

Funcionales de la densidad

1.1 Introducción

Teoría del funcional de la densidad es el nombre con que usualmente se conoce este método, basado principalmente, en dos teoremas demostrados por Hohenberg y Kohn en el año 1964 [1]. En lo fundamental, se trata de encontrar un método que permita calcular la energía y cualquier otra propiedad de un sistema electrónico sin siquiera tener que escribir el hamiltoniano ni conocer la función de onda, en principio eso es posible a partir justamente de la densidad electrónica. Es decir, toda la información disponible del sistema (átomo, molécula, cluster o sólido) esta contenida en la densidad.

Algunas palabras sobre el título. Es usual hablar y escribir *Teoría del funcional de la densidad*. Pero esto requiere algunas precisiones. Formalmente, no es una teoría, es un método. No puede existir una teoría dentro de otra teoría, y este método esta inserto dentro de una teoría que es la mecánica cuántica. Sin embargo, seguiremos la tendencia mayoritaria y la llamaremos teoría. Por otro lado, generalmente se habla del funcional, en singular, pues se piensa tan solo en el funcional de la energía total. Pero, como veremos más adelante, existen diversos funcionales, y esa es la razón por la cual hablamos de las funcionales de la densidad.

Entonces, en lo medular, estos apuntes mostrarán que la densidad contiene toda la información y sus consecuencias. Para un sistema electrónico, en la aproximación de Born-Oppenheimer, el hamiltoniano en unidades atómicas viene dado por:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r_{ij}} + V_{ext} \quad (1.1)$$

Donde el primer término corresponde a la energía cinética, el segundo a la repulsión electrón-electrón y el tercero es lo que se denomina el potencial externo. Este será normalmente la atracción núcleo-electrón:

$$V_{ext} = - \sum_{A,i} \frac{Z_A}{|R_A - r_{Ai}|} \quad (1.2)$$

donde la suma es sobre todos los núcleos y el subíndice respectivo es A . Z_A es la carga nuclear del núcleo A , R_A es la coordenada del núcleo A y r_{Ai} es la distancia del i -ésimo electrón al núcleo A . Dependiendo del número de núcleos presentes en la suma, estaremos en presencia de un átomo, de una molécula, de un cluster o de un sólido. Este potencial externo puede ser también más complejo e incluir perturbaciones externas, tales como un campo eléctrico u otros. El único requisito, es que debe ser un potencial local y monoeléctrico.

Una vez que el hamiltoniano es conocido, el procedimiento normal es resolver la ecuación de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.3)$$

donde Ψ es la función de onda, la cual depende de las coordenadas de todos los electrones y sus respectivos espines. O sea, $\Psi = \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n)$, donde la coordenada x_i incluye tanto las coordenadas de posición, r_i , como de espín, s_i , del i -ésimo electrón. La densidad electrónica, $\rho(\mathbf{r})$ esta definida como:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_s \int \int \dots \int |\Psi|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (1.4)$$

donde la suma simboliza una suma sobre todas las variables de espín. La densidad así definida representa la probabilidad de encontrar una cierta cantidad de electrones en un elemento de volumen dado. Esta función entonces, es siempre una función de sólo tres variables, independiente del número de electrones que tenga el sistema. Esto no es algo menor, pues si uno dispone de un método que depende solo de la densidad y no de la función de onda para conocer completamente el sistema a estudiar, se elimina una de las grandes pesadillas de la Teoría de muchos cuerpos: el tener que tratar con funciones de a lo menos $3N$ variables. Lo que es completamente impracticable para sistemas aún bastante pequeños, como, por ejemplo, un átomo de cobre que tiene 29 electrones.

Argumentos simples para pensar que es posible determinar todas las propiedades a partir de la densidad existen desde antes de los teoremas de Hohenberg y Kohn. Uno de los más conocidos es el argumento de Wilson [2]: el Hamiltoniano de la ecuación (1.1) esta completamente determinado una vez que el número de electrones y el potencial externo son conocidos. Los dos primeros términos son iguales para cualquier sistema, a no ser porque las sumas son hasta un N distinto. Por lo tanto, conociendo N puedo escribir los dos primeros términos del hamiltoniano, y conociendo el potencial externo escribo el tercero. Una vez escrito el hamiltoniano, resuelvo la ecuación de Schrödinger y conozco todas las propiedades. Entonces, lo único que hay que demostrar es que la densidad determina tanto el número de electrones N como el potencial externo. La demostración que la densidad determina el número de electrones es trivial, pues normaliza a N :

$$\int \rho(\mathbf{r}) dr = N \quad (1.5)$$

Para dar un indicio que la densidad también determina el potencial externo, hay que usar el teorema de cúspide de Kato, que dice que se cumple la siguiente ecuación:

$$\left. \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial r} \right|_{r=r_\alpha} = -2Z_\alpha \rho(r_\alpha) \quad (1.6)$$

donde r_α es la posición del núcleo α . Entonces, una vez conocida la densidad, solo hay que buscar los puntos donde se cumple esa ecuación y sabremos las coordenadas de los núcleos, y de la misma ecuación extraemos la carga nuclear. Conocida las coordenadas de los núcleos y la carga que tienen, ya se puede escribir el potencial externo dado por la ecuación (1.2). Por lo tanto, la densidad tiene toda la información para escribir el hamiltoniano. Una vez escrito el hamiltoniano, se resuelve la ecuación de Schrödinger y se obtiene la energía. O sea, dada la densidad, se puede obtener mediante un algoritmo matemático unívoco (complejo por cierto) la energía. Es decir, en términos matemáticos, la energía es una funcional de la densidad.

El análisis funcional es una área de las matemáticas que muchas veces es desconocida para los estudiantes de química. Es por eso, que el primer capítulo será un breve repaso de las principales características de las funcionales.

1.2 Funcionales

La densidad $\rho(\mathbf{r})$ es una propiedad que caracteriza un sistema, posee toda la información del sistema y por lo tanto las propiedades del sistema pueden ser derivables desde la densidad. En la teoría de las funcionales de la densidad, la energía de un sistema electrónico, es función de la densidad electrónica del sistema, $E = E[\rho(\mathbf{r})]$, esta puede escribirse como [3]:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + v[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (1.7)$$

donde $T[\rho(\mathbf{r})]$ es la energía cinética, $v[\rho(\mathbf{r})]$ es el potencial externo y $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ es el potencial de interacción electrón - electrón. De la ecuación (1.7) se observa que la energía es una función de la densidad electrónica y a su vez la densidad es una función de la posición. Una función de este tipo se llama: *funcional*, caso particular, $E[\rho(\mathbf{r})]$ es una funcional de la densidad. Es por eso que en esta sección exploraremos alguna algebra de funcionales de la densidad necesaria para el desarrollo algebraico de la teoría de las funcionales de la densidad.

Una funcional es un algoritmo matemático que establece una relación uno a uno entre algún espacio de funciones y el espacio de los números reales. Es decir, la funcional F , aplicada a la función $f(x)$, da como resultado un número $F[f(x)]$. El ejemplo más sencillo de funcionales es la integración:

$$I[y(x)] = \int_{x_1}^{x_2} g(x, y(x), \frac{dy}{dx}) dx \quad (1.8)$$

donde g es una función arbitraria.

Una funcional $F[f(x)]$ puede pensarse, en algunos casos, como una generalización de una función de muchas variables, $f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ con $N \rightarrow \infty$ y no numerable. En ese sentido sabemos que su diferencial esta dada por

$$df = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i \quad (1.9)$$

Entonces la generalización del diferencial de una funcional será

$$\delta F[f(x')] = \int \left[\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \right] \delta f(x) dx \quad (1.10)$$

donde la cantidad $\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')}$ es la derivada funcional de la funcional F con respecto a $f(x')$ en el punto x' .

Por simplicidad de la presentación, todas las ecuaciones se presentarán en una dimensión, pero la generalización a más dimensiones es trivial.

1.3 Derivada de una funcional

La definición de la *derivada funcional* es:

$$\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[\frac{F[f + \epsilon \delta(x - x')] - F[f]}{\epsilon} \right] \quad (1.11)$$

Ahora, veamos un procedimiento sencillo para calcular derivadas funcionales. Considere la funcional $F[f + \epsilon \delta(x - x')]$ como una función de ϵ y por lo tanto, podemos escribir el desarrollo de Taylor:

$$F[f + \epsilon \delta(x - x')] = F[f] + \epsilon \left. \frac{d}{d\epsilon} F[f + \epsilon \delta(x - x')] \right|_{\epsilon=0} + \dots \quad (1.12)$$

$$F[f + \epsilon \delta(x - x')] - F[f] = \epsilon \left. \frac{d}{d\epsilon} F[f + \epsilon \delta(x - x')] \right|_{\epsilon=0} + \dots \quad (1.13)$$

$$\frac{F[f + \epsilon \delta(x - x')] - F[f]}{\epsilon} = \left. \frac{d}{d\epsilon} F[f + \epsilon \delta(x - x')] \right|_{\epsilon=0} + \dots \quad (1.14)$$

tomando el límite cuando $\epsilon \rightarrow 0$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[\frac{F[f + \epsilon \delta(x - x')] - F[f]}{\epsilon} \right] = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left. \frac{d}{d\epsilon} F[f + \epsilon \delta(x - x')] \right|_{\epsilon=0} + \dots \quad (1.15)$$

según la ecuación (1.11) y en primera aproximación, la ecuación (1.15) toma la forma:

$$\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} = \left. \frac{d}{d\epsilon} F[f + \epsilon\delta(x - x')] \right|_{\epsilon=0} \quad (1.16)$$

Esta expresión nos dá una forma práctica de calcular la derivada funcional através de una derivada ordinaria.

Problema 1.1 Calcular $\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')}$, usando la definición de la derivada funcional, ecuación (1.11), sabiendo que la funcional está dada por:

$$F[f(x)] = \int_a^b f^{\frac{4}{3}}(x) dx \quad (1.17)$$

Solución:

$$\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \left[\int_a^b (f + \epsilon\delta(x - x'))^{\frac{4}{3}} dx - \int_a^b f^{\frac{4}{3}} dx \right] \quad (1.18)$$

el desarrollo binomial de $(f + \epsilon\delta(x - x'))^{\frac{4}{3}}$, en primera aproximación es:

$$(f + \epsilon\delta(x - x'))^{\frac{4}{3}} = f^{\frac{4}{3}} \left(1 + \frac{\epsilon\delta(x - x')}{f} \right)^{\frac{4}{3}} \quad (1.19)$$

$$\approx f^{\frac{4}{3}} \left(1 + \frac{4}{3} \frac{\epsilon\delta(x - x')}{f} \right) \quad (1.20)$$

$$\approx f^{\frac{4}{3}} + \frac{4}{3} f^{\frac{1}{3}} \epsilon\delta(x - x') \quad (1.21)$$

reemplazando (1.21) en (1.18),

$$\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \left[\int_a^b f^{\frac{4}{3}} dx + \int_a^b \frac{4}{3} f^{\frac{1}{3}} \epsilon\delta(x - x') dx - \int_a^b f^{\frac{4}{3}} dx \right] \quad (1.22)$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \int_a^b \frac{4}{3} f^{\frac{1}{3}} \epsilon\delta(x - x') dx \quad (1.23)$$

$$= \int_a^b \frac{4}{3} f^{\frac{1}{3}}(x) \delta(x - x') dx \quad (1.24)$$

$$= \frac{4}{3} f^{\frac{1}{3}}(x') \quad (1.25)$$

Problema 1.2 Calcular $\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')}$, usando la expresión de la derivada funcional, ecuación (1.16).

Solución:

$$\frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} = \left. \frac{d}{d\epsilon} \int_a^b (f(x) + \epsilon\delta(x-x'))^{\frac{4}{3}} dx \right|_{\epsilon=0} \quad (1.26)$$

$$= \left. \int_a^b \frac{4}{3} (f(x) + \epsilon\delta(x-x'))^{\frac{1}{3}} \frac{d}{d\epsilon} (\epsilon\delta(x-x')) dx \right|_{\epsilon=0} \quad (1.27)$$

$$= \left. \int_a^b \frac{4}{3} (f(x) + \epsilon\delta(x-x'))^{\frac{1}{3}} \delta(x-x') dx \right|_{\epsilon=0} \quad (1.28)$$

$$= \int_a^b \frac{4}{3} f^{\frac{1}{3}}(x) \delta(x-x') dx \quad (1.29)$$

$$= \frac{4}{3} f^{\frac{1}{3}}(x') \quad (1.30)$$

Problema 1.3 La funcional de energía cinética en la aproximación de Thomas - Fermi, está dada por la expresión:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.31)$$

Calcular $\frac{\delta T_{TF}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$, usando las ecuaciones (1.11) y (1.16).

Solución:

a. Usando la ecuación (1.11).

$$\frac{\delta T_{TF}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \int C_F (\rho + \epsilon\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'))^{\frac{5}{3}} - \rho^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} \quad (1.32)$$

$$= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \int C_F \left(\rho^{\frac{5}{3}} \left(1 + \frac{\epsilon\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{\rho} \right)^{\frac{5}{3}} - \rho^{\frac{5}{3}} \right) d\mathbf{r} \quad (1.33)$$

$$\approx \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \int C_F \left(\rho^{\frac{5}{3}} \left(1 + \frac{5}{3} \frac{\epsilon\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{\rho} \right) - \rho^{\frac{5}{3}} \right) d\mathbf{r} \quad (1.34)$$

$$\approx \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \int C_F \left(\rho^{\frac{5}{3}} + \frac{5}{3} \rho^{\frac{2}{3}} \epsilon \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - \rho^{\frac{5}{3}} \right) d\mathbf{r} \quad (1.35)$$

$$\approx \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon} \int \frac{5}{3} C_F \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}) \epsilon \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') d\mathbf{r} \quad (1.36)$$

$$\approx \int \frac{5}{3} C_F \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') d\mathbf{r} \quad (1.37)$$

$$\approx \frac{5}{3} C_F \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}') \quad (1.38)$$

en donde se obtiene que $\frac{\delta T_{TF}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = \frac{5}{3} C_F \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}')$

b. Usando la ecuación (1.16).

$$\frac{\delta T_{TF}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = \left. \frac{d}{d\epsilon} \int C_F(\rho + \epsilon \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'))^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} \right|_{\epsilon=0} \quad (1.39)$$

$$= \left. \int \frac{5}{3} C_F(\rho + \epsilon \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'))^{\frac{2}{3}} \frac{d}{d\epsilon} \epsilon \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} \right|_{\epsilon=0} \quad (1.40)$$

$$= \left. \int \frac{5}{3} C_F(\rho + \epsilon \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'))^{\frac{2}{3}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} \right|_{\epsilon=0} \quad (1.41)$$

$$= \int \frac{5}{3} C_F \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} \quad (1.42)$$

$$= \frac{5}{3} C_F \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}') \quad (1.43)$$

Ejercicios 1.1 Para una variación suave de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, existe una conocida expansión del gradiente para la energía de intercambio E_x . La corrección no local a ésta energía de intercambio es dada por:

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = -\beta \int \frac{(\nabla \rho(\mathbf{r}))^2}{\rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (1.44)$$

donde β es una constante. Esta es la corrección no local usada en la aproximación $X_{\alpha\beta}$ [4].

Calcular $\frac{\delta E_x[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}')}$.

La derivada funcional tiene propiedades análogas a la derivada ordinaria. Así pues, para una combinación lineal de estas funcionales, se tiene que:

$$\frac{\delta}{\delta f(x')} \left(\lambda F[f(x)] + \beta G[f(x)] \right) = \lambda \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} + \beta \frac{\delta G[f(x)]}{\delta f(x')} \quad (1.45)$$

donde α y β son constantes. Y para el producto de dos funcionales:

$$\frac{\delta}{\delta f(x')} \left(F[f(x)] G[f(x)] \right) = \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} G[f(x)] + F[f(x)] \frac{\delta G[f(x)]}{\delta f(x')} \quad (1.46)$$

Problema 1.4 Calcular $\frac{\delta T_W[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}')}$, sabiendo que $T_W[\rho(\mathbf{r})]$ es la funcional de energía cinética de von Weizsacker definida como:

$$T_W[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{8} \int \frac{\nabla \rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (1.47)$$

Solución:

$$\begin{aligned} \frac{T_W[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r}')} &= \frac{1}{8} \frac{d}{d\epsilon} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathbf{r} + \frac{1}{8} \frac{d}{d\epsilon} \int \frac{\nabla(\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{8} \frac{d}{d\epsilon} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla(\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'))}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.48)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{8} \frac{d}{d\epsilon} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \left(1 + \frac{\epsilon\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})}\right)^{-1} d\mathbf{r} + \frac{1}{8} \int \frac{\nabla\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{8} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.49)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{8} \frac{d}{d\epsilon} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \left(1 - \frac{\epsilon\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})}\right) d\mathbf{r} + \frac{1}{8} \int \frac{\nabla\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \\ &+ \frac{1}{8} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (1.50)$$

$$= -\frac{1}{8} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \frac{1}{4} \int \frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \cdot \nabla\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r} \quad (1.51)$$

como,

$$\int f(r) \frac{d}{dr} \delta(r - r') dr = -\frac{d}{dr} f(r) \Big|_{r=r'} \quad (1.52)$$

$$\int f(r) \delta(r - r') dr = f(r') \quad (1.53)$$

entonces,

$$\frac{T_W[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r}')} = -\frac{1}{8} \frac{\nabla'\rho(\mathbf{r}') \cdot \nabla'\rho(\mathbf{r}')}{\rho^2(\mathbf{r}')} - \frac{1}{4} \nabla \cdot \left(\frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} \quad (1.54)$$

$$= -\frac{1}{8} \frac{\nabla'\rho(\mathbf{r}') \cdot \nabla'\rho(\mathbf{r}')}{\rho^2(\mathbf{r}')} - \frac{1}{4} \frac{\nabla'^2\rho(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r}')} - \frac{1}{4} \nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \nabla \left(\frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \right) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} \quad (1.55)$$

como,

$$\frac{d}{d\mathbf{r}} \left(\frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \right) = \frac{d}{d\rho(\mathbf{r})} \left(\frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \right) \frac{d\rho(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}} \quad (1.56)$$

$$\nabla \left(\frac{1}{\rho(\mathbf{r})} \right) = -\frac{1}{\rho^2(\mathbf{r})} \nabla\rho(\mathbf{r}) \quad (1.57)$$

reemplazando,

$$\frac{\delta T_W[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} = -\frac{1}{8} \frac{\nabla' \rho(\mathbf{r}') \cdot \nabla' \rho(\mathbf{r}')}{\rho^2(\mathbf{r}')} - \frac{1}{4} \frac{\nabla'^2 \rho(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r}')} + \frac{1}{4} \frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho^2(\mathbf{r})} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}) \Bigg|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'} \quad (1.58)$$

$$= -\frac{1}{8} \frac{\nabla' \rho(\mathbf{r}') \cdot \nabla' \rho(\mathbf{r}')}{\rho^2(\mathbf{r}')} - \frac{1}{4} \frac{\nabla'^2 \rho(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r}')} + \frac{1}{4} \frac{\nabla' \rho(\mathbf{r}') \cdot \nabla' \rho(\mathbf{r}')}{\rho^2(\mathbf{r}')} \quad (1.59)$$

$$= -\frac{1}{4} \frac{\nabla'^2 \rho(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r}')} + \frac{1}{8} \frac{\nabla' \rho(\mathbf{r}') \cdot \nabla' \rho(\mathbf{r}')}{\rho^2(\mathbf{r}')} \quad (1.60)$$

Problema 1.5 La densidad de energía de repulsión electrón-electrón $J[\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]$ es un término puramente clásico y está dada por la expresión:

$$J[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.61)$$

en donde el factor $\frac{1}{2}$ previene la doble suma. Calcular $\frac{J[\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]}{\delta \rho(\mathbf{r}'')}$.

Solución:

Usando la ecuación (1.46), se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)]}{\delta \rho(\mathbf{r}'')} &= \frac{1}{2} \frac{d}{d\epsilon} \int \int \frac{(\rho(\mathbf{r}_1) + \epsilon \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'')) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Bigg|_{\epsilon=0} + \\ &\quad \frac{1}{2} \frac{d}{d\epsilon} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) (\rho(\mathbf{r}_2) + \epsilon \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}''))}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Bigg|_{\epsilon=0} \end{aligned} \quad (1.62)$$

$$\frac{\delta J[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)]}{\delta \rho(\mathbf{r}'')} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'') \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.63)$$

$$= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}''|} d\mathbf{r}_2 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \quad (1.64)$$

sí $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, se obtiene que:

$$\frac{\delta J[\rho(\mathbf{r}_1), \rho(\mathbf{r}_2)]}{\delta \rho(\mathbf{r}'')} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 \quad (1.65)$$

Las derivadas de las funcionales de densidad de orden superior, se pueden calcular aplicando razonamientos análogos. Así, la segunda derivada funcional, se puede calcular como:

$$\frac{\delta^2 F[f(x)]}{\delta f(x') \delta f(x'')} = \frac{d}{d\mu} \frac{d}{d\epsilon} F[f(x) + \epsilon \delta(x - x') + \mu \delta(x - x'')] \Bigg|_{\mu=\epsilon=0} \quad (1.66)$$

El orden de la diferenciación no es importante:

$$\frac{\delta^2 F[f(x)]}{\delta f(x')\delta f(x'')} = \frac{\delta^2 F[f(x)]}{\delta f(x'')\delta f(x')} \quad (1.67)$$

Problema 1.6 Sea la funcional $F[f(x)] = \int_a^b f^2(x)dx$. Calcular $\frac{\delta^2 F[f(x)]}{\delta f(x')\delta f(x'')}$.

Solución:

Aplicando la ecuación (1.66), se tiene,

$$\frac{\delta^2 F[f(x)]}{\delta f(x')\delta f(x'')} = \frac{d}{d\mu} \frac{d}{d\epsilon} \int_a^b \left(f + \epsilon\delta(x-x') + \mu\delta(x-x'') \right)^2 dx \Big|_{\mu=\epsilon=0} \quad (1.68)$$

$$= \frac{d}{d\mu} \int_a^b 2 \left(f + \epsilon\delta(x-x') + \mu\delta(x-x'') \right) \frac{d}{d\epsilon} (\epsilon\delta(x-x')) dx \Big|_{\mu=\epsilon=0} \quad (1.69)$$

$$= \frac{d}{d\mu} \int_a^b 2 \left(f(x) + \epsilon\delta(x-x') + \mu\delta(x-x'') \right) \delta(x-x') dx \Big|_{\mu=\epsilon=0} \quad (1.70)$$

$$= \int_a^b 2 \frac{d}{d\mu} (\mu\delta(x-x'')) \delta(x-x') dx \Big|_{\mu=0} \quad (1.71)$$

$$= \int_a^b 2\delta(x-x'')\delta(x-x') dx \quad (1.72)$$

$$= 2\delta(x''-x') \quad (1.73)$$

Se puede demostrar que para una funcional de la forma

$$F[\rho] = \int f(x, \rho, \rho^{(1)}, \rho^{(2)}, \dots) dx \quad (1.74)$$

donde $\rho^{(n)} = \frac{\partial^n \rho(x)}{\partial x^n}$, si se cumple la condición que la función $\rho(x)$ tienda a cero en el infinito, entonces la derivada funcional está dada por la siguiente expresión:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho(x)} = \frac{\partial f}{\partial \rho} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho^{(1)}} \right) + \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial f}{\partial \rho^{(2)}} \right) - \dots \quad (1.75)$$

La generalización a tres dimensiones es obvia [5, 6, 7, 8].

Ejercicios 1.2 Aplicando la última ecuación encontrar nuevamente la derivada funcional de la funcional de von Weiszacker (Problema 1.4).

En particular, cualquier función se puede expresar como una funcional, escribiendo

$$f(x) = \int f(x')\delta(x - x')dx' \quad (1.76)$$

de donde se encuentra que

$$\frac{\delta f(x)}{\delta f(x')} = \delta(x - x') \quad (1.77)$$

Es decir, las funciones son un caso especial de funcionales.

Sí $f(x)$ en cada punto de x , a su vez es una funcional de $g(x)$, esto es: $f = f[g(x), x]$, se tiene:

$$\delta f(x) = \int \frac{\delta f(x')}{\delta g(x)} \delta g(x') dx' \quad (1.78)$$

y por lo tanto, la ecuación (1.10) puede escribirse como

$$\delta F[f(x')] = \int \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \frac{\delta f(x')}{\delta g(x)} \delta g(x') dx dx' \quad (1.79)$$

así que:

$$\frac{\delta F[f(x')]}{\delta g(x'')} = \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \frac{\delta f(x')}{\delta g(x)} \frac{\delta g(x')}{\delta g(x'')} dx dx' \quad (1.80)$$

$$= \int \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x')} \frac{\delta f(x')}{\delta g(x)} \delta(x' - x'') dx dx' \quad (1.81)$$

$$= \int \frac{\delta F[f(x)]}{\delta f(x'')} \frac{\delta f(x'')}{\delta g(x)} dx \quad (1.82)$$

en donde la ecuación (1.82) es la *regla de la cadena para las derivadas funcionales*.

También es posible definir la *derivada inversa* en perfecta analogía con el cálculo de funciones. Si uno es capaz de invertir la relación $y \equiv y(x)$ de tal forma de obtener $x \equiv x(y)$ entonces ambas derivadas, $\frac{dy}{dx}$ y $\frac{dx}{dy}$, existen y cumplen con la relación:

$$\left(\frac{dx}{dy}\right) \left(\frac{dy}{dx}\right) = 1 \quad (1.83)$$

del mismo modo, en funcionales, si somos capaces de invertir la relación $f \equiv f[g(x), x]$ para obtener $g \equiv g[f(x), x]$ entonces podemos escribir

$$\delta f(x) = \int \frac{\delta f(x)}{\delta g(x')} \delta g(x') dx' \quad (1.84)$$

y

$$\delta g(x') = \int \frac{\delta g(x')}{\delta f(x'')} \delta f(x'') dx'' \quad (1.85)$$

reemplazando (1.85) en (1.84) se obtiene

$$\delta f(x) = \int \int \frac{\delta f(x)}{\delta g(x')} \frac{\delta g(x')}{\delta f(x'')} \delta f(x'') dx' dx'' \quad (1.86)$$

y la única forma de cumplir con esa relación es que

$$\int \frac{\delta f(x)}{\delta g(x')} \frac{\delta g(x')}{\delta f(x'')} dx' = \delta(x - x'') \quad (1.87)$$

Estas derivadas y su inverso tienen una clara analogía con matrices, donde el inverso está definido de tal forma que si

$$y_i = \sum_j A_{ij} x_j \quad (1.88)$$

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

$$x_j = \sum_k B_{jk} y_k \quad (1.89)$$

Sustituyendo (1.89) en (1.88) se encuentra que los elementos de la matriz producto \mathbf{AB} deben cumplir con

$$(AB)_{ik} = \sum_j A_{ij} B_{jk} = \delta_{ik} \quad (1.90)$$

donde δ_{ik} es la delta de Kronecker. Nótese la analogía de las ecuaciones (1.84) y (1.85) con (1.88) y (1.89), como también de la ecuación (1.87) con la (1.90). En cierto modo, las derivadas funcionales se comportan como una matriz de rango infinito no numerable y la delta de Dirac se convierte en la delta de Kronecker.

Como veremos más adelante, en la teoría de las funcionales de la densidad muchas veces tendremos que estudiar derivadas funcionales en que su propia existencia es difícil de probar. De hecho, toda la teoría de las funcionales de la densidad se basa en dos teoremas (los teoremas de Hohenberg y Kohn), de los cuales, el primero justamente demuestra la existencia de una funcional, la energía del estado fundamental es una funcional de la densidad. Para trabajos recientes respecto a los problemas matemáticos de las funcionales y sus derivadas ver [9, 10, 11].

Al igual que en el cálculo de funciones, muchas veces uno está interesado en encontrar el mínimo de una funcional, es decir, dada la funcional $F[f(x)]$, cuál es la función $f(x)$ que entrega el valor más bajo al evaluar la funcional. En analogía con el cálculo de funciones, debe cumplirse que

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta f(x)} \delta f(x) dx = 0 \quad (1.91)$$

para una variación $\delta f(x)$ arbitraria. Entonces se tiene que cumplir que la derivada funcional evaluada en la función que la minimiza debe ser cero:

$$\frac{\delta F}{\delta f(x)} = 0 \quad (1.92)$$

En la mayoría de los casos, sin embargo, uno está interesado en encontrar la función $f(x)$ que minimiza la funcional F , pero con alguna restricción sobre la función $f(x)$. Una restricción del tipo $G[f(x)] = 0$. Entonces, lo que hay que usar son los multiplicadores de Lagrange, y la funcional a minimizar será

$$\Omega[f(x)] = F[f(x)] - \lambda G[f(x)] \quad (1.93)$$

donde λ es el parámetro de Lagrange asociado a la restricción impuesta. Entonces, la derivada funcional de Ω debe ser igual a cero. O sea, se debe cumplir que

$$\frac{\delta F}{\delta f} = \lambda \frac{\delta G}{\delta f} \quad (1.94)$$

la cual se conoce como la *ecuación de Euler-Lagrange* del problema.

Naturalmente si hay más restricciones se agregará un parámetro de Lagrange por cada restricción. El parámetro de Lagrange puede convertirse en una función en el caso que la restricción sea del tipo

$$g[f(x), x] = cte \quad (1.95)$$

ya que la funcional a minimizar es

$$\Omega[f(x)] = F[f(x)] - \int \lambda(x') g[f(x), x'] dx' \quad (1.96)$$

y la correspondiente ecuación de Euler-Lagrange es

$$\frac{\delta F}{\delta f} = \int \lambda(x') \frac{\delta g}{\delta f(x)} dx' \quad (1.97)$$

Operadores y Matrices de densidad

2.1 Operadores de densidad

Hasta ahora, en la mecánica cuántica básica, se ha considerado sistemas cuyos estados son perfectamente conocidos (estados puros). Se ha estudiado cómo predecir resultados de varias medidas operando sobre ellos. Sin embargo, en la práctica el estado de un sistema a menudo no es perfectamente determinado (existe una mezcla de estados accesibles). Entonces, cómo incorporar dentro del formalismo de la mecánica cuántica la *información incompleta* que se tiene acerca del sistema?. La herramienta matemática para hacer esto es el **operador de densidad**, el cual facilita la aplicación de los postulados de la mecánica cuántica permitiendo una simple descripción estadística de la mezcla de estados accesibles al sistema.

En esta sección se darán a conocer algunas relaciones entre la función de onda de un sistema de N partículas: $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ y su correspondiente densidad: $\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Debido a que la relación entre Ψ_N y ρ_N no es lineal, $\Psi_N \rightarrow \rho_N^{\frac{1}{2}}$, la relación presenta algunas dificultades. Por lo tanto, se considerará matrices de densidad de todas las N partículas, Γ_N , las cuales tienen una relación lineal con la función de onda del sistema de N partículas y su correspondiente densidad electrónica. [12]

Debido a que el hamiltoniano se expresa en términos de una y dos partículas (pares de partículas), la matriz de densidad de N partículas Γ_N se debe reducir a una densidad de matriz de una y dos partículas, γ_1 y γ_2 , respectivamente. El problema es decidir cuando una matriz de densidad reducida γ_k ($k < N$) es la reducción de una matriz de densidad de N cuerpos, esto se conoce como *el problema de la N representabilidad* y aún no ha sido resuelto. Entonces, la relación entre las cantidades Ψ , Γ , γ y ρ , puede resumirse como sigue: $\Psi_N \rightarrow \Gamma_N \rightarrow \gamma_k \rightarrow \rho$, donde,

- $\Psi_N \rightarrow \Gamma_N = |\Psi_N\rangle\langle\Psi_N|$
- $\Gamma_N \rightarrow \gamma_k(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$
- $\gamma_k(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \rightarrow \gamma_k(\mathbf{x}, \mathbf{x})$
- $\gamma_k(\mathbf{x}, \mathbf{x}) \rightarrow \rho(\mathbf{x})$

El objetivo general de la teoría de las funcionales de densidad es expresar la energía del sistema en términos de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{x})$ y no de las matrices reducidas $\gamma_k(\mathbf{x})$.

2.2 Operador de densidad de ensamble $\hat{\Gamma}_N$

El concepto de ensamble fué primero introducido por Gibbs. Un ensamble es una colección (mental o virtual) de un gran número de sistemas [13]. El operador de densidad de ensamble de N partículas, denotado como $\hat{\Gamma}_N$, es definido como:

$$\hat{\Gamma}_N = \sum_i p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \quad (2.1)$$

donde p_i es la probabilidad de que el sistema sea encontrado en el i -ésimo estado $|\Psi_i\rangle$ ($|\Psi_i\rangle$ es el i -ésimo estado puro) y la suma se realiza sobre todo el conjunto completo de todos los estados puros accesibles. Para un sistema en un estado puro p_i es igual a 1 y los demás estados tendrían probabilidad igual a cero. $\hat{\Gamma}_N$ no debe escogerse para representar un estado puro [12].

2.2.1 Propiedades del operador de densidad $\hat{\Gamma}_N$

1. **La traza** del operador de densidad de ensamble $\hat{\Gamma}_N$ es igual a uno.

Sí se toma un conjunto de funciones base $\{f_k\}$ y calculando el valor esperado del operador de densidad de ensamble, ecuación (2.1),

$$\langle f_k | \hat{\Gamma}_N | f_k \rangle = \sum_i p_i \langle f_k | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | f_k \rangle \quad (2.2)$$

sumando sobre todos los estados k ,

$$\sum_k \langle f_k | \hat{\Gamma}_N | f_k \rangle = \sum_k \sum_i p_i \langle f_k | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | f_k \rangle \quad (2.3)$$

$$= \sum_i p_i \langle \Psi_i | \sum_k | f_k \rangle \langle f_k | \Psi_i \rangle \quad (2.4)$$

$$= \sum_i p_i \langle \Psi_i | \Psi_i \rangle \quad (2.5)$$

$$= \sum_i p_i \quad (2.6)$$

$$= 1 \quad (2.7)$$

en donde se ha usado la relación de base completa $\sum_k |f_k\rangle \langle f_k| = 1$, la ortogonalidad de los estados $\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1$ y como la suma de los elementos de la diagonal del valor esperado de un operador es igual a la traza, entonces,

$$\sum_k \langle f_k | \hat{\Gamma}_N | f_k \rangle = \text{Tr}(\hat{\Gamma}_N) \quad (2.8)$$

$$\text{Tr}(\hat{\Gamma}_N) = 1 \quad (2.9)$$

2. El operador densidad de ensamble $\hat{\Gamma}$ es **hermítico**.

La ecuación (2.2) puede escribirse como:

$$\langle f_\ell | \hat{\Gamma}_N | f_\ell \rangle = \langle f_\ell | \sum_i p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | f_\ell \rangle \quad (2.10)$$

tomando el complejo conjugado a ambos lados,

$$\langle f_\ell | \hat{\Gamma}_N | f_\ell \rangle^\dagger = \sum_i p_i \left(\langle f_\ell | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | f_\ell \rangle \right)^\dagger \quad (2.11)$$

$$= \sum_i p_i \langle f_\ell | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | f_\ell \rangle \quad (2.12)$$

$$= \langle f_\ell | \sum_i p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | f_\ell \rangle \quad (2.13)$$

$$= \langle f_\ell | \hat{\Gamma}_N | f_\ell \rangle \quad (2.14)$$

$$\langle f_\ell | \hat{\Gamma}_N^\dagger | f_\ell \rangle = \langle f_\ell | \hat{\Gamma}_N | f_\ell \rangle \quad (2.15)$$

es decir $\hat{\Gamma}_N^\dagger = \hat{\Gamma}_N$

3. Los elementos de la diagonal de un operador densidad de ensamble $\hat{\Gamma}_N$ son positivos

$$\langle f_\ell | \hat{\Gamma}_N | f_\ell \rangle = \sum_i p_i \langle f_\ell | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | f_\ell \rangle \quad (2.16)$$

$$= \sum_i p_i \langle f_\ell | \Psi_i \rangle \langle f_\ell | \Psi_i \rangle^\dagger \quad (2.17)$$

$$= \sum_i p_i |\langle f_\ell | \Psi_i \rangle|^2 \quad (2.18)$$

y como $|\langle f_\ell | \Psi_i \rangle|^2 \geq 0$ y $p_i \geq 0$, entonces,

$$\langle f_\ell | \hat{\Gamma}_N | f_\ell \rangle \geq 0 \quad (2.19)$$

4. El operador densidad $\hat{\Gamma}_N$ **no es idempotente**.

Multiplicando a la ecuación (2.1) por ella misma:

$$\hat{\Gamma}_N \hat{\Gamma}_N = \sum_{ij} p_i p_j |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \Psi_j\rangle \langle \Psi_j| \quad (2.20)$$

$$= \sum_{ij} p_i p_j |\Psi_i\rangle \delta_{ij} \langle \Psi_j| \quad (2.21)$$

$$= \sum_{ij} p_i p_j |\Psi_i\rangle \langle \Psi_j| \delta_{ij} \quad (2.22)$$

$$= \sum_i p_i^2 |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \quad (2.23)$$

$$\neq \hat{\Gamma}_N \quad (2.24)$$

5. Valor esperado de un operador \hat{A} .

Premultiplicando la ecuación (2.1) por el operador \hat{A} ,

$$\hat{A} \hat{\Gamma}_N = \sum_i p_i \hat{A} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \quad (2.25)$$

tomando el conjunto de funciones base $\{|f_i\rangle\}$

$$\langle f_k | \hat{A} \hat{\Gamma}_N | f_\ell \rangle = \sum_i p_i \langle f_k | \hat{A} | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | f_\ell \rangle \quad (2.26)$$

$$= \sum_i p_i \langle \Psi_i | f_\ell \rangle \langle f_k | \hat{A} | \Psi_i \rangle \quad (2.27)$$

integrando a ambos lados,

$$\int \langle f_k | \hat{A} \hat{\Gamma}_N | f_\ell \rangle dx_k = \sum_i p_i \langle \Psi_i | \int |f_\ell\rangle \langle f_k | dx_k | \hat{A} | \Psi_i \rangle \quad (2.28)$$

como

$$\int |f_\ell\rangle \langle f_k | dx_k = \delta_{k\ell} \quad (2.29)$$

entonces,

$$\int \langle f_\ell | \hat{A} \hat{\Gamma}_N | f_\ell \rangle dx_k = \sum_i p_i \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_i \rangle \quad (2.30)$$

es decir,

$$Tr(\hat{A}\hat{\Gamma}_N) = \sum_i p_i \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_i \rangle \quad (2.31)$$

y como $Tr(\hat{A}\hat{\Gamma}_N) = \langle \hat{A} \rangle_{\hat{\Gamma}_N}$, entonces:

$$\langle \hat{A} \rangle_{\hat{\Gamma}_N} = \sum_i p_i \langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_i \rangle \quad (2.32)$$

2.2.2 Ecuación de Schrödinger en la representación de $\hat{\Gamma}_N$

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, se escribe de la forma,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_N\rangle = \hat{\mathcal{H}} |\Psi_N\rangle \quad (2.33)$$

Ahora, derivando la ecuación (2.1) con respecto al tiempo,

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\Gamma}_N = \sum_i p_i \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| \quad (2.34)$$

$$= \sum_i p_i \left(\left(\frac{\partial}{\partial t} |\Psi_i\rangle \right) \langle \Psi_i| + |\Psi_i\rangle \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_i| \right) \right) \quad (2.35)$$

multiplicando a ambos lados por $i\hbar$ y usando la ecuación (2.33) y la ecuación (2.1), se obtiene:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\Gamma}_N = \sum_i p_i \left(\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_i\rangle \right) \langle \Psi_i| + |\Psi_i\rangle \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_i| \right) \right) \quad (2.36)$$

$$= \sum_i p_i \left(\left(\hat{\mathcal{H}} |\Psi_i\rangle \right) \langle \Psi_i| - |\Psi_i\rangle \left(\langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}} \right) \right) \quad (2.37)$$

$$= \sum_i p_i \left(\hat{\mathcal{H}} |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| - |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}} \right) \quad (2.38)$$

$$= \hat{\mathcal{H}} \sum_i p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i| - \sum_i p_i |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i | \hat{\mathcal{H}} \quad (2.39)$$

$$= \hat{\mathcal{H}} \hat{\Gamma}_N - \hat{\Gamma}_N \hat{\mathcal{H}} \quad (2.40)$$

$$= [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\Gamma}_N] \quad (2.41)$$

Esta expresión se conoce como la ecuación de Liouville.

2.3 Operadores de densidades $\hat{\gamma}_N$

La descripción de un estado cuántico está dada por la distribución de probabilidad: $\Psi_N\Psi_N^*$, donde Ψ_N es la función solución a la ecuación de autovalores (1.3). Podemos considerar una descripción más general del estado cuántico de un sistema definiendo una matriz de densidad γ_N de la siguiente forma:

$$\gamma_N \equiv \Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots, \mathbf{x}_N)\Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots, \mathbf{x}_N) \quad (2.42)$$

como la distribución de probabilidad asociada a la solución de la ecuación de Schrödinger (1.3). En una forma más general, la ecuación (2.42) puede escribirse como:

$$\gamma_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 \cdots, \mathbf{x}'_N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots, \mathbf{x}_N) = \Psi_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 \cdots, \mathbf{x}'_N)\Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots, \mathbf{x}_N) \quad (2.43)$$

en donde (2.43) puede interpretarse como elementos matriciales de la *matriz de densidad*. Si $\mathbf{x}'_i = \mathbf{x}_i$ se obtienen los elementos de la diagonal de la matriz de densidad.

Como

$$\Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots, \mathbf{x}_N) = \langle \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots, \mathbf{x}_N | \Psi \rangle \quad (2.44)$$

la ecuación (2.43), también puede verse como la representación del operador de densidad:

$$\hat{\gamma}_N = |\Psi_N\rangle\langle\Psi_N| \quad (2.45)$$

Se observa que el operador de densidad $\hat{\gamma}_N$ es independiente del sistema de coordenadas y además, tiene la misma información que la función de onda $\Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots, \mathbf{x}_N)$.

2.3.1 Propiedades del operador de densidad $\hat{\gamma}_N$

1. **La traza** del operador de densidad es igual a uno. La ecuación (2.45) puede escribirse como:

$$\langle \mathbf{x}^N | \hat{\gamma}_N | \mathbf{x}^N \rangle = \langle \mathbf{x}^N | \Psi_N \rangle \langle \Psi_N | \mathbf{x}^N \rangle \quad (2.46)$$

$$= \Psi_N(\mathbf{x}^N)\Psi_N^*(\mathbf{x}^N) \quad (2.47)$$

en donde $\mathbf{x}^N \equiv \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots, \mathbf{x}_N$. Integrando a ambos lados la ecuación (2.47):

$$\int \langle \mathbf{x}^N | \hat{\gamma}_N | \mathbf{x}^N \rangle d\mathbf{x}^N = \int \Psi_N(\mathbf{x}^N)\Psi_N^*(\mathbf{x}^N) d\mathbf{x}^N \quad (2.48)$$

es decir,

$$Tr(\hat{\gamma}_N) = 1 \quad (2.49)$$

2. El operador densidad $\hat{\gamma}_N$ es **hermítico**.

Tomando el complejo conjugado a ambos lados de la ecuación (2.45)

$$(\hat{\gamma}_N)^\dagger = (|\Psi_N\rangle\langle\Psi_N|)^\dagger \quad (2.50)$$

como $(\hat{A}\hat{B})^\dagger = (\hat{B})^\dagger(\hat{A})^\dagger$,

$$(\hat{\gamma}_N)^\dagger = ((\Psi_N|)^\dagger(|\Psi_N\rangle)^\dagger)^\dagger \quad (2.51)$$

$$= |\Psi_N\rangle\langle\Psi_N| \quad (2.52)$$

$$= \hat{\gamma}_N \quad (2.53)$$

3. El operador densidad $\hat{\gamma}_N$ es **idempotente**.

$$\hat{\gamma}_N\hat{\gamma}_N = |\Psi_N\rangle\langle\Psi_N|\Psi_N\rangle\langle\Psi_N| \quad (2.54)$$

como $\langle\Psi_N|\Psi_N\rangle = 1$,

$$\hat{\gamma}_N\hat{\gamma}_N = |\Psi_N\rangle\langle\Psi_N| \quad (2.55)$$

$$= \hat{\gamma}_N \quad (2.56)$$

2.3.2 Ecuación de Schrödinger en la representación de $\hat{\gamma}_N$

Derivando la ecuación (2.45) con respecto al tiempo,

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\gamma}_N = \frac{\partial}{\partial t}(|\Psi_N\rangle\langle\Psi_N|) \quad (2.57)$$

$$= \left(\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_N\rangle\right)\langle\Psi_N| + |\Psi_N\rangle\left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\Psi_N|\right) \quad (2.58)$$

como la ecuación de Schrödinger puede escribirse como:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_N\rangle = \hat{\mathcal{H}}|\Psi_N\rangle \quad (2.59)$$

entonces, la ecuación (2.58), puede escribirse como:

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\gamma}_N = -i\hbar\hat{\mathcal{H}}|\Psi_N\rangle\langle\Psi_N| + i\hbar|\Psi_N\rangle\langle\Psi_N|\hat{\mathcal{H}} \quad (2.60)$$

$$= -i\hbar\left(\hat{\mathcal{H}}\hat{\gamma}_N - \hat{\gamma}_N\hat{\mathcal{H}}\right) \text{ es decir,} \quad (2.61)$$

$$= -i\hbar[\hat{\mathcal{H}}, \hat{\gamma}_N] \quad (2.62)$$

en donde se ha usado la definición de la ecuación (2.45).

2.3.3 Matriz de densidad reducida de orden p

Se puede presentar la posibilidad que para las N partículas que corresponden a N funciones, solamente existen p funciones que se mezclen. Una matriz de densidad de orden p se define como:

$$\gamma_p(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_p; \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_p) \equiv \binom{N}{p} \int \cdots \int d\mathbf{x}_{p+1} \cdots d\mathbf{x}_N \times \gamma_N(\mathbf{x}'_1, \dots, \mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_{p+1}, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_p, \mathbf{x}_{p+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.63)$$

donde

$$\binom{N}{p} = \frac{N!}{p!(N-p)!} \quad (2.64)$$

es un coeficiente binomial que indica que los N estados se toman de p estados.

Matriz de densidad reducida de orden 1

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) = \binom{N}{1} \int \cdots \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \gamma_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.65)$$

según la ecuación (2.42) y el coeficiente binomial (2.64), la matriz de densidad reducida de orden uno toma la forma,

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) = N \int \cdots \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \Psi_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.66)$$

Obsérvese que si se realiza la integral a ambos lados sobre los elementos de la diagonal, normaliza al número de electrones N ,

$$\int d\mathbf{x}_1 \gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) = N \int \cdots \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \Psi_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.67)$$

con $\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1$

$$\int d\mathbf{x}_1 \gamma_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1) = N \quad (2.68)$$

es decir,

$$Tr(\gamma_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1)) = N \quad (2.69)$$

De acuerdo con la ecuación (2.44), matriz de densidad reducida de orden 1, puede escribirse como:

$$\gamma_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1) = \langle \mathbf{x}_1 | \Psi_1 \rangle \langle \Psi_1 | \mathbf{x}_1 \rangle \quad (2.70)$$

tomando el complejo conjugado a ambos lados,

$$\gamma_1^\dagger(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1) = (\langle \mathbf{x}_1 | \Psi_1 \rangle \langle \Psi_1 | \mathbf{x}_1 \rangle)^\dagger \quad (2.71)$$

$$= (\langle \Psi_1 | \mathbf{x}_1 \rangle)^\dagger (\langle \mathbf{x}_1 | \Psi_1 \rangle)^\dagger \quad (2.72)$$

$$= \langle \mathbf{x}_1 | \Psi_1 \rangle \langle \Psi_1 | \mathbf{x}_1 \rangle \quad (2.73)$$

$$= \gamma_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1) \quad (2.74)$$

indicando que $\gamma_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1)$ es hermítica.

Matriz de densidad reducida de orden 2

$$\gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \binom{N}{2} \int \cdots \int d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \gamma_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N) \quad (2.75)$$

según la ecuación (2.42) y el coeficiente binomial (2.64), la matriz de densidad reducida de orden dos, toma la forma,

$$\gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \Psi_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N) \quad (2.76)$$

haciendo $\mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2$ e integrando con respecto a $d\mathbf{x}_2$,

$$\int d\mathbf{x}_2 \gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \Psi_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N) \quad (2.77)$$

según la ecuación (2.66), obtenemos la relación entre las matrices de densidad reducida de orden 1 y 2 :

$$\int d\mathbf{x}_2 \gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{(N-1)}{2} \gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) \quad (2.78)$$

Como en el caso de la matriz de densidad reducida de orden uno, se puede demostrar que la matriz de densidad de orden dos $\gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$, es hermítica, es decir,

$$\gamma_2^\dagger(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \gamma_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (2.79)$$

2.4 Matrices de densidad sin espín

La matriz de densidad reducida de orden uno es definida como:

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) = N \int \cdots \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \gamma_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots, \mathbf{x}_N) \quad (2.80)$$

reemplazando la matriz de densidad $\gamma_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 \cdots, \mathbf{x}_N)$ en términos de la función de onda del sistema de N partículas, $\Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N)$

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) = N \int \cdots \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \Psi_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) \quad (2.81)$$

integrándose con respecto a los espines se obtiene la matriz de densidad sin espín de orden uno, $\rho_1(\mathbf{r}'_1; \mathbf{r}_1)$

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{s}_1 \gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) &= \int \cdots \int d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \Psi_N(\mathbf{r}'_1 \mathbf{s}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{r}_1 \mathbf{s}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) \\ &= \rho_1(\mathbf{r}'_1; \mathbf{r}_1) \end{aligned} \quad (2.82)$$

Sí $\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1$ la matriz de densidad sin espín puede escribirse como:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \cdots \int d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N |\Psi_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N)|^2 \quad (2.83)$$

Con el mismo procedimiento, a partir de la matriz de densidad reducida de orden dos, $\gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$, se obtiene la matriz de densidad de espín $\rho_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$,

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \int d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2 \gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \Psi_N(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N) \end{aligned}$$

Sí $\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2$, la matriz de densidad de espín puede escribirse como:

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N) \Psi_N^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N) \\ &= \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N |\Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N)|^2 \end{aligned} \quad (2.84)$$

Integrando a ambos lados con respecto a $d\mathbf{r}_2$,

$$\begin{aligned}
\int d\mathbf{r}_2 \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N |\Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N)|^2 \\
&= \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int d\mathbf{s}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N |\Psi_N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \cdots, \mathbf{x}_N)|^2 \quad (2.85)
\end{aligned}$$

comparando (2.85) y (2.83), $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en términos de $\rho(\mathbf{r}_1)$ es:

$$\int d\mathbf{r}_2 \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{(N-1)}{2} \rho(\mathbf{r}_1) \quad (2.86)$$

es decir,

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int d\mathbf{r}_2 \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.87)$$

2.5 Valor esperado de los operadores \hat{O}_1 y \hat{O}_2

El valor esperado de un operador de un electrón para una función de onda Ψ es:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{O}_1 \rangle &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \cdots, \mathbf{x}'_N) \hat{O}_1 \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) \\
&= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \hat{O}_1^\dagger \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \cdots, \mathbf{x}'_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) \quad (2.88)
\end{aligned}$$

como \hat{O}_1 es hermítico

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \hat{O}_1 \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \cdots, \mathbf{x}'_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) \quad (2.89)$$

como el operador \hat{O}_1 actúa sobre una sola partícula y los orbitales de espín son ortonormales, entonces

$$\begin{aligned}
\langle \hat{O}_1 \rangle &= N \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \hat{O}_1 \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) \Big|_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} \\
&= \int d\mathbf{x}_1 \hat{O}_1 \gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) \Big|_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} \quad (2.90)
\end{aligned}$$

Así, el valor esperado del operador de un electrón sin espín, en términos de la matriz de densidad de orden uno, se escribe como:

$$\langle \hat{O}_1 \rangle = \int d\mathbf{r}_1 \hat{O}_1 \rho_1(\mathbf{r}'_1; \mathbf{r}_1) \Big|_{\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1} \quad (2.91)$$

De la misma forma para el operador de dos electrones, \hat{O}_2 , se tiene

$$\begin{aligned} \langle \hat{O}_2 \rangle &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \cdots, \mathbf{x}'_N) \hat{O}_2 \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) \\ &= \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \hat{O}_2 \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \cdots, \mathbf{x}'_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) \end{aligned} \quad (2.92)$$

como el operador \hat{O}_2 actúa sobre dos partículas y los orbitales de espín son ortonormales, entonces

$$\begin{aligned} \langle \hat{O}_2 \rangle &= \frac{N(N-1)}{2} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \hat{O}_2 \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \cdots, \mathbf{x}'_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \cdots, \mathbf{x}_N) \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} \\ &= \int d\mathbf{x}_1 \hat{O}_2 \gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} \end{aligned} \quad (2.93)$$

El valor esperado del operador de dos electrones sin espín es:

$$\langle \hat{O}_2 \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \hat{O}_2 \rho_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Big|_{\substack{\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2}} \quad (2.94)$$

2.5.1 Energía electrónica en la representación de las matrices de densidad reducida γ_1 y γ_2

La energía de un sistema electrónico es la suma de los valores esperados $\langle \hat{O}_1 \rangle$ y $\langle \hat{O}_2 \rangle$

$$E = \langle \hat{O}_1 \rangle + \langle \hat{O}_2 \rangle \quad (2.95)$$

donde

$$\hat{O}_1 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1) \quad (2.96)$$

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{r_{12}} \quad (2.97)$$

según las ecuaciones (2.90) y (2.93) la energía en términos de las matrices de densidad reducida de orden uno γ_1 y orden dos γ_2 es:

$$E[\gamma_1, \gamma_2] = \int d\mathbf{x}_1 \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1) \right) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \Big|_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} + \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{1}{r_{12}} \gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} \quad (2.98)$$

En la representación de las coordenadas cartesianas, la traza de una matriz reducida de orden uno $\gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1)$ puede calcularse en el caso de Hartree-Fock mediante los operadores :

$$\begin{aligned} \hat{\gamma}_1 &= \hat{\gamma}_1 \hat{\gamma}_1 \\ &= \hat{\gamma}_1 \int d\mathbf{x}''_1 |\mathbf{x}''_1\rangle \langle \mathbf{x}''_1| \hat{\gamma}_1 \end{aligned} \quad (2.99)$$

$$= \int d\mathbf{x}''_1 \hat{\gamma}_1 |\mathbf{x}''_1\rangle \langle \mathbf{x}''_1| \hat{\gamma}_1 \quad (2.100)$$

$$\langle \mathbf{x}'_1 | \hat{\gamma}_1 | \mathbf{x}_1 \rangle = \int d\mathbf{x}''_1 \langle \mathbf{x}'_1 | \hat{\gamma}_1 | \mathbf{x}''_1 \rangle \langle \mathbf{x}''_1 | \hat{\gamma}_1 | \mathbf{x}_1 \rangle \quad (2.101)$$

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}''_1 \gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}''_1) \gamma_1(\mathbf{x}''_1; \mathbf{x}_1) \quad (2.102)$$

En el modelo de Hartree-Fock el determinante para un sistema de N electrones es:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\psi_1 \psi_2 \psi_N] \end{aligned} \quad (2.103)$$

y la matriz de densidad reducida de orden uno puede obtenerse reemplazando este determinante en la ec. (2.66)

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) = \int \cdots \int d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \det[\psi'_1 \psi_2 \psi_N] \det[\psi'_1 \psi_2 \psi_N]^* \quad (2.104)$$

La integración de un producto de dos determinantes de Slater con respecto a $\mathbf{x}_2 \cdots \mathbf{x}_N$, de acuerdo con la condición de ortonormalización, da $(N-1)!$ si los orbitales son iguales en ambos determinantes y cero en caso contrario. Así, si $N=2$

$$\begin{aligned} \gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) &= \int d\mathbf{x}_2 (\psi_1(\mathbf{x}'_1) \psi_2(\mathbf{x}_2) - \psi_1(\mathbf{x}_2) \psi_2(\mathbf{x}'_1)) (\psi_1^*(\mathbf{x}'_1) \psi_2^*(\mathbf{x}_2) - \psi_1^*(\mathbf{x}_2) \psi_2^*(\mathbf{x}'_1)) \\ &= \psi_1(\mathbf{x}'_1) \psi_1^*(\mathbf{x}_1) + \psi_2(\mathbf{x}'_1) \psi_2^*(\mathbf{x}_1) \end{aligned} \quad (2.105)$$

Luego para un sistema de N electrones la matriz de densidad de orden uno es:

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{x}'_1) \psi_i^*(\mathbf{x}_1) \quad (2.106)$$

calculando la matriz de densidad reducida $\gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$,

$$\begin{aligned} \gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \Psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ &= \frac{1}{2} (\psi_1(\mathbf{x}'_1) \psi_2(\mathbf{x}'_2) - \psi_1(\mathbf{x}'_2) \psi_2(\mathbf{x}'_1)) (\psi_1^*(\mathbf{x}_1) \psi_2^*(\mathbf{x}_2) - \psi_1^*(\mathbf{x}_2) \psi_2^*(\mathbf{x}_1)) \\ &= \frac{1}{2} \left(\psi_1(\mathbf{x}'_1) \psi_2(\mathbf{x}'_2) \psi_1^*(\mathbf{x}_1) \psi_2^*(\mathbf{x}_2) + \psi_1(\mathbf{x}'_2) \psi_2(\mathbf{x}'_1) \psi_1^*(\mathbf{x}_2) \psi_2^*(\mathbf{x}_1) \right. \\ &\quad \left. - \psi_1(\mathbf{x}'_1) \psi_2(\mathbf{x}'_2) \psi_1^*(\mathbf{x}_2) \psi_2^*(\mathbf{x}_1) - \psi_1(\mathbf{x}'_2) \psi_2(\mathbf{x}'_1) \psi_1^*(\mathbf{x}_1) \psi_2^*(\mathbf{x}_2) \right) \\ &= \frac{1}{2} \left(\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2) + \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) - \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1) \right. \\ &\quad \left. - \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) \right) \\ &= \frac{1}{2} (\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2) - \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2)) \end{aligned} \quad (2.107)$$

donde se observa que la matriz de densidad reducida de orden dos puede calcularse a partir de la matriz de densidad de orden uno. En general, puede demostrarse que, si la función de onda se puede escribir como un determinante de Slater, la matriz de densidad de cualquier orden puede calcularse a partir de las matrices de densidad de orden uno, según la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \gamma_p(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_p; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p) \\ = \frac{1}{p!} \begin{vmatrix} \gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1) & \gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_2) & \cdots & \gamma_1(\mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_p) \\ \gamma_1(\mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1) & \gamma_1(\mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_2) & \cdots & \gamma_1(\mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \gamma_1(\mathbf{x}'_p; \mathbf{x}_1) & \gamma_1(\mathbf{x}'_p; \mathbf{x}_2) & \cdots & \gamma_1(\mathbf{x}'_p; \mathbf{x}_p) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (2.108)$$

Reemplazando la ecuación (2.107) en la ecuación (2.98),

$$\begin{aligned} E[\gamma_1] &= \int d\mathbf{x}_1 \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1) \right) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \Big|_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} + \\ &\quad \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{1}{r_{12}} \left(\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2) - \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) \right) \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} \end{aligned} \quad (2.109)$$

$$\begin{aligned} &= \int d\mathbf{x}_1 \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + v(\mathbf{r}_1) \right) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \Big|_{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1} + \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{1}{r_{12}} \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_2) \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} \\ &\quad - \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{1}{r_{12}} \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} \end{aligned} \quad (2.110)$$

$$= T[\gamma_1] + V_{Ne}[\gamma_1] + J[\gamma_1] - K[\gamma_1] \quad (2.111)$$

donde se han definido, las funcionales de energía cinética $T[\gamma_1]$, potencial núcleo-electrón, el potencial de interacción electrón-electrón y el potencial de intercambio electrónico. La ecuación (2.110) puede ser minimizada sobre todo el conjunto de las densidades de matrices reducidas $\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1)$, bajo las condiciones de:

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1) = \int d\mathbf{x}''_1 \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}''_1) \gamma_1(\mathbf{x}''_1, \mathbf{x}_1) \quad (\text{idempotencia}) \quad (2.112)$$

$$\int d\mathbf{x}_1 \gamma_1(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = N \quad (\text{Normalización}) \quad (2.113)$$

2.5.2 Energía electrónica de Hartree-Fock en la representación de las matrices de densidad de espín ρ_1 y ρ_2

Integrando las variables de espín en la ecuación (2.111) se obtiene:

$$\begin{aligned} E_{HF}[\rho_1] &= \int d\mathbf{r}_1 \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right) \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) |_{\mathbf{r}'_1=\mathbf{r}_1} + \int d\mathbf{r}_1 v(\mathbf{r}_1) \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) |_{\mathbf{r}'_1=\mathbf{r}_1} \\ &\quad + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \\ &\quad - \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} [\rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) + \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho_1^{\beta\beta}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)] \\ &= T[\rho_1] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \end{aligned} \quad (2.114)$$

donde $E[\rho]$ es la energía del sistema y depende de la función de densidad, $T[\rho_1]$ es la energía cinética, $V_{Ne}[\rho]$ es el potencial central y $V_{ee}[\rho]$ es el potencial de interacción electrón - electrón.

De la misma forma que en el caso anterior, para un sistema de capa cerrada, en donde cada orbital $\psi_i(\mathbf{r})$ se encuentra doblemente ocupado, la funcional de energía $E[\rho]$ puede escribirse como:

$$E[\rho] = T[\rho_1] + V_{Ne}[\rho] + J[\rho] - K[\rho_1] \quad (2.115)$$

donde $K[\rho_1]$ es la integral de intercambio, definida como:

$$K[\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] = -\frac{1}{4} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{|\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \quad (2.116)$$

en donde $E[\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]$ puede ser minimizada usando las condiciones:

$$\rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}''_1 \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}''_1) \rho_1(\mathbf{r}''_1, \mathbf{r}_1) \quad (\text{idempotencia}) \quad (2.117)$$

$$\int d\mathbf{r}_1 \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = N \quad (\text{Normalización}) \quad (2.118)$$

2.6 Densidad de pares electrónicos: $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

La densidad de par electrónico denotada como: $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, es la probabilidad de encontrar un par de electrones simultáneamente en los elementos de volumen $d\mathbf{r}_1$ y $d\mathbf{r}_2$ independiente de su espín, mientras que los demás $N - 2$ electrones restantes poseen posiciones y espines arbitrarios. La cantidad $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es de gran importancia ya que contiene toda la información acerca de la correlación electrónica [14].

Sí los electrones fueran partículas clásicas, la probabilidad de encontrar un electrón en un punto determinado es completamente independiente de la posición y espín del segundo electrón. Por lo tanto, el modelo es idealizado como masas puntuales sin volumen, o sea que pueden tener la probabilidad de que ambos electrones se encuentren simultáneamente en el mismo elemento de volumen. En este caso la densidad de los pares electrónicos $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ se reduce a un simple producto de probabilidades:

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \quad (2.119)$$

donde $\rho(\mathbf{r}_1)$ es la probabilidad de que cualquiera de los N electrones esté en el elemento de volumen $d\mathbf{r}_1$ y $\rho(\mathbf{r}_2)$ es la probabilidad de que el segundo electrón se encuentre simultáneamente en el elemento de volumen $d\mathbf{r}_2$. En este caso se dice que el movimiento de las partículas *no se correlacionan*. Sin embargo, el modelo anterior es malo para representar los electrones debido a que:

- Todos los electrones son fermiones y por lo tanto tienen una función de onda antisimétrica.
- Todos los electrones son partículas cargadas e interactúan a través de una repulsión coulombica.

Ambas propiedades tienen gran influencia sobre la densidad de pares electrónicos $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$.

La función de onda del sistema $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ hace que la matriz de densidad de segundo orden $\gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ sea antisimétrica:

$$\begin{aligned} \gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= +\Psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)\Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ &= -\Psi(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_1)\Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ &= -\gamma_2(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ &= -\Psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)\Psi^*(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \\ &= -\gamma_2(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2; \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \\ &= +\Psi(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_1)\Psi^*(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \\ &= +\gamma_2(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_1; \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \end{aligned} \quad (2.120)$$

y por lo tanto, la diagonal de la matriz de densidad de espín también es antisimétrica:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\rho_2(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1) \quad (2.121)$$

Un caso especial de la ecuación (2.121) es cuando $\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2$, es decir, la probabilidad de que los dos electrones con el mismo espín sean encontrados es:

$$\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = -\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) \quad (2.122)$$

relación que solamente se cumple cuando $\rho_2(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1) = 0$. En otras palabras, la ecuación (2.122) dice que: *la probabilidad de encontrar dos electrones con idéntico espín en el mismo elemento de volumen es cero*. Esta consecuencia de la antisimetría de la función de onda es conocida como: **correlación de intercambio** o **correlación de Fermi**. Esta correlación es incluida en la aproximación de Hartree-Fock.

La próxima propiedad se refiere a cómo afecta la carga de los electrones la densidad de pares electrónicos $\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. La repulsión electrostática entre los electrones, se manifiesta a través del término $\frac{1}{r_{12}}$, el cual previene que los electrones estén demasiados cercanos. Este efecto es independiente del espín y es conocido con el nombre de **correlación coulombica** y se puede demostrar que es totalmente despreciado en la aproximación de Hartree-Fock.

Para analizar este caso, considere un sistema de dos electrones con orbitales espaciales ϕ_1 , ϕ_2 y espines s_1 y s_2 . En el modelo de Hartree-Fock la densidad de pares electrónicos para este sistema tiene la forma:

$$\begin{aligned} \rho_2^{HF}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \left[\det\{\phi_1(1)s_1(1)\phi_2(2)s_2(2)\} \right]^2 \\ &= \frac{1}{2} \left(\phi_1(1)s_1(1)\phi_2(2)s_2(2) - \phi_1(2)s_1(2)\phi_2(1)s_2(1) \right)^2 \\ &= \frac{1}{2} \phi_1^2(1)s_1^2(1)\phi_2^2(2)s_2^2(2) + \frac{1}{2} \phi_1^2(2)s_1^2(2)\phi_2^2(1)s_2^2(1) - \\ &\quad \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_1(2)\phi_2(1)s_1(1)s_2(2)s_1(2)s_2(1) \end{aligned} \quad (2.123)$$

La probabilidad de encontrar un electrón en el punto \mathbf{r}_1 y simultáneamente otro en \mathbf{r}_2 , es obtenida integrando la ecuación (2.123) con respecto a los espines.

$$\begin{aligned} \rho_2^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2} \phi_1^2(1)\phi_2^2(2)\delta_{s_1,s_1}\delta_{s_2,s_2} + \frac{1}{2} \phi_1^2(2)\phi_2^2(1)\delta_{s_1,s_1}\delta_{s_2,s_2} \\ &\quad - \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_1(2)\phi_2(1)\delta_{s_1,s_2}\delta_{s_2,s_1} \end{aligned} \quad (2.124)$$

- Sí los espines son antiparalelos: $s_1 \neq s_2$. La ecuación (2.124) se reduce a:

$$\rho_{s_1 \neq s_2}^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \phi_1^2(1)\phi_2^2(2) + \frac{1}{2} \phi_1^2(2)\phi_2^2(1) \quad (2.125)$$

y si los orbitales espaciales son iguales (dos electrones en el mismo orbital espacial y antiparalelos): $\phi_1 = \phi_2 = \phi$ y como $\rho(\mathbf{r}) \approx \phi^2(\mathbf{r})$ entonces,

$$\rho_{s_1 \neq s_2}^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \quad (2.126)$$

comparando las ecuaciones (2.126) y (2.119), se observa que la ecuación (2.126) corresponde a electrones con espines antiparalelos, en donde el movimiento de los dos electrones *no se correlaciona* (se comportan como dos partículas clásicas). También se observa que si $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, la ecuación (2.126) se reduce a $\rho_{s_1 \neq s_2}^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \neq 0$.

- Sí los espines son paralelos: $s_1 = s_2$. La ecuación (2.124) se reduce a:

$$\rho_{s_1 = s_2}^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2}\phi_1^2(1)\phi_2^2(2) + \frac{1}{2}\phi_1^2(2)\phi_2^2(1) - \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_1(2)\phi_2(1) \quad (2.127)$$

es decir,

$$\rho_{s_1 = s_2}^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} 0 & \text{si } \phi_1 = \phi_2 = \phi \\ \neq 0 & \text{si } \phi_1 \neq \phi_2 \end{cases} \quad (2.128)$$

La ecuación (2.128) indica que si los dos electrones tienen igual espín, $\rho_{s_1 = s_2}^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ no se reduce a un simple producto no correlacionado de producto de densidades individuales. Este es un caso en el que el movimiento de los electrones es *correlacionado*. Además, si $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, se tiene que $\rho_{s_1 \neq s_2}^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) = 0$, mostrando que el principio de exclusión de Pauli está presente.

Según el análisis anterior, la teoría de Hartree-Fock da información de cómo están correlacionados los electrones paralelos, pero no da información de como están correlacionados los electrones con espines antiparalelos. Para incorporar la correlación de espines antiparalelos, expresamos la densidad de pares electrónicos como una combinación lineal del caso correlacionado (electrones con espines paralelos) y del caso no correlacionado (electrones con espines antiparalelos):

$$\begin{aligned} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \\ &= \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)\left(1 + h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\right) \end{aligned} \quad (2.129)$$

donde $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es una función llamada *factor de correlación*. Obsérvese que $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ define completamente el caso no correlacionado, por lo tanto, la función $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ contiene todos los efectos no clásicos.

Sustituyendo (2.129) en (2.87),

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int d\mathbf{r}_2 \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) (1 + h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)) \quad (2.130)$$

$$= \frac{1}{N-1} \left\{ \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \right\} \quad (2.131)$$

$$N-1 = \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.132)$$

$$N-1 = N + \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.133)$$

donde

$$\int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1 \quad (2.134)$$

se define la carga de correlación de intercambio de un electrón en el punto \mathbf{r}_1 (electrón de referencia), como:

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \rho(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.135)$$

entonces, la ecuación (2.134) se escribe como:

$$\int d\mathbf{r}_2 \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1 \quad (2.136)$$

La cantidad $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ también es conocida como *agujero de intercambio y correlación*, el cual contiene exactamente la carga de un electrón y su concepto es ampliamente usado en la teoría de las funcionales de densidad. Reemplazando (2.129) en el potencial de interacción electrón electrón $V_{ee}[\rho]$

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) (1 + h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)) \quad (2.137)$$

$$= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.138)$$

$$= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.139)$$

$$= J[\rho] + v_{xc}^h[\rho] \quad (2.140)$$

donde se define el potencial coulombico $J[\rho]$ y el potencial del agujero de intercambio y correlación $v_{xc}^h[\rho]$ en la posición \mathbf{r}_1 del electrón de referencia. $J[\rho]$ es un término clásico y $v_{xc}^h[\rho]$ genera la energía funcional de intercambio y correlación $E_{xc}[\rho]$ el cual es un término desconocido.

La exactitud de la teoría de las funcionales de densidad depende del conocimiento adecuado de la funcional de energía de intercambio y correlación. El desarrollo y elaboración de buenos potenciales de intercambio y correlación, hacen posible el cálculos de propiedades químicas con una exactitud comparable con las calculadas por métodos *ab-initio* correlacionados.

2.7 $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en la aproximación de Hartree-Fock

La integral de intercambio $K[\gamma_1]$, definida en la ecuación (2.110),

$$K[\gamma_1] = - \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{1}{r_{12}} \gamma_1(\mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_1) \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} \quad (2.141)$$

se puede observar que cuando los electrones se encuentran con espines paralelos la integral es diferente de cero, mientras que si los electrones son antiparalelos la integral es igual a cero, entonces: Sí los electrones tienen espines paralelos, bien sean α o β , la matriz de densidad reducida se escribe como:

$$\gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) = \gamma_1(\mathbf{r}'_1, \alpha; \mathbf{r}_2, \alpha) + \gamma_1(\mathbf{r}'_1, \beta; \mathbf{r}_2, \beta) \quad (2.142)$$

entonces, para sistemas de capa cerrada, se cumple que:

$$\gamma_1(\mathbf{r}'_1, \alpha; \mathbf{r}_2, \alpha) = \gamma_1(\mathbf{r}'_1, \beta; \mathbf{r}_2, \beta) = \frac{1}{2} \gamma_1(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) \quad (2.143)$$

reemplazando en la integral $K[\gamma_1]$,

$$K[\gamma_1] = -\frac{1}{4} \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \frac{1}{r_{12}} \gamma_1(\mathbf{r}'_2, \alpha; \mathbf{r}_1, \alpha) \gamma_1(\mathbf{r}'_1, \alpha; \mathbf{r}_2, \alpha) \Big|_{\substack{\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}'_2 = \mathbf{x}_2}} \quad (2.144)$$

si integramos a ambos lados con respecto al espín, se obtiene:

$$K[\rho] = -\frac{1}{4} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \int d\alpha \gamma_1(\mathbf{r}'_2, \alpha; \mathbf{r}_1, \alpha) \int d\alpha \gamma_1(\mathbf{r}'_1, \alpha; \mathbf{r}_2, \alpha) \Big|_{\substack{\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2}} \quad (2.145)$$

$$= -\frac{1}{4} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}'_2; \mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}'_1; \mathbf{r}_2) \Big|_{\substack{\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2}} \quad (2.146)$$

Ahora, comparando las ecuaciones (2.146) y (2.139),

$$\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{1}{4} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_2; \mathbf{r}_1) \quad (2.147)$$

$$\rho(\mathbf{r}_1) \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{1}{2} |\rho(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)|^2 \quad (2.148)$$

es decir, en la aproximación de Hartree-Fock, el agujero de intercambio y correlación es dado por la expresión:

$$\rho_{xc}^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\frac{|\rho(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)|^2}{2\rho(\mathbf{r}_1)} \quad (2.149)$$

La *corrección* incluida aquí es solamente de electrones con espines paralelos. Observese que la integral (2.141) da cero para electrones con espines antiparalelos. Debido a que el término de correlación (2.149) solamente tiene en cuenta los efectos de la antisimetría del determinante, en muchas ocasiones $\rho_{xc}^{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es denotado como $\rho_x^h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ el cual solamente contiene información del agujero de intercambio.

2.8 Agujeros de Fermi y Agujeros de Coulomb

Cuando un electrón se encuentra en una posición \mathbf{r}_1 , existe una probabilidad condicional $\Omega(\mathbf{r}_2/\mathbf{r}_1)$, para que un segundo electrón esté en la posición \mathbf{r}_2 . $\Omega(\mathbf{r}_2/\mathbf{r}_1)$ es definida como la probabilidad de que cualquier electrón se encuentre en \mathbf{r}_2 sabiendo que existe uno en \mathbf{r}_1 :

$$\Omega(\mathbf{r}_2/\mathbf{r}_1) \equiv \frac{\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho(\mathbf{r}_1)} \quad (2.150)$$

de las ecuaciones (2.129) y (2.135)

$$\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) + \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}_1)\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.151)$$

la probabilidad condicional puede ser expresada en términos del agujero de intercambio y correlación como:

$$\Omega(\mathbf{r}_2/\mathbf{r}_1) = \rho(\mathbf{r}_2) + \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.152)$$

integrando a ambos lados con respecto a $d\mathbf{r}_2$,

$$\int d\mathbf{r}_2 \Omega(\mathbf{r}_2/\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) + \int d\mathbf{r}_2 \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.153)$$

$$= N - 1 \quad (2.154)$$

observándose que la probabilidad condicional integra a $N - 1$ electrones. Contiene $N - 1$ electrones y el electrón de referencia se encuentra en \mathbf{r}_1 .

La función agujero de correlación e intercambio $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, permite de una manera muy intuitiva comprender cómo los efectos de correlación e intercambio afectan la distribución electrónica en un átomo o molécula. $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ describe como es la desviación entre la densidad condicional $\Omega(\mathbf{r}_2/\mathbf{r}_1)$ y la densidad no condicionada $\rho(\mathbf{r}_2)$.

El agujero de correlación e intercambio $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, formalmente puede escribirse como la combinación de los efectos de correlación de Coulomb y de intercambio:

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.155)$$

$\rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es conocido como el *agujero de Fermi* o *agujero de intercambio* y se interpreta como la interacción consigo mismo, mientras que a $\rho_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es llamado el *agujero de Coulomb* y se interpreta como la interacción con otro a través del término $\frac{1}{r_{12}}$. La ecuación (2.155) da lugar a las energías de intercambio E_x y a la energía de correlación E_c . Por mucho tiempo los químicos cuánticos han definido la energía de correlación como la diferencia entre la energía exacta y la energía de Hartree-Fock, sin embargo, recordemos que la teoría de Hartree-Fock no da información de la correlación entre electrones con espines paralelos (E_c).

2.8.1 Agujero de Fermi

El agujero de Fermi es una consecuencia de la antisimetría de la función de onda del sistema y tiene la propiedad de que integra a -1 con respecto a \mathbf{r}_2 ,

$$\int d\mathbf{r}_2 \rho_x^h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -1 \quad (2.156)$$

esto es fácil de entender, puesto que la probabilidad condicional $\Omega(\mathbf{r}_2/\mathbf{r}_1)$ integra a $N - 1$ en lugar de integrar a N , debido a que ya existe un electrón con igual espín en \mathbf{r}_1 (se excluye el electrón \mathbf{r}_1). Esto es una consecuencia del principio de exclusión de Pauli, el cual asegura que dos electrones que tengan el mismo espín no ocupen el mismo espacio, el agujero de Fermi tiende a ser a menos la densidad del electrón de referencia, es decir,

$$\rho_x^h(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\rho(\mathbf{r}_1) \quad (2.157)$$

es decir, cuando el electrón \mathbf{r}_2 se acerca al electrón de referencia \mathbf{r}_1 , la profundidad del agujero tiende a $-\rho(\mathbf{r}_1)$. Pictóricamente, entiendase como si el electrón \mathbf{r}_1 empieza a cavar un agujero de carga negativa, la cual aumenta a $-\rho(\mathbf{r}_1)$ cuando \mathbf{r}_2 se aproxima. Según la teoría de Hartree-Fock, el agujero de intercambio $\rho_x^h(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ puede aproximarse a:

$$\rho_x^h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \approx -\frac{|\rho(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)|^2}{2\rho(\mathbf{r}_1)} \quad (2.158)$$

Sí el electrón \mathbf{r}_2 se acerca al electrón de referencia \mathbf{r}_1 , la profundidad del agujero es cero si ambos tienen el mismo espín ($s_1 = s_2$),

$$\rho_x^h(\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1, s_1 = s_2) = 0 \quad (2.159)$$

La forma precisa del agujero depende fuertemente del sistema, pero en general $\rho_x^h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ siempre es negativo,

$$\rho_x^h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) < 0 \quad (2.160)$$

Problema 2.1 *Asuma que en un sistema todos los estados electrónicos ocupados tienen energía \mathcal{E} menor que la energía de Fermi E_F ($\mathcal{E} < E_F$). Usando funciones de estados ocupados de onda plana (funciones de partícula libre) $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ encuentre el potencial de intercambio en la aproximación de Hartree-Fock. Analice el potencial cuando $\mathcal{E} = E_F$.*

2.8.2 Agujero de Coulomb

A partir de las ecuaciones (2.155) y (2.156), es obvio que el agujero de Coulomb es normalizado a cero,

$$\int d\mathbf{r}_2 \rho_c^h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0 \quad (2.161)$$

es decir, la integral sobre todo el espacio no contiene cargas. Es natural definir el agujero de Coulomb como la diferencia entre el agujero completo y la el agujero de Fermi [15]:

$$\rho_c^h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_{xc}^h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \rho_x^h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (2.162)$$

Dada la inevitable interacción entre partículas, la correlación entre ellas se mide mediante funciones de correlación, las cuales describen la desviación entre el comportamiento ideal y real de las partículas.

2.9 La Física detrás del agujero de intercambio y correlación

Hemos visto que el agujero de Fermi es negativo en todas las partes e integra a menos uno. Volviendo a la ecuación (2.140) uno puede ver, que para el caso de un electrón, el segundo término deberá cancelar exactamente al primero, ya que un electrón no interactúa consigo mismo. Esto es conocido como efecto de autointeracción. Como el modelo de Hartree-Fock corrige bien esta autointeracción podemos ver que el efecto debe ser corregido por el agujero de Fermi. Mientras tanto el agujero de Coulomb integra a cero y no es responsable de la autointeracción. Pero como su origen esta en la repulsión coulombiana que obliga a los electrones a estar más separado que en caso no correlacionado, el agujero de coulomb será más grande y negativo en las vecindades del electrón de referencia. Por lo tanto, para preservar la normalización a cero, en alguna otra parte deberá ser positivo. Es decir, el agujero de Coulomb es responsable de disminuir la densidad cerca del electrón de referencia y aumentarla en algún otro lugar. Por lo tanto, debe ser muy dependiente de la posición del electrón de referencia. Veamos como ejemplo la molécula de hidrógeno. Aquí, la única misión del agujero de Fermi es eliminar la autointeracción, porque el intercambio entre dos electrones de diferente espín es cero. Entonces el agujero de Fermi será simplemente el negativo del cuadrado del orbital σ_g . Como vemos, completamente independiente de la posición del otro electrón. Pero si no consideramos el agujero de Coulomb, es decir, si nos quedamos en la aproximación de Hartree-Fock, a medida que

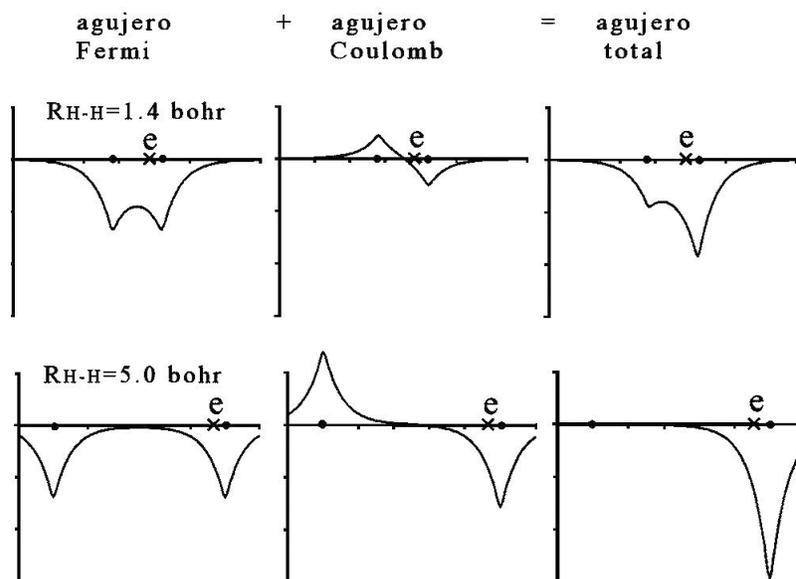


Figura 2.1: Agujero de Fermi, agujero de Coulomb, y agujero total en la molécula de hidrógeno a $R=1.4$ (distancia de equilibrio) y 5.0 bohrs. El electrón de referencia siempre se coloca a 0.3 bohr del lado izquierdo del átomo de hidrógeno de la derecha. [16]

alejamos los átomos de hidrógeno, el agujero de Fermi seguirá siendo *mitad y mitad* en cada átomo (ver Figura 2.1), por lo tanto quitará en cada átomo una autointeracción que no existe. Es necesario introducir el agujero de Coulomb para corregir ese defecto. En este caso su rol será sacar densidad de la zona donde se encuentra el otro electrón y acumularla en otro lugar. si tenemos los dos átomos de hidrógeno separados y el electrón de referencia es, por decir, el átomo de la izquierda, el agujero de Coulomb sacará densidad de los alrededores de ese átomo y la colocará cerca del átomo de la derecha (ver Figura 2.1), y vice versa, si el electrón de referencia se encuentra en el átomo de la derecha. Como vemos en la figura, a largas distancias, el agujero total es altamente localizado alrededor del electrón de prueba, pero los agujeros de Fermi y Coulomb son altamente deslocalizados en todo el espacio, y sólo un detallado balance entre ambos produce la aparente localización. Este simplificado análisis en la molécula de hidrógeno demuestra porque es tan difícil modelar estos agujeros y la importancia de usar modelos bien equilibrados tanto para el intercambio como para la correlación coulombiana.

2.10 Avances recientes en la teoría de las matrices de la densidad

Después de cierta efervescencia científica en torno a las matrices de la densidad a mediados de los años cincuenta, los problemas de N-representabilidad mantuvieron el área sin mayores avances hasta la década de los setenta con los trabajos de Nakatsuji [17] y Cohen [18], en que ellos encontraron una jerarquía de ecuaciones para las matrices de densidad de distinto orden, las que se pensó en principio que se podrían desacoplar. Bueno, tuvieron que pasar cerca de 20 años

para que trabajos recientes de Mazzioti [19], Valdemoro [20] y Nakatsuji [21], mostraran formas eficientes de desacoplarlas. La idea central se puede entender escribiendo el hamiltoniano como una suma de operadores monoeléctricos y bielectrónicos:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \Omega_i + \sum_{i \neq j}^N \Omega_{ij} \quad (2.163)$$

entonces, multiplicando la ecuación de Schrödinger por Ψ^* se obtiene:

$$H_N \gamma_N = E \gamma_N \quad (2.164)$$

La idea central de Nakatsuji y Cohen en los setenta fue integrar esa ecuación sobre $\mathbf{x}_{s+1}, \mathbf{x}_{s+2}, \dots, \mathbf{x}_N$ para obtener:

$$\int H_N \gamma_N d\mathbf{x}_{s+1} d\mathbf{x}_{s+2} \dots d\mathbf{x}_N = \binom{N}{s}^{-1} E \gamma_s \quad (2.165)$$

La evaluación de la integral de la izquierda es algo larga y tediosa, pero el resultado separándolo en un término de los operadores monoeléctrico y otro de los operadores bielectrónico es para la parte monoeléctrica:

$$\sum_{i=1}^N \int \Omega_i \gamma_N d\mathbf{x}_{s+1} d\mathbf{x}_{s+2} \dots d\mathbf{x}_N = \binom{N}{s}^{-1} \sum_{i=1}^s \Omega_i \gamma_s + \binom{N}{s+1}^{-1} (N-s) \int \Omega_{s+1} \gamma_{s+1} d\mathbf{x}_{s+1} \quad (2.166)$$

Nótese que en el lado izquierdo de la última ecuación ya no hay sumas hasta N . Las sumas son solo hasta s , variable que eventualmente puede valer incluso 1. El término que proviene de los operadores bielectrónicos es un poco más engorroso, pero con un poco de algebra se puede demostrar que es igual a:

$$\begin{aligned} \sum_{i \neq j}^N \int \Omega_{ij} \gamma_N d\mathbf{x}_{s+1} \dots d\mathbf{x}_N &= \binom{N}{s}^{-1} \sum_{i \neq j}^s \Omega_{ij} \gamma_s + \binom{N}{s+1}^{-1} (N-s) \sum_{i=1}^s \int \Omega_{i,s+1} \gamma_{s+1} d\mathbf{x}_{s+1} + \\ &\quad \binom{N}{s+2}^{-1} \frac{(N-s)(N-s-1)}{2} \int \Omega_{s+1,s+2} \gamma_{s+2} d\mathbf{x}_{s+1} d\mathbf{x}_{s+2} \end{aligned} \quad (2.167)$$

donde nuevamente las sumas se han reducido hasta la variable s . Entonces, definiendo un hamiltoniano reducido H_s :

$$H_s = \sum_{i=1}^s \Omega_i + \sum_{i \neq j}^s \Omega_{i,j} \quad (2.168)$$

con $H_1 = \Omega_1$, se puede obtener la siguiente ecuación para cualquier valor de s :

$$\begin{aligned}
& H_s \gamma_s + (s+1) \int (\Omega_{s+1} + \sum_{i=1}^s \Omega_{i,s+1}) \gamma_{s+1} d\mathbf{x}_{s+1} + \\
& \frac{1}{2} (s+1)(s+2) \int \Omega_{s+1,s+2} \gamma_{s+2} d\mathbf{x}_{s+1} d\mathbf{x}_{s+2} = E \gamma_s
\end{aligned} \tag{2.169}$$

En particular, para $s = 1$ se obtiene:

$$H_1 \gamma_1 + 2 \int (\Omega_2 + \Omega_{12}) \gamma_2 d\mathbf{x}_2 + 3 \int \Omega_{23} \gamma_3 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 = E \gamma_1 \tag{2.170}$$

Es decir, basta conocer γ_2 y γ_3 para conocer la energía y la densidad del sistema. La ecuación para $s = 2$ queda:

$$H_2 \gamma_2 + 3 \int (\Omega_3 + \Omega_{13} + \Omega_{23}) \gamma_3 d\mathbf{x}_3 + 6 \int \Omega_{34} \gamma_4 d\mathbf{x}_3 d\mathbf{x}_4 = E \gamma_2 \tag{2.171}$$

Existen diversas técnicas para romper esta jerarquía de ecuaciones en que siempre aparece como necesario conocer las matrices de mayor orden. Por ejemplo, si uno despreja γ_4 en la última ecuación y expresa γ_3 como un determinante de acuerdo a la Ec.(2.108) se recobra el método de Hartree-Fock [17, 18]. Más recientemente se ha demostrado que escribir γ_2 en términos de γ_1 de acuerdo al modelo de Hartree-Fock, Ec.(2.108), equivale al producto definido en el algebra de Grassmann, y se escribe como $\gamma_2 = \gamma_1 \wedge \gamma_1$. Entonces, definiendo los cumulantes de orden s , Δ_s como:

$$\gamma_1 = \Delta_1 \tag{2.172}$$

$$\gamma_2 = \Delta_1^2 + \Delta_2 \tag{2.173}$$

$$\gamma_3 = \Delta_1^3 + 3\Delta_1 \wedge \Delta_2 + \Delta_3 \tag{2.174}$$

$$\gamma_4 = \Delta_1^4 + 6\Delta_1 \wedge \Delta_2 + 4\Delta_1 \wedge \Delta_3 + 3\Delta_2^2 + \Delta_4 \tag{2.175}$$

donde los términos del tipo Δ_1^2 corresponden al producto de Grassmann, se han demostrado como muy exitosas aproximaciones en las cuales se hacen igual a cero los cumulantes de orden 3 y 4 en las ecuaciones de arriba y luego con algún Ansatz razonable para γ_1 y γ_2 se procede a iterar las Ecs. (2.170), (2.171) [19, 22]. La teoría matemática de los cumulantes ha sido exitosamente aplicada en la Mecánica Estadística principalmente por Kubo [23].

Modelos de Thomas-Fermi-Dirac-von Weisszäcker

3.1 Modelo de Thomas-Fermi

Los primeros intentos en usar la densidad electrónica para obtener información de los sistemas moleculares y atómicos fueron los de Thomas y Fermi. Es por esto que los desarrollos de la teoría de las funcionales de densidad empezaron con los trabajos de Thomas-Fermi en los años 27, mediante consideraciones mecanocuánticas-estadísticas de cómo era la distribución de los electrones en los sistemas electrónicos, el cual en su forma original, toma en cuenta sólo la energía cinética mientras que el tratamiento de los potenciales de atracción nuclear e interacción electrón-electrón son completamente clásicos. Lo más importante en el modelo de Thomas-Fermi es la descripción de la energía cinética del sistema electrónico mediante una simple expresión que depende de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

Las consideraciones de Thomas fueron: Los electrones están distribuidos uniformemente en un espacio de fase de 6 dimensiones dentro de un potencial efectivo que es determinado por la carga nuclear y las distribuciones de los mismos electrones. Si se divide el espacio de fase en celdas, cada una de lado ℓ y con volumen $\Delta V = \ell^3$, conteniendo un número fijo de electrones ΔN , a cero grado Kelvin (K), las cuales pueden tener diferentes valores de energía, los niveles de energía de cada uno de los electrones son dados por la expresión:

$$\mathcal{E}(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8m\ell^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3.1)$$

$$= \frac{h^2}{8m\ell^2}R^2 \quad (3.2)$$

donde $\mathbf{R} = n_x\hat{i} + n_y\hat{j} + n_z\hat{z}$ y $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$. Como n_x, n_y y n_z son positivos, se puede observar que la energía total E puede ser aproximada al volumen de un octante de una esfera de radio R en el espacio de los números cuánticos n_x, n_y y n_z . El número de estados cuánticos con energía \mathcal{E} se puede determinar por la expresión:

$$\Phi(\mathcal{E}) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) \quad (3.3)$$

despejando R de la ecuación (3.2),

$$R = \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \mathcal{E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

sustituyendo en (3.3),

$$\Phi(\mathcal{E}) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi \right) \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \mathcal{E} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.5)$$

$$= \frac{\pi}{6} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \mathcal{E} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.6)$$

Ahora, el número total de estados $g(\mathcal{E})$, entre \mathcal{E} y $\mathcal{E} + \delta\mathcal{E}$ es:

$$g(\mathcal{E}) = \frac{\Phi(\mathcal{E} + \delta\mathcal{E}) - \Phi(\mathcal{E})}{\Delta\mathcal{E}} \quad (3.7)$$

según la ecuación (3.6),

$$g(\mathcal{E})\Delta\mathcal{E} = \Phi(\mathcal{E} + \delta\mathcal{E}) - \Phi(\mathcal{E}) \quad (3.8)$$

$$= \frac{\pi}{6} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (\mathcal{E} + \delta\mathcal{E})^{\frac{3}{2}} - \frac{\pi}{6} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{3}{2}} \quad (3.9)$$

$$= \frac{\pi}{6} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\delta\mathcal{E}}{\mathcal{E}} \right)^{\frac{3}{2}} - \frac{\pi}{6} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{3}{2}} \quad (3.10)$$

$$= \frac{\pi}{6} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{3\delta\mathcal{E}}{2\mathcal{E}} + \dots \right) - \frac{\pi}{6} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{3}{2}} \quad (3.11)$$

$$= \frac{\pi}{6} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{3\delta\mathcal{E}}{2\mathcal{E}} + \dots - 1 \right) \quad (3.12)$$

$$= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{3}{2}} \frac{\delta\mathcal{E}}{\mathcal{E}} + \dots \quad (3.13)$$

$$= \frac{\pi}{4} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{1}{2}} \delta\mathcal{E} + \dots \quad (3.14)$$

y en primera aproximación,

$$g(\mathcal{E})\Delta\mathcal{E} \approx \frac{\pi}{4} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}^{\frac{1}{2}} \delta\mathcal{E} \quad (3.15)$$

Sí se integra la ecuación (3.15) nos dá el número total de electrones en cada celda y sí se multiplica a ambos lados por \mathcal{E} y se integra nos dá la energía en cada celda. Para calcular la

energía total del sistema, se necesita conocer la probabilidad de ocupación para los estados con energía \mathcal{E} , la cual se denotará como $f(\mathcal{E})$. esta probabilidad esta dada por la distribución de Fermi-Dirac,

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}} \quad (3.16)$$

donde $\beta = \frac{1}{K_B T}$ y K_B es la constante de Boltzman. A $0^\circ K$, la función de distribución de Fermi-Dirac se reduce a la función paso:

$$f(\mathcal{E}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathcal{E} < \mathcal{E}_F \\ 0 & \text{si } \mathcal{E} > \mathcal{E}_F \end{cases} \quad (3.17)$$

donde \mathcal{E}_F es la energía de Fermi. La ecuación (3.17) indica que todos los estados ocupados tienen energía menor que la energía de Fermi, mientras que los estados desocupados tienen energía mayor que la energía de Fermi. La energía total de cada una de las celdas puede ser encontrada sumando todas las contribuciones de todos los diferentes estados energéticos,

$$\Delta E = 2 \int d\mathcal{E} f(\mathcal{E}) \mathcal{E} g(\mathcal{E}) \quad (3.18)$$

donde $f(\mathcal{E})$ es la probabilidad de que el estado con energía \mathcal{E} sea ocupado, \mathcal{E} es la energía del estado y $g(\mathcal{E})$ es la degenerancia o el número de niveles energéticos. El número dos que multiplica la ecuación (3.18) indica que cada estado energético está doblemente ocupado, uno con espín α y otro con espín β . El número de electrones ΔN , en cada una de las celdas puede ser determinado mediante la expresión:

$$\Delta N = 2 \int d\mathcal{E} f(\mathcal{E}) g(\mathcal{E}) \quad (3.19)$$

Reemplazando las funciones $f(\mathcal{E})$ y $g(\mathcal{E})$ en la ecuación (3.19), se tiene:

$$\Delta N = 2 \frac{\pi}{4} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int^{\mathcal{E}_F} d\mathcal{E} \mathcal{E}^{\frac{1}{2}} \quad (3.20)$$

$$= \frac{\pi}{2} \left(\frac{2^3 m \ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2}{3} \mathcal{E}^{\frac{3}{2}} \right) \Big|_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F} \quad (3.21)$$

$$= \frac{\pi}{3} \left(\frac{2^3 m \ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}_F^{\frac{3}{2}} \quad (3.22)$$

$$= \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}_F^{\frac{3}{2}} \quad (3.23)$$

el número de electrones por unidad de volumen es:

$$\frac{\Delta N}{\ell^3} = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}_F^{\frac{3}{2}} \quad (3.24)$$

y como el número de electrones por unidad de volumen es la densidad de cada una de las celdas ρ , entonces,

$$\rho = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}_F^{\frac{3}{2}} \quad (3.25)$$

despejando la energía de Fermi \mathcal{E}_F ,

$$\mathcal{E}_F = \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{h^2}{2m} \right) \rho^{\frac{2}{3}} \quad (3.26)$$

y la energía de cada celda es:

$$\Delta E = 2 \frac{\pi}{4} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int \mathcal{E} \mathcal{E}^{\frac{1}{2}} d\mathcal{E} \quad (3.27)$$

$$= 2 \frac{\pi}{4} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int \mathcal{E}^{\frac{3}{2}} d\mathcal{E} \quad (3.28)$$

$$= \frac{\pi}{2} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2}{5} \mathcal{E}^{\frac{5}{2}} \right) \Big|_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_F} \quad (3.29)$$

$$= \frac{\pi}{5} \left(\frac{8m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}_F^{\frac{5}{2}} \quad (3.30)$$

$$= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathcal{E}_F^{\frac{5}{2}} \quad (3.31)$$

reemplazando (3.26) en (3.31),

$$\Delta E = \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m\ell^2}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{5}{3}} \left(\frac{h^2}{2m} \right)^{\frac{5}{2}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (3.32)$$

$$= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{5}{3}} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{h^2}{2m} \right)^{\frac{5}{2}} \ell^3 \rho^{\frac{5}{3}} \quad (3.33)$$

$$= \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \ell^3 \rho^{\frac{5}{3}} \quad (3.34)$$

como $\Delta V = \ell^3$,

$$\Delta E = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \Delta V \quad (3.35)$$

$$E = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \rho^{\frac{5}{3}} \Delta V \quad (3.36)$$

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \int_V \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.37)$$

como la energía es una energía de partícula libre, entonces se refiere a una energía cinética, por lo tanto la ecuación (3.37) es escrita como:

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \int_V \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.38)$$

y en unidades atómicas,

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \int_V \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.39)$$

$$= 2.871 \int_V \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.40)$$

La ecuación (3.40) es la *funcional de energía cinética de Thomas-Fermi*. Se observa que Thomas-Fermi convirtió el laborioso trabajo de calcular la funcional de energía cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$ en términos de las derivadas de la matriz de densidad de primer orden, las cuales tenían la forma:

$$T[\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \nabla^2 \rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}} \quad (3.41)$$

por una ecuación más simple de resolver. El modelo de Thomas-Fermi, tampoco resuelve el problema del movimiento de correlación electrónica. Así, en el modelo de Thomas-Fermi, la funcional de energía de un sistema electrónico puede ser escrita como:

$$E_{TF}[\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \quad (3.42)$$

donde $C_F = 2.871$. La energía de Thomas-Fermi puede ser minimizada (variación de la funcional de energía) usando la condición de normalización de la densidad:

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N \quad (3.43)$$

donde N es el número total de electrones. Entonces, el estado fundamental del sistema satisface el principio variacional:

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r}')} \left\{ E_{TF}[\rho(\mathbf{r})] - \mu_{TF} \left(\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) - N \right) \right\} = 0 \quad (3.44)$$

donde μ_{TF} es un multiplicador de Lagrange.

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r}'')} \left\{ C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r}d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}d\mathbf{r}'d\mathbf{r} - \mu_{\text{TF}} \left(\int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) - N \right) \right\} &= 0 \\ C_F \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r}'')} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} - Z \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r}'')} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r}d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r}'')} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}d\mathbf{r}'d\mathbf{r} & \\ - \mu_{\text{TF}} \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r}'')} \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) &= 0 \end{aligned}$$

calculando cada una de las derivadas funcionales,

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r}'')} \int \rho^{\frac{5}{3}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \frac{d}{d\epsilon} \int \left(\rho + \epsilon\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \right)^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} \Big|_{\epsilon=0} \quad (3.45)$$

$$= \frac{d}{d\epsilon} \int \rho^{\frac{5}{3}} \left(1 + \epsilon \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'')}{\rho} \right)^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} \Big|_{\epsilon=0} \quad (3.46)$$

$$= \frac{d}{d\epsilon} \int \rho^{\frac{5}{3}} \left(1 + \frac{5}{3}\epsilon \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'')}{\rho} + \dots \right) d\mathbf{r} \Big|_{\epsilon=0} \quad (3.47)$$

$$= \frac{5}{3} \int \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'')d\mathbf{r} \quad (3.48)$$

$$= \frac{5}{3} \rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}'') \quad (3.49)$$

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r}'')} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r}d\mathbf{r} = \frac{d}{d\epsilon} \int \frac{1}{r} \left(\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \right) d\mathbf{r} \Big|_{\epsilon=0} \quad (3.50)$$

$$= \int \frac{\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'')}{r}d\mathbf{r} \quad (3.51)$$

$$= \frac{1}{r''} \quad (3.52)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r}'')} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}d\mathbf{r}'d\mathbf{r} &= \frac{1}{2} \frac{d}{d\epsilon} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \left(\rho(\mathbf{r}) + \epsilon\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'') \right) d\mathbf{r}'d\mathbf{r} \Big|_{\epsilon=0} + \\ &\frac{1}{2} \frac{d}{d\epsilon} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \left(\rho(\mathbf{r}') + \epsilon\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \right) d\mathbf{r}'d\mathbf{r} \Big|_{\epsilon=0} \quad (3.53) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'')d\mathbf{r}'d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'')d\mathbf{r}'d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|}d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}'' - \mathbf{r}|}d\mathbf{r} \quad (3.54) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}d\mathbf{r} \quad (3.55)$$

$$= \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}d\mathbf{r} \quad (3.56)$$

reemplazando, la derivada funcional de la energía puede ser escrita como:

$$\frac{5}{3}C_F\rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}) - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' - \mu_{\text{TF}} = 0 \quad (3.57)$$

definiendo el potencial electrostático generado por la carga nuclear y por la densidad de carga electrónica $\rho(\mathbf{r}')$, en el punto \mathbf{r} como:

$$\phi(\mathbf{r}) \equiv -\frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' \quad (3.58)$$

la ecuación (3.57) toma la forma,

$$\frac{5}{3}C_F\rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}) + \phi(\mathbf{r}) - \mu_{\text{TF}} = 0 \quad (3.59)$$

despejando el multiplicador de Lagrange,

$$\mu_{\text{TF}} = \frac{5}{3}C_F\rho^{\frac{2}{3}}(\mathbf{r}) + \phi(\mathbf{r}) \quad (3.60)$$

Para resolver esta ecuación es necesario usar más información, pues tenemos dos incógnitas, el potencial químico μ_{TF} y la densidad $\rho(\mathbf{r})$. Pero es posible sacar más información antes de resolverla. Como el límite asintótico del potencial electrostático y de la densidad cuando \mathbf{r} va a infinito es cero, se deduce que el lado derecho de la ecuación (3.60) es cero cuando \mathbf{r} va a infinito, y como el lado izquierdo, es decir el potencial químico, es constante en todo el espacio, debe ser necesariamente cero. De tal forma que $\mu_{\text{TF}} = 0$. Entonces la ecuación (3.60) la podemos reescribir como

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{5C_F}\right)^{3/2} \phi(\mathbf{r})^{3/2} \quad (3.61)$$

y usando la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = 4\pi\rho(\mathbf{r}) - 4\pi Z\delta(\mathbf{r}) \quad (3.62)$$

obtenemos entonces dos ecuaciones y dos incógnitas, el potencial electrostático y la densidad. Si nos centramos en la solución para átomos es posible usar simetría esférica, de tal forma que se puede escribir

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{Z}{r}\chi(\mathbf{r}) \quad (3.63)$$

para finalmente obtener la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d^2\chi(\mathbf{r})}{d\mathbf{r}^2} = 4\pi \left(\frac{3}{5C_F}\right)^{3/2} \left(\frac{Z}{r}\right)^{1/2} \chi(\mathbf{r})^{3/2} \quad (3.64)$$

cambiando de variable, $x = \alpha \mathbf{r}$ con $\alpha = Z^{1/3}(4\pi)^{2/3} \left(\frac{3}{5C_F} \right)$, se obtiene

$$\frac{d^2\chi(x)}{dx^2} = \frac{1}{x^{1/2}}\chi(x)^{3/2} \quad (3.65)$$

con las condiciones de borde $\chi(0) = 1$ y $\chi(\infty) = 0$. Ecuación que no admite solución cerrada y solo se puede resolver en forma numérica. Sin embargo, se puede obtener más información sin resolverla. Escribiendo la densidad en términos de la función χ , obtenemos

$$\rho(x) = \frac{32}{9\pi^3} Z^2 \left(\frac{\chi(x)}{x} \right)^{3/2} \quad (3.66)$$

Desde donde se obtiene que la densidad decae como $\frac{1}{\mathbf{r}^{3/2}}$ cuando \mathbf{r} tiende a cero, lo que constituye un resultado incorrecto. Una densidad atómica no va a infinito cuando \mathbf{r} tiende a cero.

El obtener que el potencial químico es cero y el decaimiento a infinito de la densidad constituyen dos resultados cualitativos erróneos. Esto explica que el modelo desarrollado al comienzo de los años treinta quedara durante mucho tiempo semi abandonado. Su utilidad radica en que es posible encontrar ecuaciones analíticas y estudiar su estructura matemática.

La primera corrección al modelo la realizó Dirac, quien incluyó el término cuántico del intercambio. Para ello, solo hay que darse cuenta que la funcional de energía cinética de Thomas-Fermi es una funcional local. Físicamente, es suponer que la densidad varía tan lentamente que en cada punto puede ser reemplazado por el resultado obtenido para un gas homogéneo de electrones con esa densidad.

3.2 Modelo de Thomas-Fermi-Dirac

El tradicional modelo de Thomas-Fermi, en primera aproximación reemplaza la funcional de energía cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$ por una funcional de energía cinética de un gas de electrones no interactuantes. El modelo de Thomas-Fermi-Dirac, acepta la aproximación de la funcional de energía cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$ de Thomas-Fermi y para la aproximación de la funcional del potencial $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ añade a la parte clásica $J[\rho(\mathbf{r})]$ una funcional de energía de intercambio de un gas uniforme de electrones.

Para un sistema de capa cerrada, en donde los orbitales espaciales $\phi_i(\mathbf{r})$ son doblemente ocupados, la matriz de densidad de primer orden $\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es escrita como:

$$\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}') \quad (3.67)$$

El 2 indica que los orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$ están doblemente ocupados. En las secciones anteriores, se hizo la descripción de un gas uniforme de electrones en una caja, las cuales tienen condiciones

de frontera $\phi(x = \ell) = 0$ y $\phi(x = 0) = 0$. Equivalentemente, para un sistema de muchas partículas, se puede emplear los orbitales espaciales:

$$\phi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{1}{\ell^3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (3.68)$$

y las condiciones de frontera periódicas de la forma: $\phi(\mathbf{r} + \ell) = \phi(\mathbf{r})$. Reemplazando (3.68) en (3.67), se obtiene,

$$\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2}{\ell^3} \sum_{\{\phi(\mathbf{r})\}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} \quad (3.69)$$

$$= \frac{2}{\ell^3} \sum_{\{\phi(\mathbf{r})\}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \quad (3.70)$$

en donde la suma se realiza sobre todos los estados ocupados. Como existen muchos estados ocupados y $\ell \rightarrow 0$, entonces la suma puede ser reemplazada por una integral (es como un continuo de estados),

$$\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2}{\ell^3} \int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d\mathbf{n} \quad (3.71)$$

Aplicando las condiciones de frontera periódicas a los orbitales $\phi_i(\mathbf{r})$, se encuentra que: $k_x = \frac{2\pi}{\ell}n_x$, $k_y = \frac{2\pi}{\ell}n_y$ y $k_z = \frac{2\pi}{\ell}n_z$ entonces,

$$dk_x dk_y dk_z = \left(\frac{2\pi}{\ell}\right)^3 dn_x dn_y dn_z \quad (3.72)$$

$$d\mathbf{k} = \left(\frac{2\pi}{\ell}\right)^3 d\mathbf{n} \quad (3.73)$$

$$d\mathbf{n} = \frac{\ell^3}{8\pi^3} d\mathbf{k} \quad (3.74)$$

Reemplazando (3.74) en (3.71),

$$\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2}{\ell^3} \frac{\ell^3}{8\pi^3} \int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d\mathbf{k} \quad (3.75)$$

$$= \frac{1}{4\pi^3} \int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d\mathbf{k} \quad (3.76)$$

$$= \frac{1}{4\pi^3} \int e^{ikR \cos \theta} k^2 d\mathbf{k} \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.77)$$

Definamos el último nivel ocupado como k_F , el cual es conocido como el nivel de Fermi. Entonces, de la última ecuación, haciendo \mathbf{r} igual a \mathbf{r}' , obtenemos la densidad en términos del nivel de Fermi:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (3.78)$$

Ahora podemos volver al cálculo de la integral (3.77), donde $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$,

$$\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 \int_0^\pi e^{ikR \cos \theta} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi dk \quad (3.79)$$

$$= -\frac{2\pi}{4\pi^3} \int_0^{k_F} k^2 \int_0^\pi \frac{e^{ikR \cos \theta}}{ikR} d(ikR \cos \theta) dk \quad (3.80)$$

$$= -\frac{2\pi}{i4\pi^3 R} \int_0^{k_F} k \int e^u du dk \quad (3.81)$$

$$= -\frac{2\pi}{i4\pi^3 R} \int_0^{k_F} k e^{ikR \cos \theta} \Big|_0^\pi dk \quad (3.82)$$

$$= -\frac{2\pi}{i4\pi^3 R} \int_0^{k_F} k \left\{ e^{-ikR} - e^{ikR} \right\} dk \quad (3.83)$$

$$= -\frac{2\pi}{i4\pi^3 R} \left\{ \int_0^{k_F} k e^{-ikR} dk - \int_0^{k_F} k e^{ikR} dk \right\} \quad (3.84)$$

$$= -\frac{2\pi}{i4\pi^3 R} \left\{ \frac{\partial}{\partial R} \int_0^{k_F} i e^{-ikR} dk + \frac{\partial}{\partial R} \int_0^{k_F} i e^{ikR} dk \right\} \quad (3.85)$$

$$= -\frac{2\pi}{4\pi^3 R} \frac{\partial}{\partial R} \left\{ \int_0^{k_F} e^{-ikR} dk + \int_0^{k_F} e^{ikR} dk \right\} \quad (3.86)$$

$$= -\frac{2\pi}{4\pi^3 R} \frac{\partial}{\partial R} \left\{ \int_0^{k_F} \frac{e^{-ikR}}{-iR} d(-ikR) + \int_0^{k_F} \frac{e^{ikR}}{iR} d(ikR) \right\} \quad (3.87)$$

$$= \frac{2\pi}{i4\pi^3 R} \frac{\partial}{\partial R} \left\{ \int \frac{e^u}{R} du - \int \frac{e^w}{R} dw \right\} \quad (3.88)$$

$$= \frac{2\pi}{i4\pi^3 R} \frac{\partial}{\partial R} \left\{ \frac{e^{-ikR}}{R} - \frac{e^{ikR}}{R} \right\}^{k_F} \quad (3.89)$$

$$= \frac{2\pi}{i4\pi^3 R} \frac{\partial}{\partial R} \left\{ \frac{e^{-ik_F R}}{R} - \frac{e^{ik_F R}}{R} \right\} \quad (3.90)$$

$$= \frac{2\pi}{i4\pi^3 R} \left\{ -\frac{e^{-ik_F R}}{R^2} - \frac{ik_F e^{-ik_F R}}{R} + \frac{e^{ik_F R}}{R^2} - \frac{ik_F e^{ik_F R}}{R} \right\} \quad (3.91)$$

sabiendo que $e^{\pm i\theta} = \cos \theta \pm i \sin \theta$, la ecuación (3.91) toma la forma:

$$\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2\pi}{i4\pi^3 R^3} \left\{ i \sin(k_F R) - ik_F R \cos(k_F R) + i \sin(k_F R) - ik_F R \cos(k_F R) \right\} \quad (3.92)$$

$$= \frac{2\pi}{i4\pi^3 R^3} \left\{ 2i \sin(k_F R) - 2ik_F R \cos(k_F R) \right\} \quad (3.93)$$

$$= \frac{1}{\pi^2 R^3} \left\{ \sin(k_F R) - k_F R \cos(k_F R) \right\} \quad (3.94)$$

$$= \frac{k_F^3}{\pi^2 R^3 k_F^3} \left\{ \sin(k_F R) - k_F R \cos(k_F R) \right\} \quad (3.95)$$

$$= \frac{k_F^3}{\pi^2} \left\{ \frac{\sin(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \cos(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^3} \right\}$$

$$= 3\rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\sin(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \cos(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{(k_F |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^3} \right\} \quad (3.96)$$

donde se reemplazó $\rho(\mathbf{r})$ de la ecuación (3.78).

Reemplazando $\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en la integral de intercambio $K[\rho]$:

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \int \frac{|\rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (3.97)$$

$$K[\rho] = \frac{9}{4} \int \frac{(\rho(\mathbf{r}))^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \left(\frac{\sin(k_F |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - k_F |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \cos(k_F |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)}{(k_F |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)^3} \right)^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.98)$$

realizando el cambio de variable: $\mathbf{s} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ y $\mathbf{r} = \frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2}$, entonces para sustituir el producto de las diferenciales $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ en términos de las nuevas variables \mathbf{s} y \mathbf{r} , debemos calcular el Jacobiano de transformación:

$$J = \begin{vmatrix} \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{r}_1} & \frac{\partial \mathbf{s}}{\partial \mathbf{r}_2} \\ \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{r}_1} & \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{r}_2} \end{vmatrix} \quad (3.99)$$

$$= \begin{vmatrix} 1 & -1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} \quad (3.100)$$

$$= 1 \quad (3.101)$$

es decir, $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = ds d\mathbf{r}$. Reemplazando,

$$K[\rho] = \frac{9}{4} \int \frac{\rho^2(\mathbf{r})}{s} \left(\frac{\sin(k_F s) - k_F s \cos(k_F s)}{(k_F s)^3} \right)^2 ds d\mathbf{r} \quad (3.102)$$

$$= \frac{9}{4} \int \frac{\rho^2(\mathbf{r})}{s} \left(\frac{\sin(k_F s) - k_F s \cos(k_F s)}{(k_F s)^3} \right)^2 4\pi s^2 ds d\mathbf{r} \quad (3.103)$$

$$= 9\pi \int \rho^2(\mathbf{r}) \left(\frac{\sin(k_F s) - k_F s \cos(k_F s)}{(k_F s)^3} \right)^2 \frac{(k_F s)}{k_F^2} d(k_F s) d\mathbf{r} \quad (3.104)$$

$$= 9\pi \int \frac{\rho^2(\mathbf{r})}{k_F^2} \left(\frac{\sin(k_F s) - k_F s \cos(k_F s)}{(k_F s)^3} \right)^2 (k_F s) d(k_F s) d\mathbf{r} \quad (3.105)$$

$$= 9\pi \int \frac{\rho^2(\mathbf{r})}{k_F^2} \left(\frac{\sin t - t \cos t}{t^3} \right)^2 t dt d\mathbf{r} \quad (3.106)$$

realizando la integral:

$$\int \left(\frac{\sin t - t \cos t}{t^3} \right)^2 t dt = \frac{1}{4} \quad (3.107)$$

entonces,

$$K[\rho] = \frac{9\pi}{4} \int \frac{\rho^2(\mathbf{r})}{k_F^2} d\mathbf{r} \quad (3.108)$$

como $\rho(\mathbf{r}) = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$, entonces,

$$K[\rho] = \frac{9\pi}{4(3\pi^2)^{2/3}} \int \rho^2(\mathbf{r}) \rho^{-2/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.109)$$

$$= \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.110)$$

$$= \frac{33^{1/3}}{4\pi^{1/3}} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.111)$$

$$= \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.112)$$

$$\approx 0.7386 \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.113)$$

La ecuación (3.113) se conoce como la *energía de intercambio de Dirac*, la cual es escrita como:

$$K[\rho] = C_x \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.114)$$

donde $C_x = 0.7386$.

Problema 3.1 Verificar que en el hueco de intercambio y correlación $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, en el modelo de Thomas-Fermi-Dirac contiene la carga de un electrón, es decir, satisface la regla de la suma:

$$\int \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1 \quad (3.115)$$

Una de las ventajas de usar el sistema de coordenadas (\mathbf{r}, \mathbf{s}) es que la matriz de densidad de primer orden no depende de las variables angulares del vector \mathbf{s} , como tampoco el operador de Coulomb. Así, hemos trabajado en la práctica con una función de sólo cuatro variables, no seis. Es fácil demostrar que la matriz de densidad de primer orden se puede escribir como:

$$\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = 3\rho(\mathbf{r}) \left(\frac{\text{sent} - t\text{cost}}{t^3} \right) \quad (3.116)$$

con $t = k_F(\mathbf{r})s$.

Ahora, teniendo la matriz de densidad de primer orden, también se puede calcular la energía cinética a partir de la definición de la Ec. (2.114). Para eso, basta con transformar el laplaciano al nuevo sistema de coordenadas:

$$\nabla_{r_1}^2 = \frac{1}{4}\nabla_r^2 + \nabla_s^2 + \nabla_r \nabla_s \quad (3.117)$$

De donde se encuentra que:

$$\left[\frac{1}{4}\nabla_r^2 + \nabla_s^2 + \nabla_r \nabla_s \right] \rho_1(\mathbf{r}, s)|_{s=0} = \frac{1}{4}\nabla_r^2 \rho(\mathbf{r}) - C_F \rho(\mathbf{r})^{5/3} \quad (3.118)$$

pero como $\int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) = 0$ para cualquier densidad, se obtiene el resultado esperado:

$$T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} \quad (3.119)$$

Finalmente, la funcional de la energía en el modelo de Thomas–Fermi–Dirac se puede escribir como:

$$E_{TFD}[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + J[\rho(\mathbf{r})] - C_x \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.120)$$

y la ecuación de Euler–Lagrange es:

$$\mu_{TFD} = \frac{5}{3}C_F \rho(\mathbf{r})^{2/3} - \frac{4}{3}\rho(\mathbf{r})^{1/3} - \phi(\mathbf{r}) \quad (3.121)$$

de donde, usando los mismos argumento que en el modelo de Thomas–Fermi, uno puede ver que nuevamente $\mu_{\text{TFD}} = 0$.

Claramente el modelo del gas de electrones homogeneo no es un buen punto de partida. Como, de acuerdo al teorema del virial, la energía cinética es igual en magnitud a la energía total (el intercambio es menos de un diez por ciento de la energía total), para mejorar los resultados es necesario una mejor aproximación a la funcional de la energía cinética. El primer intento, fue realizado por von Weisszäcker quien corrigió el modelo del gas de electrones homogeneo agregando una pequeña inhomogeneidad en las ondas planas usadas para construir la matriz de densidad de primer orden:

$$\phi_i = (1 + \mathbf{a} \cdot \mathbf{r})e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (3.122)$$

con \mathbf{a} un vector constante arbitrario. El resultado es:

$$T[\rho(\mathbf{r})] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d(\mathbf{r}) \quad (3.123)$$

El segundo término al lado derecho de la ecuación es conocido como el funcional de von Weisszäcker, T_W . La derivación original no la veremos aquí pero si daremos algunos argumentos de pausabilidad para esta funcional.

1. Es exacta para el átomo de hidrógeno:

La densidad del átomo de hidrógeno es:

$$\rho(\mathbf{r}) = |\phi_{1s}(\mathbf{r})|^2 \quad (3.124)$$

y la energía cinética es:

$$T = -\frac{1}{2} \int \phi_{1s}(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_{1s}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.125)$$

pero usando que $\phi_{1s} = \sqrt{\rho(\mathbf{r})}$, podemos escribir

$$T = -\frac{1}{2} \int \sqrt{\rho(\mathbf{r})} \nabla^2 \sqrt{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (3.126)$$

desarrollando la derivada se demuestra fácilmente que

$$T = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} - \frac{1}{4} \int \nabla^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.127)$$

pero como la segunda integral es cero, obtenemos la funcional de von Weisszaecker.

2. En el modelo de Hartree–Fock es exacta para el átomo de helio:

La argumentación es la misma, pues la densidad del átomo de Helio en Hartree-Fock tiene la misma forma, solo multiplicada por un factor dos que se cancela.

3. En el límite asintótico, cuando la distancia tiende a infinito es exacta:

En el límite asintótico la matriz de densidad de primer orden viene dada por:

$$\rho_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rightarrow \sqrt{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')} \quad (3.128)$$

Entonces la energía cinética viene dada por:

$$T[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \int \nabla_1^2 \sqrt{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}|_{r_2=r_1} d\mathbf{r}_1 \quad (3.129)$$

lo que al ser evaluado da exactamente Ec. (3.127)

4. Para cualquier sistema descrito por un determinante, la energía cinética puede escribirse como la funcional de von Weiszaecker más otro término:

Estamos en el caso que:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.130)$$

y

$$T = \sum_i \int \phi_i(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2\right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.131)$$

pero siempre se puede escribir

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sqrt{\rho(\mathbf{r})} \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.132)$$

colocando la última expresión en Ec. (3.131) se obtiene

$$T = T_W + \int \rho(\mathbf{r}) \sum_i |\nabla \phi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (3.133)$$

Como se puede ver, existen varios argumentos para suponer que la funcional de von Weiszaecker puede ser una parte importante de la funcional de la energía cinética. Al escribir la funcional de la energía cinética como

$$T[\rho(\mathbf{r})] = T_{TF}[\rho(\mathbf{r})] + T_W[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.134)$$

uno se da inmediatamente cuenta que T_W es el primer término en una expansión en gradientes, por lo que la próxima corrección tendría que involucrar el laplaciano de la densidad y así, sucesivamente, derivadas más altas.

Lamentablemente, al incluir este término en las ecuaciones de Euler–Lagrange y también términos de mayor orden, los resultados no son aun satisfactorios. Si bien, la densidad es ahora finita en el núcleo y con un decaimiento exponencial, esta, en átomos, no presenta la clásica estructura de capas. Es decir, sigue siendo cualitativamente incorrecta.

La búsqueda de mejores modelos para la funcional de la energía cinética es un tema aun abierto e importante. Además de los motivos ya expuestos existe también una ecuación tipo Schrodinger para la raíz de la densidad que involucra la funcional de von Weisszaecker como el primer término en la funcional de la energía cinética. Ahora veremos una derivación de esa ecuación.

Recordando que la energía como funcional de la densidad se puede escribir como:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.135)$$

y la ecuación de Euler Lagrange como

$$\frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{eff}(\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}) = \mu \quad (3.136)$$

con

$$v_{eff}(\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}) = \frac{\delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) \quad (3.137)$$

Escribiendo ahora la funcional de la energía cinética como

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{8} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + T_\theta[\rho(\mathbf{r})] \quad (3.138)$$

Se puede fácilmente encontrar que

$$\frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})^2} - \frac{1}{4} \frac{\nabla^2 \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta T_\theta[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.139)$$

Reemplazando esta última derivada en en la ecuación de Euler–Lagrange y multiplicando ambos lados por la raíz de la densidad se obtiene:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})) \right] \sqrt{\rho(\mathbf{r})} = \mu \sqrt{\rho(\mathbf{r})} \quad (3.140)$$

La que es una ecuación *tipo Schrödinger* para la raíz de la densidad, donde el primer valor propio corresponde al potencial químico.

Teoremas de Hohenberg-Kohn

La teoría formal de las funcionales de la densidad (DFT) nació en 1964 cuando en la Physical Review aparece el artículo de los teoremas de Hohenberg-Kohn. Estos teoremas representan el mayor pilar de la moderna teoría de las funcionales de la densidad.

4.0.1 Primer teorema

El primer teorema prueba que la densidad electrónica determina el operador hamiltoniano y todas las propiedades del sistema. El primer teorema dice:

Teorema 4.1 *El potencial externo $V_{ex}(\mathbf{r})$ es una única funcional de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y a su vez $V_{ex}(\mathbf{r})$ fija el hamiltoniano \hat{H} , concluyéndose que el completo estado fundamental es una única funcional de $\rho(\mathbf{r})$.*

La prueba de este teorema se hace por reducción al absurdo. Se empieza por considerar dos potenciales externos V_{ext} y V'_{ext} los cuales difieren por más de una constante aditiva (la función de onda y la densidad de carga son inalteradas si una constante es añadida al potencial) pero ambos potenciales dan surgimiento a la misma densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ asociada con el correspondiente estado fundamental no degenerado de N partículas. Esos dos potenciales externos hacen parte de dos hamiltonianos \hat{H} y \hat{H}' , los cuales solamente difieren en el potencial externo:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ex} \quad (4.1)$$

$$\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ex} \quad (4.2)$$

Obviamente los dos hamiltonianos, pertenecen a dos diferentes estados fundamentales Ψ y Ψ' con sus correspondientes energías E_0 y E'_0 , donde $E_0 \neq E'_0$. Sin embargo se asume que ambos estados fundamentales generan la misma densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Esquemáticamente, esto puede ser representado como:

$$\hat{V}_{ex} \implies \hat{H} \implies \Psi \implies \rho(\mathbf{r}) \longleftarrow \Psi' \longleftarrow \hat{H}' \longleftarrow \hat{V}'_{ex}$$

Según el principio variacional :

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle \quad (4.3)$$

$$< \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (4.4)$$

$$< \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (4.5)$$

$$< E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ex} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ex} | \Psi' \rangle \quad (4.6)$$

$$< E'_0 + \langle \Psi' | \hat{V}_{ex} - \hat{V}'_{ex} | \Psi' \rangle \quad (4.7)$$

$$(4.8)$$

conduciendo a:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) \{ \hat{V}_{ex} - \hat{V}'_{ex} \} d\mathbf{r} \quad (4.9)$$

de la misma forma, intercambiando las cantidades no primadas con las primadas y repitiendo el mismo procedimiento, se obtiene:

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle \quad (4.10)$$

$$< \langle \Psi | \hat{H} + \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \quad (4.11)$$

$$< \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle \quad (4.12)$$

$$< E_0 + \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ex} - \hat{T} - \hat{V}'_{ee} - \hat{V}_{ex} | \Psi \rangle \quad (4.13)$$

$$< E_0 + \langle \Psi | \hat{V}'_{ex} - \hat{V}_{ex} | \Psi \rangle \quad (4.14)$$

$$(4.15)$$

conduciendo a:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) \{ \hat{V}_{ex} - \hat{V}'_{ex} \} d\mathbf{r} \quad (4.16)$$

sumando las ecuaciones (4.9) y (4.16), se obtiene.

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (4.17)$$

Esta desigualdad es una contradicción, de la cual se concluye que no puede existir dos diferentes potenciales que generen la misma densidad del estado fundamental, o en otras palabras, únicamente la densidad del estado fundamental especifica el potencial externo V_{ex} . En el caso de átomos y moléculas, el potencial externo V_{ex} es completamente definido por la atracción debido al núcleo, entonces $V_{ex} = V_{Ne}$. De esta forma *el potencial externo se convierte en una restricción para elegir las densidades*. Esta restricción genera el problema de la V-representabilidad de la densidad electrónica.

El primer teorema convierte la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$ como la propiedad que contiene la información del sistema: $\{N, Z_A, R_A\}$ y puede resumirse así:

$$\rho_0(\mathbf{r}) \implies \{N, Z_A, R_A\} \implies \hat{H} \implies \Psi_0 \implies E_0 \quad (\text{y todas las demás propiedades})$$

Por lo tanto, la energía del estado fundamental E_0 es una funcional de la densidad electrónica $\rho_0(\mathbf{r})$, la cual en términos de sus componentes puede ser escrita como:

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = T[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{Ne}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (4.18)$$

en donde $E_{Ne}[\rho_0(\mathbf{r})]$ es la energía debido al potencial externo V_{ex} . En la ecuación (4.18) se observa que la energía del potencial externo debido a la atracción nuclear, $E_{Ne}[\rho_0(\mathbf{r})]$ depende del sistema (tiene dependencia de N, Z_A y de R_A), mientras que las funcionales de la energía cinética $T[\rho_0(\mathbf{r})]$ y de energía de interacción electrón-electrón $E_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$ no dependen del sistema y por lo tanto pueden ser consideradas como funcionales universales:

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = \underbrace{\int \rho_0(\mathbf{r}) V_{Ne}[\rho_0(\mathbf{r})] d\mathbf{r}}_{\text{dependiente del sistema}} + \underbrace{T[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]}_{\text{válida universalmente}} \quad (4.19)$$

Definiendo una nueva funcional de densidad que depende solamente de la parte universal, $F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})]$, como:

$$F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] \equiv T[\rho_0(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (4.20)$$

llamada funcional de Hohenberg-Kohn, la ecuación (4.19) puede ser reescrita como:

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{Ne}[\rho_0(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (4.21)$$

Para una densidad electrónica arbitraria $\rho(\mathbf{r})$ la funcional universal de Hohenberg-Kohn, puede ser escrita como:

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.22)$$

Esta funcional de densidad, $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ es considerada como *el santo grial* de la teoría de las funcionales de la densidad. Con respecto a lo anterior surge una pregunta: Sí la funcional universal $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ es completamente independiente del sistema, entonces puede ser aplicada al átomo de hidrógeno como a una molécula gigantesca cómo lo es el DNA ?. La respuesta sería: la funcional universal $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ contiene la información de la energía cinética $T[\rho(\mathbf{r})]$ y la energía de interacción electrón-electrón $E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ de ambos sistemas. La forma explícita de estas funcionales de energía desafortunadamente no se conoce. Sin embargo, de la funcional

$E_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ se puede extraer el término clásico de interacción coulombica $J[\rho(\mathbf{r})]$, el cual es bien conocido:

$$E_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = J[\rho(\mathbf{r})] + E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.23)$$

$$= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.24)$$

donde $E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})]$ es la contribución no-clásica a la interacción electrón-electrón, que contiene todos los efectos de corrección de autointeracción, intercambio y de correlación coulombica. De esta forma las funcionales de la densidad $T[\rho(\mathbf{r})]$ y $E_{ncl}[\rho(\mathbf{r})]$ representan la mayor investigación en la teoría de las funcionales de la densidad.

4.0.2 Segundo teorema

Se tiene establecido que la densidad electrónica del estado fundamental es en *principio*, la variable suficiente para obtener todas las propiedades de interés. Pero, cómo podemos estar seguros de que cierta densidad es realmente la *verdadera* densidad electrónica del estado fundamental?. Una forma de resolver este interrogante es el uso del segundo teorema de Hohenberg-Kohn, el cual establece que:

Teorema 4.2 *Para una densidad cualquiera $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, que satisface las condiciones: $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, se cumple la desigualdad:*

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \quad (4.25)$$

donde $E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$ es la funcional de energía calculada como:

$$E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \quad (4.26)$$

La demostración es extremadamente simple. Por el primer teorema sabemos que la densidad $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ determina el correspondiente potencial externo \tilde{v} y así el correspondiente hamiltoniano \tilde{H} y la correspondiente función de onda $\tilde{\Psi}$. Es decir: $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \rightarrow \tilde{v} \rightarrow \tilde{H} \rightarrow \tilde{\Psi}$

Entonces tenemos que la funcional de la energía del sistema de potencial externo v al ser evaluada con la densidad de prueba será:

$$E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] = \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle \quad (4.27)$$

pero por el principio variacional el último término cumple con la siguiente desigualdad:

$$\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle \geq \langle \Psi | H | \Psi \rangle = E_v[\rho(\mathbf{r})] = E_0 \quad (4.28)$$

lo que completa la demostración.

La ecuación (4.25) es un principio variacional aplicado a la funcional de energía $E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})]$, que requiere que la densidad del estado fundamental satisfaga el principio estacionario:

$$\frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}(\mathbf{r})} \left\{ E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] - \mu \left(\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (4.29)$$

el cual genera la ecuación de Euler-Lagrange:

$$\mu = \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}(\mathbf{r})} E_v[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \quad (4.30)$$

$$= v(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta \tilde{\rho}(\mathbf{r})} F_{HK}[\tilde{\rho}(\mathbf{r})] \quad (4.31)$$

y donde la cantidad μ es el multiplicador de Lagrange.

Los dos teoremas son aplicables solo al estado fundamental, ya que hacen uso del principio variacional. Además, requieren de un estado fundamental no degenerado. La primera restricción es válida hasta el día de hoy. La segunda puede ser solucionada con una demostración diferente de los teoremas.

Pero a pesar de la aparente simplicidad de las demostraciones, estas esconden importantes sutilezas matemáticas, alguna de las cuales discutiremos a continuación. Tal vez la más importante de ellas es la que se ha denominado como el problema de la v -representabilidad. En relación a las demostraciones precedentes puede plantearse así: en las dos demostraciones se ha supuesto que a cualquier densidad, es decir a cualquier función del espacio de tres dimensiones, le podemos asignar un potencial externo tal, que si resolvemos con él la ecuación de Schrödinger, obtenemos la función de onda y por cuadratura encontraremos esa dada función. Debe de ser claro que no todas las funciones del espacio de tres dimensiones cumplen con eso. El problema es serio, pues si no conocemos cuales son las condiciones que debe cumplir una función de tres dimensiones para ser v -representable, no podemos usar el principio variacional, pues no sabemos en que espacio buscar esa función.

Existe una condición más suave, que es la N -representabilidad. Esta se puede enunciar así: una función del espacio de tres dimensiones que integra a N es N -representable si es que proviene de la cuadratura de alguna función antisimétrica. Claramente esta segunda condición es más débil que la primera. O sea, toda función que sea v -representable será N -representable. Pero no al revés, existen muchas funciones que son N -representables pero no v -representable. Gráficamente las dos condiciones las resumimos en la Fig. 4.1

El problema de la v -representabilidad es grave y aun no está resuelto. Es decir, no se conocen cuales son las condiciones necesarias y suficientes para que una densidad sea v -representable. Este problema fue advertido por Hohenberg y Kohn en su trabajo inicial [1]. Lo que se ha

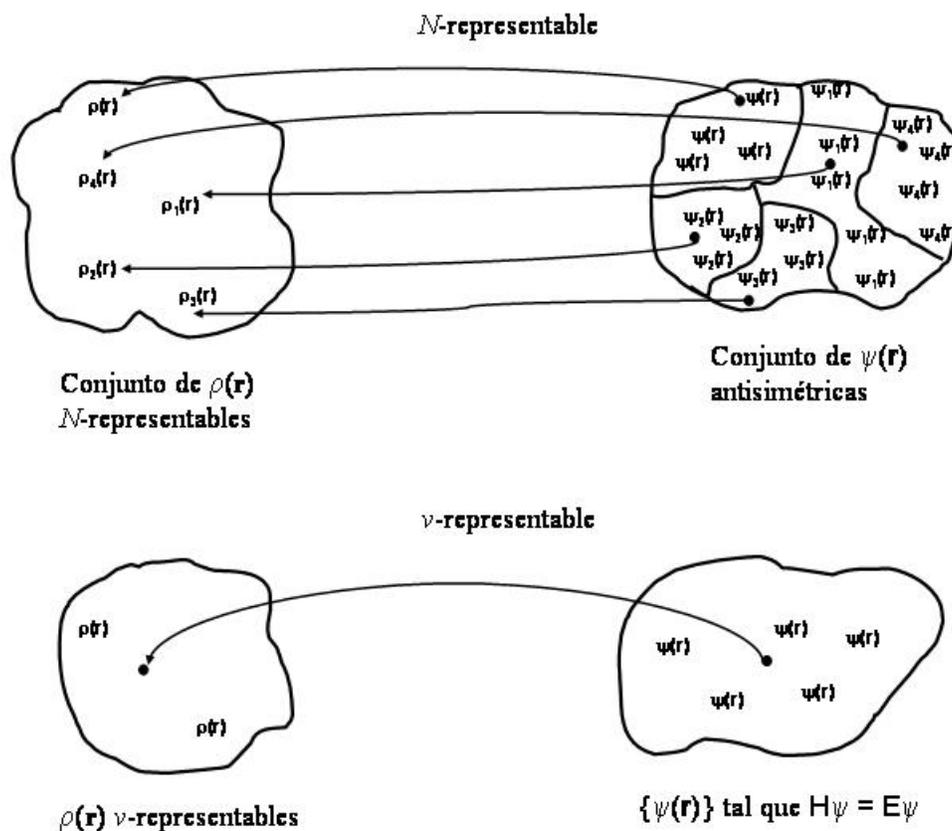


Figura 4.1: Condiciones de funciones N -representables y v -representables

logrado, es realizar una demostración distinta de los teoremas tal que no sea necesario que las densidades involucradas sean v -representables. En esta nueva demostración basta que las densidades sean N -representables. Antes de ver esta nueva demostración, veremos cuales son las condiciones necesarias y suficientes para que una densidad sea N -representable.

Las condiciones necesarias y suficientes para que una densidad sea N -representable son: $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$; $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ y $\int |\nabla \rho(\mathbf{r})|^{1/2}|^2 d\mathbf{r} < \infty$. Las dos primeras resultan obvias, la tercera tiene que ver con que la energía cinética del sistema sea finita. La demostración es por construcción. Por simplicidad lo veremos en una dimensión, pero es fácilmente generalizable a tres dimensiones. Cualquier densidad que cumpla esas tres restricciones puede ser construida desde el determinante construido con el siguiente conjunto ortonormal de orbitales:

$$\phi_k(x) = \sqrt{\sigma(x)} e^{i2\pi kq(x)} \quad (4.32)$$

con $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. La función σ es:

$$\sigma(x) = \frac{\rho(x)}{N} \quad (4.33)$$

y la función q es

$$q(x) = \int_0^x \sigma(x) dx \quad (4.34)$$

Fácilmente se puede observar que para todo k se cumple que $|\phi_k(x)|^2 = \sigma(x)$ y por lo mismo se denominan *isoorbitales*. Todos contribuyen por igual a la densidad. Entonces, siempre se va a cumplir que la densidad viene dada por:

$$\rho(x) = \sum_k^N |\phi_k(x)|^2 \quad (4.35)$$

lo que es equivalente a decir que esa densidad proviene del determinante (función antisimétrica) formado por esos orbitales.

Una vez resuelto el problema de la N -representabilidad, veremos ahora una nueva demostración de los teoremas que solo exige esta última condición. Esta se denomina demostración por *búsqueda restringida* y fue originalmente propuesta por Levy [24, 25, 26].

Sea ρ_0 la densidad exacta, sabemos que existe un conjunto infinito de funciones antisimétricas que pueden dar ρ_0 , $\{\Psi_{\rho_0}\}$, la pregunta a contestar es cuál de todas esas funciones antisimétricas es la solución a la ecuación de Schrödinger con el potencial externo respectivo?. Supongamos que esa función es Ψ_0 , o sea, $H\Psi_0 = E_0\Psi_0$, y la integración del cuadrado de Ψ_0 sobre todas las variables excepto una, nos da la densidad ρ_0 . Entonces, de acuerdo al principio variacional, para todas las otras funciones antisimétricas que dan ρ_0 , se cumple que:

$$\langle \Psi_{\rho_0} | H | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = E_0 \quad (4.36)$$

Esto se puede escribir también como:

$$\langle \Psi_{\rho_0} | T + V_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle + \int v(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} \geq \langle \Psi_0 | T + V_{ee} | \Psi_0 \rangle + \int v(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.37)$$

por lo que:

$$\langle \Psi_{\rho_0} | T + V_{ee} | \Psi_{\rho_0} \rangle \geq \langle \Psi_0 | T + V_{ee} | \Psi_0 \rangle \quad (4.38)$$

Entonces la funcional universal que andamos buscando está dada por

$$F[\rho_0] = \min_{\Psi \rightarrow \rho_0} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle = \langle \Psi_0 | T + V_{ee} | \Psi_0 \rangle \quad (4.39)$$

la que solo necesita que la densidad sea N -representable. Entonces, en general, para cualquier densidad N -representable la funcional universal es:

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (4.40)$$

la cual, por construcción está definida solo para densidades N -representables. Esta nueva funcional, es a veces llamada funcional de Lieb–Levy, F_{LL} , para diferenciarla de la funcional de

Hohenberg y Kohn, F_{HK} . Las dos funcionales son iguales solo al ser evaluadas en las densidades exactas. Existe una variedad de propiedades matemáticas que distinguen estas dos funcionales, en particular, la de Lieb–Levy es convexa, la de Hohenberg y Kohn no. Más detalles se pueden encontrar en la ref. [27]. Entonces ahora podemos escribir la energía como una funcional de la densidad de la siguiente forma:

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\Psi \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \left(\langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right) \quad (4.41)$$

y la energía exacta será la que minimize esta funcional

$$E_0 = \min_{\rho} E_v[\rho] \quad (4.42)$$

Como se ve, la demostración de los dos teoremas ha sido esta vez por construcción. El algoritmo matemático para construir la funcional está unívocamente determinado como también la forma de realizar la minimización sobre las densidades. En palabras: reúna todas las densidades N -representables que integran a N , escoja una, busque todas las funciones antisimétricas que por cuadratura dan esa densidad, de todas ellas tome la que minimiza la expresión que está en la última ecuación, guarde ese valor de energía y pase a tomar otra densidad, repita el procedimiento y compare las dos energías, se queda con la de menor valor y pasa a la siguiente densidad, y así sucesivamente hasta recorrer todo el espacio de densidades N -representables que integran a N . Como se vé, el procedimiento es unívoco, pero claramente impracticable.

Otra de las ventajas de esta nueva funcional, es que al ser conocida puede ser también modelada o aproximada. Por ejemplo, algo poco explotado es la posibilidad de restringir aun más el espacio de funciones, como

$$\tilde{F}[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\Psi \rightarrow \rho(\mathbf{r}); \Psi \in S} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (4.43)$$

con S algún subconjunto por definir. De todas formas se cumplirá que

$$\tilde{F}[\rho(\mathbf{r})] \geq F[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.44)$$

Para más detalles ver ref. [28].

También es posible definir una funcional del estilo

$$F[\rho(\mathbf{r}), X] = \min_{\Psi \rightarrow (\rho(\mathbf{r}), X)} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (4.45)$$

en que X es algún observable. O sea, se busca entre las funciones que además de dar $\rho(\mathbf{r})$ también dan un valor específico de alguna propiedad, por ejemplo, que pertenezcan a un estado triplete. [29]

Entonces, tenemos los teoremas matemáticos que nos aseguran que la densidad determina el potencial externo, y de ahí el resto de las propiedades del estado fundamental. Pero, esto no está exento de dificultades y casos donde será necesario usar más restricciones. Por ejemplo,

el caso en que un potencial externo dado conduce a dos funciones propias degeneradas para el estado fundamental, las cuales tienen la misma densidad. O sea,

$$\begin{array}{ccc}
 & v(\mathbf{r}) & \\
 & \swarrow \quad \searrow & \\
 \psi'(\mathbf{r}) & & \psi(\mathbf{r}) \\
 & \swarrow \quad \searrow & \\
 & \rho(\mathbf{r}) &
 \end{array} \tag{4.46}$$

Este caso se puede ver en un ejemplo. El átomo de Litio no-interactuante. El concepto de sistema no-interactuante lo comenzaremos a usar bastante, y significa, un sistema modelo, en el cual los electrones no interactúan entre sí. Bueno, el átomo de litio no-interactuante tiene entonces un estado fundamental degenerado, pues las siguientes configuraciones tienen la misma energía: $1s^2 2s$; $1s^2 2p^+$; $1s^2 2p^0$; $1s^2 2p^-$, y en particular, las funciones de onda:

$$\Psi = |1s\bar{1}s2p^+| \tag{4.47}$$

y

$$\Psi = |1s\bar{1}s2p^-| \tag{4.48}$$

tienen la misma densidad. Entonces, esa densidad no podrá distinguir la orientación del sistema en presencia de un campo magnético. Entonces, vemos que en ciertas situaciones el valor propio de un cierto operador no será más una funcional de la densidad. [30]

Otro problema muy interesante tiene que ver con el uso de un parámetro de Lagrange. Recordando que la ecuación es:

$$\delta(E_v[\rho(\mathbf{r})] - \mu(\int \rho(\mathbf{r})d(\mathbf{r}) - N)) = 0 \tag{4.49}$$

uno ve, que desde un punto de vista matemático no hay ninguna razón para restringir N al espacio de los números enteros, N puede perfectamente ser un número real. Por lo tanto, tenemos que trabajar con sistemas que pueden tener un número fraccionario de electrones, digamos $N + \epsilon$, que tiene asociado una densidad $\rho_{N+\epsilon}$ y una energía $E_{N+\epsilon}$. Entonces,

$$E_{N+\epsilon} - E_N = E_v[\rho(\mathbf{r})_{N+\epsilon}] - E_v[\rho(\mathbf{r})_N] = \int \frac{\delta E_v[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} |_{\rho(\mathbf{r})_N} [\rho(\mathbf{r})_{N+\epsilon} - \rho(\mathbf{r})_N] d\mathbf{r} = \mu(N)\epsilon \tag{4.50}$$

Por lo que

$$\mu(N) = \frac{E_{N+\epsilon} - E_N}{\epsilon} \tag{4.51}$$

y en el límite $\epsilon \rightarrow 0$ tenemos que:

$$\mu(N) = \left(\frac{\partial E_N}{\partial N} \right)_v \quad (4.52)$$

Pero, hasta el momento estamos asumiendo que la función $\mu(N)$ es continua, lo que ahora veremos nos lleva a una paradoja [31]. De acuerdo a las ecuaciones anteriores, si un sistema gana o pierde una cierta cantidad de carga ΔN su energía variará de acuerdo a:

$$\Delta E = \int \left[\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]_{\rho_0} \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \mu(N) \Delta N \quad (4.53)$$

Supongamos ahora que tenemos dos átomos separados al infinito, digamos átomos X e Y , los que tienen una energía E_X y E_Y , y un potencial químico μ_X y μ_Y , respectivamente. Sin pérdida de generalidad podemos asumir que $\mu_Y > \mu_X$. Entonces, en el equilibrio, la energía total, $E_T = E_X + E_Y$, debe ser un mínimo, por lo que:

$$\Delta E_T = \Delta E_X + \Delta E_Y \geq 0 \quad (4.54)$$

Pero, de acuerdo a la ecuación (4.53):

$$\Delta E_T = \mu_X \Delta N - \mu_Y \Delta N = (\mu_X - \mu_Y) \Delta N \quad (4.55)$$

Es decir, $\Delta N > 0$, o sea una fracción de electrón estaría pasando del átomo Y al átomo X , lo que vá en contra de toda la evidencia experimental que la materia en el universo es neutra. Si la carga fluyese en forma espontanea de un átomo hacia otro, entonces todo el universo estaría polarizado. Eso no ocurre, porque el átomo que posee el menor potencial de ionización, presenta un valor de este que es mayor que la electroafinidad del átomo que tiene la mayor electroafinidad. En otras palabras, la máxima energía que puede ganar un átomo al captar un electrón, es siempre menor que la mínima energía requerida para que un átomo pierda un electrón. Como veremos, la solución de esta paradoja pasa por aceptar que la función $\mu(N)$ es discontinua, y presenta discontinuidades exactamente cada vez que N es un número entero.

Si queremos trabajar con sistemas con un número fraccionario de electrones, debemos comenzar por redefinir la funcional universal, pues trabajaremos con densidades que integran a un número fraccionario.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N + \epsilon \quad (4.56)$$

Claramente la definición de la funcional universal, Ec. (4.44), no es aplicable a este tipo de densidades. Por lo tanto, debemos redefinirla en un espacio más amplio de matrices de densidad, \hat{D} :

$$F_{frac}[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\hat{D} \rightarrow \rho(\mathbf{r})} tr(\hat{D}(T + V_{ee})) \quad (4.57)$$

con la matriz de densidad construida de la forma

$$\hat{D} = \epsilon |\Psi_{N+1}\rangle \langle \Psi_{N+1}| + (1 - \epsilon) |\Psi_N\rangle \langle \Psi_N| \quad (4.58)$$

De tal forma que

$$\rho(\mathbf{r}) = \text{tr}(\hat{D}) = \epsilon\rho(\mathbf{r})_{N+1} + (1 - \epsilon)\rho(\mathbf{r})_N \quad (4.59)$$

De tal forma, que ahora, del conjunto de funciones antisimétricas $\{\Psi_N, \Psi_{N+1}\}$ que dan $\rho(\mathbf{r})$ de acuerdo a la prescripción de más arriba, tenemos que escoger las que minimizan la siguiente expresión

$$E_{N+\epsilon} = \min_{\rho(\mathbf{r})} \left(\min_{\Psi_N, \Psi_{N+1}} [\epsilon\langle\Psi_{N+1}|H|\Psi_{N+1}\rangle + (1 - \epsilon)\langle\Psi_N|H|\Psi_N\rangle] \right) \quad (4.60)$$

y el mínimo se obtiene cuando las funciones Ψ son las soluciones exactas de los hamiltonianos respectivos. Por lo tanto la energía del sistema con un número fraccionario de electrones será:

$$E_{N+\epsilon} = \epsilon E_{N+1} + (1 - \epsilon)E_N \quad (4.61)$$

Lo que muestra que la forma de unir la curva de energía versus N entre dos puntos enteros es una línea recta (ver Fig. 4.2).

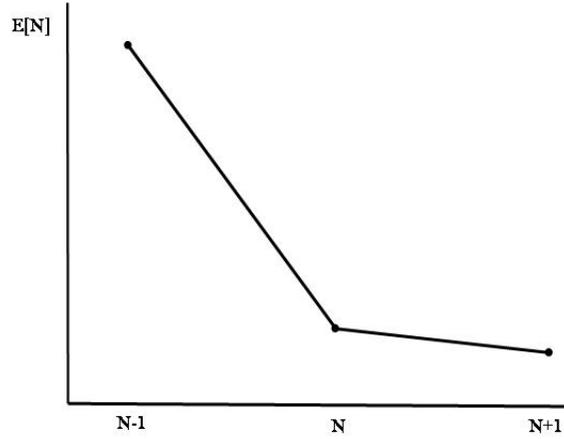


Figura 4.2: Energía versus número de electrones

y, por lo tanto, el potencial químico μ , que es la derivada de esa curva, presentará una discontinuidad exactamente a los valores en que N es un número entero (ver Fig. 4.3).

En palabras, si tomo la derivada por la izquierda, el potencial químico es igual al potencial de ionización, y si tomamos la derivada por la derecha, el potencial químico será igual a la electroafinidad, y en el punto de N entero estará indeterminado entre estos dos valores, $-I \leq \mu \leq -A$.

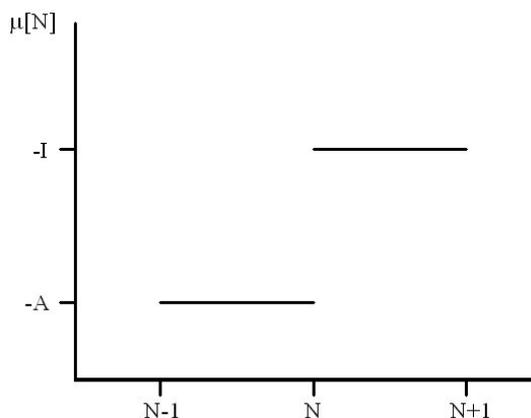


Figura 4.3: Potencial químico versus número de electrones

Esto resuelve la paradoja, pues el cambio de energía del átomo que pierde carga será $I_Y \Delta N$ y del que gana carga $A_X \Delta N$. Por lo tanto, el gráfico de la energía total con respecto a una posible transferencia de carga será como se muestra en la Fig. 4.4. Desde donde es claro, que el mínimo ocurre cuando los dos sistemas permanecen neutros.

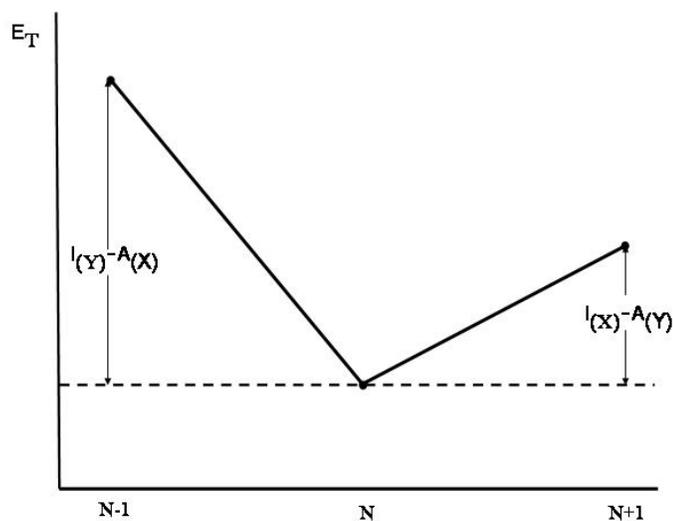


Figura 4.4: Energía versus número de electrones

Esta discontinuidad del potencial químico coloca una gran dificultad en los modelos de la funcional universal. De hecho, hasta el día de hoy, ninguna de las funcionales más comúnmente usadas es capaz de reproducir la discontinuidad.

Recordando, que esta situación proviene de ocupar un parámetro de Lagrange para la restricción de la densidad integrando a N , uno podría preguntarse qué pasa si trabajamos sin parámetro de Lagrange. Para ello basta con escribir

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{Ng(\mathbf{r})}{\int g(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'} \quad (4.62)$$

y minimizar con respecto a la función $g(\mathbf{r})$.

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta g(\mathbf{r})} = \int \left[\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right]_N \frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta g(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' = 0 \quad (4.63)$$

Usando que:

$$\frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta g(\mathbf{r})} = \frac{N}{\int g(\mathbf{r})d\mathbf{r}} \left[\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - \frac{g(\mathbf{r}')}{\int g(\mathbf{r})d\mathbf{r}} \right] \quad (4.64)$$

se obtiene que:

$$\left[\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]_N = \frac{1}{\int g(\mathbf{r})d\mathbf{r}} \int \left[\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r}')} \right]_N g(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \quad (4.65)$$

de donde se obtiene que

$$\left[\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]_N = Cte. \quad (4.66)$$

en que la *Cte* está indeterminada. Es decir, no podemos obtener de aquí la función $g(\mathbf{r})$ ya que cualquier $g(\mathbf{r})$ va a cumplir con esta ecuación.

Para ver algunas sutilezas de las derivadas funcionales veremos con más detalle la diferencia entre $\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ y $\left[\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]_N$. Comencemos analizando la energía como funcional de $\rho(\mathbf{r})$ y $v(\mathbf{r})$

$$dE = \int \left[\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]_v \delta \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \left[\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right]_{\rho(\mathbf{r})} \delta v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.67)$$

Ahora, usando que $\rho(\mathbf{r}) = N\sigma(\mathbf{r})$ y que por lo tanto $\delta \rho(\mathbf{r}) = \sigma(\mathbf{r})\delta N + N\delta \sigma(\mathbf{r})$ lo que se puede colocar en la ecuación anterior para obtener

$$dE = \int \left[\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]_v [\sigma(\mathbf{r})\delta N + N\delta \sigma(\mathbf{r})] + \int \left[\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right]_{\rho(\mathbf{r})} \delta v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.68)$$

pero por otro lado, si comenzamos con la energía como funcional de N , σ y v , obtenemos directamente

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{\sigma, v} \delta N + \int \left[\frac{\delta E}{\delta \sigma} \right]_{N, v} \delta \sigma(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \int \left[\frac{\delta E}{\delta v(\mathbf{r})} \right]_{\rho(\mathbf{r})} \delta v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (4.69)$$

Restando las ecuaciones se obtiene

$$\int \left(N \left[\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]_v - \left[\frac{\delta E}{\delta \sigma} \right]_{N,v} \right) \delta \sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (4.70)$$

pero como $\int \delta \sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0$, se obtiene que:

$$\left[\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]_{N,v} = \left[\frac{\delta E}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right]_v + cte \quad (4.71)$$

lo que demuestra que las dos derivadas son distintas. Difieren por una constante indeterminada.

Las derivadas funcionales con que tenemos que tratar tienen bastantes sutilezas que pueden fácilmente inducir a error. Veremos otro ejemplo. Sea Ψ una función de onda y $\rho(\mathbf{r})$ una densidad. Entonces, como Ψ determina $\rho(\mathbf{r})$, podemos escribir $\rho(\mathbf{r})[\Psi]$, pero como por los teoremas de Hohenberg y Kohn, la densidad determina todas las propiedades, en particular la densidad determina la función de onda, podemos por lo tanto escribir $\Psi[\rho(\mathbf{r})]$. Entonces parecería natural ocupar la regla de la cadena de la siguiente forma:

$$\frac{\delta A[\Psi]}{\delta \Psi} = \int \frac{\delta A[\Psi[\rho(\mathbf{r})]]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\delta \rho(\mathbf{r})[\Psi]}{\delta \Psi} d(\mathbf{r}') \quad (4.72)$$

donde A es alguna propiedad del sistema. Bueno, la última ecuación es lamentablemente errónea. Pues esas funcionales no son invertibles. De hecho, si la densidad es N -representable, el mapeo $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi$ es unívoco, pero el mapeo $\Psi \rightarrow \rho(\mathbf{r})$ no es en ningún caso unívoco. Siempre hay muchos Ψ que dan $\rho(\mathbf{r})$, por lo tanto

$$\Psi[\rho(\mathbf{r})] \neq \Psi[\rho(\mathbf{r})[\Psi]] \quad (4.73)$$

Para más detalles ver ref. [10].

Ecuaciones de Kohn y Sham

Los teoremas de Hohenberg y Kohn muestran formalmente que se puede obtener la energía y la densidad electrónica de un sistema resolviendo la ecuación de Euler respectiva. Lamentablemente, la demostración de los teoremas (todas las demostraciones existentes) son no constructivas, es decir no muestran en una forma explícita como construir la funcional universal. Por otro lado, los modelos más antiguos, como los ya visto de Thomas–Fermi y variaciones, no son capaces de dar resultados que sean al menos cualitativamente de utilidad. De no ser entonces por un segundo trabajo de W. Kohn, publicado un año más tarde, donde junto con L. Sham propusieron las ecuaciones de Kohn y Sham, los teoremas no habrían pasado de ser una curiosidad académica. Empezaremos a estudiar estas ecuaciones recordando una ecuación anterior. Las ecuaciones de Hartree, que son del estilo:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (5.1)$$

donde $v_s(\mathbf{r})$ es un operador local que representa un potencial externo, normalmente el potencial coulombiano debido a los núcleos. Estas ecuaciones son exactas para un sistema de partículas no interactuantes. Es decir, para electrones que no sienten la repulsión de Coulomb. Nótese que son más sencilla que las de Hartree–Fock, ya que el operador es local (sin intercambio). Para este sistema de N electrones no interactuantes, la energía cinética exacta está dada por

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle \quad (5.2)$$

y la densidad exacta por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.3)$$

Hay que recalcar que las dos últimas ecuaciones son exactas, y que seguirían siendo exactas si agregamos el principio de exclusión de Pauli. Es decir, para un sistema en que los electrones no sienten la repulsión coulombiana pero si ven el espín del otro electrón. La energía cinética T_s es una funcional implícita de la densidad debido a la ecuación (5.3).

Pensemos ahora como resolveríamos este problema dentro del marco de los funcionales de la densidad y los teoremas de Hohenberg y Kohn. La funcional universal sería ahora simplemente $F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})]$, la energía cinética del sistema no interactuante (no hay repulsión de Coulomb). De tal forma que la funcional de la energía sería:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5.4)$$

y la correspondiente ecuación de Euler:

$$\mu = \frac{\delta T_s}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) \quad (5.5)$$

Pero cómo resolvemos esta ecuación dado que la derivada no la podemos hacer explícitamente?. Bueno, la idea de Kohn y Sham fue la siguiente: la solucionamos en forma indirecta. Dado el potencial externo $v_s(\mathbf{r})$, solucionamos las ecuaciones tipo Hartree y construimos la densidad de acuerdo a la ecuación (5.3). Eso es equivalente a decir, que existe un potencial efectivo local $v_{eff}(\mathbf{r})$, tal que la densidad del sistema no interactuante asociado a este potencial es igual a la densidad del sistema a resolver. La pregunta es como encontramos este potencial (si es que existe). Para eso, reescribamos la funcional universal de la forma:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (5.6)$$

con la funcional de intercambio y correlación, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, definida como:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})] \quad (5.7)$$

Con esta forma de escribir la funcional F la ecuación de Euler toma la forma:

$$\mu = \frac{\delta T_s}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{eff}(\mathbf{r}) \quad (5.8)$$

donde el potencial efectivo está dado por:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (5.9)$$

lo que aún puede escribirse como:

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}; \rho(\mathbf{r})) \quad (5.10)$$

con el potencial de intercambio y correlación definido como:

$$v_{xc}(\mathbf{r}; \rho(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (5.11)$$

Nótese que el potencial efectivo debe de ser un potencial local, por lo que la última derivada tiene que ser local, aún cuando, la funcional de seguro es altamente no local. Entonces, la solución a nuestro problema real, con potencial externo $v(\mathbf{r})$, la encontraremos solucionando el conjunto de ecuaciones:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r})\right)\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (5.12)$$

con lo que construimos la densidad exacta como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.13)$$

y la energía exacta viene dada por:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5.14)$$

Las ecuaciones (5.12) son conocidas como ecuaciones de Kohn y Sham. Nótese que la densidad construida como la suma de los cuadrados de los orbitales de Kohn y Sham, ecuación (5.13), es la densidad exacta del problema. Sin embargo, la matriz de densidad de primer orden o la función de onda antisimétrica que se puede construir con esos orbitales, no tienen ningún significado físico. Las ecuaciones tienen una estructura matemática idéntica a la de las ecuaciones de Hartree y son, por lo tanto, más sencillas que las de Hartree-Fock. Eso sí, la resolución es iterativa, ya que para explicitar el potencial es necesario conocer los orbitales, para ello se pueden emplear, y de hecho se emplean, todas las técnicas ya desarrolladas para las ecuaciones de Hartree-Fock.

En la práctica, el impedimento para conocer la solución exacta está en la funcional de intercambio y correlación definida por la ecuación (5.7), la cual es desconocida. Sin embargo, los modelos que existen actualmente permiten hacer cálculos con un error que generalmente está dentro del rango del error experimental. De ahí el gran éxito que ha tenido esta metodología en el área de estructura electrónica. Es importante notar que la energía de intercambio y correlación definida en este esquema de Kohn y Sham no corresponde a la idea más clásica de estos términos. Pues, en teoría de muchos cuerpos, se entiende normalmente que los fenómenos de intercambio y correlación están asociados a la repulsión coulombiana entre los electrones. Es decir, a una diferencia del tipo $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})]$. Pero ahora estamos agregando un término que corresponde a la diferencia de energía cinética entre el sistema real, $T[\rho(\mathbf{r})]$, y el sistema no interactuante, $T_s[\rho(\mathbf{r})]$. Por lo mismo, es de esperarse que esta funcional sea complicada y difícilmente algún día conocida. Aparte de esta dificultad, las ecuaciones, al igual que los teoremas, tienen bastantes sutilezas e implicaciones que vale la pena considerar en las siguientes páginas.

Es instructivo volver a derivar las ecuaciones partiendo de un principio variacional. Se trata de minimizar la energía de acuerdo a la ecuación (5.12) con respecto a los orbitales dados en la ecuación (5.13) con la restricción que estos últimos tienen que ser ortogonales

$$\int \phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{ij} \quad (5.15)$$

Entonces, usando los parámetros de Lagrange, la funcional a minimizar es:

$$\Omega[\phi_i(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \int \phi_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5.16)$$

La derivación con respecto a los orbitales es:

$$\begin{aligned} \frac{\delta\Omega}{\delta\phi_i(\mathbf{r})} &= 2 \left[-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) + \int \frac{\delta(J + E_{xc})}{\delta\rho(\mathbf{r})}\phi(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')d\mathbf{r}' + \right. \\ &\quad \left. \int v(\mathbf{r}')\phi_i(\mathbf{r}')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \sum_{i,j} \epsilon_{ij}\phi_j(\mathbf{r}) \right] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (5.17)$$

lo que se puede escribir como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \epsilon_{ij}\phi_j(\mathbf{r}) \quad (5.18)$$

con

$$v_{eff}(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + v_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (5.19)$$

Ahora basta realizar una transformación unitaria de los orbitales de tal forma de diagonalizar la matriz ϵ_{ij} para obtener nuevamente las ecuaciones de Kohn y Sham.

Nótese que si bien partimos de un modelo de partícula independiente, la suma de las energías de los orbitales no es igual a la energía total. De hecho se tiene que:

$$\sum_i^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) | \phi_i \rangle = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5.20)$$

De tal forma que la energía total se puede escribir como

$$E = \sum_i^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5.21)$$

Si la funcional de intercambio y correlacion fuera completamente local, los dos últimos términos de la última ecuación serían iguales y se anularían.

En el espíritu de la reformulación de Levy en búsqueda restringida, es conveniente redefinir la energía cinética del sistema no interactuante:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\Psi_D \rightarrow \rho(\mathbf{r})} \langle \Psi_D | \hat{T} | \Psi_D \rangle \quad (5.22)$$

con Ψ_D el conjunto de determinantes de Slater que dan la respectiva densidad. En esa ecuación se ve claramente en que sentido es una funcional de la densidad. Esto permite también comparar con la energía cinética exacta que es:

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | T | \Psi \rangle \quad (5.23)$$

con Ψ la función de onda antisimétrica que minimiza la energía total ($T + V_{ee}$), y una energía cinética modelo dada por:

$$\tilde{T}_s[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\Psi \rightarrow \rho(\mathbf{r}); \Psi_{as}} \langle \Psi | T | \Psi \rangle \quad (5.24)$$

donde Ψ_{as} significa todas las funciones antisimétricas. O sea, se busca Ψ en un espacio mayor que el de los determinantes de Slater. Por lo tanto, se debe cumplir que

$$\tilde{T}_s[\rho(\mathbf{r})] \leq T_s[\rho(\mathbf{r})] \quad (5.25)$$

la igualdad se cumple para cualquier densidad nointeractuante y v -representable. Por otro lado también tenemos que:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] \leq T[\rho(\mathbf{r})] \quad (5.26)$$

O sea, tenemos las funcionales acotadas de la siguiente forma:

$$\tilde{T}_s[\rho(\mathbf{r})] \leq T_s[\rho(\mathbf{r})] \leq T[\rho(\mathbf{r})] \quad (5.27)$$

desde donde queda claro que la contribución de la energía cinética a la funcional de intercambio y correlación es positiva.

Nótese también que los orbitales de Kohn y Sham son los que minimizan la energía cinética y que para una densidad no interactuante y v -representable, se cumple que : $\tilde{T}_s[\rho(\mathbf{r})] \leq T_s[\rho(\mathbf{r})]$. Esto responde de inmediato la siguiente pregunta: el conjunto de orbitales que solucionan las ecuaciones de Kohn y Sham son mucho mayor que N , entonces cuál conjunto de N orbitales hay que tomar para construir la densidad?, la respuesta es: los que resuelvan las ecuaciones de Kohn y Sham y, al mismo tiempo, minimicen la energía cinética. Entonces vemos que el significado de los orbitales Kohn y Sham no es del todo claro. Los valores propios son más fáciles de interpretar gracias a lo que se conoce como el teorema de Janak, que consiste en una extensión a números de ocupación no enteros. En ese caso la densidad viene dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.28)$$

con

$$0 \leq n_i \leq 1; \sum_i n_i = N \quad (5.29)$$

Entonces las funcionales de energía cinética y energía total serán:

$$T_J[\rho(\mathbf{r})] = \min_{n_i, \phi_i(\mathbf{r})} \left[\sum_i n_i \langle \phi_i(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle \right] \quad (5.30)$$

y

$$E_J[\rho(\mathbf{r})] = T_J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (5.31)$$

La definición de la funcional de energía de intercambio y correlación debe de ser modificada para acomodar ahora la diferencia entre la energía cinética exacta y la dada por la funcional T_J . Entonces ahora debemos minimizar la expresión para la energía con respecto a los números de ocupación y los orbitales $\{n_i, \phi_i(\mathbf{r})\}$ bajo la restricción de normalización (en realidad deberíamos hacerlo con la restricción de ortonormalidad, pero así nos ahorramos la transformación unitaria de orbitales).

$$\frac{\delta}{\delta\phi} \left[E_J[\rho(\mathbf{r})] - \sum_i \epsilon'_i \left(\int |\phi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} - 1 \right) \right] = 0 \quad (5.32)$$

donde se ha escrito $\epsilon'_i = n_i\epsilon_i$, de tal forma que finalmente se obtiene

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon\phi_i(\mathbf{r}) \quad (5.33)$$

Además :

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial n_i} &= -\frac{1}{2} \int \phi_i \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \left\{ J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\} \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial n_i} d\mathbf{r} \\ &= -\frac{1}{2} \int \phi_i(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int v_{eff}(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \epsilon_i \end{aligned} \quad (5.34)$$

El último resultado se conoce como el teorema de Janak [33]. En el caso particular que el i -ésimo orbital es el último ocupado (HOMO), la ecuación queda

$$\frac{\partial E}{\partial n_H} = \epsilon_H \quad (5.35)$$

Por lo que se puede escribir

$$\int_0^1 \frac{\partial E}{\partial n_H} dn_H = E_N - E_{N-1} = \int_0^1 \epsilon_H(n) dn \quad (5.36)$$

Lo que claramente tiene que ver con el potencial de ionización. De hecho, se puede demostrar que, dado el potencial de intercambio y correlación exacto, la energía del HOMO es exactamente igual al potencial de ionización. Naturalmente, lo mismo es válido para la energía del primer orbital desocupado (LUMO), el cual es exactamente la afinidad electrónica.

Resumiendo, el método de Kohn y Sham proporciona un conjunto de ecuaciones que hay que resolver en forma autoconsistente, de las cuales se obtiene un conjunto de orbitales que permiten construir la densidad exacta del sistema, probado que se tiene el potencial de intercambio y correlación exacto. De tal forma, que el problema esencial de la teoría del funcional de la densidad es encontrar modelos cada vez mejores de la funcional de intercambio y correlación,

cuya derivada funcional es el potencial buscado. Muchas veces es conveniente separar esta funcional en dos contribuciones, una funcional de intercambio y otra de correlación:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (5.37)$$

con

$$E_x[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{4} \int \frac{|\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5.38)$$

y

$$E_c[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})] - E_x[\rho(\mathbf{r})] \quad (5.39)$$

Para entender mejor los desarrollos siguientes en cuanto a la extensión de las ecuaciones a los casos con polarización de espín y los distintos modelos para la funcional de intercambio y correlación, es conveniente primero estudiar con algo de detalle las relaciones de escala en las distintas funcionales.

5.1 Propiedad de escala

En esta sección derivaremos algunas propiedades de escala [34] de algunas funcionales de densidad, las cuales pueden ser definidas en términos de los orbitales de Kohn-Sham. Considere las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (5.40)$$

donde:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (5.41)$$

definiendo la coordenada de escala,

$$\mathbf{r} = \gamma \mathbf{r}' \quad (5.42)$$

reemplazando (5.42) en (5.40), se obtiene:

$$\left(-\frac{1}{2\gamma^2} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 + v_s(\gamma \mathbf{r}') \right) \phi_i(\gamma \mathbf{r}') = \mathcal{E}_i \phi_i(\gamma \mathbf{r}') \quad (5.43)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 + \gamma^2 v_s(\gamma \mathbf{r}') \right) \phi_i(\gamma \mathbf{r}') = \gamma^2 \mathcal{E}_i \phi_i(\gamma \mathbf{r}') \quad (5.44)$$

reemplazando (5.42) en (5.41),

$$\rho(\gamma\mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\gamma\mathbf{r}')|^2 \quad (5.45)$$

definiendo las cantidades:

$$\phi_{i,\gamma}(\mathbf{r}) \equiv \gamma^{\frac{3}{2}} \phi_i(\gamma\mathbf{r}) \quad (5.46)$$

$$\mathcal{E}_{i,\gamma} \equiv \gamma^2 \mathcal{E}_i \quad (5.47)$$

$$\rho_\gamma(\mathbf{r}) \equiv \gamma^3 \rho(\gamma\mathbf{r}) \quad (5.48)$$

la ecuación (5.44) puede ser escrita como:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 + \gamma^2 v_s(\gamma\mathbf{r}') \right) \gamma^{-\frac{3}{2}} \phi_{i,\gamma}(\mathbf{r}') = \gamma^{-\frac{3}{2}} \mathcal{E}_{i,\gamma} \phi_{i,\gamma}(\mathbf{r}') \quad (5.49)$$

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 + \gamma^2 v_s(\gamma\mathbf{r}') \right) \phi_{i,\gamma}(\mathbf{r}') = \mathcal{E}_{i,\gamma} \phi_{i,\gamma}(\mathbf{r}') \quad (5.50)$$

y la ecuación (5.45), toma la forma:

$$\gamma^{-3} \rho_\gamma(\mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N |\gamma^{-\frac{3}{2}} \phi_{i,\gamma}(\mathbf{r}')|^2 \quad (5.51)$$

$$= \sum_{i=1}^N \gamma^{-3} |\phi_{i,\gamma}(\mathbf{r}')|^2, \quad \text{es decir} \quad (5.52)$$

$$\rho_\gamma(\mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N |\phi_{i,\gamma}(\mathbf{r}')|^2 \quad (5.53)$$

De los teoremas de Hohenberg-Kohn se ha concluido que sí el potencial $v_s(\mathbf{r})$ la densidad de estado basal $\rho(\mathbf{r})$, el cual se denota como $v_s([\rho]; \mathbf{r})$, entonces, el potencial de la ecuación (5.50), $v_{s,\gamma}([\rho_\gamma]; \gamma\mathbf{r}) = \gamma^2 v_s(\gamma\mathbf{r})$ genera la densidad del estado basal $\rho_\gamma(\mathbf{r})$:

$$v_s([\rho]; \mathbf{r}) \longrightarrow \rho(\mathbf{r}) \quad (5.54)$$

$$v_{s,\gamma}([\rho_\gamma]; \gamma\mathbf{r}) \longrightarrow \rho_\gamma(\mathbf{r}) \quad (5.55)$$

La relación de escala de la funcional de energía cinética de Kohn-Sham es:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \int \nabla_{\mathbf{r}}^2 \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \text{sí } \mathbf{r} \rightarrow \gamma \mathbf{r}' \quad (5.56)$$

$$= -\frac{1}{2} \int \frac{1}{\gamma^2} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 \rho(\gamma \mathbf{r}') d(\gamma \mathbf{r}'), \quad \text{como } \rho_\gamma(\mathbf{r}) = \gamma^3 \rho(\gamma \mathbf{r}) \quad (5.57)$$

$$= -\frac{1}{2} \int \frac{1}{\gamma^2} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 (\gamma^{-3} \rho_\gamma(\mathbf{r}')) \gamma^{-3} d\mathbf{r}' \quad (5.58)$$

$$= \frac{1}{\gamma^2} \left(-\frac{1}{2} \int \nabla_{\mathbf{r}'}^2 \rho_\gamma(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right) \quad (5.59)$$

$$= \frac{1}{\gamma^2} T[\rho_\gamma] \quad (5.60)$$

es decir, la funcional de energía cinética satisface la propiedad de escala:

$$T_s[\rho_\gamma] = \gamma^2 T_s[\rho] \quad (5.61)$$

Recordando que la funcional de energía de intercambio $E_x[\rho]$ tiene la forma:

$$E_x[\rho] = -\frac{1}{4} \int \frac{|\gamma_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5.62)$$

donde

$$\gamma_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \quad (5.63)$$

$$(5.64)$$

en función de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$,

$$\gamma_s([\rho]; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_2) \quad (5.65)$$

es la densidad de matriz de un electrón para el sistema de Kohn-Sham. Usando la definición de la ecuación (5.46) se puede encontrar la relación de escala entre la densidad de matriz de un electrón escalada y no escalada, es decir, sí al lado derecho de la ecuación (5.65) se hace $\mathbf{r} \rightarrow \gamma \mathbf{r}'$, se tiene:

$$\gamma_s([\rho]; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\gamma \mathbf{r}'_1) \phi_i^*(\gamma \mathbf{r}'_2), \quad \text{como } \phi_{i,\gamma}(\mathbf{r}) = \gamma^{\frac{3}{2}} \phi_i^*(\gamma \mathbf{r}) \quad (5.66)$$

$$\gamma_s([\rho]; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \gamma^{-3} \sum_{i=1}^N \phi_{i,\gamma}(\mathbf{r}_1) \phi_{i,\gamma}^*(\mathbf{r}_2) \quad (5.67)$$

como el conjunto de funciones base $\{\phi_{i,\gamma}(\mathbf{r})\}$ generan la densidad electrónica $\rho_\gamma(\mathbf{r})$, se tiene que:

$$\gamma_s([\rho]; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \gamma^{-3} \gamma_s([\rho_\gamma]; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (5.68)$$

Ahora, la funcional de energía de intercambio $E_x[\rho]$, ecuación (5.62), puede escribirse como:

$$E_x[\rho] = -\frac{1}{4} \int \frac{|\sum \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_i^*(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5.69)$$

sí al lado derecho de la funcional de energía de intercambio $E_x[\rho]$ se hace $\mathbf{r} \rightarrow \gamma \mathbf{r}'$, ella toma la forma:

$$E_x[\rho] = -\frac{1}{4} \int \frac{|\sum \phi_i(\gamma \mathbf{r}'_1) \phi_i^*(\gamma \mathbf{r}'_2)|^2}{|\gamma \mathbf{r}'_1 - \gamma \mathbf{r}'_2|} d(\gamma \mathbf{r}'_1) d(\gamma \mathbf{r}'_2) \quad (5.70)$$

observando el paso de la ecuación (5.66) a la ecuación (5.67), la funcional de energía de intercambio $E_x[\rho]$ puede escribirse como:

$$E_x[\rho] = -\frac{1}{4} \int \frac{|\gamma^{-3} \sum \phi_{i,\gamma}(\mathbf{r}'_1) \phi_{i,\gamma}^*(\mathbf{r}'_2)|^2}{|\gamma \mathbf{r}'_1 - \gamma \mathbf{r}'_2|} d(\gamma \mathbf{r}'_1) d(\gamma \mathbf{r}'_2) \quad (5.71)$$

$$= -\frac{1}{4} \int \gamma^{-6} \frac{|\sum \phi_{i,\gamma}(\mathbf{r}'_1) \phi_{i,\gamma}^*(\mathbf{r}'_2)|^2}{\gamma |\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|} \gamma^3 \gamma^3 d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \quad (5.72)$$

$$= \frac{1}{\gamma} \left\{ -\frac{1}{4} \int \frac{|\gamma_s([\rho_\gamma]; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|} d\mathbf{r}'_1 d\mathbf{r}'_2 \right\} \quad (5.73)$$

$$= \frac{1}{\gamma} E_x[\rho_\gamma] \quad (5.74)$$

es decir, la relación entre las funcionales de energía de intercambio no acopladas y acopladas es:

$$E_x[\rho_\gamma] = \gamma E_x[\rho] \quad (5.75)$$

Se observa que las funcionales de energía cinética $T[\rho]$, ecuación (5.61) y la funcional de energía de intercambio $E_x[\rho]$, ecuación (5.75), son funcionales de escala de la forma:

$$A[\rho_\gamma] = \gamma^k A[\rho] \quad (5.76)$$

las cuales tienen la propiedad:

$$\left. \frac{d}{d\gamma} A[\rho_\gamma] \right|_{\gamma=1} = k A[\rho] \quad (5.77)$$

Problema 5.1 Aplicar la propiedad de la ecuación (5.77) a las funcionales de densidad $T[\rho]$ y $E_x[\rho]$.

Solución

1. Para la funcional de energía cinética $T[\rho]$:

$$\left. \frac{d}{d\gamma} T[\rho_\gamma] \right|_{\gamma=1} = \left. \frac{d}{d\gamma} (\gamma^2 T[\rho]) \right|_{\gamma=1} \quad (5.78)$$

$$= 2\gamma T[\rho] \Big|_{\gamma=1} \quad (5.79)$$

$$= 2T[\rho] \quad (5.80)$$

2. Para la funcional de energía de intercambio $E_x[\rho]$:

$$\left. \frac{d}{d\gamma} E_x[\rho_\gamma] \right|_{\gamma=1} = \left. \frac{d}{d\gamma} (\gamma E_x[\rho]) \right|_{\gamma=1} \quad (5.81)$$

$$= \gamma E_x[\rho] \Big|_{\gamma=1} \quad (5.82)$$

$$= E_x[\rho] \quad (5.83)$$

Además, la funcional $A[\rho]$ puede ser escrita como:

$$\left. \frac{d}{d\gamma} A[\rho_\gamma] \right|_{\gamma=1} = \int \left. \frac{\delta A[\rho_\gamma]}{\delta \rho_\gamma} \frac{d\rho_\gamma}{d\gamma} \right|_{\gamma=1} d\mathbf{r} \quad (5.84)$$

calculando la derivada $\frac{d\rho_\gamma}{d\gamma}$,

$$\frac{d\rho_\gamma}{d\gamma} = \frac{\partial \rho_\gamma}{\partial \gamma} \frac{d\gamma}{d\gamma} + \frac{\partial \rho_\gamma}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{d\mathbf{x}}{d\gamma} \quad \text{donde } \mathbf{x} \equiv \gamma \mathbf{r} \quad (5.85)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \gamma} (\gamma^3 \rho(\gamma \mathbf{r})) + \nabla_{\mathbf{x}} (\gamma^3 \rho(\gamma \mathbf{r})) \cdot \frac{d\mathbf{x}}{d\gamma} \quad (5.86)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \gamma} (\gamma^3 \rho(\gamma \mathbf{r})) + \gamma^3 \frac{d\mathbf{x}}{d\gamma} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} (\rho(\gamma \mathbf{r})) \quad \text{como } \frac{d\mathbf{x}}{d\gamma} = \mathbf{r} \quad (5.87)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \gamma} (\gamma^3 \rho(\gamma \mathbf{r})) + \gamma^3 \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{x}} (\rho(\gamma \mathbf{r})), \quad \text{como } \nabla_{\mathbf{x}} = \frac{1}{\gamma^2} \nabla_{\mathbf{r}} \quad (5.88)$$

$$= 3\gamma^2 \rho(\gamma \mathbf{r}) + \gamma^3 \mathbf{r} \cdot \frac{1}{\gamma^2} \nabla_{\mathbf{r}} (\rho(\gamma \mathbf{r})) \quad (5.89)$$

$$= 3\gamma^2 \rho(\gamma \mathbf{r}) + \gamma \mathbf{r} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \rho(\gamma \mathbf{r}) \quad (5.90)$$

reemplazando en la ecuación (5.84):

$$\left. \frac{d}{d\gamma} A[\rho_\gamma] \right|_{\gamma=1} = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \left(3\rho(\mathbf{r}) + \mathbf{r} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \quad (5.91)$$

definiendo:

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \equiv a([\rho]; \mathbf{r}) \quad (5.92)$$

y de acuerdo con la ecuación (5.77), la ecuación (5.91) puede ser escrita como:

$$A[\rho] = \frac{1}{k} \int a([\rho]; \mathbf{r}) \left(3\rho(\mathbf{r}) + \mathbf{r} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \quad (5.93)$$

Un caso particular es cuando $A[\rho] \equiv E_x[\rho]$. En este caso $k = 1$ y $a([\rho]; \mathbf{r}) = \frac{\delta E_x[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v_x([\rho]; \mathbf{r})$, entonces, la ecuación (5.93) se transforma en:

$$E_x[\rho] = \int v_x([\rho]; \mathbf{r}) \left(3\rho(\mathbf{r}) + \mathbf{r} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \quad (5.94)$$

Esta última ecuación, relaciona el potencial de intercambio $v_x([\rho]; \mathbf{r})$ y la energía de intercambio $E_x[\rho]$. A la ecuación (5.94) se le conoce como *la relación de Levy-Perdew* [34]. Además, la propiedad de escala implica que:

$$a([\rho_\gamma]; \mathbf{r}) = \gamma^k a([\rho]; \gamma \mathbf{r}) \quad (5.95)$$

Para probar la relación (5.95), defínase las variaciones de las funcionales:

$$\delta A[\rho] \equiv \int a([\rho]; \mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.96)$$

$$\delta A[\rho_\gamma] \equiv \int a([\rho_\gamma]; \mathbf{r}) \delta \rho_\gamma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.97)$$

como $\delta A[\rho_\gamma] = \gamma^k \delta A[\rho]$, entonces se tiene que:

$$\int a([\rho_\gamma]; \mathbf{r}) \delta \rho_\gamma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \gamma^k \int a([\rho]; \mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.98)$$

haciendo $\mathbf{r} \rightarrow \gamma \mathbf{r}$ al lado de recho de la ecuación (5.98):

$$\int a([\rho_\gamma]; \mathbf{r}) \delta \rho_\gamma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \gamma^k \int a([\rho]; \gamma \mathbf{r}) \delta \rho(\gamma \mathbf{r}) d(\gamma \mathbf{r}) \quad (5.99)$$

$$= \gamma^k \int a([\rho]; \gamma \mathbf{r}) \gamma^3 \delta \rho(\gamma \mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{como} \quad \gamma^3 \delta \rho(\gamma \mathbf{r}) = \delta \rho_\gamma(\mathbf{r}) \quad (5.100)$$

$$= \gamma^k \int a([\rho]; \gamma \mathbf{r}) \delta \rho_\gamma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.101)$$

entonces,

$$\int a([\rho_\gamma]; \mathbf{r}) \delta \rho_\gamma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \gamma^k \int a([\rho]; \gamma \mathbf{r}) \delta \rho_\gamma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (5.102)$$

$$\int \left(a([\rho_\gamma]; \mathbf{r}) - \gamma^k a([\rho]; \gamma \mathbf{r}) \right) \delta \rho_\gamma(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (5.103)$$

es decir,

$$a([\rho_\gamma]; \mathbf{r}) = \gamma^k a([\rho]; \gamma \mathbf{r}) \quad (5.104)$$

como caso particular es: $a([\rho]; \mathbf{r}) = v_x([\rho]; \mathbf{r})$, entonces, de acuerdo con la ecuación (5.104) se encuentra que $v_x([\rho_\gamma]; \mathbf{r}) = \gamma v_x([\rho]; \gamma \mathbf{r})$, es decir, una funcional $A[\rho]$ debe cumplir la relación $A[\rho_\gamma] = \gamma^k A[\rho]$ y su variación con respecto a la densidad electrónica $a([\rho]; \mathbf{r}) = \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ debe cumplir la relación $a([\rho_\gamma]; \mathbf{r}) = \gamma^k a([\rho]; \gamma \mathbf{r})$.

Bibliografía

- [1] P. Hohenberg; W. Kohn; *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964)
- [2] E. B. Wilson *J. Chem. Phys.*, **36**,2232(1962).
- [3] R. G. Parr; W. Yang. *Density - Functional Theory of Atoms and Molecules.*, Oxford Science Publications, Oxford, 1989.
- [4] F. Herman; J. P. van Dyke; I. B. Ortenburger. *Phys. Rev. Lett*, **22**,807(1969).
- [5] I. M. Gelfand; S. V. Fomin. *Calculus of Variations*, Dover Publications, New York, 1991.
- [6] R. Weinstock. *Calculus of Variations*, Dover Publications, New York, 1974.
- [7] G. M. Ewing *Calculus of Variations with applications*, Dover Publications, New York, 1985.
- [8] L. Elsgoltz *Ecuaciones diferenciales y cálculo variacional*, Editorial MIR, Moscu, 1969.
- [9] F. E. Zahariev; Y. A. Wang. *Phys. Rev. A*, **70**, 042503 (2004).
- [10] T. Gál. *Phys. Rev. A*, **62**, 0444501 (2000).
- [11] R. van Leeuwen. *Adv. Quantum Chem.*, **43**, 95 (2003).
- [12] R. M. Dreizler.; J. da Providencia. *Density Functional. Methods in Physics.*, Plenum Press, New York, 1985.
- [13] D. A. McQuarrie. *Statistical Thermodynamics.*, University Science Books, U.S.A, 1973.
- [14] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [15] Buijse, M. A.; Baerends, E. J. *Fermi holes and Coulomb holes. In electronic Density Functional Theory of molecules, cluster and solid*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1995.
- [16] Baerends, E. J.; Gritsenko, O. V. *J. Chem. Phys.*, **123**, 062202 (2005)

- [17] H. Nakatsuji. *Phys. Rev. A*, **14**, 41 (1976).
- [18] L. Cohen; C. Frishberg. *Phys. Rev. A*, **13**, 927 (1976).
- [19] D. A. Mazziotti. *Phys. Rev. A*, **57**, 4219 (1998).
- [20] F. Colmeneros; C. Valdemoro. *Phys. Rev. A*, **47**, 979 (1993).
- [21] H. Nakatsuji; K. Yasuda. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1039 (1996).
- [22] J. Cioslowski. *Many-electron Densities and Reduced Density Matrices.*, Kluwer Academic Publishers, N.Y., 2000.
- [23] M. Toda; R. Kubo; N. Saito, *Statistical Physics*, Springer Verlag, 1978.
- [24] M. Levy; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **76**, 6062(1979).
- [25] M. Levy; J. P. Perdew; in *Density Functional Methods in Physics*, edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia (Plenum, New York, 1985).
- [26] M. Levy; *Adv. Quantum Chem.*, **21**, 69 (1990).
- [27] E. H. Lieb; *Int. J. Quantum Chem.*, **24**, 243 (1983).
- [28] M. R. Nyden; R. G. Parr; *J. Chem. Phys.*, **78**, 4044 (1983).
- [29] M. Higuchi; K. Higuchi; *Phys. Rev. B*, **69**, 035113 (2004).
- [30] J. P. Perdew; A. Savin; K. Burke; *Phys. Rev. A*, **51**, 4531 (1995).
- [31] J. P. Perdew; R. G. Parr; M. Levy; J. L. Balduz, Jr.; *Phys. Rev. Lett.*, **49**,1691 (1982).
- [32] M. Levy; *Phys. Rev. A*, **43**,4637(1991).
- [33] J. Janak, *Phys. Rev.* **B18**, 7165 (1978).
- [34] M. Levy; J. P. Perdew *Phys. Rev. A*, **32**, 2010(1985)