



DFT (Density Functional Theory)

MARCELO GINGINS.

Problema de N electrones interactuantes en un potencial externo.

Abordaje convencional de la física cuántica:
Ecuación de Schrödinger:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

El objetivo es hallar la función de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ a partir de la cual se puede calcular el valor de la energía y otros observables del sistema.

Definiendo los operadores:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad \text{Energía cinética}$$

$$\hat{U} = \sum_{i < j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{Interacción electrón-electrón}$$

$$\hat{V} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad \text{Interacción de los electrones con los iones del sistema}$$

Para un observable cualquiera A, su valor de expectación se puede calcular como:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$$

Uno de estos observables es la densidad de partículas:

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \cdots \int d^3r_N \Psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Teorema de Hohenberg-Kohn:

Sea $n(\mathbf{r})$ la densidad (inhomogénea) de partícula única para el estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes en un potencial externo $V(\mathbf{r})$ y sea $n'(\mathbf{r})$ la densidad que guarda la misma relación con el potencial externo $V'(\mathbf{r})$. Entonces si $n(\mathbf{r}) = n'(\mathbf{r})$ luego $V(\mathbf{r}) = V'(\mathbf{r})$ a menos de una constante.

Demostración:

Supongamos dos sistemas con potenciales externos $\phi(\mathbf{r})$ y $\phi'(\mathbf{r})$ que difieren en más de una constante pero tienen la misma densidad $n(\mathbf{r})$ en el estado fundamental que suponemos no degenerado. Entonces tenemos para las energías del estado fundamental:

$$E'_0 = \langle \Psi'_0 | T + U + V' | \Psi'_0 \rangle \quad \text{y} \quad E_0 = \langle \Psi_0 | T + U + V | \Psi_0 \rangle$$

Entonces como $|\Psi_0\rangle$ no es el estado fundamental de $V'(\mathbf{r})$ y viceversa, se tiene:

$$E'_0 < \langle \Psi_0 | T + V' + U | \Psi_0 \rangle = E_0 + \langle \Psi_0 | V' - V | \Psi_0 \rangle$$

y

$$E_0 < \langle \Psi'_0 | T + V + U | \Psi'_0 \rangle = E'_0 + \langle \Psi'_0 | V - V' | \Psi'_0 \rangle$$

Donde se han sumado y restado V en la primera relación y V' en la segunda. Restando estas ecuaciones se llega a la contradicción:

$$E_0 + E'_0 < E_0 + E'_0$$

[3]

Lo que demuestra el teorema para un estado fundamental no degenerado.

Diferencia básica entre el enfoque tradicional y DFT:

Enfoque tradicional

$$v(\mathbf{r}) \xrightarrow{ES} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle} \textit{observables}$$

DFT

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rightarrow v(\mathbf{r})$$

Relación entre potenciales, funciones de onda y densidades en el Teorema de Hohenberg-Kohn:

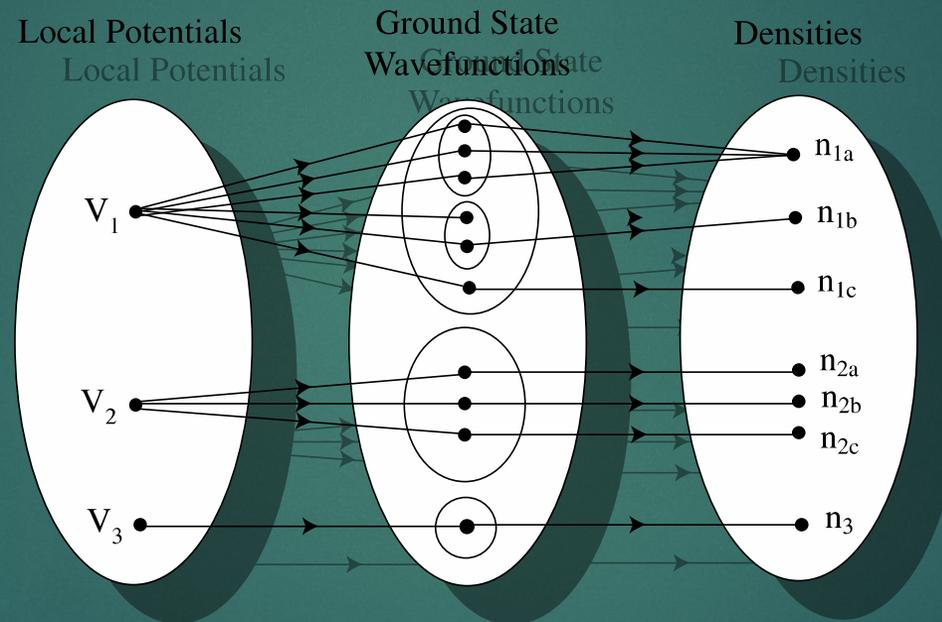


Fig. 7.2. Graphic representation of the Hohenberg-Kohn theorem. Although a local potential $V(\vec{r})$ can have multiple ground-states with different densities, two different potentials can never give the same ground-state density.

Energía de un sistema de partículas interactuantes bajo la influencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$

$$E_v[n] = \int d^3r v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + F[n]$$

$$F[n] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad \text{Funcional universal independiente de } v(\mathbf{r})$$

Separando el término de la energía de Hartree para la densidad dada:

$$F[n] = \frac{1}{2} \int d^3r' d^3r \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[n]$$


$$G[n] = T_s[n] + E_{xc}[n]$$

$T_s[n]$ Energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con Densidad n .

$E_{xc}[n]$ Energía de correlación e intercambio.

Para $n(\mathbf{r})$ Arbitraria, $T_s[n]$ y $E_{xc}[n]$ no tienen una expresión exacta simple y el Teorema de Hohenberg-Kohn no dice cómo calcular $G[n]$

besides its omission of correlation effects, is too large by a factor of $\frac{3}{2}$.

Apart from work on the correlation energy of the homogeneous electron gas, most theoretical many-body studies have been concerned with elementary excitations and as a result there has been little recent progress in the theory of cohesive energies, elastic constants, etc., of real (i.e., inhomogeneous) metals and alloys. The methods proposed here offer the hope of new

$$G[n] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n], \quad (2.2)$$

where $T_s[n]$ is the kinetic energy of a system of non-interacting electrons with density⁵ $n(\mathbf{r})$ and $E_{xc}[n]$ is, by our definition, the exchange and correlation energy of an interacting system with density $n(\mathbf{r})$. For an arbitrary $n(\mathbf{r})$, of course, one can give no simple exact expression for $E_{xc}[n]$. However, if $n(\mathbf{r})$ is sufficiently slowly varying, one can show³ that

Idea de Kohn-Sham: Representar la densidad del estado fundamental de un sistema de partículas interactuantes mediante la densidad del estado fundamental de un sistema de partículas no-interactuantes sometidas a un potencial externo local $V_{KS}(\mathbf{r})$.

Luego la densidad de el estado fundamental del sistema de partículas no Interactuantes se puede obtener minimizando el funcional de la energía sin Interacción:

Asumiendo que la densidad puede ser representada por un conjunto completo de funciones de onda de partícula única:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N |\psi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2 \quad \langle \psi_{\alpha} | \psi_{\alpha} \rangle = 1 \quad N = \int n(\mathbf{r}) d^3r$$

Y aproximando la energía cinética por la de electrones no interactuantes:

$$T[n(\mathbf{r})] \approx T_0[n(\mathbf{r})] = \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \psi_{\alpha}(\mathbf{r})$$

Ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{\kappa |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \psi_\alpha(\mathbf{r}) = E_\alpha \psi_\alpha(\mathbf{r})$$

Donde

$$V_{xc}(\mathbf{r}) \psi_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n] \frac{\delta n}{\delta \psi_\alpha^*}$$

Es un operador integral no local [3].

Local Density Approximation (LDA):

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] \longrightarrow E_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d^3r$$

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{d}{dn} (n \epsilon_{xc}(n))_{n=n(\mathbf{r})}$$

Donde para $\epsilon_{xc}(n)$ Se utiliza la del Jellium Model con la densidad local $n(\mathbf{r})$

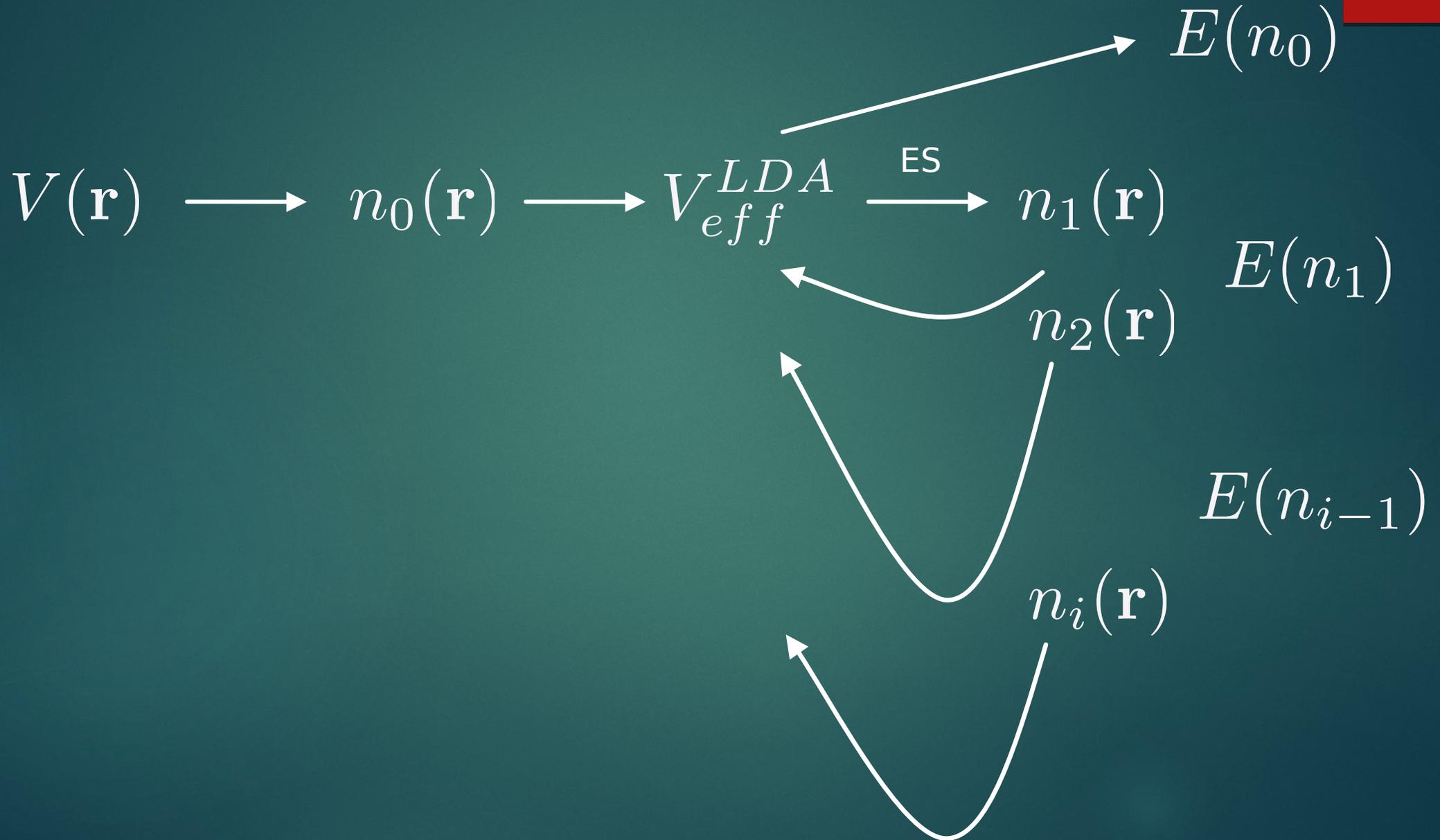
$$\epsilon_{xc}(r_s) = -\frac{4}{\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \gamma(r_s)$$

[3]

De esta manera se llega a:

$$V_{eff}^{LDA}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int n(\mathbf{r}') v(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3 r' + V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})$$

Procedimiento iterativo



Una estimación comparativa simple de los requerimientos de cálculo:

Tomando una grilla de 20 puntos:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \longrightarrow 3N \longrightarrow 20^{3N}$$

$$n(\mathbf{r}) \longrightarrow 20^3 + \psi_i(\mathbf{r}_i) \longrightarrow 20^3 N$$

$$\text{Si } N = 10$$

$$\frac{20^{30}}{20^3} \approx 10^{35}$$

$$\frac{20^{30}}{10 \times 20^3} \approx 10^{34}$$

Algunos resultados de cálculos con DFT:

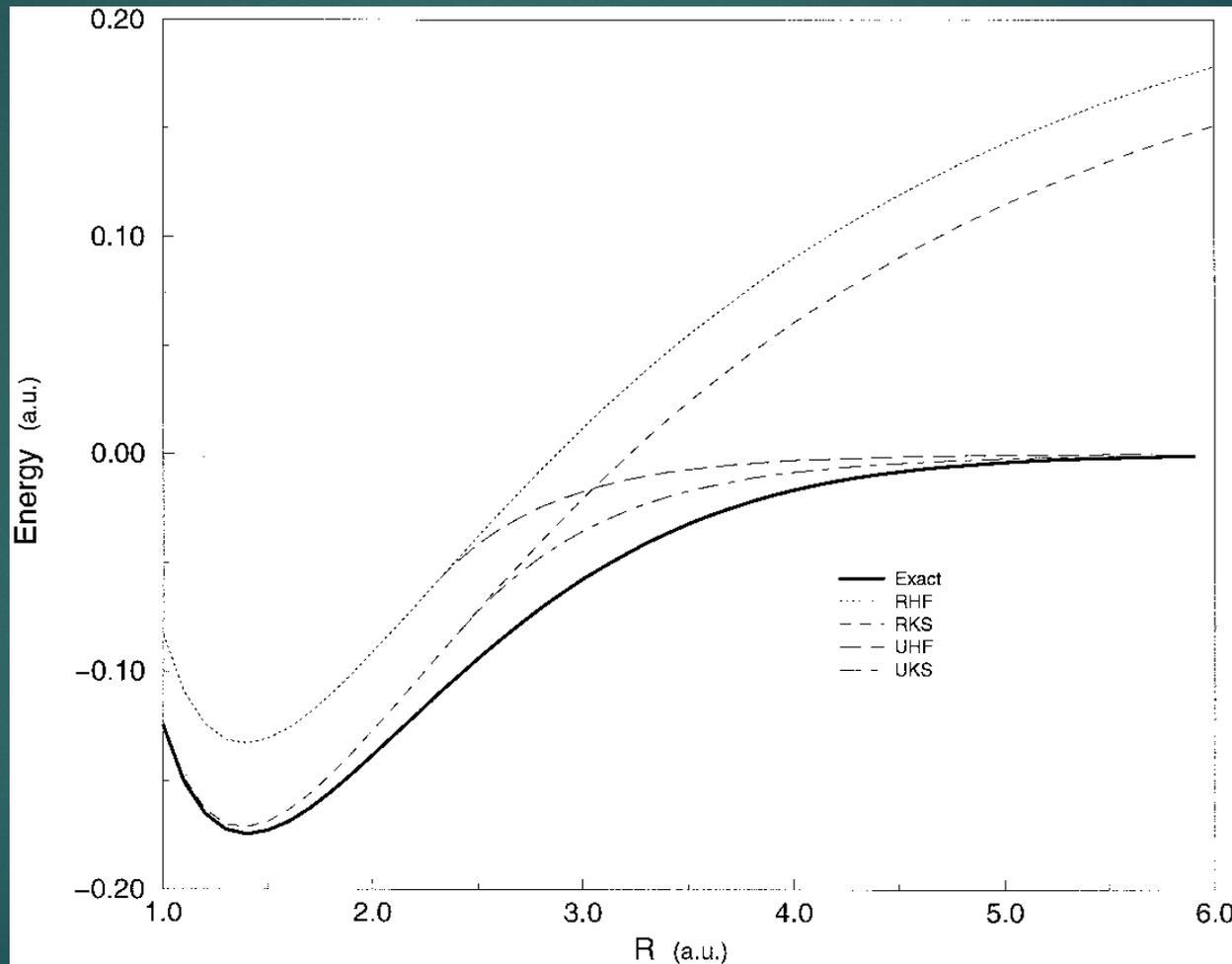


Fig. 1. Potential energy curves for the H₂ molecule.

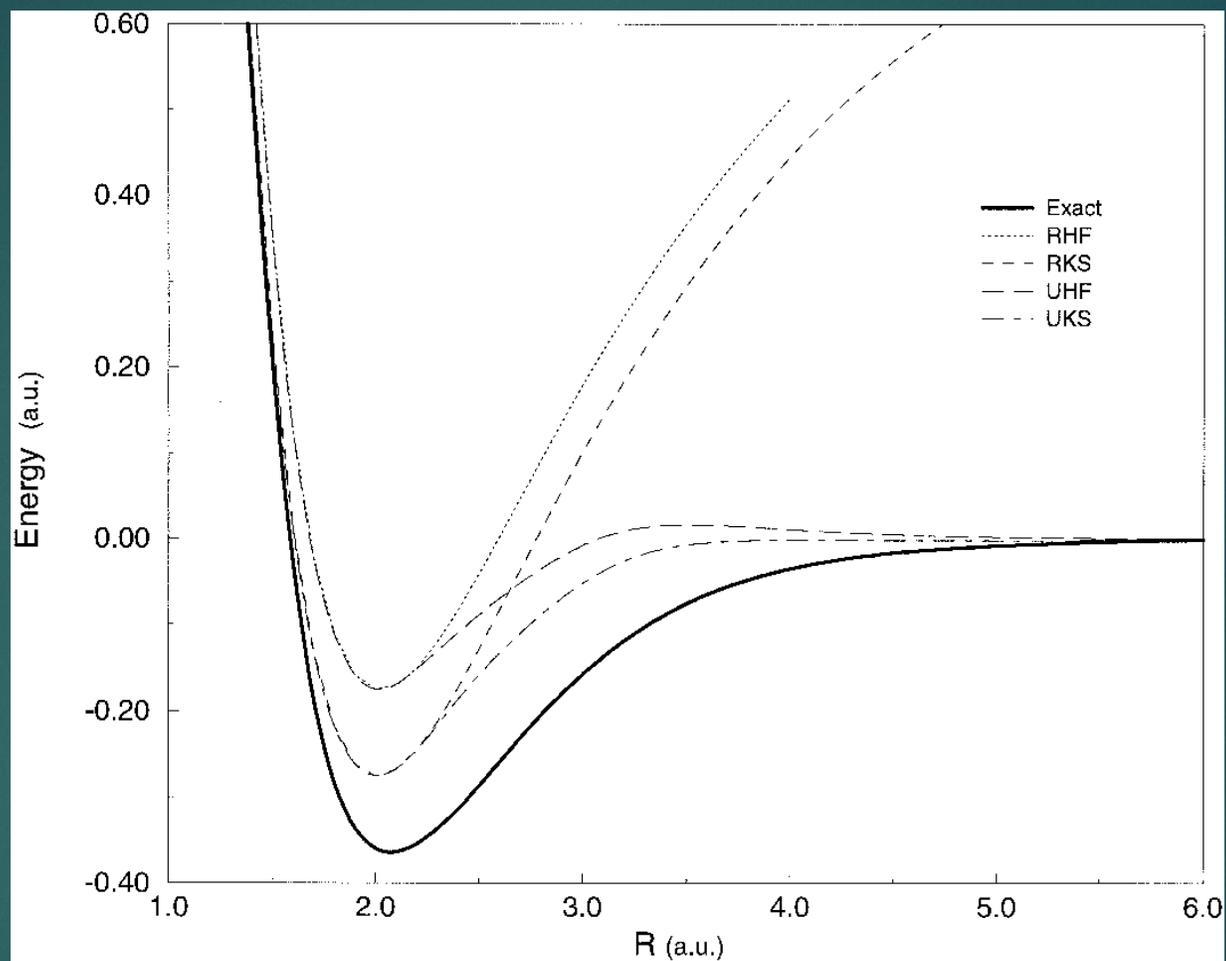


Fig. 2. Potential energy curves for the N₂ molecule.

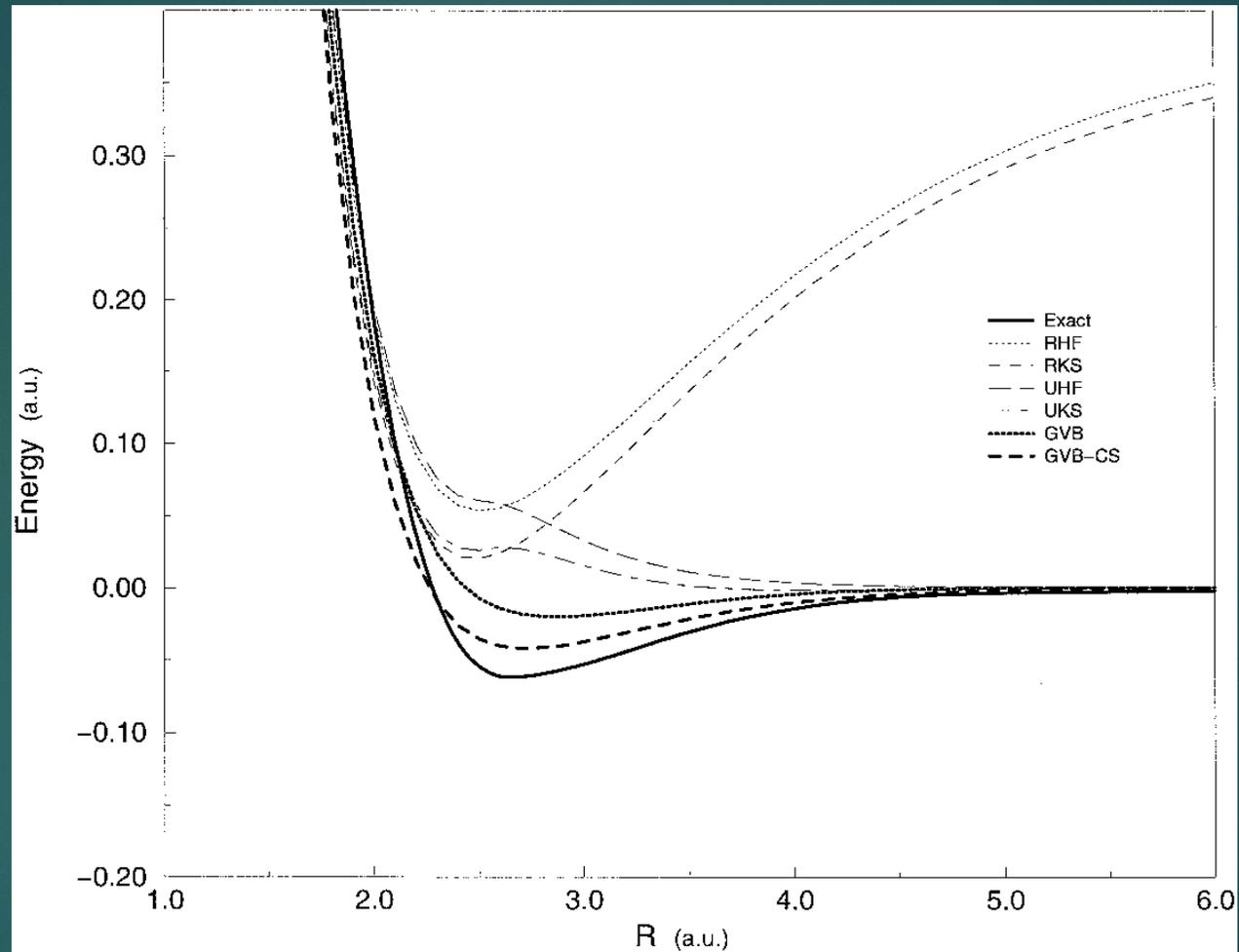


Fig. 3. Potential energy curves for the F₂ molecule.

Ventajas de DFT frente a otros métodos:

- Economía de cálculo.
- Reproduce bien algunos observables como la energía del estado fundamental.

Desventajas:

- Las funciones de onda utilizadas no necesariamente tienen una interpretación física.
- Los efectos de correlación e intercambio se tratan de manera aproximada lo que puede alterar su peso relativo.
- Aparentemente no funciona bien para calcular el gap en semiconductores.

Fuentes:

- 1) Quantum Theory of the Electron Liquid, Giuliani, Vignale (2005, *Cambridge University Press*).
- 2) A Bird's-Eye View of Density- Functional Theory, Klaus Capelle, (2006, *Brazilian Journal of Physics*).
- 3) Solid State Theory...An Introduction, U. Rossler, (2009 *Springer*).
- 4) Collective Excitations and Exchange Instabilities in Semiconductor Quantum Wells, Pablo I Tamborenea, (1994) *PDH Thesis, University of Maryland*.
- 5) On the application of the Kohn-Sham theory to the calculation of potential energy curves ,(1998) *Federico Moscardó, A.J. Pérez-Jiménez, J.C. Sancho-García, Emilio San Fabián, Chemical Physics Letters 288 Ž1998. 418-422.*
- 6) Inhomogeneous Electron Gas, P. Hohenberg y W. Kohn, (1964) *Physical Review, V136, N3B.*
- 7) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, W. Kohn y L. J. Sham, (1965) *Physical Review, V140, N4A.*