

Tutorial Pedagógico de DFT: Cálculo Manual para el Átomo de Helio

Notas de Clase - Teoría de Estructura Electrónica

Resumen

Este documento presenta un ejercicio guiado para realizar la primera iteración de un cálculo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) "a mano". Debido a que los sistemas extendidos como el Silicio requieren bases de ondas planas complejas y condiciones de contorno periódicas, utilizaremos el átomo de Helio como sistema modelo. Esto permite evaluar analíticamente las integrales y comprender la mecánica fundamental de las ecuaciones de Kohn-Sham.

1 Introducción y Configuración del Sistema

El objetivo de DFT es encontrar la densidad electrónica del estado fundamental $n(\mathbf{r})$ que minimiza la energía total del sistema. Para el átomo de Helio, tenemos un núcleo con carga $Z = 2$ y $N = 2$ electrones.

Las unidades atómicas (u.a.) se utilizarán en todo el cálculo:

- Masa del electrón $m_e = 1$
- Carga elemental $e = 1$
- Constante de Planck reducida $\hbar = 1$
- Constante de Coulomb $1/(4\pi\epsilon_0) = 1$

El Hamiltoniano de las partículas interactuantes no se resuelve directamente. En su lugar, DFT utiliza el sistema auxiliar de Kohn-Sham (KS) de partículas no interactuantes con la misma densidad $n(\mathbf{r})$.

2 Paso 1: Definición de la Densidad de Prueba (Trial Density)

Dado que las ecuaciones de KS deben resolverse de manera autoconsistente (iterativa), necesitamos una conjetura inicial para la densidad de carga.

Proponemos que los 2 electrones ocupan el mismo orbital espacial 1s de Kohn-Sham $\phi_{1s}(\mathbf{r})$ con espines opuestos. Usaremos una función de prueba tipo hidrógeno con una carga nuclear efectiva α :

$$\phi(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{-\alpha r} \quad (1)$$

Para nuestro cálculo inicial, tomaremos $\alpha = Z = 2$ o bien un parámetro variacional (por ejemplo $\alpha = 27/16$). Para mantener la simplicidad del ejercicio, dejaremos α como un parámetro.

La densidad electrónica inicial es simplemente:

$$n(\mathbf{r}) = 2|\phi(\mathbf{r})|^2 = 2 \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right) e^{-2\alpha r} \quad (2)$$

Se puede verificar fácilmente que $\int n(\mathbf{r}) d^3r = 2$.

3 Paso 2: Construcción del Potencial Efectivo de Kohn-Sham

Los electrones ficticios de Kohn-Sham se mueven en un potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r})$, que depende de la densidad:

$$v_{eff}[n](\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) \quad (3)$$

A continuación, los estudiantes deben calcular cada término analíticamente.

3.1 El Potencial Externo (v_{ext})

Es el potencial de Coulomb debido al núcleo estático del Helio situado en el origen.

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} = -\frac{2}{r} \quad (4)$$

3.2 El Potencial de Hartree (v_H)

Representa la repulsión electrostática clásica entre la nube de carga electrónica consigo misma.

$$v_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (5)$$

Ejercicio para el estudiante: Evaluar esta integral utilizando expansiones multipolares o resolviendo la ecuación de Poisson en simetría esférica ($\nabla^2 v_H = -4\pi n$).

Sustituyendo nuestra densidad de prueba, el resultado analítico es:

$$v_H(r) = \frac{2}{r} - e^{-2\alpha r} \left(\frac{2}{r} + 2\alpha \right) \quad (6)$$

Note el límite asintótico correcto: cuando $r \rightarrow \infty$, $v_H \rightarrow 2/r$, que apantalla parcialmente la carga nuclear.

3.3 El Potencial de Intercambio-Correlación (v_{xc})

Aquí introducimos la aproximación principal de DFT. Ignoraremos la correlación por simplicidad y usaremos la Aproximación de Densidad Local (LDA) para el intercambio de Dirac:

$$E_x^{LDA}[n] = -C_x \int n(\mathbf{r})^{4/3} d^3r \quad \text{donde} \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (7)$$

El potencial correspondiente es la derivada funcional de esta energía respecto a la densidad:

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x^{LDA}}{\delta n(\mathbf{r})} = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(\mathbf{r})^{1/3} \quad (8)$$

Sustituyendo nuestra densidad inicial:

$$v_{xc}^{LDA}(r) = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \left[2 \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right) \right]^{1/3} e^{-2\alpha r/3} \quad (9)$$

4 Paso 3: Evaluación de la Energía Total en la Iteración 0

La energía total del funcional en DFT se expresa como:

$$E_{DFT}[n] = T_s[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (10)$$

- **Energía Cinética No Interactuante (T_s):**

$$T_s = 2 \int \phi^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right) \phi(\mathbf{r})d^3r = \alpha^2$$

- **Energía Potencial Externa (E_{ext}):**

$$E_{ext} = \int n(\mathbf{r}) \left(-\frac{2}{r}\right) d^3r = -4\alpha$$

- **Energía de Hartree (E_H):**

$$E_H = \frac{1}{2} \int v_H(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r = \frac{5}{8}\alpha$$

- **Energía de Intercambio LDA (E_x):**

$$E_x = -C_x \int \left(2\frac{\alpha^3}{\pi}e^{-2\alpha r}\right)^{4/3} 4\pi r^2 dr = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} 2^{4/3} \left(\frac{\alpha^3}{\pi}\right)^{4/3} 4\pi \int_0^\infty e^{-\frac{8}{3}\alpha r} r^2 dr$$

Resolviendo la integral Gamma ($\int x^2 e^{-ax} dx = 2/a^3$), se obtiene un factor proporcional a α .

Sumando estos términos obtenemos la estimación de la energía del estado fundamental para la densidad propuesta.

5 Paso 4: Formulación de la Siguiete Iteración (El Problema de Autovalores)

Habiendo construido el potencial efectivo $v_{eff}(\mathbf{r}) = -\frac{2}{r} + v_H(r) + v_{xc}(r)$ explícitamente como una función de r , el ciclo de autoconsistencia requiere resolver ahora la Ecuación de Kohn-Sham para encontrar los *nuevos* orbitales $\phi^{(1)}$:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r)\right] \phi^{(1)}(\mathbf{r}) = \epsilon_1 \phi^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (11)$$

6 Paso 5: Proyección en un Conjunto Base (Formulación Matricial)

Dado que el término de intercambio $v_{xc}(r)$ contiene potencias fraccionarias, la ecuación diferencial anterior no tiene una solución analítica sencilla. Para resolverla, convertimos la ecuación diferencial en un problema algebraico utilizando el método de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO).

Expresamos el nuevo orbital desconocido $\phi^{(1)}(\mathbf{r})$ como una suma ponderada de un conjunto de K funciones base conocidas $\{\chi_\mu(\mathbf{r})\}$:

$$\phi^{(1)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^K c_\mu \chi_\mu(\mathbf{r}) \quad (12)$$

Sustituyendo esto en la ecuación de Kohn-Sham, multiplicando por la izquierda por otra función base $\chi_\nu^*(\mathbf{r})$ e integrando sobre todo el espacio, obtenemos las Ecuaciones de Roothaan-Kohn-Sham:

$$\sum_{\mu=1}^K (H_{\nu\mu} - \epsilon_1 S_{\nu\mu}) c_\mu = 0 \quad (13)$$

Que en forma matricial se expresa como el problema de autovalores generalizado:

$$\mathbf{HC} = \mathbf{SCE} \quad (14)$$

Donde las matrices se definen mediante las siguientes integrales (que un ordenador evalúa numéricamente):

- **Matriz de Solapamiento (Overlap) S:**

$$S_{\nu\mu} = \int \chi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \chi_{\mu}(\mathbf{r}) d^3r$$

- **Matriz del Hamiltoniano de KS H:**

$$H_{\nu\mu} = \int \chi_{\nu}^*(\mathbf{r}) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \chi_{\mu}(\mathbf{r}) d^3r$$

Para nuestro ejercicio del Helio, podemos proponer un conjunto base mínimo de dos funciones exponenciales simples (tipo Slater) con diferentes anchuras:

$$\chi_1(r) = e^{-1.5r} \quad \text{y} \quad \chi_2(r) = e^{-2.5r} \quad (15)$$

Al calcular las integrales (usualmente mediante cuadratura numérica en Python) obtenemos matrices de 2×2 . Al resolver $\mathbf{HC} = \epsilon \mathbf{SC}$, el autovector correspondiente al autovalor más bajo (ϵ_1) nos dará los coeficientes c_1 y c_2 para nuestro nuevo y mejorado orbital del estado fundamental.

Nota para el Profesor: Este ejercicio demuestra analíticamente el "bucle" computacional que un programa como Quantum Espresso, VASP o Gaussian realiza de fondo. El hecho de calcular el potencial de Hartree y el de intercambio LDA a mano aterriza los conceptos abstractos a integrales concretas, mientras que el paso matricial introduce a los estudiantes a la mecánica cuántica computacional.