

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Facultad de Ciencias

Grado de Física

Trabajo Fin de Grado

Método del Funcional de la Densidad para estructura electrónica de moléculas

Código del TFG: **FS24-031-FSC**

Tipo de TFG: **Trabajo teórico-práctico**

Autor: José Estepa Ruiz



27 de marzo de 2025 17:11

Índice general

Índice general	1
Índice de figuras	2
Índice de tablas	3
1. TEORIA	4
1.1. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	4
1.1.1. Definición	4
1.1.2. Problema con la ecuación de Schrödinger y motivación	4
1.2. Aproximación de Thomas-Fermi	6
1.3. Teoremas de Hohenberg-Kohn	7
1.4. Ecuaciones de Kohn-Sham	8
1.5. Funcionales de la densidad	8

Índice de figuras

Índice de tablas

CAPÍTULO 1

TEORIA

1.1. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

1.1.1. DEFINICIÓN El principio fundamental de la Teoría del *Funcional de la Densidad (DFT)* es que cualquier propiedad de un sistema de múltiples partículas interactuantes se puede ver como un *funcional* de la densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

Esta teoría es uno de los métodos ab-initio más utilizados para el cálculo de la estructura de átomos, moléculas, cristales... y sus interacciones.

El objetivo fundamental del DFT se basa en que es posible, y resulta muy útil, reemplazar la dependencia de un potencial externo $V(\vec{r})$ por una dependencia de la densidad electrónica $n(\vec{r})$.

1.1.2. PROBLEMA CON LA ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER Y MOTIVACIÓN Vamos a ponernos en la situación en la que nos gustaría describir las propiedades de una colección de átomos bien definidas, como podría ser un cristal o una molécula.

Una de las cosas fundamentales que nos gustaría conocer sobre esos átomos es su energía, y sobre todo como cambiaría ésta si movemos los átomos.

Tenemos que tener en cuenta que los núcleos son muchísimo más pesados que los electrones. De esta manera los electrones responden mucho más rápido a cambios en su entorno que los propios núcleos.

Para ello primero resolvemos las ecuaciones que describen el movimiento de los electrones, con posiciones fijas de los núcleos atómicos. Encontraremos el estado fundamental para un conjunto de electrones, de manera que por la aproximación de *Born-*

Oppenheimer podemos considerar como problemas matemáticos distintos el de los electrones y el del núcleo.

Si tenemos M núcleos en las posiciones $\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_M$, podemos expresar la energía fundamental del estado como función de la posición de estos núcleos: $E = E(\vec{\mathbf{R}}_1, \dots, \vec{\mathbf{R}}_M)$. Conociendo esta energía como la energía potencial adiabática de la superficie de los átomos.

Por otra parte para los N electrones que conforman el sistema, la **ecuación** a resolver es la **de Schrödinger**:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N V(\vec{\mathbf{r}}_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} U(\vec{\mathbf{r}}_i, \vec{\mathbf{r}}_j) \right] \psi = E\psi \quad (1.1)$$

Para el hamiltoniano que hemos elegido, ψ es la función de onda electrónica que es función de las coordenadas espaciales de cada uno de los N electrones, $\psi = \psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_N)$ y E es la energía del estado fundamental de los electrones.

Debido a las propiedades de los electrones la función de onda la podemos poner como producto de cada una de las funciones de onda individuales de cada uno de los N electrones: $\psi = \psi_1(\vec{\mathbf{r}}) \cdots \psi_N(\vec{\mathbf{r}})$

Es importante saber que $N \gg M$, ya que por cada núcleo hay varios electrones asociados. Esto nos da cuenta de que resolver la ecuación de Schrödinger para materiales prácticos es **muy complicado** por la cantidad de dimensiones y ecuaciones a resolver.

La situación se complica aún más cuando miramos el hamiltoniano, siendo el término más crítico el de interacción entre electrones desde el punto de vista de resolver la ecuación. Para un electrón dado no es simple calcular $\psi_i(\vec{\mathbf{r}})$ ya que depende del resto de electrones del sistema.

Una cosa que si que podemos medir de forma mas sencilla es la probabilidad de que los N estén en una configuración particular de coordenadas $\vec{\mathbf{r}}_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_N$. De tal manera que una cantidad que está relacionada con esta probabilidad es la **densidad de electrones** en una determinada posición del espacio,

$$n(\vec{\mathbf{r}}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\vec{\mathbf{r}}) \psi_i(\vec{\mathbf{r}}) \quad (1.2)$$

, expresión en la cual ya se tiene en cuenta el **Principio de exclusión de Pauli** con el 2 que precede a la suma.

Lo importante de esta discusión es que la densidad electrónica, $n(\vec{\mathbf{r}})$, es un parámetro del sistema que sí podemos medir físicamente y de la que podemos obtener gran parte de la información del sistema al estar relacionada con la función de onda total $\psi = \psi(\vec{\mathbf{r}}_1, \dots, \vec{\mathbf{r}}_N)$.

1.2. APROXIMACIÓN DE THOMAS-FERMI

Uno de los modelos más simples para la estructura electrónica de los átomos fue desarrollada y presentada en 1927 por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi en 1927. Propusieron que la energía cinética del sistema de electrones fuera aproximada como un funcional explícito de la densidad electrónica. Usaron un gas ideal de electrones no interactuantes y homogéneo, de tal manera que la densidad electrónica es igual a la densidad local para cualquier punto.

El funcional en cuestión es de la forma:

$$F_{\text{ni}}[n(\vec{r})] \approx C_1 \int n^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.3)$$

siendo la constante

$$C_1 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \approx 2.871 \quad (1.4)$$

en unidades atómicas.

Sin embargo en 1930 Fermi añadiría un termino extra en el que sí tenía en cuenta el intercambio y correlación de los electrones:

$$F_{\text{xc}}[n(\vec{r})] \approx C_2 \int n^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.5)$$

siendo en este caso

$$C_2 = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (1.6)$$

Por lo que considerando tanto el potencial externo al que están sometidos los electrones y la energía electrostática de Hartree, el funcional de la energía nos quedaría de la siguiente manera:

$$E_{\text{TF}}[n] = C_1 \int n^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} + C_2 \int n^{4/3}(\vec{r}) d\vec{r} + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.7)$$

A su vez todo esto queda restringido por la siguiente ligadura en la que al integrar en todo el espacio la densidad electrónica tenemos como resultado el número de electrones del sistema.

$$N = \int n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.8)$$

1.3. TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

El objetivo de Hohenberg y Kohn era el de formular la teoría del funcional de la densidad como una teoría exacta para sistemas de muchos cuerpos. Esta formulación se aplica para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo V_{ext} y los núcleos de los átomos fijos, de tal forma que el hamiltoniano asociado es el siguiente:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.9)$$

La teoría del funcional de la densidad se basa en dos teoremas principales, propuestos por Hohenberg y Kohn:

Teorema 1.3.1: Teorema de Hohenberg-Kohn I

Para cualquier sistema de partículas interactuantes sometidas a un potencial externo V_{ext} , este potencial queda determinado de forma única, excepto una constante, por la densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

Teorema 1.3.2: Teorema de Hohenberg-Kohn II

Un funcional universal para la energía $E[n]$ en términos de la densidad puede ser definido, válido para cualquier potencial externo V_{ext} . Para un V_{ext} particular, la energía exacta del estado fundamental del sistema es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad $n(\vec{r})$ que minimiza el funcional es exactamente la densidad del estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

Este teorema lo podemos ver de forma esquemática tal y como sigue:

$$\begin{array}{ccc} & \text{HK} & \\ V_{\text{ext}}(\vec{r}) & \Longleftarrow & n_0(\vec{r}) \\ \Downarrow & & \Uparrow \\ \psi_i(\{\vec{r}\}) & \Rightarrow & \psi_0(\{\vec{r}\}) \end{array} \quad (1.10)$$

En la parte de la izquierda, con el potencial externo al resolver la ecuación de Schrödinger tenemos todos los estados del sistema, es lo que venimos haciendo de siempre. A partir de estos estados podemos obtener el del estado fundamental y con él la densidad electrónica asociada a ese estado. Una vez tenemos esta densidad del estado fundamental, haciendo uso del teorema de Hohenberg-Kohn podemos “redefinir” el potencial externo y volver a empezar el ciclo.

Así mismo a cada uno de estos teoremas tienen asociados un colorario.

Corolario 1.3.1: Teorema de Hohenberg-Kohn I

Dado que el Hamiltoniano queda así completamente determinado, excepto por un desplazamiento constante de la energía, todas las propiedades del sistema se encuentran completamente determinadas con solo conocer la densidad del estado fundamental $n_0(\vec{r})$.

Corolario 1.3.2: Teorema de Hohenberg-Kohn II

El funcional $E[n]$ por sí solo es suficiente para determinar la energía y la densidad exactas del estado fundamental. En general, los estados excitados de los electrones deben determinarse por otros medios.

1.4. ECUACIONES DE KOHN-SHAM

Ecuaciones de Kohn-Sham

1.5. FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

Funcionales de la densidad