

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
FACULTAD DE CIENCIAS
PLAN DE PROYECTO DE TITULACIÓN
CARRERA DE FÍSICA

PROPUESTO POR: Javier Corregidor	LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: Física Teórica
	SUBLÍNEA DE INVESTIGACIÓN: Fundamentos de Teoría Cuántica
AUSPICIADO POR: Dr. Eduardo V. Ludeña	FECHA: 28 de abril de 2016

1. Título del Proyecto de Titulación

PROBLEMA DE LA N-REPRESENTABILIDAD FUNCIONAL EN LA TEORÍA DEL
FUNCIONAL DE LA DENSIDAD PARA SISTEMAS CUÁNTICOS Y SU
EXTENSIÓN A SISTEMAS CLÁSICOS.

2. Planteamiento del Problema

La Teoría del Funcional de la Densidad, DFT, (de sus siglas en inglés: "Density Functional Theory"), dentro de su formulación presenta al problema de la N-representabilidad como el más importante de sus limitantes.[1, 2, 3, 4]. A pesar del reconocimiento formal de las limitaciones, se ha hecho muy poco para imponer condiciones de N-representabilidad en la construcción de los funcionales usados en DFT. De hecho la gran mayoría de los funcionales usados de forma común no cumplen condiciones de N-representabilidad (sin embargo son fáciles y simples de usar)¹.

En DFT, la descripción del Hamiltoniano para N partículas nos permite analizarlo dividiéndolo en dos partes; la primera que concierne a la energía cinética y al potencial electrónico repulsivo y la segunda que corresponde al potencial externo. Un tratamiento matemático formal nos permite reescribir la primera parte en función de operadores que consideran interacciones de tan solo dos partículas. Esta forma de reescribir al operador universal² nos permite concluir que una caracterización de este, en términos de la densidad, incluye inevitablemente a la problemática condicionante de la N-representabilidad de la matriz densidad reducida de orden 2 (2-MRD).[8, 9, 10, 11, 12]

Poniendo como antecedente todo lo que se conoce de la N-representabilidad en HKS-DFT y con miras a desarrollar un enfoque clásico de la problemática es necesario pensar en una versión clásica de la formulación DFT [13, 14], para esto recurriremos al uso de operadores

¹Se debe anotar que funcionales desarrollados en el contexto de la versión de Escalamiento Local de DFT se han construido en forma explícita para que cumplan con estas condiciones.[5, 6, 7]

²Entendemos al operador universal como la parte del Hamiltoniano correspondiente a la energía cinética y el potencial electrónico repulsivo del sistema es decir $\hat{T} + \hat{U}$, esta denominación es natural, puesto que no varía en el sistema ante cambios en el potencial externo

clásicos tomando como base el trabajo de Evans [15].

Se debe poner en evidencia que estos modelos cambian la naturaleza y comprensión del concepto de partícula; mientras que en los modelos de índole cuántico las partículas se miran como entes con naturaleza eléctrica, es decir iones y núcleos atómicos, en el enfoque clásico se entienden como porciones de materia; átomos, grupos de átomos, moléculas, etc, sujetos a interacciones tanto internas como externas, y que mantienen sus características durante los procesos que son objeto de nuestro interés.[16, 17, 18, 19]

Últimamente se han realizado intentos por proveer una justificación básica a la cDFT (versión clásica de la Teoría del Funcional de la Densidad) usando argumentos similares al de variación restringida de Levy [20, 21, 22]. En el caso cuántico los argumentos usados por Levy implican las condiciones de N-representabilidad en su definición del funcional universal en términos de sus densidad. Sin embargo debido a la dificultad propia de la metodología aplicada por Levy y puesto que demostró que su definición del funcional $F[\rho]$ lleva implícitas las condiciones de N-representabilidad de la matriz de orden 2, es lógico pensar que en las extensiones de DFT al sistemas clásicos también está implícito el problema de la N-representabilidad del funcional $F_{exp}[\rho]$ que es un elemento importante del funcional para el ensamble canónico en el caso clásico.[23, 24]

3. Objetivos de la Investigación

3.1. Objetivo General

- Determinar condiciones que debe cumplir el funcional de exceso que depende del ensamble macro canónico de modo que las condiciones del problema de la N-representabilidad en la formulación cDFT se cumplan.

3.2. Objetivos Específicos

- Determinar la forma particular en que este problema reaparece en la formulación clásica de DFT, esto es, las condiciones que debe cumplir el funcional para ser N-representable.
- Examinar si aproximaciones simples al funcional de exceso $F_{ex}[n(\mathbf{r})]$ cumplen con las condiciones determinadas para la N-representabilidad.

4. Justificación del Proyecto

En el año de 1964 Garrod y Percus [23] propusieron varias ideas respecto al análisis de los requerimientos para el cumplimiento de las condiciones de N-representabilidad que si bien resultaban necesarias, aún estaban lejos de ser suficientes. El desarrollo del presente proyecto se basa en el hecho de que las condiciones de N-representabilidad han sido completamente determinadas para el caso cuántico por Mazzioti [13]. Sin embargo en el caso clásico se ha notado el resurgimiento de los problemas de N-representabilidad

para la matriz de densidad de orden 2.

La importancia en el desarrollo de este proyecto radica en el éxito que ha tenido la teoría del funcional de la densidad, DFT, en la determinación de la estructura electrónica de átomos, moléculas y de materia condensada, estos logros han sido potenciados también en otras áreas como el tratamiento de fluidos no homogéneos clásicos, para cuyo entendimiento se ha desarrollado la versión clásica de la teoría, cDFT[25]. El trabajo fundamental en esta extensión ha sido propuesto por Evans [15, 17, 26], en estas publicaciones se han manifestado intereses relacionados con la naturaleza de la Interfase Líquido-Vapor y el Equilibrio de Fluidos no homogéneos. Por otro lado Khal y Löwen han mostrado su interés en tópicos relacionados a los Fenómenos de Congelamiento y Dinámica en Cristales líquidos además de lo referente a su nucleación [18, 25].

La exhaustiva búsqueda de resultados en esta área ha provocado el desarrollo de esquemas computacionales que conducen a algoritmos de eficiencia comparable a los que han sido provistos por la mecánica cuántica. En ese orden, el estudio y posterior entendimiento de la extensión de DFT al caso clásico ayudaría sin lugar a dudas además en variados campos de la ingeniería en los cuales los cálculos y su eficiencia son de vital importancia.

5. Hipótesis de Trabajo

Basados en lo que se conoce en la actualidad respecto de las condiciones de N-representabilidad del funcional de la energía para un estado puro en HKS-DFT, es posible extender estos resultados al análisis de la N-representabilidad del potencial del ensamble macro canónico formulado para sistemas clásicos, en particular para los funcionales diseñados para líquidos no homogéneos.

6. Aspectos Metodológicos

- Análisis de las condiciones de N-representabilidad en el caso general de un ensamble macro canónico clásico.
- Análisis de los problemas en la formulación variacional del potencial macro canónico expresado como un funcional de la densidad electrónica.
- Análisis de las condiciones de N-representabilidad para el potencial macro canónico de un sistema clásico.

7. Referencias

- [1] E. V. Ludeña, F. Illas, and A. Ramirez-Solis, “On the N-representability and universality of $F[\rho]$ in the Hohenberg-Kohn-Sham Version of Density Functional Theory,” *International Journal of Modern Physics B*, vol. 22, no. 25n26, pp. 4642–4654, 2008.
- [2] P. W. Ayers and S. Liu, “Necessary and sufficient conditions for the N-representability of density functionals,” *Physical Review A*, vol. 75, no. 2, p. 022514, 2007.
- [3] R. Cuevas-Saavedra, D. Chakraborty, S. Rabi, C. Cárdenas, and P. W. Ayers, “Symmetric nonlocal weighted density approximations from the exchange-correlation hole of the uniform electron gas,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 8, no. 11, pp. 4081–4093, 2012.
- [4] T. Gilbert, “Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials,” *Physical Review B*, vol. 12, no. 6, p. 2111, 1975.
- [5] E. S. Kryachko and E. V. Ludeña, “Formulation of N-and ν -representable density-functional theory. I. Ground states,” *Physical Review A*, vol. 43, no. 5, p. 2179, 1991.
- [6] E. S. Kryachko and E. V. Ludeña, “Formulation of N-and ν -representable density functional theory. V. Exchange-only self-consistent field,” *International journal of quantum chemistry*, vol. 43, no. 6, pp. 769–782, 1992.
- [7] E. V. Ludeña, V. Karasiev, R. López-Boada, E. Valderrama, and J. Maldonado, “Local-scaling transformation version of density functional theory: application to atoms and diatomic molecules,” *Journal of computational chemistry*, vol. 20, no. 1, pp. 155–183, 1999.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [10] W. Kohn, “Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, no. 5, pp. 1253–1266, 1999.
- [11] E. S. Kryachko and E. V. Ludeña, *Density functional theory: Foundations reviewed*. Elsevier, 2014.
- [12] D. Van Neck and P. W. Ayers, “Necessary conditions for the N-representability of the second-order reduced density matrix: Upper bounds on the P and Q matrices,” *Physical Review A*, vol. 75, no. 3, p. 032502, 2007.

- [13] D. A. Mazziotti, “Two-electron reduced density matrix as the basic variable in many-electron quantum chemistry and physics,” *Chemical reviews*, vol. 112, no. 1, pp. 244–262, 2011.
- [14] M. Nakata, M. Fukuda, and K. Fujisawa, “Variational Approach to Electronic Structure Calculations on Second-Order Reduced Density Matrices and the N-Representability Problem,” *Lecture Note Series*, vol. 9, pp. 1–32, 2012.
- [15] R. Evans, “The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids,” *Advances in Physics*, vol. 28, no. 2, pp. 143–200, 1979.
- [16] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*. Elsevier, 1990.
- [17] R. Evans, *Density Functional Theory for Inhomogeneous Fluids I: Simple Fluids in Equilibrium*. No Publisher, 2009.
- [18] G. Kahl and H. Löwen, “Classical density functional theory: an ideal tool to study heterogeneous crystal nucleation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 46, p. 464101, 2009.
- [19] R. Wittkowski and H. Löwen, “Dynamical density functional theory for colloidal particles with arbitrary shape,” *Molecular Physics*, vol. 109, no. 23-24, pp. 2935–2943, 2011.
- [20] W. S. B. Dwandaru and M. Schmidt, “Variational principle of classical density functional theory via Levy’s constrained search method,” *Physical Review E*, vol. 83, no. 6, p. 061133, 2011.
- [21] M. Schmidt, M. Burgis, W. Dwandaru, G. Leithall, and P. Hopkins, “Recent developments in classical density functional theory: Internal energy functional and diagrammatic structure of fundamental measure theory,” *arXiv preprint arXiv:1212.6358*, 2012.
- [22] M. Levy, “Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 76, no. 12, pp. 6062–6065, 1979.
- [23] C. Garrod and J. K. Percus, “Reduction of the N-Particle Variational Problem,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 5, no. 12, pp. 1756–1776, 1964.
- [24] J. D. Weeks, “External fields, density functionals, and the Gibbs inequality,” *Journal of statistical physics*, vol. 110, no. 3-6, pp. 1209–1218, 2003.
- [25] H. Löwen, *Density Functional Theory for Inhomogeneous Fluids II: Freezing, Dynamics, Liquid Crystals*. No Publisher, 2009.
- [26] N. D. Mermin, “Thermal properties of the inhomogeneous electron gas,” *Physical Review*, vol. 137, no. 5A, p. A1441, 1965.

8. Presupuesto y Fuentes de Financiamiento

Presupuesto aproximado:

Descripción		Cantidad	Valor Unitario	Valor Total
Subsistencia	Mensual	6	817.00	4,902.00
Visitas Dr. Eduardo Ludeña - ESPOL - Guayaquil	Pasajes Ida - Retorno	6	120.00	720.00
	Alimentación	6	40.00	240.00
	Hospedaje	6	80.00	480.00
	Movilización	6	30.00	180.00
Material de oficina	Computador Portátil	1	800.00	800.00
	Esferográficos	3	0.50	1.50
	Lápices	5	0.40	2.00
	Papel Bond (Resma)	1	5.00	5.00
	Copias	200	0.03	6.00
Impresiones	Artículos	250	0.05	12.50
	Adicionales	250	0.05	12.50
Preparación de Borradores	Impresiones	3	8.00	24.00
	Espiralados	3	3.00	9.00
Preparación del documento final	Impresiones	3	8.00	24.00
	Empastados	3	8.00	24.00
	CD	1	10.00	10.00
			Total	7350.50

Cuadro 2: Presupuesto aproximado.

El proyecto se realizará con fondos propios del autor.

9. Temario (tentativo)

- Capítulo 1. Introducción.
- Capítulo 2. Marco Teórico
- Capítulo 3. Funcional de la Energía Cinética.
- Capítulo 4. Ecuaciones de Euler y Aproximaciones.
- Capítulo 5. Comparación con Orbitales Monoelectrónicos.
- Capítulo 6. Análisis y Discusión de Resultados.
- Capítulo 7: Conclusiones.
- Bibliografía
- Anexos

10. Cronograma

En la tabla siguiente se muestra el cronograma de actividades previsto para el desarrollo del proyecto.

Actividad	Mes					
	1	2	3	4	5	6
Revisión bibliográfica de los fundamentos	x	x				
Obtención de las ecuaciones de Euler			x	x		
Graficación y comparación de las densidades con las obtenidas con orbitales.			x	x		
Análisis de resultados				x	x	
Redacción del trabajo escrito					x	
Presentación del borrador					x	
Corrección del borrador						x
Presentación del trabajo final y disertación del mismo						x

Dr. Eduardo Ludeña, Ph.D.
Director
Email: popluabe@yahoo.es
Telf.: 0987983950

Javier Corregidor
Estudiante
Email: neajavierc@hotmail.com
Telf.: 0991130096

Dr. Luis Celi, Ph.D.
Co-Director
Email: luis.celi@epn.edu.ec
Telf.: 0998203689