

# Física Atómica y Materia Condensada.

## Segundo Trabajo: Teoría de funcionales de densidad.

Tomás Ricardo Basile Álvarez  
316617194

June 10, 2022

### Introducción

Al poco tiempo de haberse comprobado la ecuación de Schrodinger para sistemas simples como  $He$  y  $H_2$ , Dirac dijo que la química había llegado a su fin, pues todos los problemas se reducían finalmente a resolver esta ecuación [2]. Dirac añadió que, sin embargo, para la mayoría de los sistemas la ecuación es lamentablemente demasiado difícil de resolver. Es por ello que desde ese entonces se han buscado soluciones aproximadas, generalmente con la ayuda de computadoras, para encontrar soluciones a problemas de muchas partículas. La teoría de funcionales de densidad (DFT) es un ejemplo de uno de estos métodos, el cual está basado en el uso de funcionales (es decir, funciones que transforman funciones). El método fue propuesto en los 60s y se convirtió en un método muy utilizado en problemas de estado sólido y de química cuántica [4]. En este trabajo describiremos a grandes rasgos de qué trata el método DFT y la utilidad que tiene para resolver de manera aproximada problemas cuánticos de muchos cuerpos.

### Desarrollo

Como hemos visto en clase, en el estudio de moléculas y sólidos es importante resolver la ecuación de Schroedinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi,$$

donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano del sistema que se busca estudiar. Para estudiar moléculas o sólidos como los que hemos visto en clase, hay que considerar hamiltonianos con  $N$  electrones y  $M$  núcleos. Por ello, es necesario que el Hamiltoniano incluya la energía cinética de todos, las interacciones coulombianas núcleo-núcleo ( $V_{nn}$ ), electrón-núcleo ( $V_{en}$ ) y electrón-electrón ( $V_{ee}$ ) y entonces la ecuación de Schrodinger queda como [3]:

$$\left[ -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \right] \Psi = E_{total} \Psi,$$

donde  $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)$  es la función de onda los  $N$  electrones y  $M$  núcleos (los electrones tienen posiciones  $\vec{r}_i$  y los núcleos  $\vec{R}_i$ ). Además, los potenciales coulombianos son:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad V_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \quad V_{en} = - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}.$$

En principio, las propiedades del sistema se pueden obtener resolviendo esta ecuación. Sin embargo, en un sistema de muchos cuerpos, la ecuación es muy complicada y no se puede resolver de forma exacta, por lo que se tienen que usar aproximaciones.

La primera aproximación, que también vimos en clase, es la de Born-Oppenheimer, en la cual despreciamos los términos de energía cinética de los núcleos por ser pequeños comparados a los demás términos debido al

---

despreciable movimiento de los núcleos [1].

Empezamos ahora sí con el método de DFT. Para este método, se define una cantidad muy importante conocida como densidad electrónica  $n(\vec{r})$ , que se calcula como:

$$n(\vec{r}) = N \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M)|^2 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_N d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_M.$$

Esta cantidad indica la probabilidad de encontrar a algún electrón en la posición  $\vec{r}$ . El principio de la DFT se basa en que para estados base, conocer la densidad electrónica base  $n_0(\vec{r})$ , permite encontrar la función de onda base  $\Psi_0$  [1]. Esto se puede expresar de otra forma diciendo que  $\Psi_0$  es un funcional de  $n_0$ . Por ello, la variable fundamental del problema es  $n(\vec{r})$  en vez de ser la función de onda y encontrarla nos permite encontrar la función de onda y por tanto todas las propiedades del sistema.

En particular Hohenberg y Kohn demostraron dos teoremas que muestran la importancia de la densidad electrónica. El primero de los teoremas dice que para un sistema de partículas interactuantes en un potencial externo  $V_{ext}(\vec{r})$  (como puede ser un sistema de electrones en el potencial creado por los núcleos), entonces  $V_{ext}(\vec{r})$  se puede determinar unívocamente a partir de la densidad del estado base  $n_0(\vec{r})$  [3]. El segundo teorema dice que se puede definir un funcional de la energía  $E[n]$  (es decir, una función que para una densidad electrónica, permite obtener la energía del sistema). Para un potencial  $V_{ext}(\vec{r})$  particular, la energía del estado base es el mínimo global de este funcional, que se encuentra cuando la densidad es la del estado base,  $n_0(\vec{r})$  [3].

Por ello, el método de funcionales de densidad consiste en encontrar por métodos variacionales la densidad que minimiza al funcional  $E[n]$ . Luego, a partir de esta densidad se puede conseguir toda la información necesaria del sistema.

El método DFT se volvió mucho más útil con el tratamiento que le dieron Kohn y Sham. Kohn y Sham asumen que la densidad electrónica  $n_0(\vec{r})$  del sistema original es igual a la densidad electrónica de algún sistema en el que los electrones no interactúan y están sujetos a un potencial efectivo [1]. Este tratamiento permite convertir el problema de  $N$  electrones a  $N$  ecuaciones de tipo Schrodinger para un solo electrón (llamadas ecuaciones de Kohn-Sham) [4].

Ahora bien, el problema es que se debe de conocer la densidad electrónica para determinar el potencial efectivo, el cual a su vez es necesario para encontrar la densidad electrónica. Entonces, para resolver este problema circular y determinar la densidad del estado base, generalmente se sigue un método autoconsistente. En este método se empieza con una suposición inicial de  $n(\vec{r})$ , con la cual se puede calcular el potencial efectivo al que estarían sujetos los electrones no interactuantes de Kohn-Sham. Teniendo este potencial efectivo, se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham de un electrón y a partir de estas soluciones se puede obtener la densidad electrónica  $n(\vec{r})$ . Esta densidad electrónica representa una mejora a la densidad electrónica que fue propuesta al inicio y de esta forma se repite el proceso hasta que la densidad electrónica ya no cambie mucho en cada ciclo [3].

## Conclusiones

DFT es uno de los métodos más usados en la química cuántica y permite determinar propiedades de sistemas de muchos cuerpos, los cuales no se pueden resolver directamente con la ecuación de Schrodinger. En este método es de especial importancia el concepto de densidad electrónica y el proceso se hace con ayuda de software especializado. Un ejemplo particular del uso de este método se puede ver en [3], donde se utiliza para encontrar las propiedades electrónicas de aleaciones de oro y plata. Sin embargo, muchos otros problemas de muchos cuerpos se pueden estudiar utilizando este método y su uso revolucionó a la química cuántica.

## Referencias

- [1 ] Capelle, Klaus (2002). "A bird's-eye view of density-functional theory". arXiv:cond-mat/0211443.
- [2 ] Kohn, Walter. Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter-Wave Functions and Density Functionals

- 
- [3 ] Hinojosa, David. (2018). Estructura y Propiedades de Materiales Complejos. La Aleación  $Au - Ag$ . [Tesis de maestría]. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
- [4 ] Becke, Axel D. "Perspective: Fifty Years of Density-Functional Theory in Chemical Physics." The Journal of Chemical Physics, vol. 140, no. 18, 2014, <https://doi.org/10.1063/1.4869598>.