

Tutorial de DFT: Cálculo paso a paso para el Átomo de Helio

Escuela Computacional de Materiales Avanzados — ECMA_QE 2026

Universidad de los Andes · Bogotá · 23–25 de Junio, 2026

Objetivo de esta clase: Entender *qué hace un programa de DFT internamente* a través de un ejemplo completamente resuelto. Haremos a mano (y con Python) el mismo ciclo que Quantum ESPRESSO ejecuta millones de veces para calcular un material real.

1. El problema de muchos cuerpos

Para un sistema con N electrones en el campo de un núcleo de carga Z , el Hamiltoniano exacto en unidades atómicas ($\hbar = m_e = e = 1$) es:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_i v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)}_{V_{\text{ext}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V_{\text{ee}}} \quad (1)$$

El problema es la interacción electrón-electrón V_{ee} : las coordenadas de todos los electrones están acopladas, así que la función de onda $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ vive en un espacio de $3N$ dimensiones.

Escala del problema: Para silicio (14 electrones), la función de onda exacta requeriría almacenar 10^{42} números. La DFT lo resuelve trabajando con la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ en 3 dimensiones solamente.

2. Fundamentos de DFT: los teoremas de Hohenberg-Kohn

Los teoremas de Hohenberg y Kohn (1964) son el fundamento de toda la DFT moderna.

2.1. Teorema 1 (unicidad)

> El potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ queda completamente determinado por la densidad electrónica del estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$, salvo una constante aditiva.

Consecuencia: si conocemos $n_0(\mathbf{r})$, conocemos v_{ext} , y por tanto el Hamiltoniano completo $\hat{H}$, y por tanto *todas las propiedades* del sistema. La densidad de 3 variables reemplaza a la función de onda de $3N$ variables.

2.2. Teorema 2 (principio variacional)

> Existe un funcional de energía universal $E[n]$ tal que su mínimo sobre todas las densidades de N electrones es la energía del estado fundamental, alcanzada exactamente en $n = n_0$.

$$E[n] = T[n] + V_{\text{ee}[n]} + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r \geq E_0$$

Los teoremas garantizan la existencia del funcional pero **no nos dicen cómo calcularlo**. Ahí entra el sistema de Kohn-Sham.

3. El sistema auxiliar de Kohn-Sham

Kohn y Sham (1965) propusieron reemplazar el sistema interactuante por un sistema de electrones *no interactuantes* que tiene exactamente la misma densidad electrónica.

Los electrones ficticios de Kohn-Sham satisfacen ecuaciones de partícula independiente:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \varphi_{i(\mathbf{r})} = \varepsilon_i \varphi_{i(\mathbf{r})} \quad (2)$$

con el **potencial efectivo**:

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \underbrace{v_{\text{ext}}(\mathbf{r})}_{\text{núcleo}} + \underbrace{v_H[n](\mathbf{r})}_{\text{Hartree}} + \underbrace{v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r})}_{\text{intercambio-correlación}} \quad (3)$$

La densidad se reconstruye a partir de los orbitales ocupados:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} f_i |\varphi_{i(\mathbf{r})}|^2 \quad (4)$$

donde f_i es la ocupación (2 para estados con espines opuestos).

El truco de Kohn-Sham: V_{ee} se parte en dos piezas. La parte clásica (repulsión de Coulomb de la nube de carga consigo misma) es el término de Hartree E_H . Todo lo demás — el intercambio cuántico y la correlación — se mete en E_{xc} , que **se aproxima** con un funcional de la densidad local.

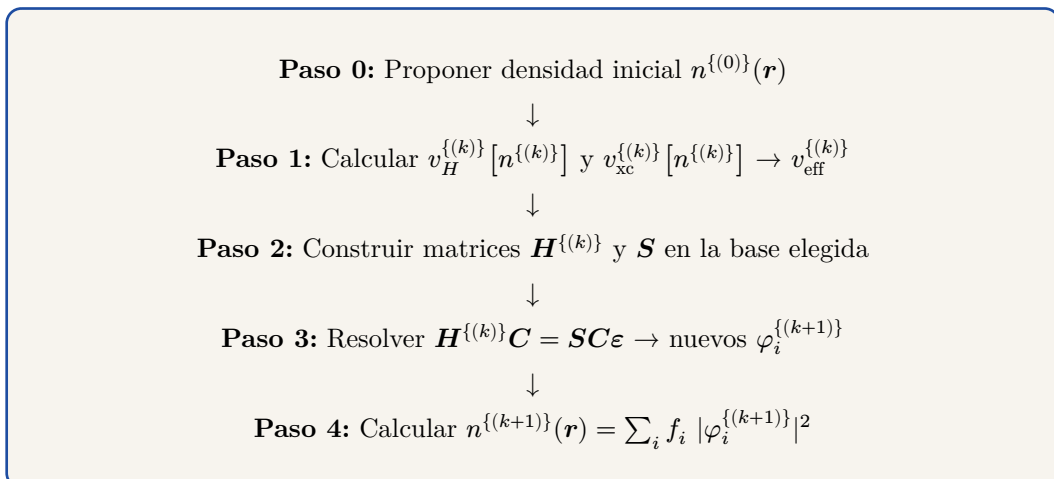
La energía total exacta en términos de los orbitales KS es:

$$E_{\text{DFT}[n]} = T_s[n] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r + E_H[n] + E_{\text{xc}}[n] \quad (5)$$

donde $T_s = \sum_i f_i \langle \varphi_i | -\frac{\nabla^2}{2} | \varphi_i \rangle$ es la energía cinética del sistema **no interactuante**.

4. El ciclo SCF — Diagrama de flujo

Las ecuaciones Ecuación 2–Ecuación 5 son **acopladas**: v_{eff} depende de n , que depende de φ_i , que dependen de v_{eff} . Por eso se resuelven iterativamente:



↓
 $|E^{\{(k+1)\}} - E^{\{(k)\}}| < \text{tol?}$
No → mezclar densidades, volver al Paso 1
 ↓ **Sí**

Convergió. Calcular E_{total} , fuerzas, propiedades

Quantum ESPRESSO ejecuta este ciclo, pero con: base de ondas planas (miles de funciones), pseudopotenciales para eliminar los electrones de core, y condiciones de contorno periódicas (teorema de Bloch). La lógica es **exactamente la misma**.

5. Aplicación: Átomo de Helio

Sistema: $Z = 2$, $N = 2$ electrones, simetría esférica.

Simplificaciones pedagógicas:

- Base mínima: 2 funciones tipo Slater (STO), $\chi_{i(r)} = e^{\{-\beta_i r\}}$, con $\beta_1 = 1.45$ y $\beta_2 = 2.91$
- Funcional xc: solo intercambio LDA de Dirac (sin correlación)
- Unidades atómicas: $\hbar = m_e = e = 1$, energía en Hartree (Ha), longitud en Bohr

El orbital 1s es:

$$\varphi_{1s(r)} = c_1 \chi_1(r) + c_2 \chi_2(r) = c_1 e^{\{-1.45r\}} + c_2 e^{\{-2.91r\}} \quad (6)$$

Dos electrones ocupan este orbital con espines opuestos, por lo que la densidad es:

$$n(r) = 2 |\varphi_{1s(r)}|^2 = 2 (c_1 e^{\{-1.45r\}} + c_2 e^{\{-2.91r\}})^2 \quad (7)$$

5.1. Paso 0: Densidad inicial

Usamos como punto de partida la densidad del átomo de H con carga nuclear $\alpha = Z = 2$:

$$\varphi^{\{(0)\}}(r) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} e^{\{-\alpha r\}}, \quad \alpha = 2 \quad (8)$$

Proyectamos esta función sobre nuestra base para obtener $c_i^{\{(0)\}}$, y normalizamos para que $\int n^{\{(0)\}} d^3r = 2$.

Densidad inicial: $n^{\{(0)\}}(r) = 2 |\varphi^{\{(0)\}}|^2 \approx 2 \cdot \left(\frac{8}{\pi}\right) e^{\{-4r\}} \quad \checkmark \int n^{\{(0)\}} d^3r = 2$

5.2. Paso 1a: Potencial externo

El núcleo del He ($Z = 2$) situado en el origen produce:

$$v_{\text{ext}}(r) = -\frac{Z}{r} = -\frac{2}{r} \quad (9)$$

Este término es el más negativo (atractivo). Diverge en $r = 0$ pero la densidad $n(r) \rightarrow 0$ en el origen, por lo que $\int v_{\text{ext}} \cdot n d^3r$ es finito y bien definido.

5.3. Paso 1b: Potencial de Hartree

$v_H(r)$ es el potencial electrostático clásico creado por la nube de electrones sobre sí misma:

$$v_H(r) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (10)$$

Derivación analítica (sistema esférico):

Usamos el hecho de que v_H satisface la ecuación de Poisson: $\nabla^2 v_H(r) = -4\pi n(r)$

Para una densidad de la forma $n(r) = Ae^{\{-\gamma r\}}$, la solución en simetría esférica es:

$$v_H(r) = \frac{4\pi A}{r} \left[\frac{2}{\gamma^3} - e^{\{-\gamma r\}} \left(\frac{r}{\gamma^2} + \frac{2}{\gamma^3} \right) \right] \quad (11)$$

Verificación del límite asintótico: Cuando $r \rightarrow \infty$: $v_H(r) \rightarrow (4\pi A) \cdot \frac{\frac{2}{\gamma^3}}{r} = \frac{\int n d^3r}{r} = \frac{N_{\text{electrones}}}{r} = \frac{2}{r}$

Esto refleja que desde lejos, el núcleo ($-\frac{2}{r}$) queda apantallado por los 2 electrones ($+\frac{2}{r}$), y el átomo es neutro.

Ejercicio: Verifica que $v_H(r)$ dado arriba satisface la ecuación de Poisson sustituyendo y diferenciando, usando el Laplaciano en coordenadas esféricas: $\nabla^2 f = \left(\frac{1}{r^2}\right) \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{df}{dr} \right)$. ¿Qué condiciones de frontera se usan en $r = 0$ y $r \rightarrow \infty$?

Para nuestra base general, la densidad es:

$$n(r) = 2 \sum_{ij} c_i c_j e^{\{-(\beta_i + \beta_j)r\}} \quad (12)$$

y el potencial de Hartree es la superposición de contribuciones:

$$v_H(r) = \sum_{ij} 2c_i c_j \cdot \frac{4\pi}{r} \left[\frac{2}{\gamma_{ij}^3} - e^{\{-\gamma_{ij}r\}} \left(\frac{r}{\gamma_{ij}^2} + \frac{2}{\gamma_{ij}^3} \right) \right] \quad (13)$$

con $\gamma_{ij} = \beta_i + \beta_j$.

5.4. Paso 1c: Potencial de intercambio-correlación (LDA)

La aproximación de densidad local (LDA) reemplaza $E_{xc[n]}$ por la energía de un gas homogéneo de electrones de densidad uniforme n , evaluada en cada punto $\mathbf{r}$:

$$E_x^{\text{LDA}[n]} = -C_x \int n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d^3r, \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

Esta expresión fue derivada por Dirac (1930) para el gas de electrones libre. El potencial correspondiente es la derivada funcional:

$$v_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x^{\text{LDA}}}{\delta n(\mathbf{r})} = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} \quad (15)$$

Notar: v_{xc} es negativo (atractivo) y más intenso donde la densidad es alta. Esta es la principal aproximación de la DFT — el verdadero E_{xc} incluye efectos de correlación que son más complejos.

5.5. Paso 1d: Potencial efectivo total

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = -\frac{2}{r} + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (16)$$

Valores numéricos en la iteración 0 (evaluados con la densidad inicial $\alpha = 2$):

- En $r = 0.5$ Bohr (región de máxima densidad): $v_{\text{ext}} = -4.00$ Ha, $v_H \approx +0.89$ Ha, $v_{\text{xc}} \approx -0.92$ Ha
- El apantallamiento es parcial: v_{eff} es netamente atractivo
- Las 4 gráficas generadas por el script ilustran estos valores (ver `01_potenciales.png`)

5.6. Paso 2: Matrices del Hamiltoniano en la base STO

Expresamos los orbitales en la base $\{\chi_1, \chi_2\}$ y convertimos la ecuación diferencial en un problema algebraico mediante las **ecuaciones de Roothaan-Kohn-Sham**:

$$HC = SC\varepsilon \quad (17)$$

donde las matrices se calculan con el elemento de volumen esférico $dV = 4\pi r^2 dr$:

Matriz de solapamiento (integrales Gaussianas exactas):

$$S_{ij} = \int \chi_{i(r)} \chi_{j(r)} 4\pi r^2 dr = 4\pi \cdot \frac{2}{b_{ij}^3}, \quad b_{ij} = \beta_i + \beta_j \quad (18)$$

Para nuestra base ($b_{11} = 2.90$, $b_{12} = b_{21} = 4.36$, $b_{22} = 5.82$):

$$S = \begin{pmatrix} 1.030 & 0.352 \\ 0.352 & 0.128 \end{pmatrix} \quad (19)$$

Matriz cinética (derivación exacta):

$$T_{ij} = \int \chi_i \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \chi_j 4\pi r^2 dr \quad (20)$$

Usando $\nabla^2 [e^{\{-\beta r\}}] = (\beta^2 - 2\frac{\beta}{r})e^{\{-\beta r\}}$ e integrando por partes:

$$T_{ij} = 4\pi \frac{\beta_i \beta_j}{b_{ij}^3} \quad (21)$$

Error frecuente: Una derivación descuidada del Laplaciano esférico da un resultado con dos términos, pero al integrar sobre $4\pi r^2 dr$ los términos $\frac{1}{r}$ producen integrales $\int r e^{\{-\beta r\}} dr = \frac{1}{\beta^2}$ que **combinadas** simplifican exactamente a $4\pi \beta_i \frac{\beta_j}{b_{ij}^3}$. Las fórmulas con términos separados suelen tener errores de signo o factor que hacen diverger el SCF.

$$T = \begin{pmatrix} 1.081 & 0.724 \\ 0.724 & 0.671 \end{pmatrix} \quad (22)$$

Potencial externo (analítico):

$$(V_{\text{ext}})_{ij} = \int \chi_i \left(-\frac{Z}{r} \right) \chi_j 4\pi r^2 dr = -Z \cdot \frac{4\pi}{b_{ij}^2} \quad (23)$$

$$V_{\text{ext}} = \begin{pmatrix} -3.077 & -1.658 \\ -1.658 & -1.188 \end{pmatrix} \quad (24)$$

Potencial de Hartree y xc: integración numérica con v_H analítico y v_{xc} LDA.

El Hamiltoniano de Kohn-Sham completo es:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{ext}} + \mathbf{V}_H + \mathbf{V}_{\text{xc}} \quad (25)$$

5.7. Paso 3: Resolución del problema de autovalores

La ecuación Ecuación 17 es un **problema generalizado de autovalores** (la base no es ortogonal, por eso aparece $\mathbf{S}$). Se resuelve con la rutina `scipy.linalg.eigh(H, S)` en Python.

El autovector de menor autovalor ε_1 (el orbital 1s) da los coeficientes $\mathbf{C} = (c_1, c_2)^T$.

Los autovectores devueltos por `eigh` están normalizados en la métrica $\mathbf{S}$:

$$\mathbf{C}^T \mathbf{S} \mathbf{C} = \mathbf{I} \Rightarrow \int |\varphi|^2 4\pi r^2 dr = 1 \quad (26)$$

5.8. Paso 4: Nueva densidad y mezcla

La nueva densidad es:

$$n^{\{(k+1)\}}(r) = 2 |\varphi^{\{(k+1)\}}(r)|^2 \quad (27)$$

Para garantizar la convergencia usamos **linear mixing** (mezcla simple):

$$n^{\text{mix}(r)} = \alpha_{\text{mix}} n^{\{(k+1)\}}(r) + (1 - \alpha_{\text{mix}}) n^{\{(k)\}}(r), \quad \alpha_{\text{mix}} = 0.5 \quad (28)$$

En QE se usan esquemas más sofisticados (Broyden, Pulay/DIIS) que aceleran la convergencia usando el historial de iteraciones anteriores.

5.9. Paso 5: Energía total

La energía total en DFT **no** es simplemente $2\varepsilon_1$. El eigenvalor ε_1 incluye doble conteo de E_H y E_{xc} . La expresión correcta es:

$$E_{\text{DFT}} = \underbrace{2 \int \varphi \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \varphi d^3r}_{T_s = 2\mathbf{C}^T \mathbf{T} \mathbf{C}} + \underbrace{\int n v_{\text{ext}} d^3r}_{E_{\text{ext}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int v_H(r) n(r) d^3r}_{E_H} + \underbrace{-C_x \int n^{\frac{4}{3}} d^3r}_{E_{\text{xc}}} \quad (29)$$

El factor $\frac{1}{2}$ en E_H evita contar dos veces la repulsión entre cada par de electrones.

Resultados numéricos tras la convergencia (7 iteraciones):

Cantidad	Valor (Ha)	Significado físico
T_s	+2.7754	Cinética (no interactuante)
E_{ext}	-6.6484	Atracción electrón-núcleo
E_H	+2.0242	Repulsión electrostática $e-e$
E_{xc}	-0.8720	Intercambio LDA (Dirac)
E_{total}	-2.7208	Energía total DFT/LDA
ε_1	-0.4937	Eigenvalor orbital 1s

Coefficientes convergidos: $c_1 = +0.8454$ ($\beta = 1.45$), $c_2 = +0.4610$ ($\beta = 2.91$)

6. Comparación con valores de referencia

Método	E_{total} (Ha)	Comentario
--------	-------------------------	------------

Exacto (Hylleraas, 1929)	−2.9037	Serie convergente en coordenadas de Hylleraas
Hartree-Fock (base grande)	−2.8617	Sin correlación; 98.6% de la energía exacta
LDA (base grande)	−2.834	Solo intercambio de Dirac; subestima correlación
Este cálculo (LDA, STO-2)	−2.721	Base mínima; error de base + error de funcional
LDA+correlación (LDA-PW)	−2.900	Incluye correlación de Perdew-Wang

¿De dónde viene el error de 0.18 Ha? En este cálculo confluyen dos fuentes:

- **Error de base:** La base STO-2 es demasiado pequeña para describir la cúspide del orbital en $r = 0$ y la cola exponencial correctamente. Con una base más grande (STO-6G, o plano waves), la energía baja a −2.834 Ha.
- **Error de funcional:** La LDA de Dirac sin correlación sobreestima la energía en 0.07 Ha para el He. Los funcionales modernos (PBE, HSE, SCAN) incluyen la correlación.

Lección fundamental: En DFT existen dos fuentes de error sistemático — el **error de base** y el **error de funcional** — que deben controlarse por separado. En QE, la base de ondas planas se controla con el parámetro `ecutwfc` (energía de corte); el funcional se elige con `input_dft`.

7. Conexión con Quantum ESPRESSO

El cálculo que acaba de hacer a mano para el He es estructuralmente idéntico a lo que QE ejecuta para el silicio, el MoS₂ o cualquier otro material. Las diferencias son de escala e implementación:

Elemento	Este tutorial	Quantum ESPRESSO
Sistema	He, 1 átomo, $2e^-$	Celda periódica, N_k puntos-k
Base	2 STOs en 3D	Miles de ondas planas $e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}}$
Control de base	Exponentes β_i	<code>ecutwfc</code> (en Ry)
v_H	Poisson esférico	FFT + relación Poisson en espacio recíproco
v_{xc}	LDA Dirac	<code>input_dft='lda'</code> (PZ), <code>'pbe'</code> , <code>'hse'</code> , ...
Diagonalización	<code>scipy.linalg.eigh</code>	Davidson, LAPACK, ScaLAPACK
Mezcla	Linear $\alpha = 0.5$	Broyden, <code>mixing_beta</code>
Convergencia	$\Delta E < 10^{-7}$ Ha	<code>conv_thr</code> en Ry (típico 10^{-8} Ry)
Salida ε_i	−0.494 Ha (1s)	Energías de Kohn-Sham por banda y punto-k

El archivo de entrada de QE (`01_scf.in`) es simplemente la forma de especificar estos parámetros: la celda unitaria define el potencial externo, `ecutwfc` controla la base, y `conv_thr` fija la tolerancia de convergencia.

8. Resultados gráficos del cálculo

Las cuatro figuras siguientes son generadas automáticamente al ejecutar `script_dft_helio.py`.

8.1. Figura 1: Componentes del potencial efectivo

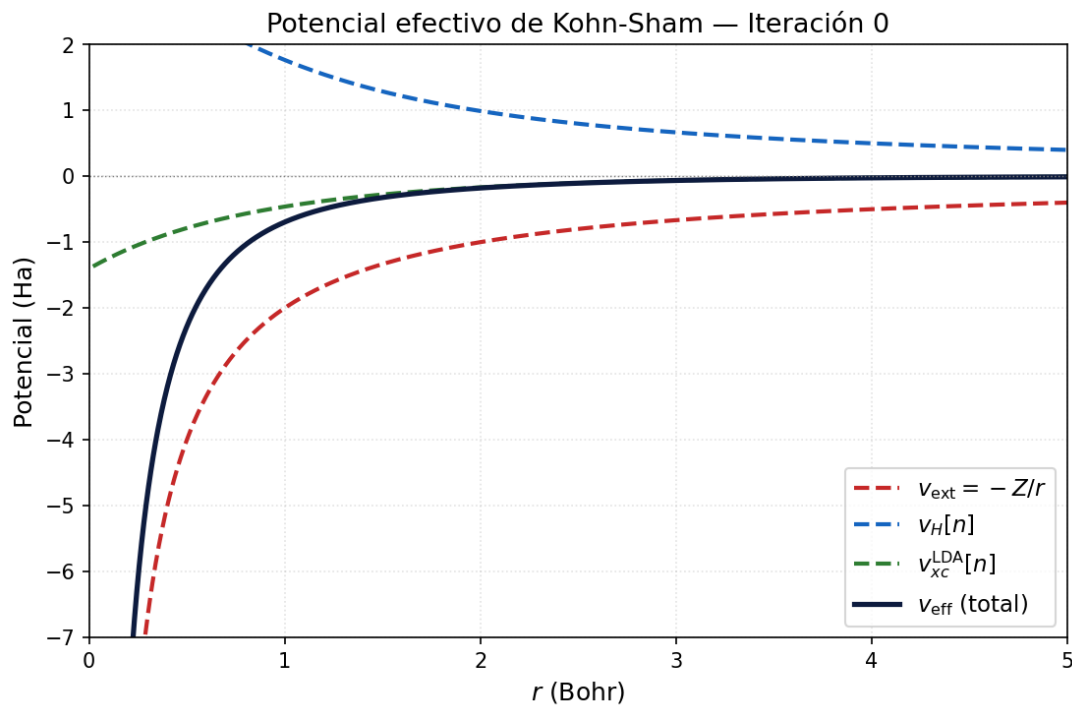


Figura 1: Potencial efectivo de Kohn-Sham en la iteración 0 ($\alpha = 2$, densidad tipo-H). El potencial externo $v_{\text{ext}} = -\frac{2}{r}$ domina cerca del núcleo. El potencial de Hartree $v_H > 0$ representa la repulsión clásica entre electrones. El término xc LDA $v_{\text{xc}} < 0$ es atractivo — representa el agujero de intercambio: un electrón «ahuyenta» a los demás de su vecindad, reduciendo la energía. El potencial efectivo total v_{eff} es la suma de los tres.

Nota física: Para $r \rightarrow \infty$, $v_{H(r)} \rightarrow +\frac{2}{r}$ y $v_{\text{ext}(r)} \rightarrow -\frac{2}{r}$, de modo que $v_{\text{eff}} \rightarrow 0$ más rápido que $\frac{1}{r}$. Un electrón lejano «ve» un átomo neutro (núcleo +2 apantallado por 2 electrones). En los metales este apantallamiento es incompleto y genera los estados de superficie.

8.2. Figura 2: Densidad electrónica inicial vs. convergida

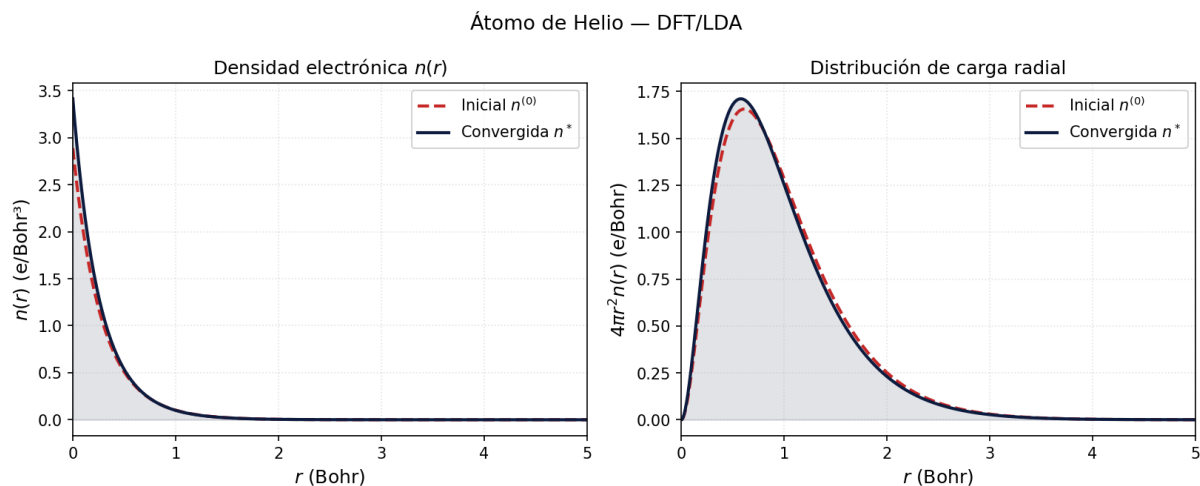


Figura 2: **Izquierda:** densidad $n(r)$ en electrones/ Bohr^3 . **Derecha:** distribución de carga radial $4\pi r^2 n(r)$, cuya integral da el número de electrones. La densidad convergida (azul oscuro) está ligeramente más compacta que la inicial (rojo punteado): la repulsión de Hartree expande la nube, mientras que el intercambio LDA la contrae. El máximo de la distribución radial (0.6 Bohr) coincide con el radio de Bohr escalado a $Z_{\text{eff}} \approx 1.69$.

8.3. Figura 3: Convergencia del ciclo SCF

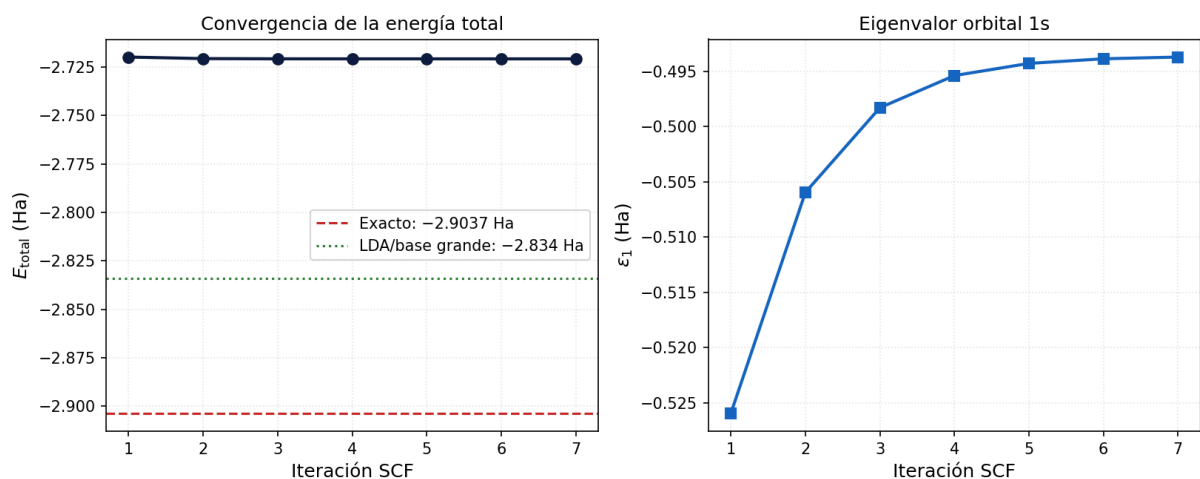


Figura 3: **Izquierda:** energía total por iteración. Las líneas de referencia muestran el valor exacto (Hylleraas) y el límite de la LDA con base grande. La base STO-2 limita la precisión alcanzable. **Derecha:** eigenvalor orbital ϵ_1 . Ambas cantidades convergen monótonamente en 7 iteraciones con `mixing = 0.5`. Sin mezcla (`mixing = 1.0`) el SCF oscila — pruébalo en el ejercicio 3.

8.4. Figura 4: Orbital 1s inicial, convergido y referencia variacional

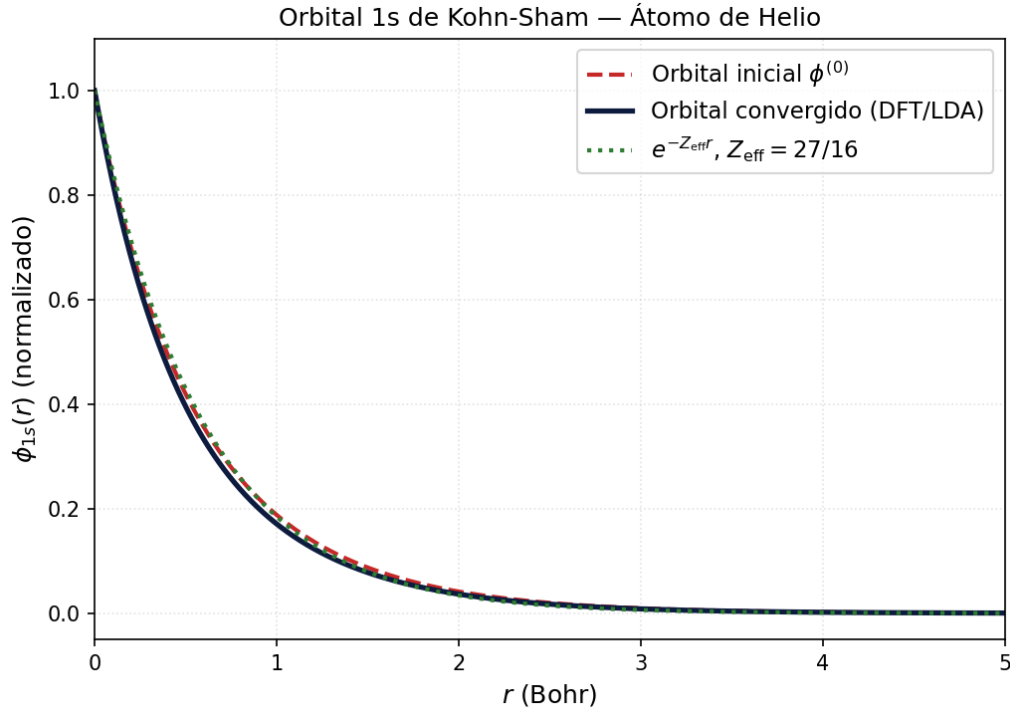


Figura 4: Orbital $\phi_{1s}(r)$ normalizado al máximo. El orbital convergido (DFT/LDA, azul) es ligeramente más difuso que la referencia $e^{-Z_{\text{eff}}r}$ con $Z_{\text{eff}} = \frac{27}{16} \approx 1.69$ (verde punteado), valor que minimiza la energía de Hartree. La diferencia refleja el efecto del funcional xc LDA, que tiende a deslocalizar ligeramente la densidad respecto a Hartree-Fock.

9. Guía del código Python

El script `script_dft_helio.py` implementa el ciclo SCF completo en 200 líneas. A continuación se explican los bloques fundamentales.

9.1. Bloque 1: Orbital y densidad

```
def orbital(r, c):  
    return sum(c[i] * np.exp(-betas[i] * r) for i in range(len(c)))  
  
def density(r, c):  
    return N_el * orbital(r, c)**2
```

La base STO son simples exponenciales. El orbital es una combinación lineal con coeficientes c . La densidad $n = N_{\text{el}} |\varphi|^2$ incluye el factor 2 de doble ocupación. Notar que `orbital(r, c)` devuelve un escalar para un r escalar — las gráficas llaman a estas funciones en un array con `np.array([f(ri, c) for ri in r_grid])`.

9.2. Bloque 2: Potencial de Hartree analítico

```
def v_hartree(r, c):  
    vh = 0.0  
    for i in range(nb):  
        for j in range(nb):  
            Aij = 2.0 * c[i] * c[j]  
            g = betas[i] + betas[j]  
            vh += Aij * 4*np.pi * (2/g**3)
```

```

- np.exp(-g*r)*(r/g**2 + 2/g**3)) / r
return vh

```

Esta función implementa la solución analítica de la ecuación de Poisson $\nabla^2 v_H = -4\pi n$. La densidad se expande en términos $A_{ij}e^{\{-\gamma_{ij}r\}}$ con $A_{ij} = 2c_i c_j$ y $\gamma_{ij} = \beta_i + \beta_j$. Para cada par (i, j) , la contribución a v_H es la solución de Poisson de una carga exponencial, que tiene forma analítica exacta. **Evita completamente la integración numérica doble**, haciendo el ciclo SCF entre 10 y 50 veces más rápido.

9.3. Bloque 3: Matrices del Hamiltoniano

```

# Solapamiento (analítico exacto)
S[i, j] = 4*np.pi * 2.0 / bij**3

# Cinética (analítico exacto)
T[i, j] = 4*np.pi * betas[i] * betas[j] / bij**3

# Potencial externo (analítico exacto)
Vext[i, j] = -Z * 4*np.pi / bij**2

# Potencial xc (numérico)
Vxc[i, j], _ = quad(integrand_xc, 1e-6, 15.0, limit=120)

```

Los tres primeros elementos de matriz tienen fórmulas cerradas, derivadas en el tutorial. Solo V_{xc} requiere integración numérica porque $n^{\{\frac{1}{3}\}}$ no tiene primitiva elemental. El parámetro `limit=120` en `quad` aumenta el número máximo de subintervalos para integrales difíciles cerca de $r = 0$.

9.4. Bloque 4: El ciclo SCF

```

for it in range(max_iter):
    H, S, T_mat, Vext_mat, VH_mat, Vxc_mat = build_matrices(c)
    eigvals, eigvecs = eigh(H, S)          # HC = SCε
    eps1 = eigvals[0]
    c_new = eigvecs[:, 0]                  # autovector de menor energía
    if orbital(1e-6, c_new) < 0:
        c_new = -c_new                     # fijar fase: φ > 0 en r≈0
    c_mix = mixing * c_new + (1-mixing) * c # mezcla lineal
    # ... normalizar, calcular E_total, verificar convergencia

```

`scipy.linalg.eigh(H, S)` resuelve el problema generalizado $HC = SC\varepsilon$ para matrices hermiticas. Devuelve autovalores en orden ascendente y autovectores S -ortonormales: $C^T SC = I$, lo que garantiza $\int |\varphi|^2 4\pi r^2 dr = 1$ automáticamente. La **corrección de fase** (línea 5) asegura que el orbital físico $1s$ sea positivo — `eigh` puede devolver el autovector con signo arbitrario.

9.5. Bloque 5: Energía total

```

Ts = 2.0 * c @ T_mat @ c          # Ts = 2 c^T T c
Eext = 2.0 * c @ Vext_mat @ c      # Eext = 2 c^T Vext c
EH, _ = quad(lambda r: 0.5 * v_hartree(r,c) * density(r,c) * 4*np.pi*r**2, ...)
Exc, _ = quad(lambda r: -Cx * density(r,c)**(4/3) * 4*np.pi*r**2, ...)

```

T_s y E_{ext} se calculan como productos matriciales (exactos, instantáneos). E_H y E_{xc} requieren integración numérica: $E_H = \frac{1}{2} \int v_{H(r)} n(r) 4\pi r^2 dr$ (el factor $\frac{1}{2}$ evita el doble conteo), y $E_{xc} = -C_x \int n^{\{\frac{4}{3}\}} 4\pi r^2 dr$. La energía total **no** puede calcularse como $2\varepsilon_1$ — esa suma introduce doble conteo de E_H y E_{xc} .

10. Ejercicios propuestos

Ejercicio 1 — A mano (derivación): Verifica que la integral de solapamiento $S_{ij} = 4\pi \cdot \frac{2}{b_{ij}^3}$ se obtiene de $\int_0^\infty r^2 e^{\{-b_{ij}r\}} dr = \frac{2}{b_{ij}^3}$ (integral Gamma). Generaliza: ¿cuánto vale $\int_0^\infty r^n e^{\{-ar\}} dr$?

Ejercicio 2 — A mano (derivación): Demuestra que $T_{ij} = 4\pi\beta_i \frac{\beta_j}{b_{ij}^3}$ usando $\nabla^2 [e^{\{-\beta r\}}] = (\beta^2 - 2\frac{\beta}{r})e^{\{-\beta r\}}$ y las integrales $\int_0^\infty r^2 e^{\{-br\}} dr = \frac{2}{b^3}$ e $\int_0^\infty r e^{\{-br\}} dr = \frac{1}{b^2}$.

Ejercicio 3 — Python (exploración): Corre el script `script_dft_helio.py` y:

- Cambia `alpha0` entre 1.0 y 3.0. ¿Cambia el resultado convergido? ¿Cambia el número de iteraciones?
- Cambia `mixing` a 0.1 y a 0.9. ¿Qué ocurre con la convergencia?
- Cambia `betas` a `[1.0, 3.0]` (base más distante). ¿Mejora o empeora la energía?

Ejercicio 4 — Físico (análisis): La gráfica `02_densidades.png` muestra que la densidad convergida es ligeramente más compacta que la inicial. Explica por qué. **Pista:** ¿qué efecto tiene v_H sobre el orbital $1s$? ¿Y v_{xc} ?

Ejercicio 5 — Conceptual: En el resultado obtenemos $\varepsilon_1 = -0.494$ Ha. Por el teorema de Koopmans de Hartree-Fock, $-\varepsilon_1 \approx \text{IE}$ (energía de ionización). El valor experimental de la primera IE del He es 0.904 Ha. ¿Por qué el eigenvalor de KS **no** representa directamente una energía de ionización? ¿Cómo se calcularía correctamente con DFT?

Script Python: `script_dft_helio.py` · Gráficas: `01-04_*.png`
Escuela ECMA_QE 2026 · <http://ecma.uniandes.edu.co>