de la DFT, rutas que parten únicamente desde primeros principios, y que permiten mejoras sistemáticas. La precisión de los cálculos realizados con DFT se basa en la fiabilidad de este funcional, pero por desgracia no se conoce su forma exacta. Este funcional se aproxima en la práctica, lo que hace que los cálculos DFT sean aproximados. En principio, está asociado a la forma de la interacción electrónica, que lógicamente se asume Coulombiana, pero que podría ser diferente; una interacción diferente conllevaría un funcional distinto. De modo que, dado un funcional de intercambio-correlación que es sólo aproximado asumiendo la interacción Coulombiana, ¿existe una forma de interacción electrónica para la cual es exacto? El objetivo de este trabajo ha sido triple: (1) repasar y ampliar los fundamentos de la DFT, que se resumirán a continuación; (2) la mejora de un código basado en la DFT que nos permita obtener la función de interacción electrónica asociada a un determinado funcional de intercambio y correlación; y (3) avanzar en la resolución de la pregunta que acabamos de plantear.

Hemos estudiado el caso más sencillo: dos electrones en una dimensión (1D). En concreto, hemos buscado el potencial de interacción electrónico que, para dos electrones en 1D, convierta en exacta la llamada “Local Density Approximation” (LDA) y el “Exact Exchange Functional”

(EXX) (secciones 1.5 y 2.2 de [2] respectivamente), que son dos de las aproximaciones más importantes al término de intercambio y correlación mencionado anteriormente. Para solucionar este problema, hemos creado un programa que calcula densidades electrónicas mediante DFT, y mediante cálculos exactos, y cambia el potencial de interacción hasta que ambas coinciden.

En el TAD trabajamos sólo con LDA pero este año hemos incluido el funcional de intercambio exacto EXX. Además, la optimización se hace sobre una familia de potenciales externos en vez de sobre uno solo. Mientras que el programa del año pasado utilizaba un algoritmo independiente del gradiente de la función a minimizar, en este trabajo se utiliza un algoritmo dependiente del gradiente, por lo que hemos implementado un método para el cálculo de este gradiente basado en la teoría de perturbaciones.

Esta memoria se ha articulado del siguiente modo: En primer lugar, describimos la DFT en la sección 2 para introducir las herramientas conceptuales que necesitamos para abordar el problema. En la sección 3 damos una descripción detallada del problema y el método elegido para solucionarlo. A continuación, describimos el programa creado para calcular el potencial y el software asociado que hemos necesitado en la sección 4. Presentamos los resultados de las simulaciones numéricas en la sección 5 y finalmente las conclusiones obtenidas en la sección 6.

## 2. Density Functional Theory

Una de las formas de simular y describir las estructuras electrónicas de distintos tipos de sistemas consiste en dejar de lado la formulación de la física cuántica basada en la función de onda multielectrónica, y sustituirla por lo que se conoce como *Density Functional Theory*. Esta teoría sustituye las funciones de onda por la densidad electrónica del sistema, lo que hace que para un sistema de  $N$  electrones, en vez de necesitar las  $3N$  variables espaciales más las variables de espín, sólo tengamos 3 variables espaciales y las de espín. De esta forma se consigue ahorrar una gran cantidad de tiempo de cálculo.

### 2.1. El Hamiltoniano Multielectrónico

Cualquier problema en Mecánica Cuántica viene definido por su correspondiente Hamiltoniano, y por ello comenzaremos por explicitar la forma del Hamiltoniano de un sistema de electrones y núcleos en aproximación no relativista:

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^M \frac{\hat{P}_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{|\hat{R}_{\alpha} - \hat{R}_{\beta}|} + \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|} - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Z_{\alpha}e^2}{|\hat{r}_i - \hat{R}_{\alpha}|} + \sum_{i=1}^N v^e(\hat{r}_i) + \sum_{\alpha=1}^M v^n(\hat{R}_{\alpha}). \quad (2.1.1)$$

Las variables etiquetadas con  $\alpha$  se refieren a los  $M$  núcleos del sistema y las etiquetadas con  $i$  a los  $N$  electrones. Los momentos asociados a núcleos y electrones son  $\hat{P}_{\alpha}$  y  $\hat{p}_i$ , respectivamente,  $m_{\alpha}$  es la masa del núcleo  $\alpha$ ,  $m_e$  es la masa del electrón,  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $e$  es la carga del electrón,  $Z_{\alpha}$  es el múltiplo de la carga del electrón asociada al núcleo  $\alpha$ ,  $\hat{R}_{\alpha}$  es el operador asociado a la posición del núcleo  $\alpha$ ,  $\hat{r}_i$  es el operador posición asociado al electrón  $i$ , y  $v^e$  y  $v^n$  son potenciales externos que actúan sobre los electrones y los núcleos respectivamente. Consideraremos que los potenciales externos  $v^n$  y  $v^e$  no dependen del tiempo, ya que nos ocuparemos del estado fundamental del sistema. También notamos que no aparecen variables de espín en el Hamiltoniano, lo que se debe a que en una aproximación estrictamente no relativista no aparecen campos magnéticos.

Por mayor comodidad, a partir de ahora utilizaremos unidades atómicas definidas como

$$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = e^2 = m_e = \hbar = 1. \quad (2.1.2)$$

Igualmente a partir de ahora nos ocuparemos únicamente del problema electrónico, por lo que consideramos que las variables nucleares no son operadores cuánticos sino una serie de parámetros fijos. Es decir, estamos haciendo una aproximación semicásica con núcleos estáticos.

Una vez realizada esta aproximación, nos tenemos que ocupar del *Hamiltoniano electrónico*

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|} - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\hat{r}_i - R_\alpha|}, \quad (2.1.3)$$

donde ahora  $R_\alpha$  no es un operador, sino un parámetro. Suelen denotarse

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2}, \quad (2.1.4)$$

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\hat{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\hat{r}_i - R_\alpha|}, \quad (2.1.5)$$

$$\hat{W} = \sum_{ij} w(|\hat{r}_i - \hat{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\hat{r}_i - \hat{r}_j|}. \quad (2.1.6)$$

En esta sección estamos asumiendo que los electrones interactúan mediante la interacción de Coulomb  $w(r) = 1/r$  – que es la interacción real. No obstante, la teoría puede desarrollarse igual con funciones de interacción  $w$  ficticias, siendo esta idea esencial en el presente trabajo.

El espacio de Hilbert del sistema multielectrónico se forma tomando el producto tensorial de  $N$  espacios de Hilbert monoelectrónicos

$$\mathcal{H} = \otimes_{i=1}^N \mathcal{H}(i), \quad (2.1.7)$$

donde cada  $\mathcal{H}(i)$  es generado por los operadores de posición y momento  $\{\hat{r}, \hat{p}\}$  de un electrón y los operadores de espín de Pauli  $\{\hat{\sigma}_x, \hat{\sigma}_y, \hat{\sigma}_z\}$ . Un electrón se puede caracterizar completamente por la función de onda  $\psi(r\sigma)$ , donde la variable de espín puede tomar dos valores ( $\pm \frac{1}{2}, \uparrow\downarrow$ , etc), es decir,  $\{\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}, \hat{\sigma}_z\}$  es un conjunto completo de operadores compatibles. Utilizaremos la notación  $x \equiv r\sigma$ , por lo que la *función de ondas multielectrónica* adoptará la forma

$$\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (2.1.8)$$

Debido a que los electrones son fermiones, la función de onda multielectrónica ha de ser antisimétrica, es decir, bajo acción del operador permutación  $\hat{P}$  sobre el orden de los electrones  $\{1, 2, \dots, N\}$

$$\hat{P}\Phi = \text{sgn}(\hat{P})\Phi, \quad (2.1.9)$$

donde  $\text{sgn}(\hat{P})$  es la signatura de la permutación  $\hat{P}$ . Asimismo, todo operador lineal hermítico en  $\mathcal{H}$  ha de ser simétrico, es decir

$$[\hat{A}, \hat{P}] = 0, \quad \forall \hat{P}. \quad (2.1.10)$$

Esta simetría para los observables implica que un observable  $\hat{\Omega}$  puede descomponerse en

$$\hat{\Omega} = \hat{\Omega}^{(1)} + \hat{\Omega}^{(2)} + \dots + \hat{\Omega}^{(N)}, \quad (2.1.11)$$

donde  $\hat{\Omega}^{(1)}$  es el término de un cuerpo,  $\hat{\Omega}^{(2)}$  es el término de dos cuerpos, ..., y  $\hat{\Omega}^{(N)}$  es el término de  $N$  cuerpos, es decir, pueden descomponerse respectivamente del siguiente modo:

$$\hat{\Omega}^{(1)} = \sum_{i=1}^N \hat{\Omega}_i, \quad (2.1.12)$$

$$\hat{\Omega}^{(2)} = \frac{1}{2!} \sum_{i,j} {}' \hat{\Omega}_{ij}, \quad (2.1.13)$$

$$\hat{\Omega}^{(N)} = \frac{1}{N!} \sum_{i_1, i_2, \dots, i_N} {}' \hat{\Omega}_{i_1 i_2 \dots i_N}, \quad (2.1.14)$$

siendo  $\hat{\Omega}_{i_1 i_2 \dots i_k}$  un operador que actúa en el espacio de Hilbert  $\{i_1, i_2, \dots, i_k\}$  y  $\sum'_{i_1, i_2, \dots, i_k}$  es la suma sobre todos los términos excepto aquellos en los que algún índice coincide con otro. Como se puede apreciar, el Hamiltoniano 2.1.3 tiene operadores de uno y dos cuerpos.

## 2.2. Matrices Densidad

La *densidad electrónica* es el objeto esencial en DFT. Pertenece, en realidad, a una jerarquía de objetos, las matrices densidad reducidas (RDMs), que introducimos en esta sección.

Dada una función de onda multielectrónica  $\Psi$ , definimos la *matriz densidad de orden N*:

$$\Gamma^{(N)}(x'_1, \dots, x'_N | x_1, \dots, x_N) \equiv \Psi^*(x'_1, \dots, x'_N) \Psi(x_1, \dots, x_N), \quad (2.2.1)$$

$\Gamma^{(N)}$  es un funcional de  $\Psi$ . Si definimos previamente el *operador densidad*  $\hat{\rho} = |\Psi\rangle\langle\Psi|$  vemos que  $\Gamma^{(N)}$  son los elementos de matriz de  $\hat{\rho}$ . Ahora definimos la *matriz densidad reducida de orden p* como:

$$\begin{aligned} \Gamma^{(p)}(x'_1, \dots, x'_p | x_1, \dots, x_p) &\equiv \\ \binom{N}{p} \int dx_{p+1} \dots dx_N \Psi^*(x'_1, \dots, x'_p, x_{p+1}, \dots, x_N) \Psi(x_1, \dots, x_N). \end{aligned} \quad (2.2.2)$$

A orden uno tenemos

$$\Gamma^{(1)}(x'_1 | x_1) \equiv N \int dx_2 \dots dx_N \Psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_N) \Psi(x_1, \dots, x_N). \quad (2.2.3)$$

Definimos la diagonal de las matrices densidad como

$$\gamma^{(p)}(x_1, \dots, x_p) \equiv \Gamma^{(p)}(x_1, \dots, x_p | x_1, \dots, x_p). \quad (2.2.4)$$

La diagonal de orden uno se suele denominar *densidad de espín* y se denota como

$$n_\sigma(r) \equiv \gamma^{(1)}(x), \quad (2.2.5)$$

y, finalmente, la *densidad electrónica* es:

$$n(r) = \sum_\sigma n_\sigma(x). \quad (2.2.6)$$

Una vez definidas las matrices densidad, veamos algunas de sus propiedades:

1. Son hermíticas:

$$\Gamma^{(p)}(x'_1, \dots, x'_p | x_1, \dots, x_p) = \Gamma^{(p)}(x_1, \dots, x_p | x'_1, \dots, x'_p)^*. \quad (2.2.7)$$

2. Son antisimétricas:

$$\Gamma^{(p)}(x'_{\hat{P}_1}, \dots, x'_{\hat{P}_p} | x_1, \dots, x_p) = \text{sgn}(\hat{P}) \Gamma^{(p)}(x'_1, \dots, x'_p | x_1, \dots, x_p). \quad (2.2.8)$$

3. La matriz densidad de orden  $(p - 1)$  puede obtenerse de la matriz densidad de orden  $p$  mediante la relación

$$\begin{aligned} \Gamma^{(p-1)}(x'_1, \dots, x'_{p-1} | x_1, \dots, x_{p-1}) &= \\ \frac{p}{N + 1 - p} \int dx_p \Gamma^{(p)}(x'_1, \dots, x'_{p-1}, x_p | x_1, \dots, x_p). \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

4. Normalización:

$$\int dx_1 \dots dx_p \gamma^{(p)}(x_1, \dots, x_p) = \binom{N}{P}. \quad (2.2.10)$$

En particular

$$\int dx \gamma^{(1)}(x) = \sum_{\sigma} \int dr n_{\sigma}(r) = \int dr n(r) = N. \quad (2.2.11)$$

5. Si dos o más argumentos son iguales, las matrices densidad se anulan. En particular

$$\gamma^{(2)}(x, x) = 0. \quad (2.2.12)$$

Este hecho se denomina *agujero de Fermi*, y es consecuencia directa del principio de exclusión de Pauli.

6. Si  $\hat{\Omega}^{(1)}$  es un operador de un cuerpo, entonces

$$\langle \Psi | \hat{\Omega}^{(1)} | \Psi \rangle = \int dx_1 [\Omega^{(1)} \Gamma^{(1)}(x'_1 | x_1)]|_{x'_1=x_1}. \quad (2.2.13)$$

Esto nos lleva a las siguientes relaciones:

$$\langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int dr [\nabla^2 \Gamma(x'_1 | x_1)]|_{x'_1=x_1}, \quad (2.2.14)$$

$$\langle \Psi | \hat{V} | \Psi \rangle = \int dr v(r) n(r). \quad (2.2.15)$$

7. Si  $\hat{\Omega}^{(2)}$  es un operador de dos cuerpos, entonces

$$\langle \Psi | \hat{\Omega}^{(2)} | \Psi \rangle = \iint dx_1 dx_2 [\Omega^{(2)} \Gamma^{(2)}(x'_1, x'_2 | x_1, x_2)]|_{x'_1=x_1, x'_2=x_2}. \quad (2.2.16)$$

Esto nos lleva a la siguiente relación:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{W} | \Psi \rangle &= \iint dx_1 dx_2 \left[ \frac{1}{|r_1 - r_2|} \Gamma^{(2)}(x'_1, x'_2 | x_1, x_2) \right] |_{x'_1=x_1, x'_2=x_2} = \\ &\sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \iint dr_1 dr_2 \frac{\gamma^{(2)}(r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2)}{|r_1 - r_2|}. \end{aligned} \quad (2.2.17)$$

Examinando estas últimas propiedades, vemos que si conocemos  $\Gamma^{(2)}(x'_1, x'_2 | x_1, x_2)$  estamos en condiciones de calcular  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  sin necesidad de utilizar la enorme función de onda  $\Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ . Esta observación está en la raíz de la DFT y de las teorías basadas en las RDMs en general: las cantidades observables de los sistemas físicos parecen estar contenidas en las RDMs, y no se necesita la enorme función de onda para su cálculo.

### 2.3. Teorema de Expansión. Electrones Independientes

Hemos visto como la función de onda (y en consecuencia, las RDMs) de un sistema multi-electrónico debe ser antisimétrica. La manera de asegurar esta antisimetría consiste en manejar los llamados determinantes de Slater, que definiremos a continuación. Además, estos determinantes de Slater constituyen soluciones completas del problema de electrones independientes, y como veremos en DFT necesitaremos manejar, de manera auxiliar, estos sistemas de electrones independientes. Por ello introducimos en esta subsección estos conceptos básicos.

Sea  $\{\psi_k\}_{k=1}^{\infty}$  una base de funciones de onda monoelectrónicas u *orbitales*. Si suponemos que nuestro sistema posee  $N$  electrones, denominamos *configuración ordenada* a una selección de

índices  $k = \{k_1, k_2, \dots, k_N\}$  tal que  $k_1 < k_2 < \dots < k_N$ . Llamamos *determinante de Slater* asociado a la configuración  $k$  a la función de onda multielectrónica

$$\Psi_k(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_1(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \psi_N(x_1) & \dots & \psi_N(x_N) \end{bmatrix}. \quad (2.3.1)$$

Puede demostrarse (sección 7 de [10]) que el conjunto  $\{\Psi_k\}_k$  es una base ortonormal del subespacio antisimétrico del espacio de Hilbert  $\mathcal{H}$ . Esto significa que toda función de onda multielectrónica puede descomponerse mediante los determinantes de Slater:

$$\Psi = \sum_k c_k \Psi_k, \quad c_k = \langle \Psi_k | \Phi \rangle. \quad (2.3.2)$$

Consideremos ahora el problema de  $N$  fermiones independientes, es decir,

$$\hat{W} = 0 \quad \Rightarrow \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (2.3.3)$$

que puede escribirse como el denominado *Hamiltoniano de un cuerpo*:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i). \quad (2.3.4)$$

Si resolvemos el problema de una partícula

$$\hat{h}\varphi_k = \varepsilon_k \varphi_k, \quad (2.3.5)$$

y formamos configuraciones con la base  $\{\varphi_k\}_k$ , se sigue que los determinantes de Slater  $S(k)$  son soluciones del problema de  $N$  fermiones:

$$\hat{H}|S(k)\rangle = E(k)|S(k)\rangle, \quad E(k) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (2.3.6)$$

Si  $k = \{1, 2, \dots, N\}$ ,  $|S(k)\rangle$  es el estado fundamental del sistema y  $E(k)$  la energía del estado fundamental.

## 2.4. Principio Variacional

La ecuación de Schrödinger es equivalente a un *principio variacional* para funciones de onda: tenemos que hacer extremo el funcional  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  sujeto a la condición de normalización  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ , es decir, tenemos que hacer la variación a primer orden igual a cero:

$$\delta E[\Psi] = \delta \left\{ \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \right\} = 0. \quad (2.4.1)$$

El estado fundamental del sistema y su energía asociada se hallan minimizando la expresión entre paréntesis.

La búsqueda de un mínimo en el espacio global de funciones antisimétricas es demasiado difícil. Es por ello que generalmente se buscan mínimos en espacios restringidos, para obtener soluciones aproximadas. Para hallar estos extremos en un espacio restringido de funciones de onda se utiliza el *método de Rayleigh-Ritz*. Por ejemplo, la aproximación de Hartree-Fock al estado fundamental consiste en encontrar el determinante de Slater  $\Phi$  que minimiza  $\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle / \langle \Phi | \Phi \rangle$ . La solución sin restringir el espacio de funciones de 2.4.1 puede hallarse si nos damos cuenta de que es equivalente a la solución sin restringir que podemos hallar utilizando los multiplicadores de Lagrange para

$$\delta \left\{ \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - E \langle \Psi | \Psi \rangle \right\} = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle \delta \Psi | \hat{H} - E | \Psi \rangle = 0. \quad (2.4.2)$$

Como  $\delta\Psi$  es arbitraria, hemos recuperado la ecuación de Schrödinger. Finalmente, cabe resaltar que los autoestados de  $\hat{H}$  son extremos de  $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle/\langle\Psi|\Psi\rangle$ .

Supongamos ahora que tenemos un funcional de la energía del estado fundamental del sistema en función de la matriz densidad reducida de orden  $k$

$$E = E[\Gamma^{(k)}]. \quad (2.4.3)$$

Es decir, tenemos una expresión, o un procedimiento, que asocia a la RDM de orden  $k$  de un sistema en el estado fundamental, su energía correspondiente. Ahora bien, este funcional puede utilizarse para la RDM del estado fundamental correcto, o para otra cualquiera. El principio variacional sin embargo nos permite garantizar lo siguiente: Si  $\Gamma_0^{(k)}$  es la matriz que describe el estado fundamental de nuestro sistema, se debe cumplir que

$$E[\Gamma_0^{(k)}] \leq E[\Gamma^{(k)}], \quad (2.4.4)$$

para cualquier otra  $\Gamma^{(k)}$ . Por tanto, podemos encontrar  $\Gamma_0^{(k)}$  resolviendo

$$\frac{\delta E}{\delta \Gamma^{(k)}} = 0. \quad (2.4.5)$$

Este razonamiento constituye el fundamento metodológico de la DFT, y en general de las teorías de estructura electrónica basadas en las RDMs, de las que la DFT es en realidad su principal exponente: se parte de un funcional exacto o aproximado, y se establece un procedimiento para realizar la minimización.

Para  $k = 2$ , el funcional  $E = E[\Gamma^{(2)}]$  es exacto y conocido tal y como vimos anteriormente, por lo que en principio ya podríamos resolver el problema multielectrónico utilizando funciones de 4 puntos en vez de  $N$  puntos. Sin embargo, existe un problema esencial: la variación ha de hacerse restringida a  $\Gamma^{(k)}$  *N-representables*, es decir, que puedan escribirse como la matriz densidad reducida de una función de onda  $\Gamma^{(k)} = \Gamma^{(k)}[\Psi]$ , y para  $k = 2$  las condiciones de *N*-representabilidad son desconocidas. Es por ello que una *teoría del funcional de la RDM de orden 2* no ha avanzado significativamente.

La idea principal en DFT es utilizar únicamente la parte diagonal de la RDM de orden 1, es decir, partir de un funcional

$$E = E[n]. \quad (2.4.6)$$

La *N*-representabilidad en este caso no es un problema, ya que cualquier función que cumpla  $\int dr n(r) = N$  y  $n(r) \geq 0$ , y sea lo suficientemente regular es *N*-representable. Por el contrario, nos enfrentamos ahora a la siguiente pregunta: ¿existe  $E = E[n]$  y, si existe, lo podemos construir? La respuesta a esta pregunta constituye el cuerpo teórico de la DFT, y la resumiremos en las siguientes secciones.

## 2.5. Constrained Search Formalism

Sea  $\mathcal{N}$  el conjunto de densidades *N*-representables, es decir, funciones  $n(r)$  para las que existe al menos una función de ondas de *N* electrones tales que

$$n(r) \equiv n(r_1) = \int dr_2 \dots dr_N |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2, \quad (2.5.1)$$

donde por el momento no tenemos en cuenta el espín. Consideraremos por simplicidad un sistema de *N* electrones, con *N* par, y cuyo estado fundamental es de espín 0. Definimos el funcional

$$\begin{aligned} F : \mathcal{N} &\longrightarrow \mathbb{R} \\ n &\longrightarrow F[n] \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

donde

$$F[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle. \quad (2.5.3)$$

La minimización se hace sobre todas las funciones de onda multielectrónicas cuya densidad es  $n$ . Éste es un funcional universal en el sentido de que no depende del potencial externo  $\hat{V}$  que apliquemos al sistema. Para un sistema con electrones no interactuantes ( $\hat{W} = 0$ ) llamamos a este funcional

$$T_s[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle. \quad (2.5.4)$$

Advertir que, debido a que en este caso se trata de un sistema de electrones independientes, el mínimo se alcanzará para una función de onda compuesta por un único determinante de Slater. Para un sistema de  $N$  electrones con un potencial externo  $\hat{V}$  definimos el funcional

$$E_v[n] = F[n] + \int dr v(r) n(r) = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.5.5)$$

El mínimo de  $E_v$  es la energía del estado fundamental del sistema:

$$E_0 = \min_n E_v[n]. \quad (2.5.6)$$

La densidad que produce el mínimo,  $n_0$ , se denomina densidad del estado fundamental (o de uno de ellos si hay degeneración).

Si asumimos la diferenciabilidad de  $F$  el mínimo será un extremo de  $E_v$ :

$$\frac{\delta E_v}{\delta n(r)} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\delta F}{\delta n(r)} + v(r) = 0. \quad (2.5.7)$$

Podemos leer esta ecuación de dos maneras: si fijamos  $v$ , la solución  $n_0$  a esta ecuación es la densidad del estado fundamental del sistema definido por  $v$ ; pero si fijamos  $n_0$ ,  $v$  será el potencial de aquel sistema cuya densidad del estado fundamental es  $n_0$ .

## 2.6. Teorema de Hohenberg-Kohn. Método de Kohn-Sham

Llamamos *densidades v-representables* a aquellas funciones  $n(r)$  para las que existe al menos un potencial  $v(r)$  tal que  $n(r)$  es la densidad del estado fundamental del sistema definido por  $v(r)$ . Veamos ahora una de las piezas angulares de DFT, el *teorema de Hohenberg-Kohn*. El teorema de Hohenberg-Kohn nos dice que existe una relación uno a uno entre densidades *v*-representables y potenciales  $v(r)$  que generan estados fundamentales no degenerados. La demostración es inmediata a partir de la segunda observación que hemos hecho al final del apartado anterior.

Este teorema nos dice que no puede haber dos potenciales distintos (salvo constante) que generen densidades de estado fundamental iguales. Esto nos permite establecer la existencia del funcional  $v = v[n]$  y en consecuencia la existencia del funcional  $E = E[n]$  al que aludíamos anteriormente. Sin embargo, se trata de una prueba de existencia, no constructiva, y desconocemos la forma del funcional. Por ello, tenemos que encontrar alguna forma de aproximar  $E[n]$  de forma que nos permita trabajar con él. Ahora veremos la forma en la que este problema ha sido abordado en general en las últimas décadas, basada en el uso de un sistema auxiliar de electrones no interactuantes.

Utilizando el formalismo de búsqueda restringida a un sistema de electrones no interactuantes llegamos a

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(r)} + v_s(r) = 0. \quad (2.6.1)$$

Si suponemos que  $n_0$  es la densidad del estado fundamental “real” (aquella asociada a un sistema de electrones interactuantes sometidos a un potencial externo  $v(r)$ ), podemos resolver esta ecuación para  $v_s(r)$ , al que denominamos *potencial de KS*. Lo que estamos haciendo es asociar a cada sistema de electrones real un sistema de electrones no interactuantes ficticio, el *sistema de KS*, definido por el potencial  $v_s$ , que está determinado por la densidad del sistema real ( $v_s = v_s[n_0]$ ). Ambos sistemas comparten la misma  $n_0$ .

Como hemos visto antes, la solución al sistema de KS, un sistema de electrones independientes, es un único determinante de Slater. Por lo tanto, puede resolverse hallando la solución a un conjunto de ecuaciones de una partícula conocidas como *ecuaciones de KS*:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s[n](r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r), \quad (2.6.2)$$

$$n(r) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\varphi_i(r)|^2. \quad (2.6.3)$$

Aquí  $\{\varphi_i\}_{i=1}^{N/2}$  son los denominados *orbitales de KS*. Son ecuaciones de Schrödinger no lineales, ya que  $v_s$  depende de  $n$ . Sin embargo, el problema esencial es que desconocemos  $v_s[n]$ . Advertir que estamos implícitamente asumiendo un problema de “espín restringido”:  $N$  electrones agrupados de dos en dos, ocupando el mismo orbital espacial con espín opuesto.

## 2.7. Energía de Intercambio y Correlación

La sección precedente ha presentado la “ruta de KS”, basada en un sistema de electrones no interactuantes, para abordar el problema de obtener la densidad y energía del estado fundamental de un sistema multielectrónico. Esta ruta está basada en el uso del potencial de KS, que sigue siendo un objeto desconocido. Veremos ahora como descomponer este objeto en diversos términos, de forma que la parte desconocida puede encapsularse en el llamado término de intercambio y correlación, que es el que debe aproximarse.

De las ecuaciones de Euler asociadas al problema interactuante 2.5.7 y no interactuante 2.6.1 llegamos (salvo constante) a

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(r)} + v_s(r) = \frac{\delta F}{\delta n(r)} + v(r). \quad (2.7.1)$$

Definimos el *funcional de energía de intercambio y correlación*  $E_{xc}[n]$  como

$$E_{xc}[n] = F[n] - U[n] - T_s[n], \quad (2.7.2)$$

donde

$$U[n] = \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|}, \quad (2.7.3)$$

es la energía clásica de interacción electrostática asociada a la densidad electrónica  $n$ . Sustituyendo en 2.7.1 llegamos a

$$v_s[n](r) = v(r) + \frac{\delta U}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)} = v(r) + v_H[n](r) + v_{xc}[n](r), \quad (2.7.4)$$

donde

$$v_H[n](r) = \frac{\delta U}{\delta n(r)} = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|}, \quad (2.7.5)$$

$$v_{xc}[n](r) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(r)}, \quad (2.7.6)$$

siendo  $v_H$  el *potencial de Hartree* y  $v_{xc}$  el *potencial de intercambio y correlación*.

Si  $n$  es la densidad del estado fundamental del sistema, la energía correspondiente es

$$E_{KS} = F[n] + V[n] = T_s[n] + V[n] + E_{xc}[n] + U[n], \quad (2.7.7)$$

donde

$$V[n] = \int dr n(r) v(r), \quad (2.7.8)$$

$$T_s[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle = \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle, \quad (2.7.9)$$

siendo  $\{\varphi_i\}_{i=1}^{N/2}$  los orbitales de KS. Podemos reescribir este resultado como

$$E_{KS} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i - U[n] - \int dr v(r) n(r) - E_{xc}[n]. \quad (2.7.10)$$

No sabemos calcular de forma exacta  $E_{xc}[n]$ . Se suele dividir en dos partes, una de intercambio  $E_x[n]$  y otra de correlación  $E_c[n]$ :

$$E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n], \quad (2.7.11)$$

$$E_x = \langle \Phi^{ks} | \hat{W} | \Phi^{ks} \rangle - U[n], \quad (2.7.12)$$

$$E_c[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle - \langle \Phi^{KS} | \hat{T} + \hat{W} | \Phi^{KS} \rangle, \quad (2.7.13)$$

donde  $\Phi^{KS}$  es el determinante de Slater formado a partir de los orbitales de KS.

El mayor reto de la DFT desde su nacimiento ha sido encontrar aproximaciones adecuadas al funcional  $E_{xc}$ . Idealmente, un funcional de la densidad electrónica debería (1) derivarse de forma no empírica; (2) ser universal (en principio un funcional debería funcionar para todo tipo de sistemas); (3) ser lo suficientemente simple como para que podamos realizar cálculos; y (4) tener la precisión necesaria para que los resultados obtenidos para sistemas reales sean útiles. A continuación, describimos algunas de las aproximaciones más importantes al funcional: LDA, GGA, y EXX.

### 2.7.1. Local Density Approximation (LDA)

La *Local Density Approximation* (LDA) tiene la siguiente definición:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int dr n(r) \varepsilon_{xc}^{\text{GHE}}(n(r)). \quad (2.7.14)$$

Aquí,  $\varepsilon_{xc}^{\text{GHE}}(n(r))$  es la energía de intercambio y correlación del gas homogéneo de electrones, que describimos brevemente a continuación. El gas homogéneo de electrones se caracteriza por tener densidad electrónica  $n$  constante:

$$n(r) = n \quad \forall r. \quad (2.7.15)$$

Este gas se extiende por todo el espacio, por lo que el número de electrones es infinito. Para estudiar el sistema, se divide el espacio en cubos de lado  $L$  y consideramos condiciones de contorno periódicas. Para que la solución sea consistente, los resultados que obtengamos deben ser coherentes cuando hagamos el límite  $L \rightarrow \infty$ .

Que la densidad de electrones (que suponemos está en el nivel fundamental) sea constante implica que el potencial externo también debe ser constante

$$v(r) = v_0 \quad \forall r, \quad (2.7.16)$$

y podemos tomar sin pérdida de generalidad que  $v_0 = 0$ , ya que debe respetarse la invariancia translacional. Generalmente se considera que hay una distribución de carga positiva inerte y opuesta a la electrónica para mantener la neutralidad del sistema. Este sistema puede parecer artificial y muy académico, pero es capaz de dar buenos resultados para metales simples como el sodio. Para un estudio completo sobre este sistema y la deducción de las expresiones que presentamos a continuación ver la sección 1.5 de [2].

Como hemos visto en la sección anterior, dividimos el funcional de intercambio-correlación en dos partes, la de intercambio  $E_x^{\text{LDA}}$  y la de correlación  $E_c^{\text{LDA}}$ . La expresión para el funcional de intercambio por electrón  $e_x^{\text{LDA}}$  puede calcularse de forma analítica hallando la densidad de intercambio de un hueco a una distancia  $u$  de un electrón

$$n_x(u) = - \sum_{\sigma} \frac{|\rho_1(r+u, \sigma; r, \sigma)|^2}{n(r)} = -2 \frac{|\rho_1(r+u, \sigma; r, \sigma)|^2}{n(r)}, \quad (2.7.17)$$

$$\rho_1(r+u, \sigma; r, \sigma) = \sum_l \varphi_{l\sigma}^\dagger(r+u) \varphi_{l\sigma}(r), \quad (2.7.18)$$

donde  $\rho_1$  es la matriz densidad monoelectrónica de espín  $\sigma$  y la suma sobre  $l$  sólo cuenta los orbitales ocupados. Para llegar a la energía de intercambio integramos esta densidad de intercambio a todo el espacio obteniendo:

$$E_x[n] = \iint dr dr' \frac{n(r)n_x(r, r')}{|r - r'|}, \quad (2.7.19)$$

Para el caso que nos atañe, el del gas homogéneo de electrones, esta integral toma un valor por electrón:

$$e_x^{\text{LDA}}[n] = \int_0^{+\infty} du 2\pi u n_x(u) = -\frac{3}{4\pi} \frac{(9\pi/4)^{\frac{1}{3}}}{r_s}, \quad (2.7.20)$$

donde  $r_s$  es el *radio de Seitz*, dado por  $r_s = (\frac{3}{4\pi n})^{\frac{1}{3}}$ .

Por otro lado, para el gas homogéneo de electrones la energía de correlación  $e_c^{\text{LDA}}$  sólo se conoce en los límites de alta y baja densidad. El límite de alta densidad ( $r_s \rightarrow 0$ ) es el límite de acoplamiento débil, en el cual

$$e_c^{\text{LDA}}(r_s \rightarrow 0) = c_0 \log r_s - c_1 + c_2 \log r_s + c_3 r_s + \dots \quad (2.7.21)$$

Por otro lado, el límite de baja densidad ( $r_s \rightarrow \infty$ ) es el límite de fuerte acoplamiento, y tenemos

$$e_c^{\text{LDA}}(r_s \rightarrow \infty) = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (2.7.22)$$

Una expresión que encompasa ambos límites es

$$e_c^{\text{LDA}} = -2c_0(1 + \alpha_1 r_s) \log \left[ 1 + \frac{1}{2c_0(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right], \quad (2.7.23)$$

donde las constantes de las tres expresiones anteriores son conocidas bien a partir de límites de la teoría del gas uniforme de electrones o a través de métodos numéricos.

Los resultados presentados hasta ahora han sido para un gas uniforme de electrones tridimensional, pero en este trabajo vamos a tratar con un sistema unidimensional, por lo que nos interesan los resultados de la aproximación LDA en una dimensión. Los resultados relevantes los hemos encontrado en las Refs. [13, 14]:

$$E_x(r_s) = -\frac{r_s}{A + Br_s^n + Cr_s^2} \log(1 + \alpha r_s + \beta r_s^m), \quad (2.7.24)$$

$$E_c(r_s) = -\frac{1}{2} \frac{r_s + Dr_s^2}{E + Fr_s + Gr_s^3 + Dr_s^3} \log(1 + \gamma r_s + \delta r_s^2), \quad (2.7.25)$$

donde los parámetros se obtienen para adecuarse a los límites de alta o baja densidad.

### 2.7.2. General Gradient Approximation (GGA)

La LDA utiliza únicamente la densidad electrónica; el siguiente paso consiste en incluir el gradiente de la densidad en el funcional. La aproximación que incluye este ingrediente en la definición del funcional se conoce como *General Gradient Approximation* (GGA):

$$E_{xc}^{\text{GGA}} = E_{xc}^{\text{GGA}}[n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla n_\uparrow, \nabla n_\downarrow]. \quad (2.7.26)$$

La LDA define un único funcional (aunque puedan existir diversas recetas numéricas para usarla). La GGA, por contra, es una familia de funcionales posibles. Todos ellos verifican una condición: son equivalentes a la LDA para el gas de electrones homogéneo. A partir de ahí, numerosas opciones son posibles; aquí simplemente mostraremos como ejemplo el funcional PW91 (ver sección 1.6.4 de [2]). En esta GGA, todos los parámetros son constantes fundamentales.

Comenzamos escribiendo la energía de correlación en la forma

$$E_c^{\text{GGA}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int dr n [e_c(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)], \quad (2.7.27)$$

donde  $r_s$  es el radio de Seitz y

$$\zeta = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow}, \quad (2.7.28)$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2\phi k_s n}, \quad (2.7.29)$$

$$k_s = \frac{\sqrt{4k_f}}{\pi} \propto \sqrt{r_s}. \quad (2.7.30)$$

El comportamiento para  $t$  pequeño de  $nH$  viene impuesto por el corte en el espacio real de PW91, y esperamos que  $H \rightarrow -e_c(r_s, \zeta)$ , es decir, que tienda a la energía de correlación por electrón del gas uniforme. Por otro lado, para alta densidad  $E_c$  debería tender hacia una constante negativa, por lo que  $H$  debe cancelar la singularidad logarítmica en  $e_c$  (2.7.21). Una función simple que cumple estas condiciones es:

$$H = c_0 \phi^3 \log \left( 1 + \frac{\beta_{MB}}{c_0} \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right), \quad (2.7.31)$$

$$A = \frac{\beta_{MB}}{c_0} \frac{1}{e^{-e_c/c_0 \phi^3} - 1}, \quad (2.7.32)$$

$$\phi(\zeta) = \frac{1}{2} \left[ (1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right]. \quad (2.7.33)$$

Comprobando los límites:

$$t \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad H \rightarrow c_0 \phi^3 \log \left( 1 + \frac{\beta_{MB}}{c_0} t^2 \right) \rightarrow \beta_{MB} \phi^3 t^2, \quad (2.7.34)$$

$$t \rightarrow \infty \quad \Rightarrow \quad H \rightarrow c_0 \phi^3 \log \left( e^{-e_c/c_0 \phi^3} \right) \rightarrow -e_c(r_s, \zeta), \quad (2.7.35)$$

$$r_s \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad H \rightarrow -c_0 \phi^3 \log r_s. \quad (2.7.36)$$

Podemos generalizar con buenos resultados 2.7.21 como

$$e_c(r_s, \zeta) = \phi^3 [c_0 \log r_s - c_1 + ...], \quad (2.7.37)$$

de manera que se cancela la singularidad en el logaritmo de 2.7.36.

En el límite de alta densidad encontramos

$$E_c^{\text{GGA}}[n] \rightarrow -c_0 \int dr n \phi^3 \log \left[ 1 + \frac{1}{\chi s^2/\phi^2 + (\chi s^2/\phi^2)^2} \right], \quad (2.7.38)$$

$$s = \frac{|\nabla n|}{2k_F n} = \frac{3}{2} \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} |\nabla r_s|, \quad (2.7.39)$$

$$\chi = \left( \frac{3\pi}{16} \right)^{2/3} \frac{\beta_{MB}}{c_0} e^{-c_1/c_0}. \quad (2.7.40)$$

Ahora construyamos una GGA para la energía de intercambio. Necesitamos que sea de la forma

$$E_x^{\text{GGA}}[n] = A_x \int dr n^{4/3} F_x(s), \quad (2.7.41)$$

debido a la relación de spin-scaling:

$$E_x[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2} E_x[2n_\uparrow] + \frac{1}{2} E_x[2n_\downarrow]. \quad (2.7.42)$$

Para tener una buena respuesta lineal para el gas uniforme hacemos que el coeficiente del gradiente del término de intercambio cancele el de la correlación, es decir, escribimos:

$$s \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad F_x(s) = 1 + \mu s^2. \quad (2.7.43)$$

Entonces los coeficientes del gradiente para el intercambio y la correlación se cancelarán para todo  $r_s$  y  $\zeta$ , al margen de pequeñas contribuciones  $\nabla\zeta$  a  $E_x^{\text{GGA}}$ . Y de esta manera hemos construido un funcional  $E_{xc}^{\text{GGA}}$  que respeta los límites de la LSD y PW91.

### 2.7.3. Funcionales Dependientes de los Orbitales para la Energía de Intercambio y Correlación

Una forma alternativa de definir funcionales de intercambio y correlación consiste en usar funcionales de los orbitales de KS – que son a su vez funcionales de la densidad, por lo que la dependencia del funcional de intercambio y correlación con la densidad está implícita:

$$E_{xc} = E_{xc}[\varphi_i[n]]. \quad (2.7.44)$$

Como ejemplo, el funcional dependiente de los orbitales más simple es el *funcional de intercambio exacto*,  $E_{xc}^{\text{EXX}}$ , definido en función de los orbitales KS:

$$E_{xc}^{\text{EXX}} := - \sum_{kl} \iint dr dr' \frac{\varphi_k^\dagger(r) \varphi_l(r) \varphi_l^\dagger(r') \varphi_k(r')}{|r - r'|}. \quad (2.7.45)$$

Los índices  $k$  y  $l$  recorren los  $N/2$  orbitales de un sistema de  $N$  electrones en configuración de “espín compensado”, es decir, los electrones se emparejan ocupando cada dos de ellos el mismo orbital espacial, con espín opuesto.

Hay que remarcar que el lado derecho de la Eq. 2.7.45 es un funcional de la densidad en el mismo sentido que lo es la energía cinética  $T_s$ : los orbitales KS  $\varphi_k$  están determinados únicamente por la densidad  $n$ . De esta forma,  $E_{xc}^{\text{EXX}}$  representa de forma implícita un funcional de la densidad, en contraste con la forma explícita de, por ejemplo, el funcional LDA. Este argumento es extendible a una clase más general de funcionales  $E_{xc}[\varphi_k, \varepsilon_k]$  que también dependan de los orbitales KS sin ocupar y de los autovalores KS.

Una vez definido el funcional de la energía, es necesario obtener el potencial  $v_{xc}$  que aparece en las ecuaciones de KS. Para ello es necesario tomar derivadas funcionales:

$$v_{xc}[n](r) = \frac{\delta E_{xc}[\varphi_i[n]]}{\delta n(r)}, \quad (2.7.46)$$

La forma de evaluar esta derivada no es trivial; generalmente se utiliza el *Optimized Potential Method* (OPM). En cálculos que presentaremos posteriormente lo hemos utilizado el caso especialmente sencillo de dos electrones, por lo que mostramos aquí las líneas generales del método.

Supongamos un funcional general  $E_{xc}[\varphi_k, \varepsilon_k]$ , y apliquemos la derivada funcional  $\delta E_{xc}/\delta n$  mediante la regla de la cadena para expresarla en función de derivadas con respecto a  $\varphi_k$  y  $\varepsilon_k$ :

$$\frac{\delta E_{xc}[\varphi_k, \varepsilon_k]}{\delta n(r)} = \int dr' \frac{\delta v_s(r')}{\delta n(r)} \sum_k \left\{ \int dr'' \left[ \frac{\delta \varphi_k^\dagger(r'')}{\delta v_s(r')} \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varphi_k^\dagger(r'')} + c.c. \right] + \frac{\delta \varepsilon_k}{\delta v_s(r')} \frac{\partial E_{xc}}{\delta \varepsilon_k} \right\}, \quad (2.7.47)$$

donde  $k$  no está restringida a los estados ocupados. Las derivadas funcionales de  $E_{\text{xc}}$  con respecto a los orbitales pueden calcularse fácilmente, pues disponemos de expresiones explícitas. Por ejemplo, para  $E_{\text{xc}}^{\text{EXX}}$  encontramos:

$$\frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{EXX}}}{\delta \varphi_k^\dagger}(r') = - \sum_l \varphi_l(r') \int dr \frac{\varphi_l^\dagger(r') \varphi_k(r)}{|r - r'|}, \quad (2.7.48)$$

$$\frac{\partial E_{\text{xc}}^{\text{EXX}}}{\partial \varepsilon_k} = 0. \quad (2.7.49)$$

Para calcular las derivadas funcionales  $\delta \varphi_k^\dagger / \delta v_s$  y  $\delta \varepsilon_k / \delta v_s$  vemos cómo cambian  $\varphi_k$  y  $\varepsilon_k$  (mediante las ecuaciones de KS) al variar infinitesimalmente  $v_s$ . Utilizando teoría de perturbaciones a primer orden obtenemos:

$$\frac{\delta \varphi_k^\dagger}{\delta v_s} = -\varphi_k^\dagger(r') G_k(r', r), \quad (2.7.50)$$

$$\frac{\delta \varepsilon_k}{\delta v_s} = \varphi_k^\dagger(r) \varphi_k(r), \quad (2.7.51)$$

donde  $G_k(r, r')$  es la función de Green dada por

$$G_k(r, r') = \sum_{l \neq k} \frac{\varphi_l(r) \varphi_l^\dagger(r')}{\varepsilon_l - \varepsilon_k}. \quad (2.7.52)$$

Nos falta el término  $\delta v_s / \delta n$ . La inversa de esta cantidad es la función respuesta estática del sistema de KS auxiliar, es decir, la función respuesta KS:

$$\frac{\delta n(r)}{\delta v_s(r')} = \chi_s(r, r') = - \sum_k \varphi_k^\dagger(r) G_k(r, r') \varphi_k(r') + c.c. \quad (2.7.53)$$

Así, si multiplicamos la Eq. 2.7.47 por  $\chi_s$  e integramos sobre  $r$  llegamos a la ecuación integral OPM, una ecuación de Fredholm de primera clase:

$$\int dr' \chi_s(r, r') v_{\text{xc}}(r') = \Lambda_{\text{xc}}(r), \quad (2.7.54)$$

donde la inhomogeneidad viene dada por

$$\Lambda_{\text{xc}}(r) = \sum_k \left\{ - \int dr' \left[ \varphi_k^\dagger(r) G_k(r, r') \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta \varphi_k^\dagger(r')} + c.c. \right] + |\varphi_k(r)|^2 \frac{\partial E_{\text{xc}}}{\partial \varepsilon_k} \right\}. \quad (2.7.55)$$

Esta ecuación es la ecuación central del OPM. Nos permite el cálculo del potencial  $v_{\text{xc}}$  para un funcional  $E_{\text{xc}}[\varphi_k, \varepsilon_k]$ . Todos los cálculos autoconsistentes KS implican la alternancia de soluciones de las ecuaciones de KS y el cálculo de  $v_s$  de los orbitales resultantes. Por lo tanto, en algún punto de este ciclo hay que evaluar  $v_{\text{xc}}$ . Si tenemos un potencial LDA, sólo tenemos que tomar la densidad y aplicarla al funcional, mientras que con OPM la solución de la Eq. 2.7.54 reemplaza el cálculo del potencial LDA para el  $n$  hallado.

Acabamos de ver que tenemos una forma de tratar los funcionales dependientes de orbitales, pero en vista de la complejidad de la Eq. 2.7.54 cabe preguntarse si podemos tratarla en la práctica, es decir, cómo de eficiente es el OPM. Obviamente la respuesta depende del sistema y la implementación numérica del método, pero en general está en algunos órdenes de magnitud más ineficiente que los funcionales usuales como LDA o GGA. Por este motivo, en este trabajo hemos preferido quedarnos con un caso especial, que mostramos en la siguiente sección.

### 2.7.4. Exact Exchange Functional (EXX)

Hay un caso especial de funcional dependiente de los orbitales que vamos a estudiar en este trabajo: el funcional de intercambio exacto  $E_{\text{xc}}^{\text{EXX}}$  que hemos definido en 2.7.45. Como su propio nombre indica, el funcional  $E_{\text{xc}}^{\text{EXX}}$  da cuenta de forma exacta de la parte de intercambio en los electrones del sistema que estamos tratando. Elegimos este funcional para tratarlo numéricamente porque es de hecho el más utilizado de todos los funcionales dependientes de los orbitales, y porque como veremos a continuación, es “exacto” en el límite de interacción débil, lo cual nos permitirá tener una referencia de partida para estudios posteriores. Además, si suponemos únicamente dos electrones en configuración de singlete, como haremos a continuación, su forma funcional es sencilla.

Veamos por lo tanto la forma que toma para el caso de dos electrones, y asumiendo que la interacción entre ellos toma la forma:

$$w_\lambda(|r - r'|) = \lambda w(|r - r'|) = \lambda \frac{1}{\sqrt{\alpha + (r - r')^2}}, \quad (2.7.56)$$

donde  $\lambda$  es una constante que determina la “intensidad” de la interacción. Es decir, la interacción  $w_\lambda$  es  $\lambda$  veces la interacción de “soft-Coulomb”, que aproxima la interacción de Coulomb en el límite  $\alpha \rightarrow 0$ . Puede entonces verse a partir de la Eq. 2.7.45 (substituyendo la interacción Coulombiana por la nueva), que:

$$E_{\text{xc}}^{\text{EXX}(\lambda)}[n] = -\frac{1}{2} U_\lambda[n], \quad (2.7.57)$$

donde  $U_\lambda[n]$  es la energía de interacción electrostática clásica para la interacción  $w_\lambda$ , i.e.:

$$U_\lambda[n] = \frac{1}{2} \iint dr dr' w_\lambda(|r - r'|) n(r) n(r'). \quad (2.7.58)$$

Se cumple que  $U_\lambda[n] = \lambda U_1[n]$ ; llamaremos simplemente  $U[n]$  a este caso en el que  $\lambda = 1$  (interacción *completa*).

El correspondiente potencial  $v_{\text{xc}}^{\text{EXX}(\lambda)}$  que aparece en las ecuaciones de KS se obtiene mediante derivada funcional:

$$v_{\text{xc}}^{\text{EXX}(\lambda)}[n](r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{\text{EXX}(\lambda)}}{\delta n(r)} = -\frac{1}{2} v_H^\lambda[n](r). \quad (2.7.59)$$

donde  $v_H^\lambda$  es el potencial de Hartree correspondiente a la interacción  $w_\lambda$ :

$$v_H^\lambda[n](r) = \int dr' w_\lambda(|r - r'|) n(r') = \lambda \int dr' w(|r - r'|) n(r') = \lambda v_H[n](r) \quad (2.7.60)$$

Se verifica entonces que, a primer orden en  $\lambda$ , los cálculos DFT con el funcional  $E_{\text{xc}}^{\text{EXX}(\lambda)}$  son exactos. En el resto de esta sección, vamos a comprobar ésto comparando la energía total exacta con la obtenida mediante DFT. Es decir, se trata de ver que la corrección a primer orden a la energía total en ambos casos coinciden (ya que para  $\lambda = 0$  ambos cálculos coinciden evidentemente, puesto que tendríamos un problema de electrones independientes).

Partimos por lo tanto del Hamiltoniano bi-electrónico:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r'^2} + v(r) + v(r') + w_\lambda(|r - r'|), \quad (2.7.61)$$

que podemos descomponer como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad (2.7.62)$$

donde  $\hat{H}_0 = \hat{h}_0(r) + \hat{h}_0(r')$  es un Hamiltoniano *no perturbado*, correspondiente a electrones no interactuantes, y  $\hat{H}_1$  es la perturbación:

$$\hat{h}_0(r) = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r^2} + v(r), \quad (2.7.63)$$

$$\hat{H}_1 = \lambda w(|r - r'|), \quad (2.7.64)$$

Podemos entonces aplicar teoría de perturbaciones, para lo cual necesitamos en primer lugar la energía y la función de onda no perturbada. Se obtienen trivialmente del orbital y la energía del estado fundamental de  $\hat{h}_0$ :

$$\hat{h}_0 \varphi_0 = \varepsilon_0 \varphi_0. \quad (2.7.65)$$

La energía total no perturbada es  $E_0 = 2\varepsilon_0$ , mientras que la función de onda es el determinante de Slater  $\Phi_0$  formado por dos *spin-orbitals* cuya parte espacial es  $\varphi_0$ , y cuya parte de espín es opuesta:

$$\Phi_0(r\sigma, r'\sigma') = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_0(r)\alpha(\sigma) & \varphi_0(r')\alpha(\sigma') \\ \varphi_0(r)\beta(\sigma) & \varphi_0(r')\beta(\sigma') \end{vmatrix}. \quad (2.7.66)$$

La variación, a primer orden en  $\lambda$ , de la energía total está entonces dada, según teoría de perturbaciones, por  $\delta E = \langle \Phi_0 | \hat{H}_1 | \Phi_0 \rangle$ . Aplicando las reglas de Slater-Condon, se llega a:

$$\delta E = \lambda \frac{1}{2} U[n_0], \quad (2.7.67)$$

donde  $n_0(r) = 2|\varphi_0(r)|^2$  es la densidad del sistema sin perturbar.

Consideramos ahora el sistema correspondiente de KS:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r^2} + v(r) + v_H^\lambda[n_\lambda](r) + v_{xc}^{\text{EXX}(\lambda)}[n_\lambda](r) \right] \varphi^\lambda(r) = \varepsilon^\lambda \varphi^\lambda(r), \quad (2.7.68)$$

donde  $\varphi^\lambda$ ,  $\varepsilon^\lambda$  y  $n_\lambda$  son respectivamente el orbital de KS, el autovalor de KS, y la densidad del sistema perturbado. Debido a la Eq. 2.7.59:

$$v_H^\lambda[n_\lambda](r) + v_{xc}^{\text{EXX}(\lambda)}(r) = \frac{1}{2} v_H^\lambda[n_\lambda](r) = \frac{1}{2} \lambda v_H[n_\lambda](r) = \frac{1}{2} \lambda v_H[n_0](r) + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (2.7.69)$$

Podemos ignorar los términos cuadráticos (y superiores) en  $\lambda$ , ya que sólo nos interesan las variaciones a primer orden. La energía total del sistema viene dada por la Eq. 2.7.7, que en este caso será:

$$E_{KS}^\lambda = 2\varepsilon^\lambda - U_\lambda[n_\lambda] - \int dr n_\lambda(r) v_{xc}^{\text{EXX}(\lambda)}[n_\lambda](r) + E_{xc}^{\text{EXX}(\lambda)}[n_\lambda]. \quad (2.7.70)$$

Debido a la forma especialmente simple del funcional de intercambio exacto, es inmediato comprobar que:

$$E_{KS}^\lambda = 2\varepsilon^\lambda - \frac{1}{2} U_\lambda[n_\lambda]. \quad (2.7.71)$$

A interacción cero ( $\lambda = 0$ ),  $E_{KS}^0 = E_0 = 2\varepsilon_0$ , igual que en el cálculo exacto. La variación de esta energía  $\delta E_{KS} = E_{KS}^\lambda - E_0$  está entonces dada por:

$$\delta E_{KS}^\lambda = 2\delta\varepsilon - \frac{1}{2} \delta U_\lambda[n_\lambda]. \quad (2.7.72)$$

Ahora bien:

$$\delta U_\lambda[n_\lambda] = U_\lambda[n_\lambda] - U_0[n_0] = \lambda U[n_0] + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (2.7.73)$$

y, aplicando nuevamente teoría de perturbaciones a primer orden, ésta vez a la ecuación de KS:

$$\delta\varepsilon = \left\langle \varphi_0 \left| \frac{1}{2} \lambda v_H[n_0] \right| \varphi_0 \right\rangle = \frac{1}{2} \lambda U[n_0]. \quad (2.7.74)$$

De modo que, finalmente:

$$\delta E_{KS}^\lambda = \frac{1}{2} \lambda U[n_0] = \delta E, \quad (2.7.75)$$

es decir, la variación de la energía total, a primer orden, es igual en el caso exacto que en el caso DFT usando  $E_{xc}^{\text{EXX}}$ . En otras palabras, la correlación electrónica es nula a primer orden en  $\lambda$ . En la sección de resultados comprobaremos este resultado de forma numérica.

### 3. Descripción del Proyecto

#### 3.1. Teoría

Consideramos un sistema de  $N$  electrones no relativistas caracterizado por un Hamiltoniano de la forma dada en la Eq. 2.1.3, con sus correspondientes operadores energía cinética  $\hat{T}$ , potencial externo  $\hat{V}$  y potencial de interacción electrónica  $\hat{W}$ , un operador de dos cuerpos cuya expresión precisa viene determinada por la función  $w$ , que para varios electrones en el vacío toma la forma de la interacción de Coulomb, i. e.:  $w(r) = \frac{1}{r}$ . Sin embargo, vamos a considerar la posibilidad de otras funciones alternativas  $w$ . De hecho, los teoremas básicos de DFT no prescriben una forma particular para la función de interacción potencial (IPF)  $w$ , y por tanto en principio hay un amplio conjunto de IPFs *admisibles* sobre las cuales podemos construir la DFT. Representaremos todos estos potenciales en un conjunto  $\Gamma$ , tal que a cada  $\gamma \in \Gamma$  le corresponde una IPF  $w^\gamma$  y viceversa.

Si elegimos una IPF  $\gamma$ , podemos aplicar los teoremas de DFT, y llegaremos a la definición de un funcional de la energía de intercambio y correlación (XCF). Por tanto, la consideración de todos los potenciales de interacción representados en  $\Gamma$  nos lleva a un conjunto de posibles XCFs, que también podemos representar mediante un conjunto  $\Lambda$ , de manera que a cada  $\lambda \in \Lambda$  le corresponde un XCF  $E_{xc}^\lambda$ , y viceversa.

La discusión previa ha definido la aplicación:

$$\begin{aligned} l : \Gamma &\rightarrow \Lambda \\ \gamma &\mapsto l(\gamma) = \lambda \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

Es decir, una vez elegida una IPF  $w^\gamma$ , nos lleva a un XCF  $E_{xc}^{l(\gamma)}$ . Nos ocupamos de la cuestión opuesta: dado un XCF  $E_{xc}^\lambda$ , ¿podemos encontrar el correspondiente potencial de interacción  $w^{\gamma_0}$ , de manera que el XCF inducido por  $w^{\gamma_0}$  sea precisamente  $E_{xc}^\lambda$ ?

En otras palabras, estamos buscando al menos un miembro del conjunto  $l^{-1}(\lambda)$ . Por definición,  $l^{-1}(\lambda)$  no es el conjunto vacío: a cada  $\lambda \in \Lambda$  le corresponde al menos una IPF de  $\Gamma$ . Si embargo, podría ser que  $l^{-1}$  no sea un único  $\gamma_0$ : varios potenciales de interacción distintos pueden dar lugar al mismo XCF.

Definimos:

- Para un potencial de interacción dado  $\gamma$ , y un potencial externo  $v$ ,  $n_\gamma[v]$  es la densidad del estado fundamental (asumimos casos cuyo estado fundamental es no degenerado).
- Para un XCF dado  $\lambda$ , y un potencial externo  $v$ ,  $n_\lambda^{\text{DFT}}[v]$  es la densidad del estado fundamental que podemos obtener resolviendo las ecuaciones de KS.

Si  $\gamma_0 \in l^{-1}(\lambda)$ , ambas densidades coinciden:

$$n_{\gamma_0}[v] = n_\lambda^{\text{DFT}}[v], \quad (3.1.2)$$

para cualquier elección del potencial externo  $v$ . Esta condición también es suficiente: si estas densidades coinciden para cualquier elección de potencial externo  $v$ , entonces  $\gamma_0 \in l^{-1}(\lambda)$ .

Podemos transformar la ecuación previa en un problema de minimización: definimos, para cualquier  $\gamma, \lambda$  y  $v$ :

$$G[\gamma; \lambda, v] = \int dr (n_\gamma[v](r) - n_\lambda^{\text{DFT}}[v](r))^2. \quad (3.1.3)$$

Entonces, si  $\gamma_0 \in l^{-1}(\lambda)$ :

$$G[\gamma_0; \lambda, v] = 0 = \min_{\gamma \in \Gamma} G[\gamma; \lambda, v]. \quad (3.1.4)$$

Por tanto, uno podría pensar que  $\gamma_0$  puede calcularse minimizando  $G[\gamma; \lambda, v]$  sobre  $\Gamma$ . Sin embargo, esta propiedad debe cumplirse para todo potencial externo  $v$ . Ciertamente, puede ocurrir que el conjunto de puntos  $\gamma$  que anulen  $G[\gamma; \lambda, v]$  para una forma particular de  $v$  incluya puntos que no estén en  $l^{-1}(\lambda)$ . En otras palabras, puede haber potenciales de interacción los cuales, *para el potencial externo  $v$  en particular*, den lugar a una densidad que iguala la producida por el XCF  $E_{xc}^\lambda$ , pero que no se comporten de la misma manera en presencia de potenciales externos distintos. La característica clave de una  $\gamma_0 \in l^{-1}(\lambda)$  es que nos lleva a la densidad del estado fundamental prescrita por el XCF  $E_{xc}^\lambda$  *para cualquier potencial externo  $v$* .

No podemos asegurar la minimización simultánea del funcional  $G$  para todos los posibles potenciales externos  $v$ . Sin embargo, si nos aseguramos de que la minimización se hace sobre una colección de potenciales externos  $\{v_k\}$  “suficientemente grande”, el XCF obtenido no debería diferir en gran medida del auténtico. Para conseguir este objetivo, definimos un nuevo funcional:

$$\tilde{G}[\gamma; \lambda, \{v_k\}] = \sum_k G[\gamma; \lambda, v_k]. \quad (3.1.5)$$

Si minimizamos  $\tilde{G}$  encontrando una  $\gamma_0$  que la anule:

$$\tilde{G}[\gamma_0; \lambda, \{v_k\}] = 0, \quad (3.1.6)$$

entonces todas las  $G[\gamma_0; \lambda, v_k] = 0$ .

### 3.2. Procedimiento Numérico

Supongamos que tenemos un XCF dado, por ejemplo la LDA. Lo primero que podemos preguntarnos es: ¿hay algún potencial de interacción electrónica para el cuál la LDA es exacta? No tenemos respuesta teórica para esta pregunta. En otras palabras, podría no haber  $\lambda \in \Lambda$  para este XCF en particular. En este caso, nuestro objetivo sería encontrar el potencial de interacción electrónica que mejor aproxime el funcional LDA.

A continuación, debemos definir nuestro espacio de búsqueda para el potencial de interacción electrónica. En la sección anterior, hemos identificado  $\Gamma$  con el conjunto de funciones  $w$  *admisibles*, es decir, aquellas para las cuáles los teoremas de DFT pueden aplicarse sin dificultades. Adoptamos sin embargo a partir de ahora una actitud más pragmática y consideramos un conjunto de IPFs, parametrizadas por un conjunto  $\{\gamma_1, \dots, \gamma_N\} \equiv \gamma$ , de manera que el conjunto  $\Gamma$  será el conjunto de parámetros. Esperamos que una elección adecuada de la parametrización nos asegure que la función buscada estará contenida en el espacio de búsqueda.

Nos enfrentamos ahora al problema de minimización del funcional:

$$\tilde{G}[\gamma; \lambda, \{v_k\}_{k=1}^m] = \sum_{k=1}^m G[\gamma; \lambda, v_k] = \sum_{k=1}^m \int dr (n_\gamma[v_k](r) - n_\lambda^{\text{DFT}}[v_k](r))^2, \quad (3.2.1)$$

para una posible colección de potenciales externos  $\{v_k\}_{k=1}^m$ . Cabe resaltar que utilizamos  $\lambda$  para denotar el XCF elegido, aunque no sepamos si se corresponde con alguna IPF.

El cálculo de  $\tilde{G}[\gamma; \lambda, \{v_k\}]$  requiere

- calcular  $n_\lambda^{\text{DFT}}[v]$ , que implica la resolución de las ecuaciones de KS para un potencial externo  $v$  y el potencial xc derivado de  $E_{\text{xc}}^\lambda$ ; y
- calcular  $n_\gamma[v]$ , que implica la resolución de la ecuación de Schrödinger para un potencial externo  $v$  y el potencial de interacción electrónica  $\gamma$ .

Una amplia clase de algoritmos de minimización de funciones sólo requieren el cálculo de la función a minimizar (algoritmos sin gradiente); otra clase necesita el gradiente de la función (algoritmos con gradiente). Si elegimos un algoritmo sin gradiente, no necesitamos más teoría; si elegimos un algoritmo con gradiente necesitaremos la forma de calcular el gradiente de  $\tilde{G}$  con respecto a los parámetros  $\gamma$ . Para ello podemos utilizar la teoría de perturbaciones; este problema se trata en la sección siguiente.

### 3.2.1. Algoritmo BFGS y Método de Sternheimer

Para minimizar las funciones que acabamos de definir, vamos a utilizar un algoritmo de minimización que utiliza los gradientes, el algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS; ver el capítulo 4 de la Ref. [15] para una explicación en detalle del algoritmo). La fórmula de los gradientes de la función  $G$  es:

$$\begin{aligned} \frac{\delta G}{\delta \gamma_k} &= \frac{\delta}{\delta \gamma_k} \left[ \int dr (n_\gamma[v](r) - n_\lambda^{\text{DFT}}[v](r))^2 \right] = \\ &2 \int dr (n_\gamma[v](r) - n_\lambda^{\text{DFT}}[v](r)) \frac{\partial n_\gamma[v](r)}{\partial \gamma_k}. \end{aligned} \quad (3.2.2)$$

Vemos que, en última instancia, necesitamos las derivadas de la densidad electrónica, que podremos calcular en función de las variaciones de la función de onda. Para calcular estas variaciones utilizaremos el *método de Sternheimer* [16]. Este método es una redervivación de la teoría de perturbaciones que nos permitirá ahorrar tiempo en el cálculo de las derivadas de  $\tilde{G}$ . Partimos de un Hamiltoniano  $\hat{H}_0$  del cuál conocemos su solución, sujeto a una pequeña perturbación  $\hat{H}_1$ :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1. \quad (3.2.3)$$

Sea  $|u_0\rangle$  el autoestado correspondiente al nivel fundamental de  $\hat{H}_0$  y  $\varepsilon_0$  su correspondiente autovalor:

$$\hat{H}_0|u_0\rangle = \varepsilon_0|u_0\rangle, \quad (3.2.4)$$

y sea  $|u_1\rangle$  y  $\varepsilon_1$  el autoestado y el autovalor correspondientes a la perturbación  $\hat{H}_1$ . De esta manera llegamos a:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 + \hat{H}_1)(|u_0\rangle + |u_1\rangle) &= (\varepsilon_0 + \varepsilon_1)(|u_0\rangle + |u_1\rangle) = \\ \hat{H}_0|u_0\rangle + \hat{H}_0|u_1\rangle + \hat{H}_1|u_0\rangle + \hat{H}_1|u_1\rangle &= \\ \varepsilon_0|u_0\rangle + \varepsilon_0|u_1\rangle + \varepsilon_1|u_0\rangle + \varepsilon_1|u_1\rangle. \end{aligned} \quad (3.2.5)$$

Recordando las definiciones de  $\varepsilon_i$  y  $|u_i\rangle$  ( $i = 0, 1$ ), y reorganizando la ecuación anterior obtenemos:

$$(\hat{H}_0 - \varepsilon_0)|u_1\rangle = (\varepsilon_1 - \hat{H}_1)|u_0\rangle. \quad (3.2.6)$$

Introduciendo la identidad  $|u_0\rangle\langle u_0|$  en el segundo término de la ecuación anterior y haciendo uso de la condición de ortogonalidad entre autoestados  $\langle u_i|u_j\rangle = 0$  para  $i \neq j$  y la definición de  $\varepsilon_1$  llegamos a:

$$(\hat{H}_0 - \varepsilon_0)|u_1\rangle = (1 - |u_0\rangle\langle u_0|)\hat{H}_1|u_0\rangle \equiv (\hat{T})\hat{H}_1|u_0\rangle, \quad (3.2.7)$$

$$\hat{T} \equiv 1 - |u_0\rangle\langle u_0|. \quad (3.2.8)$$

Ahora podemos calcular la función de onda del sistema perturbado sin tener que sumar la serie infinita de términos que aparece en la fórmula clásica de teoría de perturbaciones. Lo que tenemos que hacer es resolver el sistema lineal dado en la Eq. 3.2.7. De esta manera, utilizando el método de Sternheimer podemos hallar el término  $\partial n_\gamma[v](r)/\partial \gamma_k$  sin necesidad de realizar una derivada numérica por cada parámetro  $\gamma_k$ , con el consiguiente ahorro de tiempo de cálculo.

### 3.3. Caso de Estudio: Dos Electrones en Una Dimensión

Para poner estas ideas en práctica, empezaremos con el caso más simple posible: dos electrones en una dimensión (1D). La ecuación bielectrónica de Schrödinger es:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r'^2} + v(r) + v(r') + w^\gamma(|r - r'|) \right] \Psi(r, r') = E\Psi(r, r'). \quad (3.3.1)$$

A partir de la solución de menor energía de esta ecuación podemos obtener la densidad del estado fundamental:

$$n_\gamma(r) = 2 \int dr' |\Psi(r, r')|^2. \quad (3.3.2)$$

Por otro lado, la densidad del estado fundamental asociada al XCF  $E_{xc}^\lambda$  puede obtenerse resolviendo las ecuaciones de KS:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r^2} + v(r) + v_{xc}^\lambda[n_\lambda^{\text{DFT}}](r) \right] \varphi(r) = \varepsilon \varphi(r), \quad (3.3.3)$$

$$n_\lambda^{\text{DFT}}(r) = 2|\varphi(r)|^2. \quad (3.3.4)$$

El potencial  $v_{xc}^\lambda$  se obtiene del XCF mediante derivación funcional:

$$v_{xc}^\lambda(r) = \frac{\delta E_{xc}^\lambda}{\delta n(r)}. \quad (3.3.5)$$

El código `octopus` puede realizar ambos cálculos. La tarea consistirá en crear un programa que implemente un algoritmo de minimización, y llame a `octopus` cuando este algoritmo requiera el cálculo de  $G$  para un potencial externo y una IPF dados.

### 3.4. Aproximación a la Solución Paso a Paso

Para mejorar la convergencia de la minimización, hemos encontrado que el problema descrito en la sección 2 puede tratarse mediante una aproximación “paso a paso”, un algoritmo que describimos a continuación.

Sea  $\lambda$  el XCF cuya “mejor” IPF estamos buscando.

1. Comenzamos con una IPF  $\gamma^{(0)}$ . La correspondiente densidad del estado fundamental, para algún potencial externo  $v$ , es  $n_{\gamma^{(0)}}[v]$ . Llamémosla  $n^{(0)}[v]$ . Obviamente, la función

$$G^{(0)}(\gamma) = \int dr (n_\gamma[v](r) - n^{(0)}[v](r))^2 \quad (3.4.1)$$

debe tener un mínimo en  $\gamma = \gamma^{(0)}$  (este es un buen test para el algoritmo de minimización).

2. Definimos ahora:

$$n^{(1)}[v] = (1 - \varepsilon)n_{\gamma^{(0)}}[v] + \varepsilon n_\lambda^{\text{DFT}}[v], \quad (3.4.2)$$

para algún parámetro  $\varepsilon$  pequeño. Correspondientemente, definimos la función:

$$G^{(1)}(\gamma) = \int dr (n_\gamma[v](r) - n^{(1)}[v](r))^2. \quad (3.4.3)$$

Llamaremos  $\gamma^{(1)}$  al mínimo de esta función. Debido al pequeño valor del parámetro  $\varepsilon$ , estará cerca de  $\gamma^{(0)}$ , que será el punto natural para el comienzo del algoritmo de minimización.

3. En el siguiente paso, definimos:

$$n^{(2)}[v] = (1 - 2\varepsilon)n_{\gamma^{(0)}}[v] + 2\varepsilon n_{\lambda}^{\text{DFT}}[v], \quad (3.4.4)$$

y obviamente

$$G^{(2)}(\gamma) = \int dr(n_{\gamma}[v](r) - n^{(2)}[v](r))^2. \quad (3.4.5)$$

Al mínimo de esta función lo denominamos  $\gamma^{(2)}$ . El algoritmo de minimización para obtenerlo puede empezar en  $\gamma^{(1)}$ .

4. Repetimos pasos similares hasta que, en alguna iteración  $q$ ,  $q\varepsilon = 1$ , y por tanto:

$$n^{(q)}[v] = n_{\lambda}^{\text{DFT}}[v]. \quad (3.4.6)$$

En este punto:

$$\begin{aligned} G^{(2)}(\gamma) &= \int dr(n_{\gamma}[v](r) - n^{(q)}[v](r))^2 = \\ &\int dr(n_{\gamma}[v](r) - n_{\lambda}^{\text{DFT}}[v](r))^2 = \\ &G[\gamma; \lambda, v]. \end{aligned} \quad (3.4.7)$$

La minimización de esta función es la que hemos estado buscando desde el principio, pero ahora puede ser más fácil conseguirla, ya que lo más probable es que tengamos un buen punto de partida  $\gamma^{(q-1)}$ .

Un par de comentarios:

- En principio, todo el proceso debe hacerse con un conjunto de potenciales externos, no sólo uno. Esto significa que las funciones  $G$  se definen como una suma sobre un número de potenciales externos, por ejemplo:

$$G^{(0)}(\gamma) = \sum_k \int dr(n_{\gamma}[v_k](r) - n^{(0)}[v_k](r))^2, \quad (3.4.8)$$

es decir, las funciones  $\tilde{G}$  que describíamos en la sección anterior.

- Queremos que el mínimo final sea tan próximo como sea posible a cero. Esto dependerá del tamaño del espacio de búsqueda, i. e., de la elección de los parámetros  $\gamma$  que definen la IPF. Si el mínimo obtenido no fuera lo suficientemente bueno, tendríamos que trabajar para conseguir mejores parametrizaciones.

## 4. Descripción Técnica del Programa

Una vez presentado el problema, describimos ahora cómo hemos construido el programa para minimizar el funcional  $\tilde{G}[\gamma; \lambda, v_k]$ . Primero describimos someramente el código `octopus`, que utilizamos como herramienta base del cálculo, y después describiremos el programa que realiza la minimización de  $\tilde{G}$ .

### 4.1. `octopus`

En los últimos años, tanto la DFT como la TDDFT (*Time Dependent Density Functional Theory*) han ganado popularidad por su relación precisión/tiempo de computación, sobre todo para sistemas grandes y procesos complejos. Como es lógico, se han desarrollado numerosos paquetes de software con el objetivo de resolver las ecuaciones de DFT/TDDFT. Aquí vamos

a dar una breve descripción de las características de uno de ellos, **octopus** [8], que es el que se utiliza como herramienta auxiliar en el programa para el cálculo del potencial de interacción que hemos construido en este trabajo.

Los principales objetivos de **octopus** son:

- Respuesta lineal óptica (es decir, electrónica) de moléculas o clústers.
- Respuesta no lineal a campos electromagnéticos clásicos de alta intensidad, tomando en cuenta los grados de libertad electrónicos e iónicos.
- Propiedades del estado fundamental y de estados excitados de sistemas cuánticos de baja dimensionalidad, como los puntos cuánticos.
- Reacciones moleculares inducidas por fotones.
- Extensión de estos objetivos a sistemas infinitos y periódicos en una o más dimensiones y al transporte electrónico.

La base teórica de **octopus** son la DFT y la TDDFT. También es capaz de computar dinámicas moleculares utilizando la aproximación clásica para los núcleos. Para los cálculos de TDDFT puede utilizar dos procedimientos: una aproximación lineal a TDDFT y la computación exacta de las ecuaciones de esta teoría.

En cuanto a la representación numérica, **octopus** favorece los cálculos sobre *redes*, que pueden ser no uniformes o adoptar las geometrías típicas (cúbica, esférica...). También puede utilizar bases, como ondas planas u orbitales atómicos. El método de cálculo se basa en pseudopotenciales [17] para casi todos los casos (aunque en los cálculos que se describen a continuación, emplearemos potenciales modelo), y los cálculos se pueden realizar en una, dos o tres dimensiones.

Para terminar con esta breve descripción de **octopus**, repasemos algunos de sus aspectos técnicos. **octopus** ha sido diseñado con énfasis en el escalado paralelo, por lo que permite múltiples divisiones de las tareas. La mayor parte del código se ha escrito en **Fortran**, aunque otros lenguajes como **C** y **Perl** se usan de forma auxiliar. Para su creación se han empleado herramientas estándar y portables, por lo que **octopus** puede compilarse y funcionar en virtualmente todas las distribuciones de Linux, y está licenciado bajo la *GNU General Public License*.

## 4.2. Programa

Una vez descritas las principales características de **octopus**, comenzemos con el estudio del programa de minimización. El objetivo del programa es minimizar  $\tilde{G}[\gamma; \lambda, v_k]$  sujeto a las condiciones que hemos comentado en la sección anterior. El programa se puede encontrar en el repositorio público [18].

En primer lugar, tenemos que calcular las densidades  $n_\gamma[v_k](r)$  y  $n_\lambda^{\text{DFT}}(r)$ , para lo que utilizamos **octopus**. De esta manera, nuestro programa consistirá en un código “wrapper” que genere los inputs adecuados para **octopus** y trabaje sobre los outputs recibidos. El programa comienza llamando a **octopus** para realizar el cálculo de la densidad  $n_\lambda^{\text{DFT}}(r)$  para todos los potenciales externos  $\{v_k\}_{k=1}^m$ . Una vez realizado y almacenado el resultado, hacemos un cálculo para hallar la densidad a partir de la ecuación de Schrödinger sin interacción electrónica, sujeta tan sólo a los potenciales externos. Esta solución será la que utilicemos para empezar nuestra aproximación “paso a paso” (descrita en la sección 3.4) a la densidad generada por el funcional  $E_{\text{xc}}^\lambda$  que elijamos. A continuación iniciamos el proceso de minimización: inicializamos el minimizador y llamamos a **octopus** para que calcule las densidades mediante la ecuación de Schrödinger para los distintos potenciales externos. Ahora podemos calcular la función  $\tilde{G}[\gamma; \lambda, v_k]$ , pero como utilizamos un algoritmo dependiente del gradiente, también tenemos que calcular sus derivadas con respecto a los parámetros  $\gamma$  sobre los que se realiza la minimización. Una vez hallada  $\tilde{G}[\gamma; \lambda, v_k]$  y sus derivadas, el algoritmo de minimización trabaja hasta lograr la convergencia deseada. Repetimos este proceso añadiendo poco a poco la influencia del funcional  $E_{\text{xc}}^\lambda$ , de manera que los

parámetros hallados al final de un proceso de minimización se utilizan como punto de partida para el siguiente. Por cada paso de la aproximación “paso a paso” escribimos el potencial obtenido y las densidades  $n_\gamma[v_k](r)$  y  $n_\lambda^{\text{DFT}}(r)$  halladas, y al obtener la IPF para el funcional  $E_{\text{xc}}^\lambda$  al final de la aproximación “paso a paso” detenemos la ejecución del programa.

El programa está escrito en su mayor parte en C, junto con MPI para que el programa pueda ejecutarse en paralelo. Para la creación de los inputs del programa se ha utilizado XML y para la creación de las bibliotecas necesarias para `octopus` se ha empleado Fortran. Para el algoritmo de minimización hemos utilizado la librería GSL [19]. Hemos elegido el algoritmo BFGS como hemos comentado anteriormente, uno de los algoritmos dependientes del gradiente más empleados, pero hay que tener en cuenta que nada nos asegura que lleguemos al mínimo absoluto de nuestro sistema, sólo sabemos que llegarán a un mínimo local del problema. La calidad de esta solución dependerá del acierto con los que iniciemos cada minimización.

Para el cálculo del gradiente, tenemos tres métodos. El primero y más sencillo, el cálculo por el propio programa de la derivada de forma numérica utilizando dos puntos para calcularla, por lo que no es muy fiable y sólo se emplea para comprobar el correcto funcionamiento del programa. El segundo consiste en utilizar la utilidad para el cálculo de derivadas en la biblioteca GSL, que nos proporciona las derivadas calculadas con cuatro puntos, por lo que también tenemos una estimación del error cometido en el cálculo. Es fiable pero lento (ya que requiere varios cálculos de la función por cada parámetro). Finalmente, el tercer método consiste en utilizar la ecuación de Sternheimer para calcular las derivadas. Éste último método es el más rápido, y ha sido necesario modificar `octopus` para adecuarlo a nuestro programa. Cabe resaltar que también podemos hacer la minimización sin utilizar el algoritmo dependiente del gradiente, como hicimos en el trabajo académicamente dirigido.

En cuanto a la parametrización de la función de interacción, hemos tomado varias formas de la misma según el problema que estuvieramos estudiando:

$$w_1(r) = \left( \sum_{i=0}^{n-2} \gamma_i r^i \right) \frac{e^{-\gamma_{n-1} r^2}}{\sqrt{\alpha + r^2}}, \quad (4.2.1)$$

$$w_2(r) = \frac{\gamma_0}{\sqrt{\alpha + r^2}} + \left( \sum_{i=1}^{n-2} \gamma_i r^i \right) \frac{e^{-\gamma_{n-1} r^2}}{\sqrt{\alpha + r^2}}, \quad (4.2.2)$$

$$w_3(r) = \sum_{i=0}^{n-1} \gamma_i r^i, \quad (4.2.3)$$

donde  $\alpha$  parametriza la interacción de Soft-Coulomb. Utilizamos el potencial de Soft-Coulomb y no el potencial de Coulomb debido a que al estar en un espacio discretizado, cuando  $r = 0$  encontraríamos divergencias si usásemos la función de Coulomb.

En la elección de la forma del potencial, aparte del término de Soft-Coulomb, hemos incluido un factor exponencial para asegurarnos de que cuando  $r \rightarrow \infty$ ,  $w(r) \rightarrow 0$ . También hemos hecho cálculos con un sólo parámetro modificando el potencial de Soft-Coulomb y añadiéndole algunos términos adicionales ( $w_2(r)$ ), y con un desarrollo de Taylor de orden  $n - 1$ , principalmente para comprobar si podíamos reproducir los resultados sin depender de una forma funcional tan explícita como son  $w_1(r)$  y  $w_2(r)$ .

## 5. Resultados

En esta sección describiremos las simulaciones realizadas sobre una serie de potenciales externos para hallar las IPFs. Igualmente estudiaremos con más detalle la cuestión de la diferencia de energías obtenidas mediante DFT con el funcional  $E_{\text{xc}}^{\text{EXX}}$  y mediante un cálculo exacto, como comentábamos en la sección 2.7.4.

La colección de potenciales externos sobre los que simulamos vienen dados por dos cargas positivas (núcleos) separadas entre ellas por una distancia  $L$ . El potencial externo que se ejerce

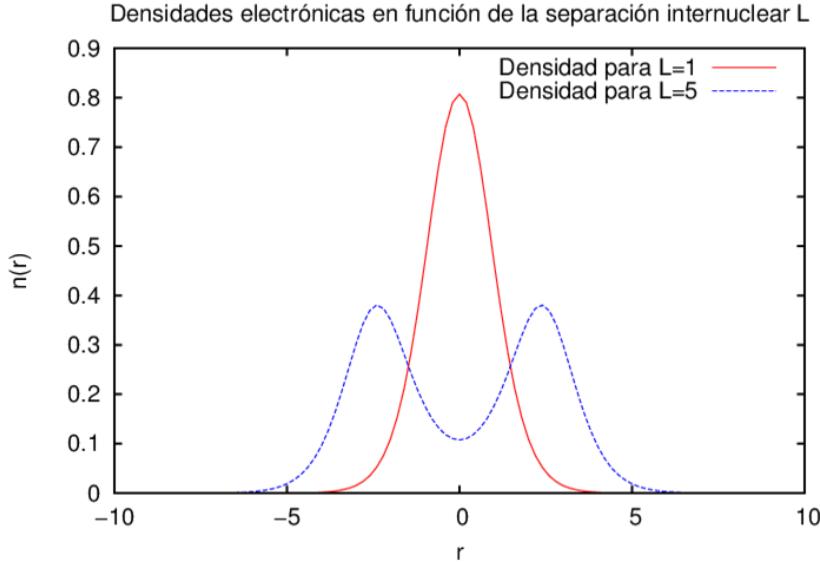


Figura 1: Una muestra de las formas de las densidades electrónicas con las que trabajamos. Cuando la distancia entre los núcleos es lo suficientemente pequeña estamos en situación de enlace y sólo tenemos un único máximo en la densidad ( $n(r)$  para  $L = 1$ ), mientras que cuando  $L$  es lo suficientemente grande no hay enlace electrónico y vemos dos máximos ( $n(r)$  para  $L = 5$ ).

sobre cada electrón es:

$$v(r) = -\frac{1}{\sqrt{\alpha + (r - \frac{L}{2})^2}} - \frac{1}{\sqrt{\alpha + (r + \frac{L}{2})^2}}. \quad (5.0.4)$$

Es decir, estamos simulando un dímero homonuclear con dos electrones, en una dimensión, para diferentes distancias  $L$  entre los núcleos.

Variando el valor de  $L$  observamos que los electrones asumen dos tipos de configuración: una que podemos llamar “de enlace electrónico”, teniendo la densidad un único máximo entre los dos núcleos, o “sin enlace”, en la que la densidad tiene dos máximos bien diferenciados. Ambas situaciones se recogen en la Fig. 1.

### 5.1. Local Density Approximation

En primer lugar, veamos los resultados obtenidos para la IPF cuando utilizamos el funcional LDA. Las minimizaciones se han realizado sobre una IPF con 4 parámetros de la forma

$$\omega(r) = \frac{\gamma_0 + \gamma_1 r + \gamma_2 r^2}{\sqrt{\alpha + r^2}} e^{-\gamma_3 r^2}, \quad (5.1.1)$$

y la minimización se ha realizado sobre 11 potenciales externos que varían desde  $L = 1$  hasta  $L = 5$  para asegurar que se cubren todas las posibilidades de enlace electrónico del dímero.

La IPF encontrada aparece en la Fig. 2. Como se puede observar, hemos obtenido una IPF similar al potencial de Soft-Coulomb a cortas distancias, pero con una tendencia creciente a largas distancias. Como a efectos prácticos sobre nuestro sistema los efectos del potencial a largas distancias apenas influyen en el comportamiento de nuestros electrones, lo que refleja la IPF hallada es que el funcional  $E_{xc}^{\text{LDA}}$  para cortas distancias crea una barrera de potencial que impide que los electrones ocupen la misma posición, y a largas distancias se deja de sentir su efecto, pues su comportamiento es esencialmente constante entre  $r = 4$  y  $r = 8$ . Como hemos visto en la Figura 1, en el caso de mayor separación entre electrones las densidades electrónicas son despreciables a partir de  $r \approx 7$ , con lo que el análisis de esta región es suficiente para determinar los efectos de la IPF encontrada para el funcional  $E_{xc}^{\text{LDA}}$  en nuestro sistema.

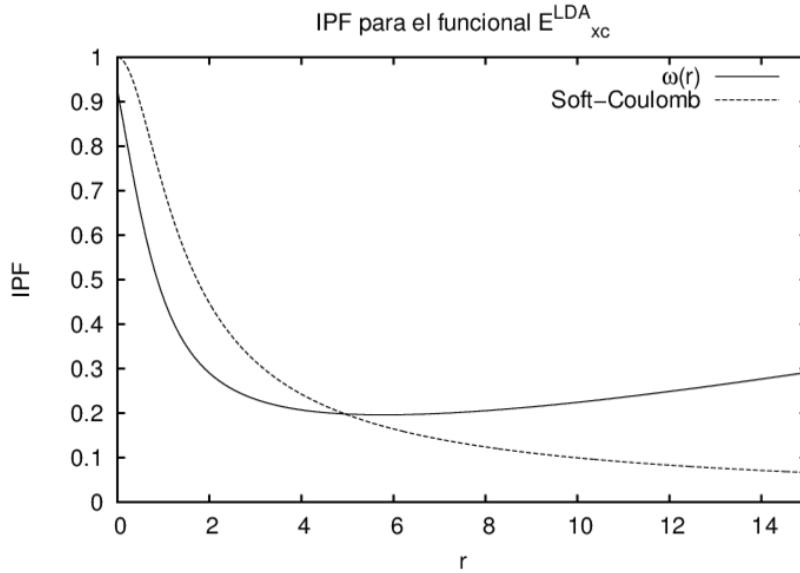


Figura 2: El potencial de interacción hallado para el funcional  $E_{xc}^{\text{LDA}}$ . A su lado está dibujado el potencial de Soft-Coulomb. Como se puede observar, el comportamiento para cortas distancias es similar en ambos potenciales de interacción electrónica, pero la tendencia se pierde a mayor distancia.

## 5.2. Exact Exchange Functional

Ahora repetimos el mismo proceso, pero en este caso con el funcional de intercambio exacto  $E_{xc}^{\text{EXX}}$ . Para estos cálculos se han empleado 3 parámetros en una IPF de la forma

$$\omega(r) = \frac{\gamma_0}{\sqrt{\alpha + r^2}} + \frac{\gamma_1 r}{\sqrt{\alpha + r^2}} e^{-\gamma_2 r^2}, \quad (5.2.1)$$

y la minimización se ha realizado de nuevo sobre 11 potenciales externos que varían desde  $L = 1$  hasta  $L = 5$ .

El potencial encontrado en este caso queda reflejado en la Fig. 3. De nuevo, como en el caso de la IPF hallada para el funcional  $E_{xc}^{\text{LDA}}$  tenemos una barrera de potencial a cortas distancias y convergencia a una constante a largas distancias. Sin embargo, en la región entre  $r \simeq 1$  y  $r \simeq 4$  tenemos un pozo de potencial. Esto significa que el funcional  $E_{xc}^{\text{EXX}}$  se corresponde con una IPF *atractiva* en esta región.

## 5.3. Comparación entre Cálculo Exacto y Exact Exchange Functional

Como hemos visto en la sección 2.7.4, la teoría nos dice que hasta primer orden en un factor  $\lambda$  que afecte al potencial  $v_{xc}^{\text{EXX}}$  obtendremos el mismo resultado para la energía DFT que para la energía de un cálculo exacto de dos electrones en los que la IPF sea de la forma:

$$\omega(r) = \frac{\lambda}{\sqrt{\alpha + r^2}}. \quad (5.3.1)$$

Más en concreto, como las desviaciones empiezan a segundo orden, esperamos que al representar las diferencias entre las dos energías frente a  $\lambda$  en escala logarítmica obtengamos una recta de pendiente 2. Utilizando `octopus`, vamos a calcular las energías totales  $E_\lambda$  y  $E_{\text{XX}}$  de nuestro dímero con dos electrones halladas mediante la ecuación de Schrödinger con la IPF que acabamos de nombrar y con el funcional  $E_{xc}^{\text{EXX}(\lambda)}$  modificado respectivamente. Vamos a realizar este proceso para dos valores de la longitud de enlace:  $L = 1$  y  $L = 5$ . Esto se debe a que cuando  $L = 1$  estamos en situación de enlace electrónico, mientras que cuando  $L = 5$  los electrones no están enlazados. Se sabe que cuando los electrones están más separados entre sí las correlaciones entre

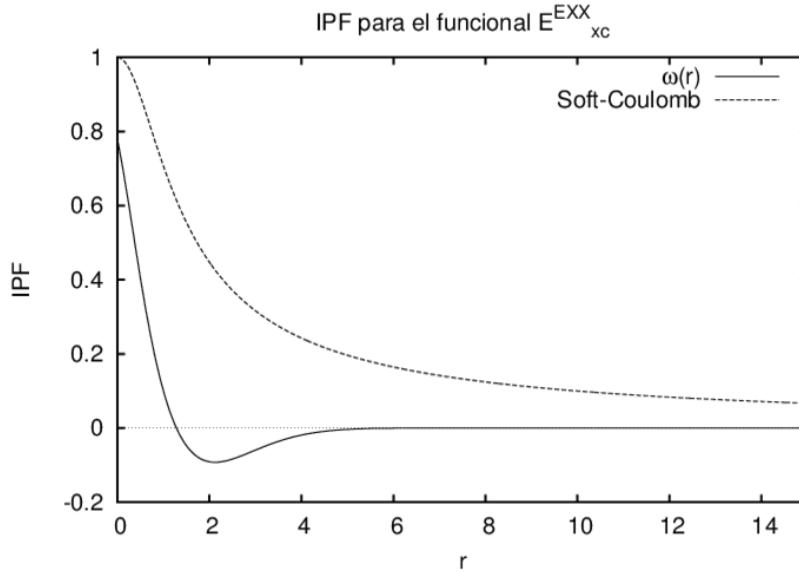


Figura 3: El potencial de interacción hallado para el funcional  $E_{xc}^{\text{EXX}}$ . A su lado está dibujado el potencial de Soft-Coulomb. Como se puede observar, la principal diferencia es la región en la que  $\omega(r)$  es creciente dando lugar a un mínimo absoluto en la IPF. Por otro lado, a cortas y largas distancias el comportamiento es similar: una barrera de potencial que impide que dos electrones ocupen la misma posición cuando  $r \rightarrow 0$  y un valor constante cuando  $r \rightarrow \infty$  que converge a cero.

ellos se hacen más fuertes, por lo que esperamos que el cálculo exacto se aleje más del cálculo con el  $E_{xc}^{\text{EXX}(\lambda)}$  cuando la longitud de enlace sea  $L = 5$ .

Los resultados obtenidos aparecen en la Fig. 4. Como podemos observar, tanto para el caso con  $L = 1$  como para  $L = 5$  obtenemos buenos ajustes a una recta de pendiente 2 como esperábamos, siendo las rectas:

$$\text{Ajuste para } L=1: \quad 2,017 \log \lambda - 4,12, \quad (5.3.2)$$

$$\text{Ajuste para } L=5: \quad 2,001 \log \lambda - 1,04. \quad (5.3.3)$$

Las rectas se han ajustado descartando los datos que se desviaban de lo esperado bien porque la aproximación no funcionaba a esos valores de  $\lambda$  ( $\lambda \rightarrow 1$ ) o bien porque el programa estaba en el límite de la precisión numérica del ordenador ( $\lambda \rightarrow 0$ ). De esta manera, confirmamos que para un sistema de dos electrones la energía obtenida mediante un cálculo exacto con la IPF 5.3.1 y un cálculo DFT con el funcional  $E_{xc}^{\text{EXX}(\lambda)}$  difieren sólo a orden 2 en  $\lambda$ . También hemos visto que la diferencia entre energías es mayor para el caso  $L = 5$  que para  $L = 1$ . Esto se debe a que cuando los electrones se alejan entre sí la energía debida a la correlación entre ellos aumenta, un resultado bien conocido en química cuántica. Por esta razón, el cálculo exacto se aleja más del cálculo con  $E_{xc}^{\text{EXX}}$ , ya que este último no tiene en cuenta la correlación entre electrones. Esto nos permite confirmar que la energía de correlación entre electrones se hace más grande cuando se aumenta la distancia de enlace, incluso en el caso de dos electrones en una dimensión.

Este resultado nos permite hacer una interesante comprobación en nuestro programa de minimización. Dado que, para pequeños valores de  $\lambda$ , el funcional EXX corresponde exactamente con la IPF de Soft-Coulomb multiplicado por  $\lambda$ , el programa de minimización debiera converger a éste. Es decir, si elegimos una forma para la IPF consistente en un sólo parámetro  $\gamma$  que modifica la interacción de Soft-Coulomb

$$\omega(r) = \frac{\gamma}{\sqrt{\alpha + r^2}}, \quad (5.3.4)$$

la minimización debiera conducir a  $\gamma \rightarrow \lambda$ , aproximadamente.

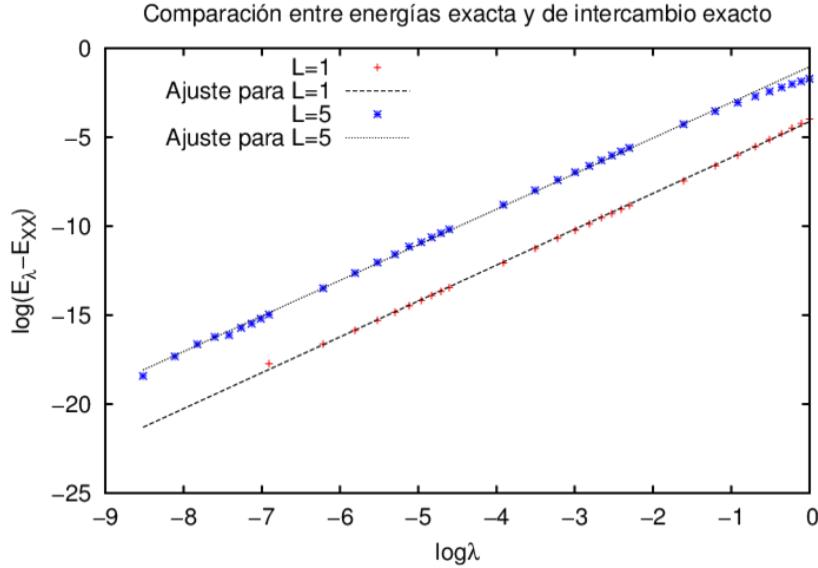


Figura 4: Diferencia de energías en función de  $\lambda$  y su ajuste a una recta. Representando el logaritmo de la diferencia de energías obtenidas en el cálculo exacto y el cálculo con el funcional  $E_{xc}^{EXX(\lambda)}$  frente al logaritmo de  $\lambda$  podemos ver que, en efecto, la desviación entre ambos es cuadrática, ya que los ajustes a una recta de los datos tienen pendiente 2.

Partimos, por lo tanto, de cálculos DFT con el funcional  $E_{xc}^{EXX(\lambda)}$ . Esperamos que cuanto menor sea el valor de  $\lambda$ , más se le aproxime el valor final de  $\gamma$ . En la Fig. 5 aparece representada la diferencia  $\lambda - \gamma$  frente a  $\lambda$  en escala logarítmica. De nuevo hemos hecho los cálculos para las dos situaciones del potencial externo: con  $L = 1$  (situación de enlace) y  $L = 5$  (situación sin enlace). Los resultados obtenidos concuerdan con los hallados en los cálculos con `octopus`. De nuevo vemos que la diferencia entre energías halladas en los cálculos exacto y con el funcional  $E_{xc}^{EXX(\lambda)}$  disminuyen a medida que  $\lambda$  se hace más pequeño, y en situación sin enlace ( $L = 5$ ) la diferencia es mayor que en situación con enlace ( $L = 1$ ) debido a la influencia de la energía de correlación.

## 6. Conclusiones

Hemos estudiado numéricamente un problema latente en las raíces teóricas de la DFT: la relación entre potenciales de interacción electrónico (IPF), y los funcionales de intercambio y correlación (XCF). Para ello hemos definido un “potencial de interacción óptimo” correspondiente a un XCF dado, que se obtiene mediante un proceso de minimización numérico – ajustando lo más posible las densidades electrónicas obtenidas con los cálculos y DFT correspondientes.

El trabajo se ha realizado sobre un sistema de dos electrones en una dimensión sujetos a un potencial externo generado por dos cargas positivas fijas, es decir, un dímero unidimensional. Este trabajo de fin de máster ha continuado la línea de investigación iniciada en un trabajo académico dirigido previo; este año hemos ampliado nuestra búsqueda a dos funcionales con relevancia en el campo de la DFT: el funcional LDA y el funcional de intercambio exacto (EXX). Además, esta vez la búsqueda se ha realizado sobre una serie de potenciales externos simultáneamente. Para ello hemos mejorado el programa con el que trabajamos el año pasado, implementando un algoritmo de minimización basado en el gradiente (conservando la funcionalidad del algoritmo sin gradiente) que abarca toda la familia de potenciales externos que hemos empleado, y se ha añadido la posibilidad de realizar los cálculos en paralelo para poder emplear el programa en ordenadores de alto rendimiento. El código está almacenado en un repositorio público.

En cuanto a los resultados obtenidos, hemos hallado con éxito las IPFs correspondientes a

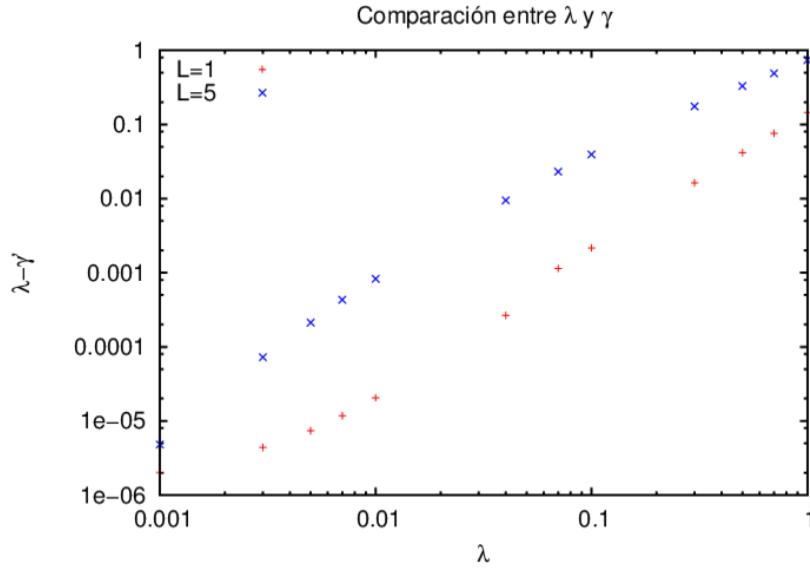


Figura 5: Representación de la variacion del valor de la diferencia entre  $\lambda$  y  $\gamma$  en función del valor de  $\lambda$  en escala logarítmica. De nuevo podemos observar que la diferencia de energías disminuye con el valor de  $\lambda$  y el hecho de que para  $L = 5$  es mayor que para  $L = 1$ .

los funcionales  $E_{xc}^{\text{LDA}}$  y  $E_{xc}^{\text{EXX}}$ . La IPF correspondiente al funcional  $E_{xc}^{\text{LDA}}$  es similar al potencial de Soft-Coulomb que a priori esperaríamos, en el sentido de que impone una barrera de potencial a cortas distancias (una manifestación del principio de exclusión de Pauli), y a largas distancias tiene un comportamiento constante, por lo que los electrones aproximados mediante la LDA apenas interaccionan a largas distancias. Por otro lado, la IPF hallada para el funcional  $E_{xc}^{\text{EXX}}$  presenta un pequeño pozo donde el potencial se hace negativo tras la barrera inicial, y tras él tiende a cero. De esta manera, los electrones aproximados mediante el funcional  $E_{xc}^{\text{EXX}}$  se comportan a cortas y largas distancias como si su interacción fuera de Soft-Coulomb, pero hay una región donde la función de interacción crece, lo que implica que en esta región del espacio los electrones se atraen entre ellos.

Finalmente, hemos comprobado numéricamente un resultado teórico: a primer orden de perturbación, la energía hallada mediante un cálculo DFT con el funcional  $E_{xc}^{\text{EXX}}$  y la energía calculada mediante la ecuación de Schrödinger son iguales. Para comprobarlo hemos introducido un factor de atenuación  $\lambda$  en la interacción electrónica, y comparando las energías obtenidas a  $\lambda$  variable. Hemos observado que, haciendo un ajuste a una recta de la representación logarítmica de la diferencia de las energías frente a  $\lambda$  obtenemos una recta de pendiente dos, lo que implica que las divergencias entre ambas teorías son de segundo orden. Hemos hecho los cálculos tanto con `octopus` como con nuestro programa de búsqueda de IPFs, y realizando los cálculos sobre distintos potenciales externos (dímeros a distancias variables), hemos comprobado un resultado bien conocido en la química cuántica: la energía de correlación es mayor cuanto más separados están los dos electrones. Esto se refleja en el hecho de que las diferencias de energía son mayores para el caso en el que la separación es mayor, ya que el funcional  $E_{xc}^{\text{EXX}}$  no da cuenta de la energía de correlación por definición.

## Referencias

- [1] W. Kohn (1999), *Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter- Wave Functions and Density Functionals*, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253.
- [2] C. Fiolhais, M. A. L. Marques, F. Nogueira (Eds.) (2003), *A Primer in Density Functional Theory*, Springer.
- [3] L. H. Thomas (1927), *The calculation of atomic fields*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23** (5): 542–548.
- [4] E. Fermi (1927), *Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Proprietà dell'Atomo*, Rend. Accad. Naz. Lincei **6**: 602–607.
- [5] W. Kohn, L. J. Sham (1965), *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review **140** (4A): A1133.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn (1964), *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review **136** (3B): B864.
- [7] E. J. Maginn (2009), *From discovery to data: What must happen for molecular simulation to become a mainstream chemical engineering tool*, AIChE Journal, **55**, 1304.
- [8] A. Castro, H. Appel, M. Oliveira, C. A. Rozzi, X. Andrade, F. Lorenzen, M. A. L. Marques, E. K. U. Gross, A. Rubio (2006), *Octopus: A Tool for the Application of Time-Dependent Density Functional Theory*, phys. stat. sol. (b) **243**, No. 11, 2465–2488 (2006) / DOI 10.1002/pssb.200642067.
- [9] A. Gómez, A. Castro, J. L. Alonso (2014), *Estructura Electrónica en Átomos, Moléculas y Nanoestructuras: Métodos de Simulación Computacional*, TAZ-TFG-2015-1683, <http://deposita.unizar.es/record/21927>.
- [10] J. L. Alonso, P. Echenique (2007), *A Mathematical and Computational Review of Hartree-Fock SCF Methods in Quantum Chemistry*, Molecular Physics, arXiv:0705.0337v3 [physics.chem-ph].
- [11] R. G. Parr, W. Yang (1989), *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press.
- [12] A. Szabo, N. S. Ostlund (1996), *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, Inc.
- [13] N. Helbig, J. I. Fuks, M. Casula, M. J. Verstraete, M. A. L. Marques, I. V. Tokatly, A. Rubio (2011), *Density functional theory beyond the linear regime: Validating an adiabatic local density approximation*, Phys. Rev. A **83**, 032503.
- [14] M. Casula, S. Sorella, G. Senatore (2006), *Ground state properties of the one-dimensional Coulomb gas using the lattice regularized diffusion Monte-Carlo Method*, Phys. Rev. B **74**, 245427.
- [15] J. F. Bonnans, J. C. Gilbert, C. Lemaréchal y C. A. Sagastizábal (2006), *Numerical Optimization: Theoretical and Practical Aspects*, Springer.
- [16] R. Sternheimer (1951), *On Nuclear Quadrupole Moments*, Phys. Rev. **84**, 244.
- [17] <http://www.tddft.org/programs/octopus/wiki/index.php/Pseudopotentials>.
- [18] <https://github.com/albertocbarrigon/maxdft>.

- [19] M. Galassi, J. Davies, J. Theiler, B. Gough, G. Jungman, P. Alken, M. Booth, F. Rossi (2009), *GNU Scientific Library Reference Manual - Third Edition (v1.12)*, <http://www.network-theory.co.uk/gsl/manual/>.