

Estructura Electrónica de Materias: Cálculo desde primeros principios

Guía Práctica N°5

La implementación del método de Hartree–Fock (HF) y de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) está basada en el principio variacional. En el caso de la DFT, la variación de la energía se hace sobre la densidad total del sistema de N electrones, mientras que en la teoría de HF el principio variacional se aplica sobre la energía en términos de la función de onda.

El formalismo de la DFT se basa en la densidad total del sistema $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i(\mathbf{r})$, donde ϕ son orbitales de Kohn–Sham. En cambio, el formalismo de HF se expresa en términos de una función de onda Ψ , la cual está dada por un determinante de Slater. El único problema con esta aproximación, es que no permite incluir los efectos de la correlación electrónica. La gran ventaja de la DFT es que ésta se escribe en términos de la densidad, y ya no es necesario describir el comportamiento de cada electrón del sistema, sino que es posible especificar el estado del sistema a partir de la nube de electrones. Así, el problema a resolver se reduce, de un sistema de $3N$ coordenadas, a uno de sólo 3 coordenadas.

A pesar que la DFT es una teoría exacta, ésta depende de funcionales de interacción electrónica que son –en principio– desconocidos (i.e., intercambio y correlación). Por otro lado, aunque la teoría de HF no es completa –ya que no considera la correlación entre los electrones– ésta está descrita por términos electrónicos exactos. Además, en DFT aparecen términos de autointeracción que no son físicos y que en HF sí están contemplados y eliminados.

La teoría de la DFT cuenta con múltiples aproximaciones que permiten corregir el problema de la autointeracción y dar solución al “desconocimiento” de las funcionales de intercambio y correlación. Por ejemplo, para un sistema de dos electrones, primero se considera el sistema considerando que los electrones no interactúan, y luego se proponen funcionales para los términos no conocidos, como por ejemplo, la aproximación de la densidad local (LDA).