

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE CONDICIONES QUE GARANTIZAN LA N-REPRESENTABILIDAD EN LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD PARA TEMPERATURAS FINITAS EN EL ENSAMBLE GRAN CANÓNICO

**PROYECTO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
FÍSICO**

CRISTIAN ANDRÉS VEGA ACOSTA
cristian.andres.vega@gmail.com

DIRECTOR: EDUARDO V. LUDEÑA ABARCA, PH.D
popluabe@yahoo.es

CO-DIRECTOR: CÉSAR COSTA VERA, PH.D
cesar.costa@epn.edu.ec

Quito, Mayo 2016

DECLARACIÓN

Yo CRISTIAN ANDRÉS VEGA ACOSTA, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría, que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la Normatividad Institucional vigente.

Cristian Andrés Vega Acosta

CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por CRISTIAN ANDRÉS VEGA ACOSTA bajo nuestra supervisión.

Eduardo Ludeña, Ph.D
Director del Proyecto

César Costa, Ph.D
Co-Director del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a toda mi familia: Catalina, Carlos, Esteban, Angelo, Paula, Annita y Domenica; pero especialmente a Eulalia, Magdalena y Julio, por ser los pilares de mi formación, las personas que más me quieren, las personas en quien más confío, los que me apoyan incondicionalmente en tiempos buenos y malos, los que me reprenden cuando es necesario y sobre todo quienes a pesar de las circunstancias, siempre me lo han dado todo y nunca han dejado de creer en mí, a Ustedes “mis Mayores” no me va a alcanzar la vida para retribuirles todo el cariño que día a día me dan.

Quiero agradecer al Profesor Eduardo Ludeña por haber aceptado dirigir este proyecto, por su amistad, tiempo, apoyo, conocimiento, su gran hospitalidad y, por hacer que los largos viajes para visitarlo no fueran una carga, sino una constante expectativa de aprendizaje en el quehacer de un científico, uno amable, seguro, humilde y familiar.

Un agradecimiento a las personas que son la familia que escogí: Edison, Mario, Ruth, Sintya, Diego, Javier, a los “Ingapircas” y a los eternos y queridos “Zánganos” (Lenin, Ramiro y Daniel). Todos Ustedes, amigos míos, tienen mi gratitud por su infinita disposición para compartir momentos y, al igual que mi familia de sangre, por estar conmigo, por nunca dejar que me rinda y por confiar en mí.

Finalmente mi agradecimiento más importante es a la Vida, por permitirme tener todo tipo de situaciones, por ponerme pruebas que parecían imposibles de superar, por darme la fuerza para afrontarlas, por presentarme oportunidades que aproveché y por otras que desaproveché, pero especialmente por dejarme ver que todo lo vivido hasta ahora, es sólo una pequeña muestra de lo que está por ocurrir.

*“ No sólo no hubiera sido nada sin ustedes, sino con toda la gente que estuvo a mi alrededor desde el comienzo. Algunos siguen hasta hoy.
¡Gracias totales! ”*

Frase adaptada de “El Último Concierto”
Gustavo Cerati

Dedicado a la memoria de
Roberto, Itza y Rodrigo

Que en paz descansen

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

El presente trabajo aborda un problema de fundamentación en la teoría del Funcional de la Densidad y es el de la N-representabilidad. Al ser un estudio enfocado en la fundamentación de la teoría hay que tomar en cuenta muchos detalles, que a pesar de ser pequeños, pueden ser importantes para el desarrollo del trabajo, y es que precisamente debido a lo minucioso de la teoría que el avance ha sido lento y complicado.

El autor revisó todas las referencias indicadas en la bibliografía, algunos artículos más meticulosamente que otros y de los libros, se hizo énfasis en las partes de interés y pertinentes al tema. Haciendo una descripción un tanto más detallada, se resumieron la mayoría de los artículos, se hicieron mapas conceptuales, se reprodujeron las ecuaciones, se demostraron los teoremas, se tomaron gráficos de las referencias citadas, se adaptó un cuadro y varias ideas, para finalmente organizarlo todo de una manera lógica, coherente y concatenada. La adecuada organización de la información, varias correcciones, temas adicionales y temas sobrantes, además de detalles fundamentales fueron añadidos, quitados o modificados por el director de este proyecto de titulación, con el fin de presentar un documento de calidad tanto en el contenido como en la redacción.

Los capítulos uno y dos contienen información relacionada a los fundamentos de la Teoría del Funcional de Densidad, generalidades acerca de la DFT, formulaciones adicionales, ensambles y una introducción al problema de la N-representabilidad. Estas referencias se encuentran sin mayores inconvenientes en la mayoría de textos relacionados al tema y al no ser tan especializados, presentan una buena manera de entender el problema. Debido a la abundancia de fuentes bibliográficas se resumió la información obtenida y se enfatizaron los temas que serían utilizados más adelante.

El capítulo tres incluye la descripción del problema de la N-representabilidad dentro del contexto de Hohenberg-Kohn-Sham de DFT y para estados puros. Esto con el fin de entender la totalidad del problema y de obtener un modelo a seguir para cuando se extienda la idea a un escenario más general. También se estudió la formulación de Levy y la relación que guarda con la N-representabilidad de la matriz-2 y se establecieron los puntos claves previos a la extensión del problema.

En el capítulo cuatro se extienden los razonamientos obtenidos previamente, ahora dentro del esquema teórico de interés, se hicieron las adaptaciones necesarias y al igual que antes, se añadieron tópicos que se creían pertinentes. Se añaden por ejemplo conceptos de mecánica estadística y la formulación de Mermin además de temas particulares concernientes a la DFT para Temperaturas Finitas.

El capítulo cinco incluye los resultados más generales en relación a las condiciones de N-representabilidad. Se citan y demuestran los teoremas que son básicos a la hora de construir funcionales N-representables cuando se trabaja con funcionales específicos, como es el caso del funcional de Hohenberg y Kohn,

el de energía cinética, el de interacción electrón-electrón, y las condiciones de N-representabilidad para el funcional de energía cinética y el de intercambio-correlación. Adicionalmente se presentan las ecuaciones (5.8) - (5.10), las cuales son una novedad no trivial en FT-DFT y el aporte importante de este trabajo, pues además de presentar una posible definición para el funcional $\mathcal{F}[\rho]$, establecen la base matemática para la introducción rigurosa de las condiciones de N-representabilidad en el potencial gran canónico, por lo tanto son fundamentales al momento de crear un principio variacional que cumpla con la desigualdad de Gibbs.

En el capítulo seis se listan las conclusiones que surgieron durante la realización de este trabajo y se menciona que este tema aún puede proveernos de más información, dependiendo del enfoque y de las condiciones que le proporcionemos al problema.

Finalmente hay que señalar que en algunas partes de este documento se tomaron secciones específicas de los artículos al que se las referencia, esto es porque explican de una manera clara y detallada la forma práctica de conseguir las condiciones de N-representabilidad buscadas, por lo tanto era necesario su inclusión con pequeñas modificaciones y redactándolas dentro del enfoque del problema de estudio.

Índice general

1. Introducción	1
2. Aspectos básicos de la Teoría del Funcional de Densidad	5
2.1. Formulación general de DFT	6
2.1.1. Consideraciones iniciales	6
2.1.2. El principio variacional	7
2.1.3. La energía	7
2.1.4. Esquema de Kohn-Sham	10
2.2. Formulación de Levy	12
2.2.1. Ensamblados DFT y formulación de Lieb	13
2.2.2. Introducción al problema de la N-representabilidad	15
3. Condiciones para la N-representabilidad de los funcionales de densidad para estados puros en el contexto de HKS-DFT	17
3.1. La energía como un funcional de la matriz reducida de segundo orden	17
3.2. Condiciones de N-representabilidad de la matriz-2	20
3.3. Definición de la búsqueda restringida de Levy	26
3.4. Relación entre la búsqueda restringida de Levy y la N-representabilidad de la matriz-2	28
4. Condiciones para la N-representabilidad de los funcionales de densidad del ensamble gran canónico en el contexto de FT-DFT	30
4.1. La mecánica estadística en el contexto de FT-DFT	31
4.2. Formulación de Mermin	33
4.3. Determinación del potencial gran canónico por medio de la búsqueda restringida de Levy	35
4.4. Condiciones para funcionales de DFT para temperatura finita	36
4.4.1. Escalamiento de coordenadas para FT-DFT	38
4.4.2. El caso de electrones no interactuantes en FT-DFT	39
4.4.3. El caso de electrones interactuantes en FT-DFT	40
4.4.4. Fórmula de conexión adiabática en FT-DFT	41
5. Análisis y discusión de resultados	43
5.1. Reformulación del principio variacional del potencial gran canónico en términos de la matriz-2	43
5.2. Condiciones de N-representabilidad para el funcional de Hohenberg-Kohn	45

5.2.1. Funcionales de energía cinética y de interacción electrón-electrón	47
5.2.2. Condiciones de N-representabilidad para el funcional de la energía cinética	51
5.2.3. Condiciones de N-representabilidad para la energía de intercambio-correlación	52
6. Conclusiones	54

Índice de cuadros

2.1. Para algunos átomos se presentan la aproximación DFT, el valor de la misma y el valor exacto para la energía del estado base en Hartrees. Cuadro adaptado de [38], página 151.	15
---	----

Índice de figuras

1.1. Importancia de la DFT en número de artículos por año	1
2.1. Funcionales aproximados	16

RESUMEN

Uno de los problemas de fundamentación más importantes dentro de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) es el de la N-representabilidad del funcional de la energía. Este problema consiste en determinar las condiciones que debe satisfacer el funcional de la energía expresado como un funcional de la densidad para que corresponda al funcional de la energía expresado como funcional de la función de onda multipartículas. En el caso de la N-representabilidad del funcional de la energía libre dentro del contexto del ensamble gran canónico, el cual es relevante al caso de la Teoría del Funcional de la Densidad para Temperaturas Finitas (FT-DFT), este problema consiste en determinar las condiciones que debe satisfacer el funcional de la energía libre expresado como un funcional de la densidad para que corresponda al funcional de la energía libre expresado en términos de la matriz densidad de N-partículas. En este trabajo se hace una revisión del problema de la N-representabilidad para el funcional de la energía en la versión de DFT de Hohenberg, Kohn y Sham (HKS-DFT) tanto para el caso de estados puros como de ensambles. Se examina la formulación de DFT para temperaturas finitas y se hace una revisión del problema de la N-representabilidad para esta extensión. Se hace una revisión de las condiciones necesarias y suficientes de N-representabilidad que han sido determinadas para la matriz-2 y de su relación con el problema de la N-representabilidad en DFT. Se examinan estos resultados con miras a satisfacer las condiciones de N-representabilidad que se deben cumplir el funcional de la energía libre en el caso del ensamble gran canónico para temperaturas finitas. Finalmente se detallan conclusiones derivadas de presente estudio.

Palabras clave: Teoría del funcional de densidad, condiciones de N-representabilidad, temperaturas finitas, funcional de la energía.

ABSTRACT

One of the most important problems in the foundations of Density Functional Theory (DFT) is the N-representability of the energy functional. This problem has to do with how to determine the conditions that must satisfy the functional energy expressed as a functional of the density to match the functional energy expressed as a functional of the many-particle wave function. In the case of the N-representability of the free energy functional, within the context of the grand canonical ensemble, which is relevant to the case of Density Functional Theory for Finite Temperatures (FT-DFT), this problem is to determine the conditions to be met by the free energy functional expressed as a functional of the density to match the free energy functional expressed in terms of the density matrix of N-particles. This paper presents a review of the problem of the N-representability for the energy functional in the DFT version of Hohenberg, Kohn and Sham (HKS-DFT) for both the case of pure states and ensembles. DFT formulation for finite temperatures is examined and a review of the problem of N-representability for this extension is made. A review of the necessary and sufficient conditions of N-representability that have been determined for the 2-matrix and its relationship with the problem of N-representability in DFT is also carried out. These results are examined having in mind satisfying the conditions of N-representability that must be met by the free energy functional in the case of grand canonical ensemble for finite temperatures. Finally some details are given for conclusions derived from the present work.

Keywords: Density functional theory, N-representability conditions, finite temperatures, energy functional.

Capítulo 1

Introducción

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) se ha convertido en la más popular y útil aproximación computacional para estudiar una amplia variedad de sistemas de nanomateriales y sistemas multielectrónicos en sus estados base, cuyos cálculos eran impensables algunas décadas atrás. La razón de su popularidad yace en un buen balance entre una precisión razonable y, al mismo tiempo un bajo costo y una alta eficiencia computacional (Ver Fig.1.1) [11]. La versión de DFT de Hohenberg-Kohn-Sham (HKS-DFT) es la teoría multicuerpos usada más ampliamente para cálculos de estructuras electrónicas de átomos, moléculas, sólidos y superficies de sólidos.

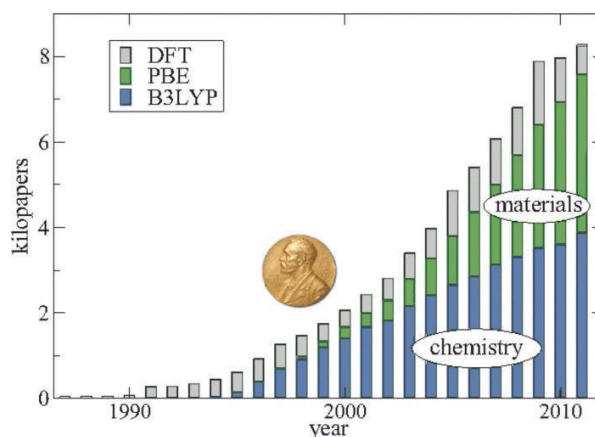


Figura 1.1: Se muestra el número de artículos dado por Web of Knowledge cuando DFT es buscado como tópico en color gris, la fracción de artículos que citan B3LYP (actualmente la aproximación más popular en química) en azul y, la fracción que cita a PBE (aproximación más popular en materiales) en verde. Gráfico tomado de [11].

La razón de tan amplio uso es que la mecánica cuántica para cálculos de sistemas multielectrónicos se ve superada cuando se habla de elementos que van más allá del Hidrógeno y del Helio. La dificultad radica en que una solución directa a este problema, es decir, la aplicación de la ecuación de Schrödinger en su versión numérica, variacional o mediante la teoría de perturbaciones, aún está actualmente fuera del alcance de las más avanzadas supercomputadoras [38].

La DFT surge de la teoría de átomos de Thomas y Fermi, la misma que puede ser interpretada como una aproximación semiclásica, donde la energía de un sistema es escrita como un funcional de la densidad de un sistema. Esta teoría ha sufrido modificaciones a lo largo de los años y en cada desarrollo se ha intentado expresar la energía total de un sistema multipartículas como un funcional de la densidad de un sistema monopartícula [34]. Estos intentos carecen de una sólida fundamentación teórica a pesar de ser plausibles desde un punto de vista práctico [38].

En 1964 Hohenberg y Kohn trabajaron en un teorema que establece que la energía exacta del estado base es un funcional de la densidad exacta del estado base de un sistema monopartícula [28]. Este teorema justifica los intentos anteriores de generalizar directamente la teoría de Thomas y Fermi, sin embargo no dice cómo construir los funcionales, en otras palabras, es un teorema de existencia para el funcional de la densidad de energía. El teorema de Hohenberg-Kohn ha incentivado el interés en DFT, a pesar de ello esta teoría no puede considerarse aún completamente elaborada, hecho que fue probado por un número considerable de autores.

Se debe además tomar en cuenta que debido a la naturaleza aproximada de todos los funcionales basados en el teorema de Hohenberg-Kohn, se tiene un nuevo problema y es que estos funcionales no son N-representables; esto significa que todos los métodos aproximados basados en el teorema de Hohenberg-Kohn no están en correspondencia uno a uno ni con la ecuación de Schrödinger ni con el principio variacional del que la ecuación sobreviene [35]. Una forma en la que se intentó solucionar el problema de la N-representabilidad fue trabajando en aproximaciones para el estudio de sistemas multicuerpos basados en la Matriz Densidad Reducida de Segundo Orden (2-RDM por sus siglas en inglés) ya que es una aproximación que cumple estrictamente con los dictámenes de la mecánica cuántica; en este punto surgió el problema de la N-representabilidad de la matriz-2.

Por mucho tiempo se pensó que la condición de N-representabilidad de la matriz-2 podría ubicarse en las condiciones de N-representabilidad de la densidad monopartícula, además se pensó que la N-representabilidad no cuenta dentro de la versión de DFT de Hohenberg-Kohn-Sham. Finalmente esto resultó estar muy lejos de la realidad ya que la falta de N-representabilidad funcional presente en todas versiones aproximadas, introduce muy serios defectos en la teoría y lleva a resultados erróneos [47].

Un tópico bastante importante a tomar en cuenta es el tema de la N-representabilidad de la teoría del funcional de densidad para temperaturas finitas. Este aspecto ha sido reconocido recientemente como el escollo más importante en el desarrollo de la versión de Hohenberg-Kohn-Sham de DFT [46] y, como es de esperar, se han propuesto soluciones tanto teóricas [36, 37, 66] como prácticas [1]. Sin embargo y pese al reconocimiento formal, poco se ha hecho para imponer las condiciones de N-representabilidad en la construcción de los funcionales usados comúnmente en DFT; de hecho, la gran mayoría de funcionales no cumplen con

estas condiciones, sin embargo son simples y fáciles de usar.

El desarrollo de DFT para temperaturas finitas en los últimos años la ha convertido en la base de aplicaciones tecnológicas en lo que se conoce como Materia Tibia Densa (WDM por sus siglas en inglés), las mismas que son el resultado de un intenso desarrollo de funcionales aproximados que buscan representar $\Omega_{xc}[n(\mathbf{r})]$ y con ello resolver problemas concretos [22].

Uno de los problemas importantes que ha sido identificado en DFT es el de la N-representabilidad del funcional de la energía $F[\rho]$ [2, 47]. El funcional de la energía es una expresión que presenta varios términos, de los cuales el que nos interesa es el de intercambio y correlación $\Omega_{xc}[n(\mathbf{r})]$; por lo tanto, este trabajo plantea determinar las condiciones que debe satisfacer $\Omega_{xc}[n(\mathbf{r})]$ para que la N-representabilidad del funcional de la energía sea satisfecha completamente, ya que esto aún no se ha realizado en el marco del ensamble gran canónico y de la Teoría del Funcional de la Densidad para Temperaturas Finitas (FT-DFT por sus siglas en inglés)¹.

En la actualidad la versión más usada de DFT es la HKS-DFT en la que se trabaja con una matriz densidad para estados puros. En este estudio de FT-DFT, se aborda el caso en que la matriz densidad corresponde a un ensamble gran canónico².

De manera general, el potencial Ω del ensamble gran canónico es un funcional de la matriz densidad Γ^N de N partículas, el cual depende de $3N$ coordenadas espaciales y N de spin, sin embargo, puede reescribirse como un funcional de la densidad electrónica para que únicamente dependa de tres coordenadas espaciales y una de spin [38]. Posteriormente se lo puede reescribir también usando un Hamiltoniano reducido \hat{K} y una matriz D , a la que se denominará como Matriz Densidad Reducida de Segundo Orden (2-RDM).

La inclusión de estos términos da lugar a que la N-representabilidad involucre el llamado problema de la matriz-2, la misma que es una matriz densidad reducida de segundo orden que proviene de la función de onda de un sistema de N partículas [47]. El desarrollo teórico de la DFT requiere condiciones matemáticas precisas sobre esta matriz que no son necesariamente obvias.

La versión HKS-DFT indica que la densidad viene de una función de onda, más esto no implica que sea un funcional N-representable y por ello es importante resolver el problema de la matriz-2. Este resultado será útil para encontrar explícitamente las condiciones de N-representabilidad que se deben cumplir cuando se trata del ensamble gran canónico para temperaturas finitas.

¹La versión de DFT para temperaturas finitas surgió a partir de la extensión de los teoremas de Hohenberg-Kohn [28] hecha por Mermin para el ensamble gran canónico [55]. Esta extensión ha dado origen a una rama teórica y de aplicaciones de DFT que se conoce en forma genérica como FT-DFT.

²Se usa el ensamble gran canónico porque es el ensamble más genérico dentro de la mecánica estadística.

Los esfuerzos teóricos han sido seguidos por el desarrollo de esquemas computacionales que han conducido a algoritmos cuyos niveles de eficiencia compiten con aquellos de la química cuántica. En efecto, actualmente la situación de la matriz-2 se ve promisorio por el progreso computacional y gracias a esto, se puede decir que el estudio de la DFT y sus múltiples variaciones es fundamental no solo para la sustentación de la teoría, sino porque los productos generados tienen múltiples y variadas aplicaciones.

Capítulo 2

Aspectos básicos de la Teoría del Funcional de Densidad

El campo de la física de densidades es vasto y los métodos que la modelan son diversos. Este campo incluye amplios rangos de densidades, grandes temperaturas y presiones que llegan a regímenes donde las herramientas más apropiadas son las de la física de plasmas, adicionalmente incluye el interés en estudiar la WDM [23]. Particularmente la WDM es más cercana a la temperatura cero y a la estructura electrónica de los estados base que los métodos propios del campo; aquí la teoría del funcional de la densidad de Kohn-Sham (KS-DFT) provee un modelo para calcular propiedades específicas de materiales de una manera muy precisa.

Desde el inicio es importante entender que la lógica y la metodología de KS-DFT a veces es extraña a otras técnicas usadas en física teórica. Los procedimientos de KS-DFT parecen simples, sin embargo la teoría subyacente es sorprendentemente delicada. Consecuentemente, los progresos en desarrollar aproximaciones útiles o aún en escribir expresiones formales correctas han sido increíblemente lentos [62].

En el artículo publicado por Hohenberg y Kohn acerca del gas de electrones no homogéneo en el que tratan el estado base de un gas de electrones interactuantes dentro de un potencial $v(\mathbf{r})$, se prueba que existe un funcional universal de la densidad $F[n(\mathbf{r})]$, independiente de $v(\mathbf{r})$, tal que la expresión $E \equiv \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n(\mathbf{r})]$ tiene como valor mínimo el estado base de energía correcto asociado con $v(\mathbf{r})$ [28]. En este artículo se desarrolla un principio variacional exacto para el estado base de energía, en el que la densidad $n(\mathbf{r})$ es una función variable. Dentro de este principio se introduce un funcional universal $F[n(\mathbf{r})]$, que se aplica a todos los sistemas electrónicos en el estado base sin importar cual sea el potencial externo. El principal objetivo es la descripción del funcional que cuando se conoce, es relativamente fácil determinar el estado base de energía en un potencial externo dado [28].

2.1. Formulación general de DFT

La reformulación del problema de varios electrones interactuando en términos de la densidad electrónica en lugar de la función de onda multielectrónica ha sido buscada desde los inicios de la mecánica cuántica ya que provee una ventaja clara: mientras que la función de onda de electrones interactuantes depende de una manera compleja de todas las coordenadas de las partículas, la densidad de las partículas es una función dependiente únicamente de tres coordenadas espaciales. En un inicio se pensaba que formular la mecánica cuántica en términos de la densidad de partículas daba una solución aproximada como la del método de Thomas y Fermi. Sin embargo, a mediados de la década del sesenta, Hohenberg y Kohn probaron que para sistemas de electrones en un potencial externo, todas las propiedades del estado base son determinadas únicamente por la densidad de las partículas del estado base [28].

Otra aproximación importante al problema de varias partículas aparece en el desarrollo de la mecánica cuántica y es la aproximación monopartícula. Aquí, el potencial de dos partículas que representa la interacción entre ellas es reemplazado por el potencial efectivo de una sola partícula.

Un año después de que Hohenberg y Kohn probaron su teorema, Kohn y Sham hicieron un gran avance [33], tomaron la densidad de partículas del estado base como cantidad básica y demostraron que los efectos de intercambio-correlación debidos a la interacción electrón-electrón pueden ser tratados mediante una ecuación de Schrödinger efectiva de una sola partícula. Aunque Kohn y Sham publicaron su trabajo usando una aproximación de densidad local, ellos señalaron la exactitud de ese esquema si el funcional exacto de intercambio-correlación fuera usado. Hoy en día el marco de Kohn y Sham es usado en casi todos los cálculos de DFT de estructura electrónica, enfocados mayoritariamente en mejorar las aproximaciones de la energía de intercambio-correlación [33]. Por esto se dice que el teorema de Hohenberg-Kohn y el esquema de Kohn-Sham son los elementos básicos de la DFT moderna.

2.1.1. Consideraciones iniciales

En general se consideran sistemas dentro de la aproximación Born-Oppenheimer y por facilidad, a las ecuaciones en unidades atómicas. Se considera un sistema formado por un número arbitrario de electrones encerrados en una caja grande moviéndose bajo la influencia de un potencial externo $v(\mathbf{r})$ y de la repulsión Coulómbica mutua.

El Hamiltoniano es $H = T + V + U$ y por simplicidad se asume que sólo se trata con sistemas en los que el estado base es no degenerado. Se denota a la densidad electrónica del estado base Ψ por $n(\mathbf{r})$.

Se sabe que $v(\mathbf{r})$, hasta dentro de una constante es un funcional único de $n(\mathbf{r})$ [28]; ya que, a su vez $v(\mathbf{r})$ fija H tal que todo el estado base de varias partículas

es un funcional único de $n(\mathbf{r})$.

2.1.2. El principio variacional

Como Ψ es un funcional de $n(\mathbf{r})$ entonces también lo es la energía cinética y la de interacción. Según [28] se define entonces

$$F[n(\mathbf{r})] \equiv (\Psi, (T + U)\Psi) \quad (2.1)$$

donde $F[n]$ es un funcional universal, válido para cualquier número de partículas y cualquier potencial externo.

Para un potencial dado $v(\mathbf{r})$ el funcional de la energía es

$$E_v[n] \equiv \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n] \quad (2.2)$$

Entonces $E_v[n]$ asume su valor mínimo para el $n(\mathbf{r})$ correcto, si las funciones admisibles quedan restringidas por la condición

$$N[n] \equiv \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad (2.3)$$

Si $F[n]$ fuera un funcional de n conocido y suficientemente simple, el problema de determinar la energía del estado base y la densidad en un potencial externo dado sería más manejable ya que requeriría sólo de la minimización de un funcional de una función de densidad tridimensional, sin embargo la mayor parte de las complejidades de los problemas multielectrónicos están asociadas con la determinación del funcional universal $F[n]$.

2.1.3. La energía

El Hamiltoniano no relativista de N electrones interactuantes moviéndose en un potencial estático $v(\mathbf{r})$, según [62] es

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} := -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) \quad (2.4)$$

donde \hat{T} es el operador de energía cinética total, \hat{V}_{ee} describe la repulsión entre electrones y \hat{V} es un operador escalar local. Esto incluye la interacción de los electrones con el núcleo y cualquier otro potencial escalar externo.

Los estados propios $\Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ del sistema se obtienen resolviendo el problema de valores propios

$$\hat{H}\Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.5)$$

con condiciones de frontera apropiadas para el sistema físico a resolver. La Ec.(2.5) es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Particularmente

es de interés el estado base, es decir el estado propio con la energía más baja y se asume que la función de onda puede ser normalizada.

Debido a la interacción entre electrones \widehat{V}_{ee} , una solución explícita y cerrada del problema multielectrónico en la Ec.(2.5) en general no es posible. Pero ya que la predicción precisa en un amplio rango de fenómenos físicos y químicos requiere la inclusión de interacciones electrón-electrón, se necesita de un camino para aproximar soluciones imprecisas. Una vez que se sabe el número de electrones con interacciones Coulómbicas, el Hamiltoniano se determina especificando el potencial externo [62]. Para un $v(\mathbf{r})$ dado, la energía total es un funcional de la función de onda $\Psi_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ multicuerpos

$$E_v[\Psi] = \langle \Psi | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V} | \Psi \rangle \quad (2.6)$$

El funcional de la energía en la Ec.(2.6) puede ser evaluado para cualquier función de onda de N electrones y el principio variacional de Rayleigh-Ritz asegura que la energía del estado base E_0 está dada por

$$E_0 = \inf_{\Psi} E_v[\Psi] \quad (2.7)$$

donde el ínfimo se toma sobre todas las funciones de onda antisimétricas normalizadas. A continuación se aplica la ecuación de Euler-Lagrange, la misma que expresa la minimización de la energía como

$$\frac{\delta}{\delta \Psi} \{E_v[\Psi] - \mu[\langle \Psi | \Psi \rangle - 1]\} = 0 \quad (2.8)$$

donde la derivada del funcional se realiza sobre $\Psi \in \mathcal{L}^2(\mathbb{R}^{3N})$. La Ec.(2.8) conduce a la ecuación de Schrödinger multicuerpos y el multiplicador Lagrangiano μ se puede identificar como el potencial químico [62].

Ahora se tiene un procedimiento para encontrar soluciones aproximadas restringiendo la forma de las funciones de onda. Por ejemplo, en la aproximación de Hartree-Fock (HF) la forma de la función de onda está restringida a un único determinante de Slater. Construir métodos mecano cuánticos modernos sobre funciones de onda de tipo HF puede dar soluciones extremadamente precisas de la ecuación de Schrödinger. Desafortunadamente las aproximaciones basadas en funciones de onda que van más allá de HF son generalmente imprácticas debido a que el esfuerzo numérico crece con el número de partículas.

Tomando en cuenta la aproximación de Thomas y Fermi, surge la duda de si el papel que tiene la función de onda puede ser sustituido por la densidad de partículas [62], definida como

$$n(\mathbf{r}) := \langle \Psi | \sum_{i=1}^N \delta(\hat{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = N \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (2.9)$$

donde

$$\int d^3r n(\mathbf{r}) = N \quad (2.10)$$

en cuyo caso, se trabajaría con una función solamente de tres coordenadas espaciales sin importar el número de electrones.

Teorema de Hohenberg-Kohn

El teorema de dos partes de Hohenberg-Kohn asegura que la densidad electrónica es suficiente para determinar todas las cantidades observables de los sistemas [28]. Estas partes conectan conjuntos específicos de densidades, funciones de onda, y potenciales, exponiendo un nuevo marco de estudio para el problema de interacción multicuerpos.

Siguiendo el esquema presentado en [62], sea P el conjunto de potenciales externos que conduce a estados base no degenerados para N electrones. Para un potencial dado, el correspondiente estado base Ψ se obtiene mediante la solución de la ecuación de Schrödinger

$$v \longrightarrow \Psi, \quad \text{con } v \in P \quad (2.11)$$

las funciones de onda obtenidas de esta manera se llaman interactuantes v -representables, las mismas que se reúnen en el conjunto W . Las densidades de partículas correspondientes se pueden calcular usando la definición de la Ec.(2.9)

$$\Psi \longrightarrow n, \quad \text{con } \Psi \in W \quad (2.12)$$

las densidades de partículas de estados base obtenidas de esta manera se llaman también interactuantes v -representables y se denomina a su conjunto como D .

Dada una densidad $n \in D$, la primera parte del teorema de Hohenberg-Kohn establece que la función de onda $\Psi \in W$ que conduce a n es única salvo un factor de fase constante [28]. De igual manera, siguiendo [62], la segunda parte, en cambio especifica la correspondencia entre densidad y función de onda. Hohenberg y Kohn consideraron el potencial mediante una inversión completa de la ecuación de Schrödinger, así

$$\sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) = E - \frac{(\hat{T} + \hat{V}_{ee})\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} \quad (2.13)$$

con esto, mostraron que el elemento Ψ de W también determina los elementos v de P , salvo una constante aditiva. Se puede decir entonces que

$$\Psi \longrightarrow v, \quad \text{con } \Psi \in W \quad \text{y} \quad v \in P \quad (2.14)$$

Ahora, como consecuencia se ve que la primera y segunda parte del teorema producen

$$n \longrightarrow v + \text{constante}, \quad \text{con } n \in D \quad \text{y } v \in P \quad (2.15)$$

es decir, que la densidad del estado base determina el potencial externo hasta una constante trivial aditiva.

De la primera parte del teorema se sigue que cualquier observable del estado base es un funcional del estado base de la densidad de partículas [28]. Usando la dependencia uno a uno de la función de onda $\Psi[n]$ en la densidad de partículas se tiene

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = \langle \Psi[n] | \hat{O} | \Psi[n] \rangle = O[n] \quad (2.16)$$

por ejemplo, se puede definir el funcional

$$E_{v,HK}[n] := \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V} | \Psi[n] \rangle = F_{HK}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

donde v es el potencial externo y n puede ser cualquier densidad en D . Se nota que

$$F_{HK}[n] := \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[n] \rangle \quad (2.18)$$

es independiente de v . El segundo teorema de HK indica que F es independiente de v . Esto es por lo tanto un funcional universal de la densidad de partículas del estado base [28].

Si se hace que n_0 sea el estado base de la densidad de partículas del potencial v_0 , el principio variacional de Rayleigh-Ritz [62] señala que

$$E_{v_0} = \min_{n \in D} E_{v_0,HK}[n] = E_{v_0,HK}[n_0] \quad (2.19)$$

donde finalmente se ha obtenido un principio variacional basado en la densidad de partículas en lugar de la computacionalmente costosa función de onda.

2.1.4. Esquema de Kohn-Sham

Las expresiones exactas definiendo F_{HK} en la sección previa son sólo las formales. En la práctica F_{HK} debe ser aproximado. Encontrar aproximaciones que lleven a resultados útiles y precisos es una tarea extremadamente difícil, a tal punto que las aproximaciones de F_{HK} para orbitales libres no es algo que se busque dentro de la DFT moderna [62]. En lugar de ello se construyen aproximaciones eficientes introduciendo el esquema de Kohn-Sham, en el cual se emplea una descomposición de F_{HK} en términos de funcionales de densidad; de hecho este esquema de descomposición es tan efectivo que los esfuerzos de DFT para orbitales libres usan la estructura de Kohn-Sham pero no sus expresiones explícitas dependientes de los orbitales.

Funcional de Intercambio-Correlación de la Energía

Una gran parte de $F_{HK}[n]$ puede expresarse en términos de la energía cinética y electrostática. Esta descomposición, según [62], se da por

$$F_{HK}[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] \quad (2.20)$$

El primer término es la energía cinética del sistema de Kohn-Sham

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3r \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

El segundo es la energía Hartree, también llamada energía auto electrostática o energía Coulómbica

$$U[n] = \frac{1}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.22)$$

El sobrante se define como la energía de intercambio-correlación

$$E_{xc}[n] := F_{HK}[n] - T_s[n] - U[n] \quad (2.23)$$

que como su nombre lo indica, lleva las contribuciones de energía de intercambio y correlación cuando se trata de sistemas con más de una partícula. Ahora, si se comparan las Ec.(2.17) y Ec.(2.20) el funcional de la densidad de la energía total es

$$E_{v,HK}[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Se consideran también las ecuaciones de Euler para sistemas interactuantes y no interactuantes y, asumiendo la diferenciabilidad de los funcionales, las condiciones necesarias para tener la energía mínima respectivamente son

$$\frac{\delta F_{HK}}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.25)$$

y

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.26)$$

Trabajando con las ecuaciones Ec.(2.20), Ec.(2.25) y Ec.(2.26) se obtiene

$$v_s(\mathbf{r}) = v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

donde $v(\mathbf{r})$ es el potencial externo actuando sobre los electrones interactuantes, $v_H[n](\mathbf{r})$ es el potencial Hartree

$$v_H[n](\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \frac{\delta U}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.28)$$

y $v_{xc}[n](\mathbf{r})$ es el potencial de intercambio-correlación

$$v_{xc}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.29)$$

Mediante la descomposición dada en la Ec.(2.20) una parte significativa de F_{HK} está en la forma explícita de $T_s[n] + U[n]$ sin aproximación. Aunque a menudo pequeño, el funcional de densidad E_{xc} aún representa una parte importante de la energía total [62]. Su forma funcional exacta es desconocida y por lo tanto, en la práctica debe ser aproximada, sin embargo existen buenas y sorprendentemente eficientes aproximaciones para E_{xc} .

2.2. Formulación de Levy

Una consecuencia importante del teorema de Hohenberg-Kohn es que el principio variacional de Rayleigh-Ritz basado en la función de onda puede ser reemplazado por un principio variacional basado en la densidad de partículas [62]. Lo último es válido para todas las densidades en el conjunto D , el conjunto de las densidades v -representables. Desafortunadamente la v -representabilidad es una condición que no es fácilmente verificable para una función dada $n(\mathbf{r})$ [36]. Por lo tanto se desea formular un principio variacional sobre un conjunto de densidades caracterizado por condiciones simples. Esto fue proporcionado por Levy y luego reformulado y extendido por Lieb.

El punto de partida, según [62] es definir los espacios de Lebesgue y Sobolev de la forma usual, luego el conjunto W es ampliado a W_N , el cual incluye todas las funciones de onda Ψ antisimétricas y normalizadas de N partículas. El conjunto W_N ahora también contiene funciones de onda de N partículas que no son necesariamente funciones de onda del estado base de algún potencial externo v , aunque se mantiene en el mismo espacio de Sobolev como $W: \mathcal{H}^1(\mathbb{R}^{3N})$. Correspondientemente, el conjunto D es reemplazado por el conjunto D_N , el cual contiene las densidades generadas de las funciones de onda antisimétricas de N partículas en W_N usando la Ec.(2.9)

$$D_N = \left\{ n | n(\mathbf{r}) \geq 0, \int d^3r n(\mathbf{r}) = N, n^{1/2}(\mathbf{r}) \in \mathcal{H}^1(\mathbb{R}^3) \right\} \quad (2.30)$$

las densidades en D_N por lo tanto son llamadas N-representables. La construcción explícita de Harriman muestra que cualquier función integrable y positiva $n(\mathbf{r})$ es N-representable.

Levy reformuló el principio variacional [42] de forma de una ‘búsqueda restringida’

$$E_v = \inf_{n \in D_N} \left\{ \inf_{\Psi \rightarrow n | \Psi \in W_N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int d^3r n(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right\} \quad (2.31)$$

En esta formulación la búsqueda dentro de los brackets está limitada a las funciones de onda que producen una determinada densidad n . Luego, el mínimo se encuentra mediante la minimización exterior sobre todas las densidades. Aquí el potencial $v(\mathbf{r})$ actúa como un multiplicador de Lagrange para satisfacer las restricciones de la densidad en cada punto del espacio. En esta formulación [42] F_{HK} se reemplaza por

$$F_{LL}[n] := \inf_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle, \quad \text{con } \Psi \in W_N \text{ y } n \in D_N \quad (2.32)$$

entonces el funcional E_{HK} puede ser reemplazado por

$$E_{v,LL}[n] := F_{LL}[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}), \quad \text{con } n \in D_N \quad (2.33)$$

Si para un v_0 dado, se inserta la correspondiente densidad de partículas del estado base n_0 se tiene que

$$E_{v_0,LL}[n_0] = E_{v_0,HK}[n_0] = E_{v_0} \quad (2.34)$$

de donde

$$F_{LL}[n] = F_{HK}[n], \quad \text{para todo } n \in D \quad (2.35)$$

además, si se inserta otra densidad de partículas se obtiene

$$E_{v_0,LL}[n] \geq E_{v_0}, \quad \text{para } n \neq n_0 \text{ y } n \in D_N \quad (2.36)$$

En esta aproximación el caso degenerado no requiere de un cuidado especial. De hecho, la correspondencia entre potenciales, funciones de onda y densidades no se emplea explícitamente como se lo hizo en la formulación previa de Hohenberg-Kohn. Aunque se sabe que el ínfimo $F_{LL}[n]$ es un mínimo, la falta de convexidad del funcional causa serios problemas en la diferenciabilidad de F_{LL} , la misma que es necesaria para definir una ecuación de Euler para encontrar la auto consistencia de $n(\mathbf{r})$, pero que se soluciona mediante la formulación de DFT de Lieb [44].

2.2.1. Ensamblés DFT y formulación de Lieb

La diferenciabilidad de funcionales está esencialmente relacionada a su convexidad. Levy y Lieb probaron que el conjunto D no es convexo, ya que existen combinaciones de la forma

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^M \lambda_k n_k(\mathbf{r}), \quad \lambda_k = 1 \quad (0 \leq \lambda_k \leq 1) \quad (2.37)$$

donde n_k es la densidad correspondiente al estado base degenerado Ψ_k que no está en D [44].

Un conjunto convexo puede ser obtenido mirando a los ensambles. La densidad de un ensamble puede definirse mediante el operador densidad

$$\hat{D} = \sum_{k=1}^M \lambda_k |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k|, \quad \text{con } \sum_{k=1}^M \lambda_k = 1 \quad (0 \leq \lambda_k \leq 1) \quad (2.38)$$

El valor esperado de un operador \hat{O} en un ensamble se define como

$$O := \text{Tr} \{ \hat{D} \hat{O} \} \quad (2.39)$$

donde la traza se toma sobre un conjunto completo ortonormal de estados de N partículas arbitrario

$$\text{Tr} \left\{ \widehat{D}\widehat{O} \right\} := \sum_k \langle \phi_k | (\widehat{D}\widehat{O}) | \phi_k \rangle \quad (2.40)$$

Debido a que la traza es invariante bajo transformaciones unitarias se tiene que

$$\text{Tr} \left\{ \widehat{D}\widehat{O} \right\} = \sum_{k=1}^M \lambda_k \langle \Psi_k | \widehat{O} | \Psi_k \rangle \quad (2.41)$$

donde la energía obtenida de una matriz de densidad de la forma de la Ec.(2.38) es la energía total del estado base del sistema.

Las densidades de la forma de la Ec.(2.37) se llaman densidades de ensamble v -representables o E- V -densidades y se llama a este conjunto D_{EV} . Adicionalmente las densidades que pueden obtenerse de una sola función de onda se dice que son densidades de estados puros v -representables o PS- V -densidades [62].

El funcional F_{HK} puede extenderse como

$$F_{EHK}[n] := \text{Tr} \left\{ \widehat{D} \left(\widehat{T} + \widehat{V}_{ee} \right) \right\}, \quad \text{con } n \in D_{EV} \quad (2.42)$$

donde \widehat{D} es cualquier matriz de densidad correspondiente a una densidad n mientras mantiene la forma de la Ec.(2.38). El problema aquí radica en que tanto D como el conjunto D_{EV} son difíciles de caracterizar; además al igual que F_{HK} y F_{LL} , no se dispone de una prueba de la diferenciabilidad de F_{EHK} .

La formulación de Lieb [44] aborda la diferenciabilidad restringiendo P a $P = \mathcal{L}^{3/2}(\mathbb{R}^3) + \mathcal{L}^\infty(\mathbb{R}^3)$ y requiriendo que las funciones de onda estén en

$$W_N = \{ \Psi | \|\Psi\| = 1, T[\Psi] \leq \infty \} \quad (2.43)$$

El funcional universal se define como

$$F_L[n] := \inf_{\widehat{D} \rightarrow n \in D_N} \text{Tr} \left\{ \widehat{D} \left(\widehat{T} + \widehat{V}_{ee} \right) \right\} \quad (2.44)$$

y se sabe que el ínfimo es un mínimo. Requiere de atención especial el hecho de que según la definición dada por la Ec.(2.44) \widehat{D} es una matriz densidad genérica de la forma

$$\widehat{D} = \sum_k \lambda_k |\Psi_k\rangle \langle \Psi_k|, \quad \text{con } \sum_k \lambda_k = 1 \quad (0 \leq \lambda_k \leq 1) \quad (2.45)$$

donde $\Psi_k \in W_N$. En este punto, la suma no está restringida a un número finito de estados base degenerados como en la Ec.(2.38) [42] entonces, la minimización sobre un conjunto más grande y menos restringido conduce a que

$$F_L[n] \leq F_{LL}[n], \quad \text{para } n \in D_N \quad (2.46)$$

y a que

$$F_L[n] = F_{LL}[n] = F_{HK}[n], \quad \text{para } n \in D \quad (2.47)$$

Aquí $F_L[n]$ es definido en un conjunto convexo y es un funcional convexo, esto implica que $F_L[n]$ es diferenciable en cualquier ensamble de densidades v -representables y en ningún otro. Minimizando el funcional se tiene

$$F_L[n] := F_L[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) \quad (2.48)$$

y con respecto a los elementos de D_{EV} por la ecuación de Euler-Lagrange

$$\frac{\delta F_L}{\delta n(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.49)$$

está por lo tanto bien definida en el conjunto D_{EV} y genera un mínimo de energía válido.

2.2.2. Introducción al problema de la N-representabilidad

Se considera el principio variacional del estado base de la Ec.(3.7) en la siguiente forma equivalente

$$E_0 \leq E[\Psi] \quad \text{para todo } \Psi \in \mathcal{L}_N \quad (2.50)$$

Se conoce que el estado base de energía del átomo de helio es $E_0(\text{He}) = -2,904 \text{ Hartree}$, el cual es el mismo para cada átomo de helio independientemente de su formación, sin embargo la estimación computacional ubica este valor en $E_0(\text{He}) = -2,909 \text{ Hartree}$. Al igual que este valor, podemos apreciar los equivalentes para distintos elementos en el Cuadro 2.1 y, junto con la Ec.(2.50) se puede concluir que los potenciales de los funcionales de densidad de intercambio-correlación GGA-Ge, TH1 y Bx88/Bc95, entre otros, no son N -representables [38].

Sistema	DFTA	E_0^{DFTA}	$E_0^{\text{Exacto}} [12]$
H	GGA-Ge	-0.502	-0.500
He	GGA-Ge	-2.909	-2.904
Li	Bx88/Bc95	-7.482	
B	GGA-Ge	-24.651	-24.654
N	GGA-Ge	-54.585	-54.589
O	TH1	-75.058	-75.067
F	GGA-Ge	-99.737	-99.734

Cuadro 2.1: Para algunos átomos se presentan la aproximación DFT, el valor de la misma y el valor exacto para la energía del estado base en Hartrees. Cuadro adaptado de [38], página 151.

En la Fig.2.1 se muestra una selección de varios funcionales aproximados surgidos a lo largo del tiempo, algunos de los cuales incluso permiten desarrollar funcionales específicos. Hay que tratar este punto de una manera cuidadosa ya que

la literatura cuenta con una infinidad de cálculos y de aproximaciones, que sin una guía adecuada, hacen que sea muy difícil separar lo correcto de lo errado para los no especializados en DFT; por lo tanto es recomendable y más fácil, ceñirse a los funcionales estándar o explicar por que no hacerlo [11].



Figura 2.1: Se muestran varios funcionales a tener en cuenta al momento de realizar cálculos de propiedades. Gráfico tomado de [11].

Capítulo 3

Condiciones para la N-representabilidad de los funcionales de densidad para estados puros en el contexto de HKS-DFT

3.1. La energía como un funcional de la matriz reducida de segundo orden

Se considera el operador Hamiltoniano para un sistema Coulómbico molecular estable que consta de dos subsistemas [38]. El primero es el electrónico, con N electrones cuyas posiciones en el espacio de configuración de spin están determinadas por sus correspondientes vectores radiales ubicados a \mathbf{R}_α y el segundo, el nuclear constituido por M núcleos llevando cargas nucleares Z_α .

Según Löwdin [49] “se dice que un sistema de electrones y núcleo atómico forma una molécula si el Hamiltoniano Coulómbico \hat{H}' con el centro de masa de movimiento removido tiene un estado base de energía discreto E_0 ” donde el Hamiltoniano total \hat{H} es la suma de los operadores Hamiltoniano electrónico \hat{H}_e , de energía cinética nuclear \hat{T}_{nn} y de interacción Coulómbica núcleo-núcleo \hat{U}_{nn} , así

$$\hat{H} := \hat{H}_e + \hat{T}_{nn} + \hat{U}_{nn} \quad (3.1)$$

El operador Hamiltoniano electrónico es

$$\hat{H}_{e,v}^N = \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{V}_{en} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{1=i<j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \hat{v}(\mathbf{r}_i) \quad (3.2)$$

donde \hat{T}_e es el operador energía cinética nuclear, \hat{U}_{ee} es el operador de energía de interacción Coulómbica núcleo-núcleo y, el potencial electrón-núcleo externo se define por

$$\hat{v}(\mathbf{r}_i) := \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (3.3)$$

Según [38] el operador \hat{H}_e actúa en el espacio \mathcal{L}_N de funciones de onda multielectrónicas admisibles $\Psi(\mathbf{r}_1, s_1; \dots; \mathbf{r}_N, s_N)$ ¹ y debido a que el Hamiltoniano de la Ec.(3.2) contiene a lo mucho interacciones entre pares de partículas, puede reescribirse como

$$\hat{H}_e^N = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \hat{K}_2^N(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \equiv \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{N-1} \left[\hat{h}(\mathbf{r}_i) + \hat{h}(\mathbf{r}_j) \right] + \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.4)$$

donde $\hat{h}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla_{\mathbf{r}}^2 + \hat{v}(\mathbf{r})$ y, gracias a las condiciones impuestas a las funciones de onda multielectrónicas, el funcional de energía $E[\Psi]$ queda bien definido [34]

$$E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H}_{e,v}^N | \Psi \rangle \quad (3.5)$$

En cuanto a la energía, el ínfimo E_0 es igual a la energía electrónica del estado base

$$\hat{H}_{e,v}^N = E_0(v) \Psi_0 \quad (3.6)$$

es decir, la energía propia más baja de la ecuación de Schrödinger multicuerpos es alcanzada en el estado base de la función de onda electrónica Ψ_0 que es

$$E_0(v) \equiv \inf_{\Psi \in \mathcal{L}_N} \{E[\Psi]\} = E[\Psi_0] \quad (3.7)$$

En vista de la Ec.(3.4), se afirma en [38] que el funcional de la energía de la Ec.(3.5) puede ser expresado como un funcional de la matriz reducida de orden-2, la cual se define por

$$D_{\Psi}^2(\chi_1, \chi_2; \chi'_1, \chi'_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int d^4\chi_3 \dots \int d^4\chi_N \Psi^*(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) \Psi(\chi'_1, \chi'_2, \dots, \chi'_N) \quad (3.8)$$

Usando la matriz-2, el Hamiltoniano reducido de dos partículas de la Ec.(3.4) y haciendo que $\chi \equiv (\mathbf{r}, s)$ se tiene la equivalencia

$$E[\Psi] = \mathcal{E}[D_{\Psi}^2] \equiv \text{Tr}_2[\hat{K}_N^2 D_{\Psi}^2] = \int d^4\chi_1 \int d^4\chi_2 \hat{K}_N^2(r_1^{\vec{r}}, r_2^{\vec{r}}) D_{\Psi}^2(\chi_1, \chi_2; \chi'_1, \chi'_2) \Big|_{\chi'_1=\chi_1, \chi'_2=\chi_2} \quad (3.9)$$

¹Estas funciones de onda multielectrónicas admisibles cumplen con dos condiciones [38], la primera es la normalización de la función de onda, ya que en adelante se asumirá que cualquier $\Psi \in \mathcal{L}_N$ tiene como norma 1, es decir $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ y, la segunda es que la energía más baja de la molécula es finita $\langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle > -\infty$.

Ahora, el problema variacional de la Ec.(3.7) pero donde se ha introducido el funcional de la energía en Ec.(3.9) puede reescribirse como

$$E_0(v) = \inf_{\substack{\Psi \in \mathcal{L}_N \\ D_\Psi^2 \in \mathcal{P}_N^2[\Psi]}} \{\text{Tr}[\widehat{K}_2^N D_\Psi^2]\} \quad (3.10)$$

donde

$$\mathcal{P}_N^2[\Psi] = \{D_\Psi^2 | \widehat{L}_2^N |\Psi\rangle\langle\Psi|, \Psi \in \mathcal{L}_N\} \quad (3.11)$$

es el conjunto de matrices-2 normalizadas que se obtienen de funciones de onda. Al seguir el razonamiento dado en [38] se tiene que para eliminar cualquier referencia a funciones de onda de N partículas, se debe considerar el problema variacional

$$E_0(v) = \inf_{D^2 \in \mathcal{P}_N^2 = \{D^2 | \text{Condiciones de N-representabilidad}\}} \{\text{Tr}[\widehat{K}_2^N D^2]\} \quad (3.12)$$

donde \mathcal{P}_N^2 es caracterizado como el subdominio de todas las matrices-2 cuyas preimágenes están en \mathcal{L}_N bajo el mapeo definido en la Ec.(3.8). Nótese que como el operador $\widehat{K}_2^N(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ está definido explícitamente por la Ec.(3.4), la equivalencia funcional

$$\text{Tr}_2[\widehat{K}_2^N D^2] \iff \text{Tr}_2[\widehat{K}_2^N D_\Psi^2] \quad (3.13)$$

puede ser cumplida si en todos los pasos de la variación hay una correspondencia de uno a uno entre D^2 y D_Ψ^2 , así como entre sus respectivas variaciones δD^2 y δD_Ψ^2 [38]. La N-representabilidad funcional se da explícitamente por

$$E[\Psi] \iff \mathcal{E}[D^2] \equiv \text{Tr}_2[\widehat{K}_2^N D^2] \quad , \text{ donde } D^2 \in \mathcal{P}_N^2 \equiv \{D^2 | D^2 \leftarrow \Psi \in \mathcal{L}_N\} \quad (3.14)$$

En otras palabras, la equivalencia de la Ec.(3.13) puede alcanzarse exigiendo que D^2 sea N-representable, y esto significa que se deben determinar las condiciones necesarias y suficientes para caracterizar \mathcal{P}_N^2 como un conjunto N-representable de matrices-2, ya que si no se imponen las condiciones suficientes para caracterizar apropiadamente \mathcal{P}_N^2 , el mínimo de la Ec.(3.12) no se alcanza en E_0 [13], sino en otra energía $E'_0 < E_0$.

Por otro lado, se conoce que la función de onda multielectrónica de un sistema cuántico contiene la suficiente información para realizar cálculos de energías y propiedades [53]. Sin embargo, la necesidad de incluir condiciones de N-representabilidad fue verificada al inicio de la teoría de la matriz reducida de segundo orden (2-RDM) por Mayer [51] quien planteó de una manera variacional el cálculo de la energía del estado base como un funcional de la matriz densidad reducida (2-RDM) y obtuvo una energía minimizada por debajo la energía del estado base. Claramente, esta energía no tiene sentido físico. Este hecho fue llamado por Coleman como el problema de la N-representabilidad de la matriz-2 [13].

La condición exacta de N-representabilidad [20] “ D^2 es N-representable si y sólo si para cada Hamiltoniano de N partículas \hat{H}^N se satisface la Ec.(3.15)” es bien conocida, aunque difícil de alcanzar

$$E_0[\hat{H}^N] \leq \text{Tr}[\hat{K}_2^N D^2] \quad (3.15)$$

Un D^2 dado que no satisface la Ec.(3.15) no es N-representable [57]; conversamente, si D^2 no es N-representable entonces existe al menos un \hat{H}^N que no cumplirá la desigualdad de la Ec.(3.15).

3.2. Condiciones de N-representabilidad de la matriz-2

A continuación se describe una solución constructiva al problema de la N-representabilidad, la misma que genera un conjunto de condiciones de N-representabilidad para la 2-RDM [53]. De acuerdo con [53], esta aproximación se puede aplicar al generar condiciones de N-representabilidad para p -RDM para cualquier $p \leq N$. En este contexto, las condiciones surgen naturalmente y son etiquetadas como condiciones de positividad $(2, q)$, donde el número q corresponde al más alto q -RDM que se toma como punto de partida para la derivación de las condiciones mencionadas.

Para avanzar en la extensión de las condiciones de positividad $(2, q)$ para $q > 3$ se requiere del uso de descomposiciones tensoriales en los Hamiltonianos, de esta manera se exponen las fronteras del conjunto N-representable 2-RDM. Dichas descomposiciones hacen que los términos en los Hamiltonianos modelo no tengan más que interacciones entre dos cuerpos, ya que obligan a la cancelación de todos los términos que representen interacciones entre tres o mas cuerpos. Un aspecto importante radica en tener en cuenta de que si r es el rango de un conjunto base de un sistema monoeléctrico, cuando $q = r$ las condiciones de positividad son completas. Dicho de otra forma, la jerarquía de las condiciones puede ser ideada como una colección de Hamiltonianos modelo [59]. A manera de ejemplo se pueden citar a las condiciones básicas de positividad $(2, 2)$, las cuales son restricciones necesarias y suficientes al momento de calcular las energías del estado base de Hamiltonianos que describen sistemas de modelos de emparejamiento, los cuales son frecuentemente usados para describir el orden de largo alcance y la superconductividad.

Se considera ahora un sistema cuántico formado por N fermiones y su matriz de densidad fermiónica, la misma que es llamada así, si y sólo si es Hermitiana, normalizada, antisimétrica en el intercambio de partículas y, semidefinida positiva [53]. La matriz de densidad reducida de p -partículas, de ahora en adelante llamada p -RDM, puede obtenerse de la matriz de densidad de N -partículas mediante la integración sobre todas las primeras p partículas

$${}^p D = \binom{N}{p} \int^N D d(p+1) \dots dN \quad (3.16)$$

donde ${}^N D$ es el conjunto convexo denotado por P^N y, ${}^p D$ es el conjunto convexo N-representable de matrices de densidad de p -partículas denotado por P_N^p . Adicionalmente, se sabe que la integración de la Ec.(3.16) define un mapeo lineal de P^N a P_N^p que preserva la convexidad [53].

Con respecto de la energía, se sabe que la energía de un sistema cuántico en un estado estacionario puede calcularse usando la traza del Hamiltoniano y la matriz de densidad de estados, por lo tanto en un sistema de N fermiones se tiene que

$$E = \text{Tr}\{\widehat{H}^N D\} \quad (3.17)$$

Como el Hamiltoniano es un operador de p cuerpos, se sabe que máximo contiene interacciones entre p partículas, entonces la energía puede escribirse como un funcional que depende únicamente de p -RDM [53]

$$E = \text{Tr}\{\widehat{H}^p D\} \quad (3.18)$$

Particularizando, según [53], se conoce que en un sistema de N electrones el Hamiltoniano generalmente tiene cuando mucho interacciones entre pares de partículas, por lo tanto la energía puede expresarse como un funcional lineal de la 2-RDM. Ahora, si $N = 2$ la minimización de la energía como un funcional de la matriz densidad bielectrónica ${}^2 D \in P^2$ da como resultado una energía demasiado baja, entonces para obtener la energía correcta del estado base se debe restringir la matriz densidad bielectrónica para que sea N-representable, es decir que ${}^2 D$ sea elemento de P_N^2 .

Continuando con el razonamiento previo y tomando como base la equivalencia de los valores esperados de energía en las Ec.(3.17) y Ec.(3.18), se puede usar el conjunto de matrices de densidad N-representables de p -partículas P_N^p para definir un conjunto P_N^{p*} de operadores ${}^p \widehat{O}$ de p -partículas y que su traza con cualquier matriz de densidad de N partículas sea semidefinida positiva, así

$$P_N^{p*} = \{{}^p \widehat{O} \mid \text{Tr}\{{}^p \widehat{O} {}^p D\} \geq 0, \text{ para todo } {}^p D \in P_N^p\} \quad (3.19)$$

donde el conjunto P_N^{p*} es el dual del P_N^p y, vale la pena mencionar que gracias al teorema bipolar, el conjunto P_N^{p*} define completamente a su conjunto polar P_N^p como

$$P_N^p = \{{}^p D \mid \text{Tr}\{{}^p \widehat{O} {}^p D\} \geq 0, \text{ para todo } {}^p \widehat{O} \in P_N^{p*}\} \quad (3.20)$$

entonces, por la definición de la Ec.(3.20) se caracterizan completamente las p -RDMs N-representables al conocer todos los operadores ${}^p \widehat{O}$ que sean elementos de P_N^{p*} [53].

Es fundamental notar que el análisis realizado prueba formalmente que existe una solución al problema de la N-representabilidad y al mismo tiempo, no provee una manera de caracterizar al conjunto P_N^{p*} [20]; pero si se busca hacerlo, se asume que el sistema cuántico de N fermiones tiene r orbitales y por lo tanto $r - N$ huecos. Una consideración adicional es que un conjunto convexo se puede definir enumerando sus elementos extremos, es decir, los elementos que no pueden expresarse como combinación convexa de otros elementos [13]. Luego, si se busca

incluir a los $p > N$ se puede extender la definición de la Ec.(3.21) en la segunda cuantización de tal manera que

$$P_N^{p*} = \{p\hat{O} \mid \text{Tr}\{p\hat{O} {}^N D\} \geq 0, \text{ para todo } {}^N D\} \quad (3.21)$$

donde los $p\hat{O}$ son operadores de creación o aniquilación polinomiales de orden $2p$. Ya que en la segunda cuantización se define el valor de N en las matrices de densidad ${}^N D$ antes que en los operadores $p\hat{O}$, el conjunto P_N^{p*} provee condiciones completas de N-representabilidad en p -RDM para cualquier N entre 2 y r [68]. Ahora, los operadores extremos del conjunto P_N^{r*} pueden escribirse como operadores cuadrados Hermitianos [53]

$${}^r \hat{O}_i = {}^r \hat{C}_i {}^r \hat{C}_i^\dagger \quad (3.22)$$

donde los ${}^r \hat{C}_i$ son operadores de creación y aniquilación polinomiales de grado menor que o igual a r , es decir la Ec.(3.33) y la Ec.(3.34). En [53] se afirma que debido a que cualquier operador $p\hat{C}$ con $p > r$ se reduce a un polinomio de grado r en su operación en cualquier ${}^N D$, los conjuntos P_N^{p*} con $p > r$ no contienen información adicional acerca de la positividad de ${}^N D$, pero para establecer esta reducción, se deben reacomodar los términos en $p\hat{C}$ de grado mayor a r dentro de un orden que puede ser con más de N operadores de aniquilación a la derecha de los operadores de creación o más de $r - N$ operadores de creación a la derecha de los operadores de aniquilación y, en cualquiera de los casos, los términos de grado mayor a r desaparecen en cuanto operan sobre cualquier ${}^N D$.

Por otro lado, los operadores $p\hat{O}$ que hacen que p -RDM sea N-representable en la Ec.(3.20) son también necesarios para restringir a q -RDM a que sea N-representable cuando $q > p$; formalmente cada $p\hat{O}$ que sea elemento de P_N^{p*} puede ser levantado insertando el operador número elevado a la potencia $(q - p)$ para formar un $q\hat{O}$ que sea elemento de P_N^{q*} , entonces se tienen las siguientes relaciones de conjuntos [53]

$$P_N^{2*} \subseteq P_N^{3*} \subseteq P_N^{p*} \dots \subseteq P_N^{r*} \quad (3.23)$$

“Los operadores extremos ${}^r \hat{O}_i$ de P_N^{r*} pueden ser combinados de manera convexa para producir todos los operadores de p -cuerpos $p\hat{O}$ que sean elementos de P_N^{p*} y, por lo tanto los puntos extremos de P_N^{p*} pueden caracterizarse completamente mediante una combinación convexa de los puntos extremos de P_N^{r*} . Hablando de manera más general, se puede decir que las combinaciones convexas de los extremos ${}^q \hat{O}_i \in P_N^{q*}$ generan a todos los operadores de p -cuerpos $p\hat{O} \in P_N^{p*}$ cuando $p < q$, dependiendo del orden de los operadores de creación y de aniquilación en ${}^r \hat{O}_i$ los términos de orden normal pueden tener coeficientes positivos o negativos y, se pueden elegir combinaciones convexas de ${}^r \hat{O}_i$ de tal manera que se cancelen los coeficientes de todos los términos de grado mayor a p ; ahora para efectuar la cancelación se generan los elementos extremos partiendo de un mínimo número de combinaciones convexas. Esta manera de caracterizar el conjunto P_N^{p*} da una solución constructiva al problema de la N-representabilidad para p -RDM, la misma que genera tanto las nuevas condiciones

de N-representabilidad como las existentes” [53].

Por ejemplo, se pueden obtener las condiciones de positividad (1, 1) derivándolas del subconjunto de operadores ${}^r\hat{C}_i$ de la Ec.(3.22) de grado uno [13]

$$\hat{C}_D = \sum_j b_j \hat{a}_j^\dagger \quad (3.24)$$

$$\hat{C}_Q = \sum_j b_j \hat{a}_j \quad (3.25)$$

y si se mantiene la traza de los operadores monopartícula ${}^1\hat{O}_D$ y ${}^1\hat{O}_Q$ trabajando con la 1-RDM no negativa para todos los valores de b_j , se obtienen las condiciones ${}^1D \succeq 0$ y ${}^1Q \succeq 0$, donde 1D y 1Q son las representaciones de las matrices de densidad reducidas semidefinidas positivas para una partícula y un hueco.

De manera similar a la anterior, se pueden obtener las condiciones de positividad (2, 2) al trabajar con los operadores ${}^r\hat{C}_i$ de grado 2 en la Ec.(3.22) [20]

$$\hat{C}_D = \sum_{jk} b_{jk} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger \quad (3.26)$$

$$\hat{C}_Q = \sum_{jk} b_{jk} \hat{a}_j \hat{a}_k \quad (3.27)$$

$$\hat{C}_G = \sum_{jk} b_{jk} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k \quad (3.28)$$

en donde si se mantiene la traza de los operadores bipartícula ${}^2\hat{O}_D$, ${}^2\hat{O}_Q$ y ${}^2\hat{O}_G$ cuando se trabaja con las 2-RDM para que no sean negativos para ningún valor de b_{jk} , se definen las condiciones que restringen a ser no negativas las probabilidades de encontrar dos partículas, dos huecos o un par partícula-hueco como ${}^2D \succeq 0$, ${}^2Q \succeq 0$ y ${}^2G \succeq 0$ respectivamente.

De manera general, se pueden obtener las condiciones (q, q) de positividad cuando se restringe a todos los operadores de q -cuerpos ${}^q\hat{O}$ de la Ec.(3.22) a ser no negativos en su traza cuando se trabaja con las q -RDM [52]. Dado que los operadores positivos (q, q) no son operadores bipartícula para $q > 2$, las combinaciones convexas de ellos generan los operadores bipartícula ${}^2\hat{O}$ que son elementos de P_N^{2*} y que imponen la N-representabilidad a las matrices reducidas de orden 2. Las condiciones de N-representabilidad que surgen de combinaciones convexas de condiciones de positividad (q, q) se conocen como condiciones de positividad $(2, q)$.

En este contexto las condiciones de positividad $(2, 3)$, que son las restricciones más simples, surgen al mantener no negativas las condiciones convexas de operadores de 3-cuerpos en la Ec.(3.22) [53] y son

$${}^2\hat{O}_{T1} = \frac{1}{2}(\hat{C}_{T1,1}\hat{C}_{T1,1}^\dagger + \hat{C}_{T1,2}\hat{C}_{T1,2}^\dagger) \quad (3.29)$$

$${}^2\widehat{O}_{T2} = \frac{1}{2}(\widehat{C}_{T2,1}\widehat{C}_{T2,1}^\dagger + \widehat{C}_{T2,2}\widehat{C}_{T2,2}^\dagger) \quad (3.30)$$

en donde cada término se define como

$$\widehat{C}_{T1,1} = \sum_{jkl} b_{jkl} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger \quad (3.31)$$

$$\widehat{C}_{T1,2} = \sum_{jkl} b_{jkl}^* \hat{a}_j \hat{a}_k \hat{a}_l \quad (3.32)$$

$$\widehat{C}_{T2,1} = \sum_{jkl} b_{jkl} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l + \sum_j b_j \hat{a}_j^\dagger \quad (3.33)$$

$$\widehat{C}_{T2,2} = \sum_{jkl} b_{jkl}^* \hat{a}_j \hat{a}_k \hat{a}_l^\dagger + \sum_j d_j \hat{a}_j \quad (3.34)$$

Adicionalmente se tiene que las condiciones definidas en Ec.(3.29) y Ec.(3.30) son conocidas como condiciones generalizadas $T1$ y $T2$, las cuales mejoran significativamente la precisión de las condiciones de positividad de la 2-RDM [53]. El inconveniente en todo esto es que a pesar de que la demostración constructiva descrita anteriormente indica que se puede generar un conjunto completo de condiciones de N-representabilidad partiendo de combinaciones convexas de los elementos extremos de P_N^* , aún no se han desarrollado condiciones adicionales más allá de las condiciones de positividad $(2, 2)$ y $(2, 3)$.

Un ejemplo se puede ver en el desarrollo de las condiciones de positividad $(2, 4)$, es decir, restricciones de N-representabilidad en la 2-RDM que se generan de combinaciones convexas de operadores de 4-cuerpos en la Ec.(3.22). Basándose en [53], en primer lugar se deriva una clase de condiciones de positividad $(3, 4)$ en la 3-RDM considerando la no negatividad del operador \widehat{O} , el mismo que se forma mediante una combinación convexa de un par de operadores de 4-cuerpos en la Ec.(3.22) como sigue

$$\widehat{O} = \frac{1}{2}(\widehat{C}_{xxxx}\widehat{C}_{xxxx}^\dagger + \widehat{C}_{xooo}\widehat{C}_{xooo}^\dagger) \quad (3.35)$$

a continuación se definen los operadores \widehat{C} y dentro de ellos, los símbolos x y o representan operadores de creación y aniquilación respectivamente

$$\widehat{C}_{xxxx} = \sum_{jklm} b_{jklm} \hat{a}_j^\dagger \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_m^\dagger \quad (3.36)$$

$$\widehat{C}_{xooo} = \sum_{jklm} d_{jklm} \hat{a}_j \hat{a}_k \hat{a}_l \hat{a}_m \quad (3.37)$$

El valor esperado de \widehat{O} cuando $b_{jklm} = d_{jklm}$ requiere de la 4-RDM porque su parte cumulante ${}^4\Delta$ no desaparece

$$\sum_{jklmpqst} b_{jklm} b_{pqst}^* ({}^4\Delta_{pqst}^{jklm} - {}^4\Delta_{pklm}^{jqst}) \neq 0 \quad (3.38)$$

por lo tanto, para obtener condiciones adicionales de N-representabilidad se requiere generalizar de lineal a no lineal la dependencia de los operadores \hat{C} dentro de los coeficientes de expansión. En detalle, cuando se buscan condiciones en la 3-RDM que van más allá de las restricciones de positividad (3, 3) [53], se deben factorizar los coeficientes de expansión de 4-partículas b_{jklm} y d_{jklm} en productos de coeficientes $b_j b_{klm}$ y $b_j b_{klm}^*$ de 3 y de 1-partícula; esto hace que la parte cumulante de 4-RDM se anule en $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$

$$\sum_{jklmpqst} b_j b_{klm} b_p^* b_{qst}^* ({}^4\Delta_{pqst}^{jklm} - {}^4\Delta_{pqst}^{jklm}) \neq 0 \quad (3.39)$$

La descomposición tensorial de los coeficientes de expansión y la condición de positividad (3, 4) (Ec.(3.35)), forman parte de la clase de condiciones (3, 4). Estas surgen de todas las combinaciones distintas de dos matrices métricas de 4-partículas que difieren entre si en el reemplazo de tres operadores de segunda cuantización por sus adjuntos [53].

La clase de condiciones de positividad (2, 4), puede derivarse de combinaciones convexas de las condiciones de positividad (3, 4) al cancelarse los operadores de 3-partículas, es decir, los productos de los seis operadores de segunda cuantización. Ahora, para efectuar dicha cancelación, se debe incrementar la no linealidad de los coeficientes de expansión de \hat{C} de $b_j b_{klm}$ a $b_j c_k d_l e_m$. Específicamente, los operadores \hat{C} se definirían según [53] como

$$\hat{C}_{uvwz} = \sum_{jklm} b_j^u c_k^v d_l^w e_m^z \hat{a}_j^u \hat{a}_k^v \hat{a}_l^w \hat{a}_m^z \quad (3.40)$$

en donde los \hat{a}_j^u y b_j^u son \hat{a}_j^\dagger y b_j^* cuando $u = x$ y, \hat{a}_j y b_j cuando $u = 0$. Cada una de las ocho condiciones de positividad (2, 4) genera una condición adicional cambiando todas las x y las o de acuerdo a la simetría entre partículas y huecos. Las condiciones (2, 4) se convierten en condiciones de N-representabilidad diagonales [53] cuando b , c , d y e son vectores unitarios y, gracias a que no se requiere que estos cuatro vectores sean ortogonales; estas condiciones son más generales que las condiciones diagonales invariantes.

El conjunto de condiciones de N-representabilidad P_N^{2*} contiene al conjunto de condiciones de N-representabilidad clásicas C_N^{2*} [53], el cual asegura que la función de densidad reducida de dos electrones 2-RDF, es decir la parte clásica o diagonal de 2-RDM, puede representarse mediante la integración de una función de densidad de N -partículas. Adicionalmente, se sabe que ambos conjuntos tienen numerosas aplicaciones, por ejemplo el conjunto C_N^2 tiene aplicaciones importantes en la búsqueda de mínimos de energía global en clústers moleculares, en el estudio de flúidos clásicos, en el problema de corte máximo en diseño de circuitos, en la DFT de pares o en la investigación de desigualdades generalizadas de Bell; por otro lado el conocimiento del conjunto P_N^2 puede tener aplicaciones importantes en análogos cuánticos en problemas de diseño de circuitos y en geometría de números, además de sus potencialmente significativas aplicaciones en el estudio de la correlación en sistemas cuánticos multifermiónicos.

De manera general la caracterización del conjunto P_N^2 de matrices reducidas de segundo orden N-representables, representa una generalización significativa de la solución del problema clásico de N-representabilidad [53], pues el conjunto completo de condiciones de N-representabilidad consolida firmemente a la teoría 2-RDM como una teoría mecano cuántica multicuerpos fundamental con interacciones entre pares de partículas.

3.3. Definición de la búsqueda restringida de Levy

La razón fundamental por la cual Levy propuso la definición del funcional $F[\rho]$ en la versión de Kohn-Sham de la teoría del funcional de la densidad fue la de resolver el problema de la v -representabilidad del funcional. Este problema para estados puros a cero grados Kelvin se caracteriza por el hecho de que hay potenciales $v(\mathbf{r})$ que no permiten tener soluciones para la ecuación de Schrödinger y por lo tanto no hay ninguna densidad que se pueda asociar a ellos. Para estos potenciales, obviamente, el primer teorema de Hohenberg-Kohn no se cumple.

En la Ec.(3.43) se hace énfasis en definir la densidad del estado fundamental como $\rho(\mathbf{r}; v)$, esto es, se incluye v en la definición para indicar que la densidad viene de una función de onda $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; v(\mathbf{r}))$. La inclusión del potencial externo $v(\mathbf{r})$ no es casual. La densidad $\rho(\mathbf{r}; v)$ es v -representable ya que proviene de una función de onda que es la solución de la ecuación de Schrödinger con un potencial externo $V = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)$. El problema es que no para todo potencial externo $v(\mathbf{r}_i)$ hay una solución de la ecuación de Schrödinger. Por lo tanto pueden haber densidades $\rho(\mathbf{r})$ que no provienen de una función de onda que sea una solución de la ecuación de Schrödinger. Estas densidades no son v -representables.

Más formalmente [38] esto puede representarse así: Se considera la ecuación de Schrödinger $\hat{H}_v \Psi_0^v = E_0^v \Psi_0^v$, en donde $\hat{H}_v = \hat{T} + \hat{U} + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)$ es el Hamiltoniano para un potencial externo $v(\mathbf{r})$. Para otro potencial externo $v'(\mathbf{r})$ que difiere de $v(\mathbf{r})$ por más de una constante, se supone que existe una función de onda del estado fundamental $\Psi_0^{v'}$ que satisface la ecuación de Schrödinger para el Hamiltoniano $\hat{H}_{v'} = \hat{T} + \hat{U} + \sum_{i=1}^N v'(\mathbf{r}_i)$.

Se supone además que los potenciales externos pertenecen al conjunto \mathcal{V}_N tal que para cada $v(\mathbf{r}) \in \mathcal{V}$ existe una función de onda del estado fundamental $\Psi_0^v \in \mathcal{L}_N(v) \subset \mathcal{L}_N$, en donde $\mathcal{L}_N(v)$ es un subconjunto de las funciones de onda para el estado fundamental del Hamiltoniano $\{\hat{H}_v\}$, con $v(\mathbf{r}) \in \mathcal{V}$.

Se considera ahora la variación restringida de la energía

$$E_0^v = \inf_{\Psi_0^{v'} \in \mathcal{L}_N(v) \subset \mathcal{L}_N} \{E_v[\Psi_0^{v'}]\} \quad (3.41)$$

en donde el funcional de la energía viene definido por

$$E_v[\Psi_0^{v'}] = \langle \Psi_0^{v'} | \hat{H}_v | \Psi_0^{v'} \rangle. \quad (3.42)$$

Queda claro que si se quiere realizar la variación, se necesita conocer en primer lugar las condiciones necesarias y suficientes que definen $\mathcal{L}_N(v)$.

Así, el problema dado por la Ec.(3.42) que a simple vista parece fácil se encuentra con la dificultad no trivial de cómo caracterizar a $\mathcal{L}_N(v) \subset \mathcal{L}_N$. Se recalca aquí que la Ec.(3.42) es en el lenguaje de funciones de onda la contraparte del principio variacional de Hohenberg-Kohn en donde para éste último, los funcionales se expresan en términos de la densidad de una partícula.

Para la densidad de una partícula $\rho_0^{v'}(\mathbf{r})$ que proviene de una función de onda del estado fundamental, $\Psi_0^{v'}$, i.e.,

$$\rho_0^{v'}(\mathbf{r}_1) = N \sum_{\sigma_1} \int d^4x_2 \dots \int d^4x_N |\Psi_0^{v'}(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 \quad (3.43)$$

Hohenberg y Kohn probaron la existencia de un funcional $\mathcal{E}_v[\rho_0^{v'}(\mathbf{r})]$ definido como [28]

$$\mathcal{E}_v[\rho_0^{v'}(\mathbf{r})] \equiv E_v[\Psi_0^{v'}] = \langle \Psi_0^{v'} | \hat{H}_v | \Psi_0^{v'} \rangle. \quad (3.44)$$

el cual satisface el principio variacional

$$\mathcal{E}_v[\rho_0^{v'}(\mathbf{r})] \geq \mathcal{E}_v[\rho_0^v(\mathbf{r})] = E_0^v \quad (3.45)$$

De aquí se desprende que el principio variacional de Hohenberg-Kohn es

$$E_0^v = \inf_{\rho_0^{v'}(\mathbf{r}) \in \mathcal{A}_v} \{ \mathcal{E}_v[\rho_0^{v'}(\mathbf{r})] \} \quad (3.46)$$

en donde \mathcal{A}_v es el conjunto de densidades de una partícula que provienen del conjunto de funciones de onda del estado fundamental $\{\Psi_0^{v'}\}$, i.e., esto es de densidades de una partícula que son v -representables para estados puros interactivos. A pesar de que Hohenberg y Kohn [28] probaron que en el punto extremo de la variación $E_0^v = \mathcal{E}_v[\rho_0^v(\mathbf{r})]$ no proveyeron ya sea una forma de construir $\mathcal{E}_v[\rho_0^{v'}(\mathbf{r})]$ o de definir el conjunto \mathcal{A}_v de forma explícita. Por lo tanto, en un sentido matemático estricto, el problema planteado por la Ec.(3.46) no puede ser resuelto.

Cuando, en la Ec.(3.46) se usa en lugar del funcional exacto (pero desconocido) $\mathcal{E}_v[\rho_0^{v'}(\mathbf{r})] = E_v[\Psi_0^{v'}]$ un funcional aproximado arbitrario $\mathcal{E}_v^{\text{apr}}[\rho_0^{v'}(\mathbf{r})] \neq E_v[\Psi_0^{v'}]$ entonces el principio variacional para este problema mecánico cuántico deja de funcionar, al igual que lo que ocurre con la matriz-2, y en lugar de la Ec.(3.46) se tiene

$$\tilde{E}_0^v = \inf_{\rho_0^{v'}(\mathbf{r}) \in \mathcal{A}_v} \{ \mathcal{E}_v^{\text{apr}}[\rho_0^{v'}(\mathbf{r})] \} \quad (3.47)$$

para el cual el extremo \tilde{E}_0^v puede quedar por debajo o por encima de la energía verdadera E_0^v . Esta situación corresponde al caso en que no hay v -representabilidad funcional. En conclusión, la v -representabilidad del funcional es una condición básica para que se cumpla el problema variacional de DFT de acuerdo a la

formulación dada por la Ec.(3.46).

Lo importante en la búsqueda restringida de Levy es que reformula DFT de tal forma que no sea necesario calcular la energía a través del procedimiento involucrado en la Ec.(3.46). De esta manera, la formulación de Levy evita los problemas de la v -representabilidad.

Dentro de la formulación de la búsqueda restringida de Levy [40], el funcional universal $F[\rho]$ viene dado como

$$F[\rho] := \inf_{\substack{\rho \in \mathcal{P}_N \equiv \{\rho: \rho \geq 0, \int \rho = N, \rho^{1/2} \in H^1(\mathbf{R}^3)\} \\ \Psi_\rho \rightarrow \rho \text{ fijo} \\ \Psi_\rho \in \mathcal{L}_N}} \{ \langle \Psi_\rho | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi_\rho \rangle \} \quad (3.48)$$

en donde la función de onda $\Psi_\rho(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ es una función arbitraria de N partículas en \mathcal{L}_N que produce la densidad fija $\rho \in \mathcal{P}_N$.

El principio variacional para la energía es

$$E_0[N, v] = \inf_{\rho \in \mathcal{P}_N} \left\{ F[\rho] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \right\} \quad (3.49)$$

donde el valor ínfimo del funcional coincide con el valor propio de la ecuación de Schrödinger (3.6) en la densidad $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}; v)$ donde

$$\rho(\mathbf{r}; v) = N \int d^3\mathbf{r}_3 \dots \int d^3\mathbf{r}_N |\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; v(\mathbf{r}))|^2 \quad (3.50)$$

Pero el hecho importante en la formulación de Levy es que esta densidad no fue buscada en el conjunto \mathcal{A}_v de densidades v -representables, sino en el más amplio (y menos restrictivo) conjunto $\mathcal{P}_N \equiv \{\rho : \rho \geq 0, \int \rho = N, \rho^{1/2} \in H^1(\mathbf{R}^3)\}$ que determina en forma explícita las condiciones (las cuales son conocidas) de N-representabilidad de la densidad de una partícula. Resumiendo, en la formulación de Levy se elimina el problema de la v -representabilidad del funcional y de la densidad ya que la única condición que aparentemente se introduce es la N-representabilidad de la densidad de una partícula, la cual es conocida.

3.4. Relación entre la búsqueda restringida de Levy y la N-representabilidad de la matriz-2

El funcional universal $F[\rho]$ que solamente depende de la densidad, se define en el contexto de la formulación de la búsqueda restringida de Levy [40] mediante la Ec.(3.49). El principio variacional para la energía es igualmente dado por la Ec.(3.49) donde el valor del ínfimo de este funcional coincide con el valor propio de la ecuación de Schrödinger (Ec.(3.6)) en la densidad $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r}, v)$ definida por la Ec.(3.50).

La relación entre las consideraciones anteriores y la teoría de la matriz-2 reducida se da porque es posible redefinir $F[\rho]$ únicamente en términos de la 2-RDM

utilizando el operador reducido de dos partículas [38], es decir, sin hacer referencia a funciones de onda

$$\widehat{T} + \widehat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left[-\frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \nabla_{\mathbf{r}_j}^2}{2(N-1)} + \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \widehat{K}_0^N(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (3.51)$$

Aquí, se puede escribir la parte interna de la energía como

$$\langle \Psi_\rho | \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} | \Psi_\rho \rangle = \text{Tr}[\widehat{K}_0^N D_\rho^2] \quad (3.52)$$

donde se asume que $D_\rho^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ viene de las funciones de onda Ψ_ρ mediante la definición de la Ec.(3.8).

En secciones previas ya se introdujo el conjunto \mathcal{P}_N^2 de matrices-2 N-representables, el mismo que se define tomando en cuenta todas las condiciones explícitas de N-representabilidad de las matrices-2 [38], así

$$\mathcal{P}_N^2 = \{D_\rho^2 | \text{condiciones necesarias y suficientes sobre } D_\rho^2 \text{ para garantizar Ec.(3.8)}\} \quad (3.53)$$

donde para eliminar cualquier referencia a las funciones de onda, estas condiciones deben darse íntegramente en términos de las propiedades de las matrices-2, por lo tanto, las condiciones de N-representabilidad se reflejan al exigir que $D_\rho^2 \in \mathcal{P}_N^2$.

Si se introduce la Ec.(3.52) en la Ec.(3.49) se obtiene una definición de $F[\rho]$ que únicamente toma en cuenta a las matrices-2 reducidas N-representables, entonces

$$F[\rho] = \inf_{\substack{\rho \in \mathcal{P}_N \\ D_\rho^2 \in \mathcal{P}_N^2 \\ D_\rho^2 \rightarrow \rho \text{ fijo}}} \{\text{Tr}[\widehat{K}_0^N D_\rho^2]\} \quad (3.54)$$

En vista de la Ec.(3.54) es razonable concluir que el problema de la N-representabilidad de la matriz-2 reducida y la definición del funcional $F[\rho]$ están relacionadas. Por tanto, como hace mucho tiempo lo enfatizó Löwdin [48], el problema de la N-representabilidad de la matriz-2 implica un problema equivalente de N-representabilidad para el funcional $F[\rho]$.

Finalmente, sabiendo que la energía se obtiene mediante el funcional $F[\rho]$ se necesita conocer cómo calcular esta cantidad considerando funcionales N-representables; además la densidad monopartícula debe venir de una función de onda, es decir, también debe ser N-representable [38]. La última condición para la N-representabilidad de la densidad monopartícula la cumple cualquier $\rho \in \mathcal{P}_N$; no obstante, la primera condición de N-representabilidad funcional en $F[\rho]$ no se obtiene fácilmente.

Capítulo 4

Condiciones para la N-representabilidad de los funcionales de densidad del ensamble gran canónico en el contexto de FT-DFT

Debido al gran potencial y al desarrollo computacional que se ha venido suscitando en años recientes, la DFT para sistemas a temperatura finita aumenta cada vez su importancia en áreas como la materia condensada, la física del estado sólido o la química; es por ello que se necesita generalizar para temperaturas finitas las condiciones exactas que son cruciales al construir y restringir aproximaciones precisas para el estado base. En particular, hay un dominio de la física en que la inclusión de la temperatura es de crucial importancia y este es el de Materia Tibia Densa (WDM) [29].

Desde la introducción de DFT como un método para el cálculo de la estructura electrónica de átomos, moléculas y materia condensada, se han hecho extrapolaciones para desarrollar métodos que se basen en DFT pero que incorporen la temperatura. Esencialmente esta es una extensión de los métodos de DFT que fueron formulados para una descripción termodinámica de la materia a 0 Kelvin.

La modificación inicial para incluir la temperatura en la teoría de Kohn-Sham fue hecha por Mermin [55]. Dharma-Darwana y Perrot [14] extendieron esta teoría para incluir iones y electrones a temperatura finita y Gupta y Rajagopal [26] para el gas de electrones no homogéneo. La formulación de la teoría termodinámica en general fue hecha por Ghosh, Berkowitz y Parr [21]. Otros trabajos que tratan de la inclusión de la temperatura en sistemas cuánticos son: las extensiones de la teoría de Thomas-Fermi a temperaturas finitas [9], el desarrollo en el contexto del funcional de la densidad con transformaciones de escalamiento local [66] de una teoría para temperatura finita, las aplicaciones a átomos en campos magnéticos intensos [43], las simulaciones en dinámica molecular con aplicaciones a metales

[50], a reacciones electroquímicas [65], a números de ocupación no enteros y a polarización de spin [3, 4], a formulaciones basadas en las transformadas de Legendre [17] y, en aplicaciones al diseño de aceros [27]. Las condiciones generales que deben satisfacer los funcionales de la densidad han sido establecidas por Pittalis et al. [61]. Hay códigos libres disponibles para aplicaciones de DFT [29]. Una revisión reciente se da en el trabajo de Pribram-Jones et al. [62]. Hay extensiones a sistemas clásicos [71], a funcionales gran canónicos dependientes de la matriz reducida de primer orden [5–8, 63]. Algunos desarrollos recientes se discuten en Karasiev et al. [30].

La materia tibia densa, por estar en un rango de temperatura cercano al del estado fundamental de un sistema, puede ser tratada por los métodos que se usan actualmente los cuales describen en forma precisa y eficiente la estructura electrónica del estado fundamental. Esta es la razón por la cual se ha hecho tanto esfuerzo en desarrollar métodos que estén basados en la teoría del funcional de la densidad, DFT, pero que a la vez incorporen la temperatura [61].

4.1. La mecánica estadística en el contexto de FT-DFT

Tratando con temperaturas finitas, el hecho de que la relación de masas entre los electrones y el núcleo refleje su poca movilidad relativa, hace que los cálculos de estructura electrónica estándar consideren a los electrones como si estuvieran en el estado base mientras que toma en cuenta de forma rutinaria al núcleo [61]. Sin embargo, en vista de que es cada vez es más usual emplear métodos de estructura electrónica en fenómenos como el rápido calentamiento de sólidos mediante campos láser fuertes, efectos dínamo en planetas gigantes, transiciones de fase magnéticas, materia tibia densa y plasmas calientes, se ha hecho evidente la necesidad de tomar en cuenta las temperaturas finitas para electrones.

El marco teórico para tratar este problema fue creado por Mermin [55], como una aplicación de su trabajo al esquema de Kohn y Sham (KS-DFT), el cual a temperatura finita trata a los electrones usando los funcionales de intercambio y correlación (XC) del estado base. Esta práctica ha mostrado buenos resultados en cálculos recientes, en los que es imprescindible incluir estos efectos si se quiere obtener aproximaciones precisas [61]. Aunque no es siempre cierto, esto asume que los efectos de temperatura finita en el intercambio-correlación son relativamente despreciables frente a las contribuciones KS-DFT.

Se ha empleado mucho esfuerzo al estudiar el gas de electrones uniforme a temperatura finita y como resultado, se ha provisto de un punto de partida para estudiar los efectos de XC a temperatura finita [61], uno de ellos es el 'input' en la Aproximación Local de Densidad (LDA) a temperatura finita. No obstante la LDA es demasiado imprecisa para las aplicaciones modernas de DFT y en casi todos los cálculos recientes se usa una Aproximación Generalizada de Gradiente (GGA) o hibridaciones de la misma con el intercambio [19]. En general, los errores de la LDA

son muy grandes en relación a las correcciones buscadas, especialmente cuando se trata de la correlación y pueden conducir a resultados erróneos, ya que los cálculos precisos de contribuciones de temperatura finita requieren de funcionales aproximados precisos.

Para lograr un entendimiento de un funcional y a su vez crear aproximaciones precisas se debe partir de la definición variacional de funcional y de ella derivar sus ecuaciones. En primer lugar se establecen los componentes fundamentales del funcional para tratar temperaturas finitas, en segundo lugar se prueban las propiedades más básicas, por ejemplo los signos de contribución energética, en tercer lugar se demuestra que la temperatura debe escalar simultáneamente con la coordenada espacial, en cuarto lugar se derivan las inecuaciones bajo el escalamiento elegido y en quinto lugar, se da la fórmula de conexión adiabática para temperaturas finitas. Este proceso establece las reglas básicas de todos los tratamientos de KS-DFT para temperatura finita [61].

El potencial gran canónico es fundamental en la descripción termodinámica de sistemas multielectrónicos y se lo define como el promedio estadístico del operador gran canónico [25]

$$\hat{\Omega} = \hat{H} - \tau \hat{S} - \mu \hat{N} \quad (4.1)$$

donde \hat{H} , \hat{S} , \hat{N} , τ y μ son el Hamiltoniano, la entropía, el operador número de partículas, la temperatura y el potencial químico respectivamente. Como es conocido, se tiene que

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (4.2)$$

donde \hat{T} y \hat{U} son los operadores de energía cinética y de interacción Coulómbica electrón-electrón y $\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)$ es un potencial escalar externo. El operador entropía está dado por

$$\hat{S} = -k \ln \hat{\Gamma} \quad (4.3)$$

donde k es la constante de Boltzmann y

$$\hat{\Gamma} = \sum_{N,i} w_{N,i} |\Psi_{N,i}\rangle \langle \Psi_{N,i}| \quad (4.4)$$

es un operador estadístico donde $|\Psi_{N,i}\rangle$ y $w_{N,i}$ son los estados ortonormales de N partículas y pesos estadísticos respectivamente, estos últimos cumpliendo la condición de normalización

$$\sum_{N,i} w_{N,i} = 1 \quad (4.5)$$

El promedio estadístico de un operador \hat{A} se obtiene por medio de

$$A[\hat{\Gamma}] = \text{Tr}\{\hat{\Gamma}\hat{A}\} = \sum_N \sum_i w_{N,i} \langle \Psi_{N,i} | \hat{A} | \Psi_{N,i} \rangle \quad (4.6)$$

Las propiedades de equilibrio termodinámico de sistemas multielectrónicos se obtienen del operador estadístico gran canónico [25]

$$\hat{\Gamma}_0 = \sum_{N,i} w_{N,i}^0 |\Psi_{N,i}^0\rangle \langle \Psi_{N,i}^0| \quad (4.7)$$

donde los $|\Psi_{N,i}^0\rangle$ son los estados propios de \hat{H} con energías $E_{N,i}^0$ y los pesos estadísticos del equilibrio vienen dados por

$$w_{N,i}^0 = \frac{\exp[-\beta(E_{N,i}^0 - \mu N)]}{\sum_{N,i} \exp[-\beta(E_{N,i}^0 - \mu N)]} \quad \text{con} \quad \beta = \frac{1}{k\tau} \quad (4.8)$$

La minimización del promedio estadístico del operador potencial gran canónico $\hat{\Gamma}_0$ queda asegurada por el principio de Gibbs, no obstante cabe recalcar que según Mermin [55], $\hat{\Gamma}_0$ es único y en el límite de temperatura cero lleva a ensambles con igual peso estadístico cuando se trata de sistemas con estados base degenerados.

4.2. Formulación de Mermin

Mermin [55] extiende el tratamiento de Hohenberg y Kohn al ensamble gran canónico. Se considera el siguiente funcional para el potencial gran canónico

$$\Omega[\Gamma] \equiv \text{Tr} \Gamma \left(\hat{H} - \mu \hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma \right) \quad (4.9)$$

en donde el Hamiltoniano está dado por la Ec.(4.2). Para el potencial de equilibrio se tiene

$$\Omega_{0,v} = \Omega[\Gamma_{0,v}] = \text{Tr} \Gamma_{0,v} \left(\hat{H} - \mu \hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma_{0,v} \right) \quad (4.10)$$

Este funcional satisface la desigualdad de Gibbs

$$\Omega[\Gamma] > \Omega[\Gamma_{0,v}] = \Omega_{0,v} \quad (4.11)$$

Se define

$$\Omega'[\Gamma_{0,v'}] \equiv \text{Tr} \Gamma_{0,v'} \left(\hat{H}' - \mu \hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma_{0,v'} \right) \quad (4.12)$$

que corresponde al Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad (4.13)$$

Por la desigualdad de Gibbs

$$\Omega'[\Gamma_{0,v}] > \Omega'[\Gamma_{0,v'}] \quad (4.14)$$

la cual puede reescribirse

$$\text{Tr} \Gamma_{0,v} \left(\hat{H}' - \mu \hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma_{0,v} \right) > \Omega'[\Gamma_{0,v'}] \quad (4.15)$$

$$\text{Tr } \Gamma_{0,v} \left(\widehat{H} - \mu \widehat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma_{0,v} \right) + \text{Tr } \Gamma_{0,v} (V' - V) > \Omega'[\Gamma_{0,v'}] \quad (4.16)$$

$$\Omega[\Gamma_{0,v}] + \text{Tr } \Gamma_{0,v} (V' - V) > \Omega'[\Gamma_{0,v'}] \quad (4.17)$$

$$\Omega[\Gamma_{0,v}] + \int d\mathbf{r} (v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})) \rho_0^v(\mathbf{r}) > \Omega'[\Gamma_{0,v'}] \quad (4.18)$$

Cambiando las magnitudes que aparecen con primas y sin primas en esta ecuación, se tiene

$$\Omega'[\Gamma_{0,v'}] + \int d\mathbf{r} (v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})) \rho_0^{v'}(\mathbf{r}) > \Omega[\Gamma_{0,v}] \quad (4.19)$$

Si se hace la suposición que

$$\rho_0^v(\mathbf{r}) = \rho_0^{v'}(\mathbf{r}) \quad (4.20)$$

y se suman las Ec.(4.18) y Ec.(4.20) se obtiene la desigualdad estricta

$$\Omega[\Gamma_{0,v}] + \Omega'[\Gamma_{0,v'}] > \Omega[\Gamma_{0,v}] + \Omega'[\Gamma_{0,v'}] \quad (4.21)$$

lo cual es una contradicción. Para evitar esta contradicción es necesario suponer que $\rho_0^v(\mathbf{r}) \neq \rho_0^{v'}(\mathbf{r})$. De esta forma, Mermin prueba la contraparte del primer teorema de Hohenberg-Kohn pero en este caso para el potencial gran canónico, el cual toma la forma

$$\rho_0^v(\mathbf{r}) \leftrightarrow v(\mathbf{r}) \quad (4.22)$$

La relación uno a uno que existe entre la densidad de una partícula y el potencial externo llevan a Mermin a formular, en el mismo espíritu que Hohenberg y Kohn, la existencia de un potencial gran canónico que en un funcional de la densidad de una partícula

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} (v(\mathbf{r}) - \mu) \rho(\mathbf{r}) + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.23)$$

en donde el funcional $F[\rho(\mathbf{r})]$ es el equivalente al funcional "universal" de la teoría de Hohenberg-Kohn

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \text{Tr } \Gamma \left(\widehat{T} + \widehat{U} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma \right) \quad (4.24)$$

El potencial gran canónico adquiere su valor mínimo para

$$\Omega_{0,v} = \Omega[\rho_0^v(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} (v(\mathbf{r}) - \mu) \rho_0^v(\mathbf{r}) + F[\rho_0^v(\mathbf{r})] \quad (4.25)$$

en donde

$$F[\rho_0^v(\mathbf{r})] = \text{Tr } \Gamma_{0,v} \left(\widehat{T} + \widehat{U} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma_{0,v} \right) \quad (4.26)$$

4.3. Determinación del potencial gran canónico por medio de la búsqueda restringida de Levy

Como se discutió en la Sección 3.3, la búsqueda restringida de Levy tiene por objetivo formular un principio variacional que evite el problema de la v -representabilidad. Sin embargo, según la discusión dada en la Sección 3.2 la variación restringida de Levy introduce en DFT el problema de la N-representabilidad de la matriz-2.

En la presente Sección, se discute la aplicación del principio variacional basado en la búsqueda restringida de Levy a sistemas de temperatura finita basados en el potencial gran canónico. Esta sección se basa en el trabajo de Weeks [70], Dwandaru y Schmidt [67] y Schmidt et al [64].

Dado el potencial gran canónico $\Omega[\Gamma]$ definido por la Ec.(4.9), éste adquiere su valor mínimo de acuerdo a la Ec.(4.10) cuando $\Omega[\Gamma_{0,v}] \equiv \Omega_0$. El problema de la v -representabilidad aparece en este caso, como lo hizo en el caso de la variación de la energía en la versión de Hohenberg-Kohn de DFT, porque la variación en la formulación de Mermin implica que la búsqueda se hace sobre las densidades de una partícula del estado fundamental ρ_0^v en vista de que son estas densidades las que aparecen en la versión extendida del primer teorema de Hohenberg-Kohn (ver Ec.(3.46)). Estas densidades cumplen entonces con la condición $\rho_0^v \in \mathcal{A}_v$. Pero como se discutió antes, \mathcal{A}_v no está definido.

Siguiendo el trabajo de Levy, el punto principal es la definición de los funcionales de la energía libre sin que se haga referencia al potencial externo v con el objeto de formular un principio variacional alternativo que evite el problema de la v -representabilidad y que requiera simplemente de la N-representabilidad de la densidad de una partícula, esto es, que la densidad de una partícula cumpla con la condición $\rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}_N \equiv \{\rho : \rho \geq 0, \int \rho = N, \rho^{1/2} \in H^1(\mathbf{R}^3)\}$.

Se considera nuevamente el principio variacional para el potencial gran canónico

$$\Omega_0 = \min_{\Gamma \in E_N} \left\{ \text{Tr} \Gamma \left(\hat{H} - \mu \hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma \right) \right\} \quad (4.27)$$

en donde E_N es el conjunto de densidades de N partículas para ensambles [34]

$$E_N \equiv \left\{ \Gamma \mid \Gamma = \sum_{i=1}^N w_i \Gamma_i; \Gamma_i = |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|; 0 \leq w_i \leq 1 \right\} \quad (4.28)$$

En la Ec.(4.28), las funciones de onda de N partículas pertenecen al espacio de Hilbert antisimétrico, $|\Psi_i\rangle \in \mathcal{L}_N$ y satisfacen las condiciones de ortonormalidad $\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \delta_{ij}$. Queda claro que, $\Gamma^\dagger = \Gamma$, $\Gamma > 0$ y $\text{Tr} \Gamma = 1$.

Se consideran las densidades de una partícula $\rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}_N \equiv \{\rho : \rho \geq 0, \int \rho = N, \rho^{1/2} \in H^1(\mathbf{R}^3)\}$. Es fácil demostrar que las densidades de N partículas Γ (o sea, los operadores estadísticos gran canónicos) $\Gamma \in E_N$ pueden generar densidades de

una partícula $\rho(\mathbf{r}) \in \mathcal{P}_N$. Por esta razón se puede reescribir el principio variacional como

$$\Omega_0 = \min_{\rho \in \mathcal{P}_N} \min_{\Gamma \rightarrow \rho} \left\{ \text{Tr} \Gamma \left(\hat{H} - \mu \hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma \right) \right\} \quad (4.29)$$

Debido a que

$$\text{Tr} \Gamma \left(\hat{H} - \mu \hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma \right) = \text{Tr} \Gamma \left(\hat{T} + \hat{U} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma \right) + \text{Tr} \Gamma (\hat{V} - \mu \hat{N}) \quad (4.30)$$

tomando en cuenta que

$$\text{Tr} \Gamma (\hat{V} - \mu \hat{N}) = \int d\mathbf{r} (v(\mathbf{r}) - \mu) \rho(\mathbf{r}) \quad (4.31)$$

y definiendo el funcional

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\Gamma \rightarrow \rho} \left\{ \text{Tr} \Gamma \left(\hat{T} + \hat{U} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma \right) \right\} \quad (4.32)$$

se separa de hecho la doble minimización de tal forma que se puede reescribir el principio variacional como

$$\Omega_0 = \min_{\rho \in \mathcal{P}_N} \left\{ \int d\mathbf{r} (v(\mathbf{r}) - \mu) \rho(\mathbf{r}) + \mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] \right\} \quad (4.33)$$

La Ec.(4.33) es la expresión del principio variacional para el potencial gran canónico y es la base para las aplicaciones de la teoría del funcional de la densidad para sistemas clásicos y por extensión, a sistemas cuánticos a temperaturas finitas. Sin embargo, cabe indicar que este principio variacional, que aparentemente evita el problema de la v -representabilidad y requiere solamente la N -representabilidad de la densidad de una partícula, necesariamente tiene dificultades con respecto al problema de la N -representabilidad del funcional. Este punto se tratará en el Capítulo 5.

4.4. Condiciones para funcionales de DFT para temperatura finita

En esta sección se discuten algunas condiciones derivadas por Pittalis et al. [61], tanto para el funcional del potencial gran canónico como para varios de sus componentes, las cuales han sido determinadas a través del examen del comportamiento de estos funcionales bajo escalamiento de coordenadas.

Se considera la optimización en dos etapas, de acuerdo a la extensión en el marco de la formulación de Levy al potencial gran canónico. En este caso se tiene

$$\Omega_{v-\mu}^T = \min_n \left\{ F^T[n] + \int d^3r n(\mathbf{r})(v(\mathbf{r}) - \mu) \right\} \quad (4.34)$$

donde la minimización de $n(\mathbf{r})$ es la densidad de equilibrio $n^0(\mathbf{r})$ y

$$F^\tau[n] := \min_{\hat{\Gamma} \rightarrow n} F^\tau[\hat{\Gamma}] = \min_{\hat{\Gamma} \rightarrow n} \{T[\hat{\Gamma}] + V_{ee}[\hat{\Gamma}] - \tau S[\hat{\Gamma}]\} \quad (4.35)$$

es el análogo de temperatura finita del funcional universal de Hohenberg y Kohn definido mediante la búsqueda restringida [40, 58], el cual sólo depende de τ y no de μ . Ahora denotando el operador estadístico de minimización $\hat{\Gamma}^\tau[n]$ como en la Ec.(4.35) se definen los funcionales de densidad

$$T^\tau[n] := T[\hat{\Gamma}^\tau[n]], \quad V_{ee}^\tau[n] := V_{ee}[\hat{\Gamma}^\tau[n]], \quad S^\tau[n] := S[\hat{\Gamma}^\tau[n]] \quad (4.36)$$

en donde cada funcional de densidad es la traza de su operador sobre el $\hat{\Gamma}$ minimizante para una densidad y τ dados.

Ahora, se considera un sistema de electrones no interactuantes a temperatura τ , se denota su potencial monopartícula como $v_S(\mathbf{r})$ y, aplicando los argumentos anteriores se elige $v_S(\mathbf{r})$ de tal manera que su densidad coincida con la del problema de interacción; esto es lo que define un sistema de KS-DFT a temperatura finita [61]. En este punto es común definir la entropía como

$$K^\tau[\hat{\Gamma}] := T[\hat{\Gamma}] - \tau S[\hat{\Gamma}] \quad (4.37)$$

la cual se sabe que es análoga a la energía cinética en la teoría del estado base, a la que se reduce cuando τ tiende a cero.

El funcional no interactuante $F_S^\tau[n]$ que viene de la Ec.(4.35) cuando no se aplica V_{ee} se define por

$$F_S^\tau[n] := \min_{\hat{\Gamma} \rightarrow n} K^\tau[\hat{\Gamma}] = K^\tau[\hat{\Gamma}_S^\tau[n]] \quad (4.38)$$

y por consiguiente, también se definen

$$T_S^\tau[n] := T[\hat{\Gamma}_S^\tau[n]], \quad S_S^\tau[n] := S[\hat{\Gamma}_S^\tau[n]] \quad (4.39)$$

Los funcionales de diferencia, que son cruciales en el método KS-DFT se definen escribiendo

$$V_{ee,s}^\tau[n] := V_{ee}[\hat{\Gamma}_S^\tau[n]] = U^\tau[n] + \Omega_X^\tau[n] \quad (4.40)$$

donde en términos de la densidad $U^\tau[n]$ tiene la forma usual de la energía de Hartree, y expresando $\Omega_X^\tau[n]$ en términos del cuadrado del módulo de la matriz de densidad monopartícula derivada de $\hat{\Gamma}_S^\tau[n]$ se observa que $\Omega_X^\tau[n] \leq 0$.

Por otro lado, la correlación cinética es

$$T_C^\tau[n] := T[\hat{\Gamma}^\tau[n]] - T[\hat{\Gamma}_S^\tau[n]] \quad (4.41)$$

y de manera similar se definen $S_C^\tau[n]$ y $K_C^\tau[n]$ [61], mientras que la contribución del potencial viene dada por

$$U_C^\tau[n] := V_{ee}[\widehat{\Gamma}^\tau[n]] - V_{ee}[\widehat{\Gamma}_S^\tau[n]] \quad (4.42)$$

La suma de las componentes de energía es la energía de correlación

$$E_C^\tau[n] := T_C^\tau[n] + U_C^\tau[n] \quad (4.43)$$

mientras que el potencial de correlación gran canónico es

$$\Omega_C^\tau[n] := K_C^\tau[n] + U_C^\tau[n] = E_C^\tau[n] - \tau S_C^\tau[n] \quad (4.44)$$

y

$$\Omega_{XC}^\tau[n] := \Omega_X^\tau[n] + \Omega_C^\tau[n] \quad (4.45)$$

En este punto se verifican los signos de las cantidades previamente definidas y para saber si la correlación de kentropyía es positiva se nota que

$$K^\tau[\widehat{\Gamma}_S^\tau[n]] \leq K^\tau[\widehat{\Gamma}^\tau[n]] \quad (4.46)$$

ya que $\widehat{\Gamma}_S^\tau[n]$ minimiza $K^\tau[\widehat{\Gamma}]$. Al insertar la Ec.(4.37) se encuentra que $K_C^\tau[n] \geq 0$, en la que la igualdad se cumple sólo cuando la interacción es cero. Entonces no solamente es la correlación cinética la que garantiza la positividad sino también la correlación kentrópica [61]. De manera similar, al partir de

$$F^\tau[\widehat{\Gamma}^\tau[n]] \leq F^\tau[\widehat{\Gamma}_S^\tau[n]] \quad (4.47)$$

se encuentra que $\Omega_C^\tau[n] \leq 0$ y, al combinar estos resultados con la Ec.(4.44) se tiene que $U_C^\tau[n] \leq 0$, por lo tanto ninguna aproximación debe violar las siguientes reglas básicas

$$\Omega_X^\tau[n] \leq 0, \quad \Omega_C^\tau[n] \leq 0, \quad U_C^\tau[n] \leq 0, \quad K_C^\tau[n] \geq 0 \quad (4.48)$$

4.4.1. Escalamiento de coordenadas para FT-DFT

En general y para evitar el límite termodinámico, se hace referencia solamente a funciones de onda cuadrado integrables sobre el dominio \mathbb{R}^{3N} , es decir, no se considerarán sistemas electrónicos extendidos ni transiciones de fase [41]. A continuación se toman en cuenta escalamientos homogéneos en los que se preserva la norma de la coordenada \mathbf{r} , de tal manera que $\mathbf{r} \rightarrow \gamma \mathbf{r}$ con $\gamma > 0$, ahora la función de onda escalada

$$\Psi^\gamma(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) := \gamma^{3/2N} \Psi(\gamma \mathbf{r}_1, \dots, \gamma \mathbf{r}_N) \quad (4.49)$$

corresponde la densidad escalada

$$n_\gamma(\mathbf{r}) = \gamma^3 n(\gamma \mathbf{r}) \quad (4.50)$$

Ahora, si se escribe $\Psi^\gamma(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \Psi^\gamma \rangle$ en términos del elemento $|\Psi^\gamma\rangle$ del espacio de Hilbert, el operador estadístico escalado se define como

$$\hat{\Gamma}_\gamma := \sum_N \sum_i w_{N,i} |\Psi_{N,i}^\gamma\rangle \langle \Psi_{N,i}^\gamma| \quad (4.51)$$

donde los pesos estadísticos se mantienen fijos, de manera que el escalamiento actúa sólo sobre los estados.

De la definición anterior se tiene que si valor esperado para estado puro escala homogéneamente, entonces el promedio estadístico de ese operador también escala homogéneamente [41]; en particular se tiene que

$$T[\hat{\Gamma}_\gamma] = \gamma^2 T[\hat{\Gamma}], \quad V_{ee}[\hat{\Gamma}_\gamma] = \gamma^2 V_{ee}[\hat{\Gamma}], \quad N[\hat{\Gamma}_\gamma] = \gamma^2 N[\hat{\Gamma}], \quad S[\hat{\Gamma}_\gamma] = \gamma^2 S[\hat{\Gamma}] \quad (4.52)$$

Sin embargo para el comportamiento de escalamiento de los funcionales de densidad se debe considerar de una manera más detallada a los funcionales no interactuantes, pues debido a la Ec.(4.38) se sabe que $\hat{\Gamma}_S^\tau[n]$ minimiza K^τ , entonces

$$K^\tau[\hat{\Gamma}_S] = \gamma^2 \left(T[\hat{\Gamma}] - \frac{\tau}{\gamma^2} S[\hat{\Gamma}] \right) = \gamma^2 K^{\frac{\tau}{\gamma^2}}[\hat{\Gamma}] \quad (4.53)$$

y

$$\hat{\Gamma}_S^\tau[n_\gamma] = \hat{\Gamma}_{S,\gamma}^{\frac{\tau}{\gamma^2}}[n], \quad F_S^\tau[n_\gamma] = \gamma^2 F_S^{\frac{\tau}{\gamma^2}}[n] \quad (4.54)$$

Particularmente se nota que

$$S_s^\tau[n_\gamma] = S_s^{\frac{\tau}{\gamma^2}}[n] \quad (4.55)$$

4.4.2. El caso de electrones no interactuantes en FT-DFT

En cuanto a las implicaciones que se pueden obtener de lo anterior se tiene que si se trabaja con electrones no interactuantes, el operador estadístico a temperatura dada que minimiza una densidad escalada dada es simplemente el operador estadístico escalado, no así para una temperatura escalada ya que es un efecto que no está presente en la teoría del estado base [41]. Adicionalmente es posible extraer más información, por ejemplo si se invierte el sentido de la Ec.(4.54) se puede escribir

$$F_S^{\tau'}[n] = \frac{\tau'}{\tau} F_S^\tau[n \sqrt{\frac{\tau}{\tau'}}] \quad (4.56)$$

lo que significa que conocer $F_S^\tau[n]$ a cualquier τ finita genera su completa dependencia de la temperatura mediante el escalamiento; adicionalmente debe tender al estado base de energía cinética de KS-DFT cuando se encuentra bajo un escalamiento hacia el límite de alta densidad

$$T_S[n] = \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \frac{F_S^\tau[n_\gamma]}{\gamma^2} \quad (4.57)$$

Análogamente, para el límite de densidad baja se tiene

$$S_S^\infty[n] = - \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{F_S^\tau[n_\gamma]}{\tau} \quad (4.58)$$

donde $S_S^\infty[n]$ es la entropía de KS-DFT no interactuante en el límite de alta temperatura [61].

4.4.3. El caso de electrones interactuantes en FT-DFT

Ahora se considera el caso en que la contribución de intercambio es más simple que la de correlación ya que se extrae de la matriz de densidad monopartícula y, debido a que $V_{ee}[\hat{\Gamma}]$ y $U[\hat{\Gamma}]$ escalan linealmente con γ , al usar la relación de escalamiento de la Ec.(4.54) para $\hat{\Gamma}_S$ se puede escribir

$$\Omega_X^\tau[n_\gamma] = \gamma \Omega_X^{\frac{\tau}{\gamma^2}}[n] \quad (4.59)$$

Cabe señalar que la Ec.(4.59) es un resultado de escalamiento importante en la DFT del estado base, porque hace que el factor de intercambio-mejoramiento dependa solamente del gradiente de densidad reducido [60]. Ahora entonces, hay que centrar la atención en la correlación y partir con la definición de Ec.(4.35), de la que se obtiene, según [61]

$$F^\tau[n_\gamma] \leq F^\tau[\hat{\Gamma}_\gamma^{\tau'}[n]] \quad (4.60)$$

pues $\hat{\Gamma}_\gamma^{\tau'}[n]$ tiene la densidad n_γ y τ' representa cualquier temperatura. Para escribir la ecuación fundamental del escalamiento se usan las propiedades de escalamiento y se elige $\tau' = \frac{\tau}{\gamma^2}$ de tal manera que se tenga

$$K^\tau[n_\gamma] + V_{ee}^\tau[n_\gamma] \leq \gamma^2 K^{\frac{\tau}{\gamma^2}}[n] + \gamma V_{ee}^{\frac{\tau}{\gamma^2}}[n] \quad (4.61)$$

Ahora, para encontrar una condición sólo de la entropía se usa la Ec.(4.61) en la que se definen

$$n'(\mathbf{r}) = n_\gamma(\mathbf{r}), \quad \gamma' = \frac{1}{\gamma}, \quad \tau' = \frac{\tau}{\gamma^2} \quad (4.62)$$

luego, multiplicando el resultado por γ' y combinándolo con la Ec(4.61) se tiene

$$K^\tau[n_\gamma] \leq \gamma^2 K^{\frac{\tau}{\gamma^2}}[n] \quad \text{con } \gamma \geq 1 \quad (4.63)$$

El resultado de la Ec.(4.63) es el análogo de temperatura finita del escalamiento subcuadrático de la energía cinética en un sistema real y, mediante otra combinación de ecuaciones se pueden aislar las contribuciones repulsivas

$$V_{ee}^\tau[n_\gamma] \geq \gamma V_{ee}^{\frac{\tau}{\gamma^2}}[n] \quad \text{con } \gamma \geq 1 \quad (4.64)$$

Entonces, el comportamiento de estas energías queda restringido holgadamente por los resultados de la Ec.(4.63) y de la Ec.(4.64). De manera general es más importante restar cantidades KS-DFT que simplemente escalarlas [61] y, para $\gamma \geq 1$ se tiene

$$K_C^\tau[n_\gamma] \leq \gamma^2 K_C^{\frac{\tau}{2}}[n], \quad U_C^\tau[n_\gamma] \geq \gamma U_C^{\frac{\tau}{2}}[n] \quad (4.65)$$

Otra aplicación de la Ec.(4.61) produce la ecuación fundamental de escalamiento para la contribución de la correlación al potencial gran canónico

$$\Omega_C^\tau[n_\gamma] \geq \gamma \Omega_C^{\frac{\tau}{2}}[n] \quad \text{con } \gamma \geq 1 \quad (4.66)$$

Los resultados presentados desde la Ec.(4.63) hasta la Ec.(4.66), restringen de manera ajustada estos funcionales y son rutinariamente usados en la construcción no empírica de funcionales para el estado base; además estas mismas ecuaciones pueden revertirse si $\gamma < 1$ [61]. Por ejemplo, para extraer por separado las contribuciones de intercambio y correlación de cualquier $\Omega_{XC}^\tau[n]$ aproximado se puede aplicar un procedimiento de escalamiento consistente en combinar las ecuaciones Ec.(4.59) y Ec.(4.66) en los límites de alta densidad para obtener

$$\Omega_X^\tau[n] = \lim_{\gamma \rightarrow \infty} \frac{\Omega_{XC}^{\tau\gamma^2}[n_\gamma]}{\gamma} \quad (4.67)$$

4.4.4. Fórmula de conexión adiabática en FT-DFT

En este punto es posible considerar la constante de acoplamiento adiabático para temperatura finita, la relación que guarda con el escalamiento y la fórmula de conexión adiabática. Para empezar se define [61]

$$F^{\tau,\lambda}[n] = \min_{\hat{\Gamma} \rightarrow n} \{T[\hat{\Gamma}] + \lambda V_{ee}[\hat{\Gamma}] - \tau S[\hat{\Gamma}]\} \quad (4.68)$$

donde $\hat{\Gamma}^{\tau,\lambda}[n]$ corresponde al $\hat{\Gamma}$ minimizante, luego se aplica el escalamiento y se obtiene

$$\hat{\Gamma}^{\tau,\lambda}[n] = \hat{\Gamma}_\lambda^{\frac{\tau}{\lambda}}[n_\frac{1}{\lambda}], \quad F^{\tau,\lambda}[n] = \lambda^2 F^{\frac{\tau}{\lambda}}[n_\frac{1}{\lambda}] \quad (4.69)$$

en donde las cantidades con un solo subíndice son evaluadas en $\lambda = 1$. La Ec.(4.69) es la versión generalizada interactuante de la Ec.(4.54), y de ella se puede extraer que cuando se tiene la presencia de interacciones, si se altera la constante de acoplamiento, es posible llegar a ecuaciones simples [61]. Particularmente se nota que

$$S^{\tau,\lambda}[n] = S^{\frac{\tau}{\lambda}}[n_\frac{1}{\lambda}] \quad (4.70)$$

Ahora, vale la pena aclarar que una modificación en la constante de acoplamiento no afecta a los funcionales no interactuantes. Por otro lado, la Ec.(4.59) señala que los funcionales de densidad de intercambio y de Hartree guardan una dependencia lineal con λ . Entonces si se usa la propiedad de minimización de la Ec.(4.68) y el teorema de Hellmann-Feynman se llega a

$$\Omega_{XC}^\tau[n] = \int_0^1 d\lambda U_{XC}^\tau[n](\lambda) \quad (4.71)$$

donde

$$U_{XC}^{\tau}[n](\lambda) = V_{ee}[\widehat{\Gamma}^{\tau,\lambda}[n]] - U^{\tau}[n] \quad (4.72)$$

Aquí se denomina a la Ec.(4.71) como la fórmula de conexión adiabática para temperatura finita, en la que el límite de temperatura cero tiene un rol principal dentro de la DFT del estado base [61].

Capítulo 5

Análisis y discusión de resultados

En este Capítulo se trata en primer lugar el problema de la N-representabilidad del funcional para el potencial gran canónico, el cual conlleva a una reformulación del principio variacional de Levy desarrollado en el Capítulo 4 y en segundo lugar se discuten las condiciones necesarias y suficientes para los funcionales de Hohenberg-Kohn-Sham propuestas por Ayers y Liu, ya que ellas tienen relevancia también para los funcionales del potencial canónico.

5.1. Reformulación del principio variacional del potencial gran canónico en términos de la matriz-2

En el Capítulo 3 se hizo énfasis en la relación que existe entre el problema de la N-representabilidad de la matriz-2 y en la formulación del funcional de Levy a través de la búsqueda restringida. En lo que sigue se examina esta relación en el caso del problema presente.

Se considera la definición del funcional

$$\mathcal{F}[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\Gamma \rightarrow \rho \in \mathcal{D}_N} \left\{ \text{Tr } \Gamma \left(\hat{T} + \hat{U} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma \right) \right\} \quad (5.1)$$

Tomando en cuenta que las interacciones que aparecen en el término \hat{U} del Hamiltoniano son cuando más entre pares de partículas y que \hat{T} es la suma de los operadores de energía cinética para cada partícula, se ve que

$$\hat{T} + \hat{U} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left[-\frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \nabla_{\mathbf{r}_j}^2}{2(N-1)} + \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \hat{K}_0^N(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (5.2)$$

Usando este resultado se puede reescribir

$$\text{Tr } \Gamma \left(\hat{T} + \hat{U} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma \right) = \sum_i w_i \langle \Psi_i | \hat{T} + \hat{U} | \Psi_i \rangle \quad (5.3)$$

Ahora bien, definiendo a la matriz densidad reducida de segundo orden para el ensamble

$$D_e^2 \equiv L_2^N \Gamma = \sum_i w_i D_i^2 \quad (5.4)$$

en donde

$$D_i^2 \equiv L_2^N |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \quad (5.5)$$

se puede reescribir

$$\text{Tr} \Gamma \left(\hat{T} + \hat{U} + \frac{1}{\beta} \ln \Gamma \right) = \sum_i w_i \text{Tr}_2 [K_0^N D_i^2] = \text{Tr}_2 [K_0^N D_e^2] \quad (5.6)$$

La matriz densidad reducida de segundo orden para ensambles pertenece al conjunto de densidades ensamble-N-representable, esto es, $D_e^2 \in \mathcal{E}_N^2$ en donde de forma figurativa (a falta de conocer estas condiciones) se puede poner

$$\mathcal{E}_N^2 \equiv \{D_e^2 \mid D_e^2 \text{ satisface las condiciones necesarias y suficientes de ensamble-N-representabilidad}\} \quad (5.7)$$

En este punto, se introduce el siguiente funcional para la entropía

$$\mathcal{S}[D_e^2] \equiv \frac{1}{\beta} \text{Tr}_2 [D_e^2 \ln D_e^2] \quad (5.8)$$

Se conjetura que este funcional de la entropía puede reemplazar al funcional $\text{Tr} \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \ln \Gamma \right)$ que aparece en el principio variacional para el potencial gran canónico.

Con el objeto de mantener la teoría dentro del contexto del funcional de la densidad, se define el funcional

$$\mathcal{F}_e[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\substack{D_e^2 \in \mathcal{E}_N^2 \\ D_e^2 \rightarrow \rho \in \mathcal{P}_N}} \{ \text{Tr}_2 [K_0^N D_e^2] + \mathcal{S}[D_e^2] \} \quad (5.9)$$

El principio variacional que se propone en este trabajo para el potencial gran canónico es

$$\Omega_0 = \min_{\rho \in \mathcal{P}_N} \left\{ \int d\mathbf{r} (v(\mathbf{r}) - \mu) \rho(\mathbf{r}) + \mathcal{F}_e[\rho(\mathbf{r})] \right\} \quad (5.10)$$

Obviamente, a diferencia de la extensión del método de Levy para el potencial gran canónico, en que no aparecen las condiciones de N-representabilidad para la matriz-2, como resultado de este análisis se llega a la conclusión de que estas condiciones son fundamentales para poder crear un principio variacional que cumpla con la desigualdad de Gibbs. El problema subyacente tiene que ver con las condiciones de ensamble de N-representabilidad de las matrices reducidas de segundo orden. Este problema no está completamente resuelto. Sin embargo, para avances recientes, ver el trabajo de Verstichel et al [69].

5.2. Condiciones de N-representabilidad para el funcional de Hohenberg-Kohn

Tomando en cuenta el correspondiente trasfondo teórico presentado en los capítulos anteriores, se analizan resultados específicos para el funcional de Hohenberg-Kohn, la energía cinética, la energía de interacción electrón-electrón y para el funcional de la energía de intercambio-correlación.

Es necesario iniciar definiendo a los funcionales N-representables [45]. Se dice que un funcional aproximado $\tilde{F}[\rho]$ es N-representable si y sólo si para cada densidad electrónica $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ existe algún estado N-electrónico $\{\tilde{p}_i, \tilde{\Psi}_i\}$ que esté asociado con esta densidad electrónica mediante

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \sum_i p_i \langle \Psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) | \Psi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle_{2, \dots, N} \quad (5.11)$$

y, que esté asociado con el valor del funcional $\tilde{F}[\tilde{\rho}] = F[\{\tilde{p}_i, \tilde{\Psi}_i\}]$ mediante

$$F[\{p_i, \Psi_i\}] = \sum_i p_i \langle \Psi_i | \hat{T} + V_{ee} | \Psi_i \rangle \quad (5.12)$$

Esta definición señala que cualquier densidad electrónica razonable corresponderá a un gran número de estados N-fermiónicos posibles $\{\tilde{p}_i, \tilde{\Psi}_i\}$, donde el valor $\tilde{F}[\tilde{\rho}]$ debe también corresponder a uno de estos estados. De otra manera la definición del funcional no sería físicamente razonable porque no existiría un estado N-fermiónico con densidad $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ y valor esperado $\tilde{F}[\tilde{\rho}]$ [2].

Las restricciones de N-representabilidad para el funcional de Hohenberg-Kohn se obtienen considerando que la energía es una función lineal de F y un funcional lineal de $\rho(\mathbf{r})$ [28], así

$$E_v[\rho; F] = F + \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d(\mathbf{r}) \quad (5.13)$$

El conjunto de candidatos N-representables para F y $\rho(\mathbf{r})$ es cerrado y convexo, esto es, si $F^{(a)}$ y $\rho^{(a)}(\mathbf{r})$ son N-representables y $F^{(b)}$ y $\rho^{(b)}(\mathbf{r})$ también son N-representables, entonces cualquier promedio ponderado de éstas cantidades es también N-representable [2] y, desarrollando lo acabado de mencionar se tiene para cualquier $0 \leq t \leq 1$

$$tF^{(a)} + (1-t)F^{(b)} = \sum_i \{t[p_i^{(a)} \langle \Psi_i^{(a)} | \hat{T} + V_{ee} | \Psi_i^{(a)} \rangle] + (1-t)[p_i^{(b)} \langle \Psi_i^{(b)} | \hat{T} + V_{ee} | \Psi_i^{(b)} \rangle]\} \quad (5.14)$$

$$t\rho^{(a)}(\mathbf{r}_1) + (1-t)\rho^{(b)}(\mathbf{r}_1) = N \sum_i \{t[p_i^{(a)} \langle \Psi_i^{(a)} | \Psi_i^{(a)} \rangle_{2,3, \dots, N}] + (1-t)[p_i^{(b)} \langle \Psi_i^{(b)} | \Psi_i^{(b)} \rangle_{2,3, \dots, N}]\} \quad (5.15)$$

En función de lo anterior se discuten los teoremas de Ayers y Liu, [2] Teo.(5.1) y Teo.(5.2); el primero acerca de las condiciones necesarias y suficientes para un $F[\rho]$ N-representable y el segundo relacionado con el principio variacional max-min para la energía del estado base.

Teorema 5.1. (Ayers y Liu [2]) *Un funcional aproximado $\tilde{F}[\rho]$ es N-representable si y sólo si*

$$\tilde{F}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_{gs}[w; N] \quad (5.16)$$

para cada densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y cada potencial externo $w(\mathbf{r})$.

Demostración. Para demostrar la parte del 'si' del teorema se supone que $\tilde{F}[\rho]$ no es N-representable, entonces existe alguna densidad electrónica aproximada $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ para la que $\tilde{F}[\tilde{\rho}]$ no corresponde a ningún estado N-fermiónico. Esto significa que $(\tilde{F}, \tilde{\rho}(\mathbf{r}))$ está fuera del conjunto de candidatos N-representables para F y $\rho(\mathbf{r})$.

Por otro lado, debido a que el conjunto de los $(F, \rho(\mathbf{r}))$ N-representables es convexo, se conoce que debe haber un hiperplano tal que el conjunto de $(F, \rho(\mathbf{r}))$ N-representables esté a un lado del hiperplano y los $(\tilde{F}, \tilde{\rho}(\mathbf{r}))$ no N-representables estén al otro lado del hiperplano; entonces existe un elemento del espacio dual $(k, w(\mathbf{r}))$ tal que

$$kF + \int \rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} > k\tilde{F} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.17)$$

para todos los $(F, \rho(\mathbf{r}))$ N-representables, donde la desigualdad más estrecha se obtiene al escoger los $(F, \rho(\mathbf{r}))$ N-representables que minimicen el lado izquierdo de la Ec.(5.17). Para ello se puede usar el principio variacional

$$\begin{aligned} \min_{(F, \rho(\mathbf{r})) \text{ N-representable}} \left(kF + \int \rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) &\geq \min_{\{p_i, \Psi_i\}} \sum_i p_i \langle \Psi_i | k(\hat{T} + V_{ee}) + \sum_i w(\mathbf{r}_i) | \Psi_i \rangle \\ &> k\tilde{F} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (5.18)$$

En vista de que la Ec.(5.17) tiene sentido solamente si el lado izquierdo es mayor a menos infinito, se deduce que $k > 0$. Adicionalmente, si se divide ambos lados de la ecuación por k se tiene

$$\min_{\{p_i, \Psi_i\}} \sum_i p_i \langle \Psi_i | (\hat{T} + V_{ee}) + \sum_i \left(\frac{1}{k} w(\mathbf{r}_i) \right) | \Psi_i \rangle = E_{gs} \left[\frac{1}{k} w; N \right] > \tilde{F} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{k} w(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \quad (5.19)$$

Ahora, si $\tilde{F}[\rho]$ no es N-representable entonces siempre existe algún sistema (uno donde $v(\mathbf{r}) = (1/k)w(\mathbf{r})$) para el cual $\tilde{F}[\tilde{\rho}] + \langle \tilde{\rho}v(\mathbf{r}) \rangle$ sea menor que la verdadera energía N-electrónica del estado base. Entonces para asegurar la N-representabilidad es suficiente forzar la Ec.(5.16) para cada elección de $w(\mathbf{r})$.

En cuanto a la parte del ‘sólo si’ del teorema se sabe que la energía del estado base puede determinarse mediante la minimización de la expresión de energía sobre todos los estados N-fermiónicos

$$E_{gs}[w; N] = \min_{p_i, \Psi_i} \sum_i p_i \langle \Psi_i | \hat{T} + V_{ee} + \sum_i w(\mathbf{r}_i) | \Psi_i \rangle \quad (5.20)$$

por tanto, si $\tilde{F} + \langle \rho w \rangle$ es más pequeño que $E_{gs}[w; N]$, entonces debe ser que $\tilde{F}[\rho]$ no es N-representable. Esto prueba totalmente el teorema y establece a la Ec.(5.16) como una condición necesaria para la N-representabilidad. \square

Teorema 5.2. (Ayers y Liu [2]) *La energía exacta N-electrónica del estado base puede determinarse por el principio max-min*

$$E_{gs}[v; N] = \max_{w(\mathbf{r})} \min_{\{\tilde{F}, \tilde{\rho} | \tilde{F} + \langle \tilde{\rho} w \rangle \geq E_{gs}[w; N]\}} \tilde{F} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.21)$$

Demostración. Para cualquier potencial $w(\mathbf{r})$, la Ec.(5.16) provee una condición necesaria para la N-representabilidad, entonces la minimización de la energía sujeta a esta condición necesaria provee una cota inferior de la verdadera energía

$$E_{gs}[v; N] \geq \min_{\{\tilde{F}, \tilde{\rho} | \tilde{F} + \langle \tilde{\rho} w \rangle \geq E_{gs}[w; N]\}} \tilde{F} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.22)$$

Lo ideal es que esta cota sea lo más ajustada posible y esto se alcanza maximizando las cotas con respecto a la restricción del potencial en la forma de la Ec.(5.21). El principio max-min resultante siempre da la energía correcta del estado base porque si $w(\mathbf{r})$ se elige para que sea igual a $v(\mathbf{r})$, se alcanza la energía exacta del estado base. \square

5.2.1. Funcionales de energía cinética y de interacción electrón-electrón

La N-representabilidad del funcional de Hohenberg-Kohn presenta una dificultad considerable que puede sortearse separando los funcionales de energía cinética y de energía de repulsión electrón-electrón para luego juntarlos y construir el funcional de Hohenberg-Kohn [28], así

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (5.23)$$

Para relacionar los funcionales componentes al funcional de Hohenberg-Kohn se presentan dos teoremas análogos al Teo.(5.1) y de nuevo, el primero relacionado a las condiciones necesarias y suficientes para $V_{ee}[\rho]$ N-representables y el segundo a las condiciones necesarias y suficientes para $T[\rho]$ N-representables.

Teorema 5.3. (Ayers y Liu [2]) *Un funcional de energía de repulsión electrón-electrón aproximado $\tilde{V}_{ee}[\rho]$ es N-representable si y sólo si*

$$\tilde{V}_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_{cl}[w; N] \quad (5.24)$$

para cada densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y cada potencial externo $w(\mathbf{r})$. Aquí $E_{cl}[w; N]$ es la energía del estado base del problema de estructura electrónica clásico

$$\begin{aligned} E_{cl}[w; N] &= \min_{\{p_i, \Psi_i\}} \sum_i p_i \langle \Psi_i | \sum_i (\mathbf{r}_i) + V_{ee} | \Psi_i \rangle \\ &= \min_{r_i} \sum_i \left(w(\mathbf{r}_i) + \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \end{aligned} \quad (5.25)$$

Demostración. La demostración de este teorema es muy similar a la del Teo.(5.1).

Teorema 5.4. (Ayers y Liu [2]) *Un funcional aproximado $\tilde{T}[\rho]$ es N-representable si y sólo si*

$$\tilde{T}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_s[w; N] \quad (5.26)$$

para cada densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y cada potencial externo $w(\mathbf{r})$. Aquí $E_s[w; N]$ es la energía del estado base del sistema de referencia no interactuante

$$E_s[w; N] = \min_{\{p_i, \Psi_i\}} \sum_i p_i \langle \Psi_i | \hat{T} + \sum_i w(\mathbf{r}_i) | \Psi_i \rangle \quad (5.27)$$

Demostración. Para demostrar la parte del 'si', se supone que $\tilde{T}[\rho]$ no es N-representable, entonces para alguna densidad electrónica $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ no existe un sistema N-fermiónico que tenga densidad electrónica $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ y energía cinética $\tilde{T}[\tilde{\rho}]$; es decir, si el funcional $\tilde{T}[\rho]$ no es N-representable, entonces debe haber algún $(\tilde{T}, \tilde{\rho}(\mathbf{r}))$ que no es N-representable.

Recordando la Ec.(5.14) y la Ec.(5.15), el conjunto de candidatos N-representables para T y $\rho(\mathbf{r})$ es un conjunto convexo, entonces existe un hiperplano que separa a los candidatos N-representables de los no N-representables $(\tilde{T}, \tilde{\rho}(\mathbf{r}))$; de este modo existe una opción de $(k, w(\mathbf{r}))$ tal que la inecuación

$$kT + \int \rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq k\tilde{T} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.28)$$

se satisface para cada posible $(T, \rho(\mathbf{r}))$ N-representable. Ahora la cota más justa en el conjunto N-representable se alcanza al minimizar sobre el conjunto de $(T, \rho(\mathbf{r}))$ N-representables

$$\min_{\{p_i, \Psi_i\}} \sum_i p_i \langle \Psi_i | k\hat{T} + \sum_i w(\mathbf{r}_i) | \Psi_i \rangle > k\tilde{T} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.29)$$

y en vista de que k debe ser positivo, pues de otra forma el lado izquierdo es menos infinito, se dividen ambos lados de la ecuación por k , obteniendo

$$E_s \left[\frac{1}{k} w; N \right] > \tilde{T} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \left(\frac{1}{k} w(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r} \quad (5.30)$$

Este resultado establece que si $\tilde{T}[\rho]$ no es N-representable, siempre existirá un sistema no interactuante (sistema de N electrones acotado por el potencial externo $(\frac{1}{k} w(\mathbf{r}))$ en el que la energía aproximada del estado base es menor a la verdadera energía del estado base.

Finalmente, la parte del ‘sólo si’ del teorema, surge directamente de la Ec.(5.27), es decir de la definición de energía en sistemas no interactuantes. \square

Ahora, se describe el principio variacional de máximo y mínimo para la energía del estado base en términos de la energía cinética y de la energía de repulsión electrón-electrón, el cual es análogo al Teo.(5.2).

Teorema 5.5. (Ayers y Liu [2]) *La energía exacta del estado base N-electrónico se determina mediante el principio max-min*

$$E_{gs}[v; N] = \max_{w(\mathbf{r})} \min_{\{\tilde{T}, \tilde{\rho} | \tilde{T} + \langle \tilde{\rho} w \rangle \geq E_s[w; N]\}} \left(\tilde{T} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_c[\tilde{\rho}] V_{ee}[\tilde{\rho}] \right) \quad (5.31)$$

donde $T_c[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ son los funcionales exactos de la energía de correlación cinética y de repulsión electrón-electrón.

Si se asume que $T_c[\rho] + V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho]$ es un funcional convexo, se puede escribir el principio variacional anterior mediante la energía de Coulomb $J[\rho]$ y la energía de intercambio-correlación $E_{xc}[\rho]$, así

$$E_{gs}[v; N] = \max_{w(\mathbf{r})} \min_{\{\tilde{T}, \tilde{\rho} | \tilde{T} + \langle \tilde{\rho} w \rangle \geq E_s[w; N]\}} \left(\tilde{T} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\tilde{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho}] \right) \quad (5.32)$$

Demostración. Mantener la Ec.(5.26) es una condición necesaria para la N-representabilidad, esto significa que una cota inferior para la energía del estado base se obtiene usando únicamente la minimización interna

$$E_{gs}[v; N] = \min_{\{\tilde{T}, \tilde{\rho} | \tilde{T} + \langle \tilde{\rho} w \rangle \geq E_s[w; N]\}} \left(\tilde{T} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\tilde{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho}] \right) \quad (5.33)$$

en donde la cota inferior más justa se alcanzará minimizando sobre todos los valores del potencial restrictivo $w(\mathbf{r})$, así

$$E_{gs}[v; N] = \sup w(\mathbf{r}) \min_{\{\tilde{T}, \tilde{\rho} | \tilde{T} + \langle \tilde{\rho} w \rangle \geq E_s[w; N]\}} \left(\tilde{T} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + J[\tilde{\rho}] + E_{xc}[\tilde{\rho}] \right) \quad (5.34)$$

y debido a que $J[\rho] + E_{xc}[\rho]$ es convexo por suposición, la expresión de la energía

$$E_v[\rho; N] = T + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (5.35)$$

también es un funcional convexo de $\rho(\mathbf{r})$, entonces el conjunto de posibles energías cinéticas y de densidades electrónicas para los que la energía es menor a la verdadera energía del estado base es un conjunto convexo

$$\mathcal{L}[v; N] = \{T, \rho | E_v[\rho; T] < E_{gs}[v; N]\} \quad (5.36)$$

el cual es un subconjunto del conjunto no N-representable $(T, \rho(\mathbf{r}))$. Por otro lado, los $(T, \rho(\mathbf{r}))$ no N-representables que no están en $\mathcal{L}[v; N]$ tienen energías mayores o iguales a la verdadera energía del estado base, así que también deben incluirse en el procedimiento variacional. Entonces, si de alguna manera se puede construir un procedimiento variacional que no incluya elementos de $\mathcal{L}[v; N]$, podría encontrarse la energía del estado base

$$E_{gs}[v; N] \geq \min_{\tilde{T}, \tilde{\rho}(\tilde{T}, \tilde{\rho}) \notin \mathcal{L}[v; N]} (E_v[\tilde{\rho}; \tilde{T}]) \quad (5.37)$$

Ahora, el conjunto de $(T, \rho(\mathbf{r}))$ N-representables es también un conjunto convexo denominado $\mathcal{N}[N]$ y, dado que cada candidato N-representable para el valor de la energía cinética da una energía mayor o igual a la verdadera energía del estado base, los conjuntos $\mathcal{N}[N]$ y $\mathcal{L}[v; N]$ no se intersecan, entonces existe un hiperplano que los separa, de manera que hay un $k > 0$ y un $w(\mathbf{r})$ tal que

$$kT + \int \rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq \alpha, \quad \{T, \rho(\mathbf{r})\} \in \mathcal{N}[N] \quad (5.38)$$

para todo $\{T, \rho(\mathbf{r})\}$ N-representable y

$$\alpha > k\tilde{T} + \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \{\tilde{T}, \tilde{\rho}(\mathbf{r})\} \in \mathcal{L}[v; N] \quad (5.39)$$

para cada $\{\tilde{T}, \tilde{\rho}(\mathbf{r})\}$ que de una energía menor a la verdadera energía del estado base. Esto prueba que existe un potencial que puede separar los candidatos problemáticos para $(T, \rho(\mathbf{r}))$, lo cual es suficiente para establecer la existencia del máximo y su exactitud. \square

Interpretando los teoremas previos se llega a conclusiones interesantes. Por ejemplo el Teo.(5.4) indica que los funcionales de energía cinética N-representables son siempre mayores o iguales al funcional no interactuante de energía cinética, así

$$T_s[\rho] = \sup_{w(\mathbf{r})} \left(E_s[w; N] - \int \rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \quad (5.40)$$

En un sistema de electrones interactuantes, la energía cinética es generalmente menor y no igual a la energía cinética no interactuante, por lo tanto se necesita introducir una corrección [2] para la correlación electrónica

$$T_c[\rho] = T_{\text{exacta}}[\rho] - T_s[\rho] \geq 0 \quad (5.41)$$

Adicionalmente se puede decir que si $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ son N-representables, entonces existen sistemas N-fermiónicos que son consistentes con estos funcionales. Sin embargo, puede ser imposible elegir un sistema que sea consistente con ambos funcionales al mismo tiempo ya que no basta con que los funcionales sean N-representables; pues aún así se pueden obtener energías por debajo de la verdadera energía del estado base [2]. Por lo tanto, obtener una cota superior en la energía total es un proceso que se da sólo si $T[\rho]$ y $V_{ee}[\rho]$ son mutuamente N-representables mediante el mismo promedio de ensamble de estados N-electrónicos.

5.2.2. Condiciones de N-representabilidad para el funcional de la energía cinética

En este punto se ha conseguido una restricción bastante rigurosa que surge del Teo.(5.4) e indica que los funcionales de la energía cinética deben satisfacer

$$\tilde{T}_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_s[v_s; N] \quad (5.42)$$

tanto para los candidatos de densidad electrónica como para los de potencial no interactuante. La dificultad se encuentra en que la Ec.(5.42) será verdadera sólo cuando la energía de los orbitales libres del estado base de estos sistemas no interactuantes sea mayor al verdadero valor de energía del estado base. Por lo tanto, una condición necesaria para la N-representabilidad del funcional de energía cinética aproximada $\tilde{T}_s[\rho]$, para cada $v_s(\mathbf{r})$ [2] es

$$\min_{\substack{\langle \rho \rangle = N \\ \rho(\mathbf{r}) \geq 0}} \tilde{T}_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})v_s(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \leq E_s[v_s; N] \quad (5.43)$$

Esta restricción ha probado no ser muy práctica ya que requiere determinar el estado base de sistemas de referencia de electrones no interactuantes, lo que precisamente se busca evitar. A pesar de ello, existen sistemas de electrones no interactuantes de los que se conocen los resultados analíticos para la energía N-electrónica, entre ellos están los electrones confinados en una caja cúbica, los confinados en un oscilador armónico o los confinados en un potencial atómico de la forma $v_s(\mathbf{r}) = -Z/r$. Por ejemplo, para construir un funcional aproximado de energía cinética $\tilde{T}_s[\rho]$ para el átomo de Xenón se debe tomar en cuenta el potencial bajo el que se encuentra, y para los casos mencionados se tendría [2]

- Para electrones confinados en una caja cúbica donde la densidad electrónica es forzada a ser cero fuera de la caja

$$\min_{\substack{L > 0 \\ \langle \rho \rangle = 54 \\ \rho(\mathbf{r}) \geq 0 \\ \rho(\mathbf{r}) = 0 \text{ si } \mathbf{r} \notin [0, L]^3}} \tilde{T}_s[\rho] + 54 - \frac{732\pi^2}{2L^2} \geq 0 \quad (5.44)$$

- Para electrones confinados en un oscilador armónico

$$\min_{\substack{\omega > 0 \\ \langle \rho \rangle = 54 \\ \rho(\mathbf{r}) \geq 0}} \tilde{T}_s[\rho] + \int \frac{\omega^2 r^2}{2} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - 227\omega \geq 0 \quad (5.45)$$

- Para electrones confinados en un potencial atómico de la forma $v_s(\mathbf{r}) = -Z/r$

$$\min_{\substack{Z > 0 \\ \langle \rho \rangle = 54 \\ \rho(\mathbf{r}) \geq 0}} \tilde{T}_s[\rho] + \int \frac{Z\rho(\mathbf{r})}{\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \frac{61}{16} Z^2 \geq 0 \quad (5.46)$$

De manera general y analizando los funcionales más comunes, ninguno de energía cinética explícito es N-representable. Para evidenciar este hecho se usan los más conocidos y citados: la energía cinética de Weizsacker y el funcional de energía cinética de Thomas-Fermi. La primera es N-representable en sistemas con uno y dos electrones, pero no para sistemas con tres o más y el segundo, tampoco es N-representable ni siquiera en sistemas monoelectronicos si es que se presenta una densidad electronica altamente oscilatoria [2]. La combinación de ellos tampoco es N-representable por la misma razón que el funcional de Thomas-Fermi original. Entonces si se usan estos funcionales para evaluar la energía cinética para la densidad electrónica del estado base, se obtienen resultados que están muy por debajo del verdadero valor. Estas fallas en los funcionales acentúan la necesidad de considerar restricciones de N-representabilidad cuando se desarrollan nuevos tipos de funcionales de energía cinética.

5.2.3. Condiciones de N-representabilidad para la energía de intercambio-correlación

Se aproxima la energía cinética mediante un sistema de referencia no interactuante y posteriormente se define la energía de intercambio-correlación como la suma de la parte desconocida de la energía cinética y la parte desconocida de la energía de Coulomb; además se considera la definición de la energía de correlación cinética dada en la Ec.(5.41), así

$$E_{xc}[\rho] = T_c[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad (5.47)$$

y donde $J[\rho]$ se define por

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (5.48)$$

Dentro de la aproximación de Kohn-Sham se sabe que la única parte del funcional de la energía que es aproximada es $E_{xc}[\rho]$, ya que la energía de intercambio-correlación es notablemente más pequeña que la energía cinética, por lo tanto su N-representabilidad no es muy importante [2]. De todas formas es necesario imponer condiciones necesarias y suficientes para que $E_{xc}[\rho]$ sea N-representable, entonces se puede decir que un funcional aproximado $\tilde{E}_{xc}[\rho]$ es N-representable si y sólo si

$$\tilde{E}_{xc}[\rho] \geq E_{gs}[w; N] - \int \rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - J[\rho] - T_s[\rho] \quad (5.49)$$

para cada densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ y cada potencial externo $w(\mathbf{r})$.

Finalmente se desprende una consecuencia importante de lo anterior y es que un funcional aproximado $\tilde{E}_{xc}[\rho]$ es N-representable si la energía calculada mediante el método de Kohn-Sham

$$\tilde{E}_v[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + \tilde{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})w(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq E_{gs}[w; N] \quad (5.50)$$

es siempre mayor a la verdadera energía del estado base para cualquier potencial externo [2]. El problema es que lamentablemente, según este criterio, ningún funcional de densidad comúnmente empleado es N-representable.

Capítulo 6

Conclusiones

El objetivo principal del presente trabajo de titulación fue el de examinar las condiciones de N-representabilidad para estados puros y ensambles en la teoría del funcional de la densidad, DFT, y en la teoría cuántica de la matriz-2 con miras a extenderlas para el ensamble gran canónico, el cual constituye la base de la teoría del funcional de la densidad para temperaturas finitas.

Para cumplir con este objetivo principal se examinan en el Capítulo 2 una serie de aspectos básicos de la teoría del funcional de la densidad para sistemas cuánticos de muchos electrones. Se hace énfasis en esta revisión en una formulación general de la versión de Hohenberg-Kohn de DFT y en la versión alternativa presentada por la formulación de Levy.

En el Capítulo 3 se revisa la formulación de la teoría de la matriz reducida de orden y se analiza en este contexto el problema de la N-representabilidad para esta matriz. Esto se hace retomando la formulación de la búsqueda restringida de Levy con el objeto de mostrar que a pesar de que logra evitar el problema de la v -representabilidad, la definición del funcional $F[\rho]$ en DFT no evita el problema de la N-representabilidad del funcional que aparece en la teoría de la matriz-2.

En el Capítulo 4, se examinan las extensiones de DFT para el caso de temperatura finita. Luego de una breve introducción de algunos conceptos de la mecánica estadística, se analiza en detalle la formulación de Mermin con el objeto de mostrar que ésta asume implícitamente un camino de minimización para el potencial gran canónico que requiere que se conozcan las condiciones de v -representabilidad. Se discute a continuación la formulación alternativa basada en una extensión de la formulación de Levy en donde se resuelve el problema de la v -representabilidad pero se incluye solamente la N-representabilidad de la densidad de una partícula pero no la N-representabilidad del funcional.

En el Capítulo 5, se presenta la contribución esencial de este trabajo que es la formulación de un principio variacional para el potencial gran canónico en que se incluyen las condiciones de N-representabilidad para el funcional y no solamente para la densidad. Esto se hace a través de la introducción de las condiciones de ensamble-N-representabilidad para la matriz-2. Se revisan en este Capítulo una

serie de condiciones de N-representabilidad funcional que han sido introducidas para el caso de DFT cuántica.

Las conclusiones principales de este trabajo son:

- La N-representabilidad del funcional del potencial gran canónico es una condición necesaria y suficiente para que el funcional satisfaga la desigualdad de Gibbs y conduzca a cotas superiores del valor exacto del potencial para el estado fundamental.
- La N-representabilidad del potencial gran canónico puede introducirse a través de las condiciones de N-representabilidad de la matriz-2 para ensambles.
- Una posible definición del funcional $\mathcal{F}[\rho]$ en la teoría del potencial canónico es la propuesta en la Ec.(5.9).
- La Ec.(5.9) establece la base matemática para la introducción rigurosa de las condiciones de N-representabilidad en el potencial gran canónico.
- La definición del funcional de la entropía por medio de la Ec.(5.8) constituye una novedad que podría explorarse para casos concretos, sobre todo si se requiere que la matriz-2 satisfaga la condición de ensamble-N-representabilidad.
- La formulación teórica del problema variacional para el potencial gran canónico hecha en este trabajo abre muchas puertas a extensiones prácticas de la teoría del funcional de la densidad a sistemas con temperatura finita.

Bibliografía

- [1] Paul W. Ayers, Rogelio Cuevas-Saavedra, and Debajit Chakraborty. A variational principle for the electron density using the exchange hole & its implications for n-representability. *Physics Letters A*, 376(6):839–844, 2012.
- [2] Paul W. Ayers and Shubin Liu. Necessary and sufficient conditions for the n-representability of density functionals. *Physical Review A*, 75(2):022514, 2007.
- [3] R. Balawender. Thermodynamic extension of density-functional theory. III. Zero-temperature limit of the ensemble spin-density functional theory. *ArXiv e-prints*, December 2012.
- [4] R. Balawender and A. Holas. Thermodynamic extension of density-functional theory. II. Finite-temperature ensemble spin-density functional theory. *ArXiv e-prints*, April 2009.
- [5] T. Baldsiefen, A. Cangi, and E.K.U. Gross. Reduced Density Matrix Functional Theory at Finite Temperature: Theoretical Foundations. *ArXiv e-prints*, August 2012.
- [6] T. Baldsiefen, F.G. Eich, and E.K.U. Gross. Reduced density matrix functional theory at finite temperature. II. Application to the electron gas: Exchange only. *ArXiv e-prints*, August 2012.
- [7] T. Baldsiefen and E.K.U. Gross. Minimization procedure in reduced density matrix functional theory by means of an effective noninteracting system. *ArXiv e-prints*, August 2012.
- [8] T. Baldsiefen and E.K.U. Gross. Reduced density matrix functional theory at finite temperature. III. Application to the electron gas: Correlation effects. *ArXiv e-prints*, August 2012.
- [9] J Bartel, Matthias Brack, and M Durand. Extended thomas-fermi theory at finite temperature. *Nuclear Physics A*, 445(2):263–303, 1985.
- [10] Olivier Bokanowski. New n-representability results with symmetry in molecular quantum chemistry. *Journal of Mathematical Chemistry*, 26(4):271–296, 1999.
- [11] Kieron Burke. Perspective on density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 136(15):150901, 2012.

- [12] Subhas J. Chakravorty, Steven R. Gwaltney, Ernest R. Davidson, Farid A. Parpia, and Charlotte Froese Fischer. Ground-state correlation energies for atomic ions with 3 to 18 electrons. *Physical Review A*, 47:3649–3670, May 1993.
- [13] A. John Coleman. Structure of fermion density matrices. *Reviews of Modern Physics*, 35:668–686, Jul 1963.
- [14] MWC Dharma-Wardana and François Perrot. Density-functional theory of hydrogen plasmas. *Physical Review A*, 26(4):2096, 1982.
- [15] Reiner M. Dreizler and João da Providência. *Density functional methods in physics*, volume 123. Springer Science & Business Media, 2013.
- [16] Reiner M. Dreizler and Eberhard K. U. Gross. *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [17] Helmut Eschrig. $T > 0$ ensemble-state density functional theory via legendre transform. *Physical Review B*, 82:205120, Nov 2010.
- [18] R. P. Feynman. Forces in molecules. *Physical Review*, 56:340–343, Aug 1939.
- [19] Carlos Fiolhais, Fernando Nogueira, and Miguel A. L. Marques. *A primer in density functional theory*, volume 620 of *Lecture Notes in Physics*. Springer, Berlin, 2003.
- [20] Claude Garrod and Jerome K. Percus. Reduction of the n-particle variational problem. *Journal of Mathematical Physics*, 5(12):1756–1776, 1964.
- [21] S. K. Ghosh, M. Berkowitz, and R. G. Parr. Transcription of ground-state density-functional theory into a local thermodynamics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 81(24):8028–8031, 12 1984.
- [22] Frank Graziani, Michael P. Desjarlais, Ronald Redmer, and Samuel B. Trickey. *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter: Lecture notes in computational science and engineering*, volume 96. Springer, 2014.
- [23] Frank R. Graziani, Victor S. Batista, Lorin X. Benedict, John I. Castor, Hui Chen, Sophia N. Chen, Chris A. Fichtl, James N. Glosli, Paul E. Grabowski, Alexander T. Graf, Stefan P. Hau-Riege, Andrew U. Hazi, Saad A. Khairallah, Liam Krauss, A. Bruce Langdon, Richard A. London, Andreas Markmann, Michael S. Murillo, David F. Richards, Howard A. Scott, Ronnie Shepherd, Liam G. Stanton, Fred H. Streitz, Michael P. Surh, Jon C. Weisheit, and Heather D. Whitley. Large-scale molecular dynamics simulations of dense plasmas: The cimarron project. *High Energy Density Physics*, 8(1):105 – 131, 2012.
- [24] M. Greiner, P. Carrier, and A. Görling. Extension of exact-exchange density functional theory of solids to finite temperatures. *Physical Review B*, 81:155119, Apr 2010.

- [25] Walter Greiner, Ludwig Neise, and Horst Stöcker. *Thermodynamics and statistical mechanics*. Springer Science and Business Media, 2012.
- [26] Uday Gupta and A.K. Rajagopal. Density functional formalism at finite temperatures with some applications. *Physics Reports*, 87(6):259 – 311, 1982.
- [27] Tilmann Hickel, Blazej Grabowski, Fritz Körmann, and Jörg Neugebauer. Advancing density functional theory to finite temperatures: methods and applications in steel design. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(5):053202, 2011.
- [28] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B):B864, 1964.
- [29] Valentin V Karasiev, Travis Sjostrom, Debajit Chakraborty, James W Dufty, Keith Runge, Frank E Harris, and SB Trickey. Innovations in finite-temperature density functionals. In *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter*, pages 61–85. Springer, 2014.
- [30] VV Karasiev and SB Trickey. The importance of the finite-temperature exchange-correlation for warm dense matter studies. In *APS Meeting Abstracts*, volume 1, page 23001, 2015.
- [31] Charles Kittel. *Elementary Statistical Physics*. Dover Publications Inc., 2004.
- [32] W Kohn and P. Vashishta. *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, chapter General Density Functional Theory, pages 79–147. Springer US, Boston, MA, 1983.
- [33] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
- [34] Eugene S. Kryachko and Eduardo V. Ludeña. *Energy density functional theory of many-electron systems*, volume 4. Kluwer, 1990.
- [35] Eugene S. Kryachko and Eduardo V. Ludeña. Formulation of n-and v-representable density-functional theory. i. ground states. *Physical Review A*, 43(5):2179, 1991.
- [36] Eugene S. Kryachko and Eduardo V. Ludeña. Formulation of n-and v-representable density functional theory. viii. relationship between the density-driven and the local-scaling versions. *The Journal of Chemical Physics*, 95(12):9054–9059, 1991.
- [37] Eugene S. Kryachko and Eduardo V. Ludeña. Formulation of n-and v-representable density functional theory. v. exchange-only self-consistent field. *International Journal of Quantum Chemistry*, 43(6):769–782, 1992.
- [38] Eugene S. Kryachko and Eduardo V. Ludeña. *Density functional theory: Foundations reviewed*. Elsevier, 2014.

- [39] Werner Kutzelnigg. Density functional theory in terms of a legendre transformation for beginners. *Journal of Molecular Structure*, 768:163 – 173, 2006.
- [40] Mel Levy. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12):6062–6065, 1979.
- [41] Mel Levy and John P. Perdew. Hellmann-feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. *Physical Review A*, 32:2010–2021, Oct 1985.
- [42] Perdew-J. Levy, M. *Density Functional Methods In Physics*, chapter The Constrained Search Formulation of Density Functional Theory, pages 11–30. Springer US, Boston, MA, 1985.
- [43] Shiwei Li and JK Percus. Density-functional theory of atoms in strong magnetic fields. *Physical Review A*, 41(5):2344, 1990.
- [44] Elliott H. Lieb. Density functional for coulomb systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, (24):243–277, 1983.
- [45] Eduardo V. Ludeña. Is the hohenberg-kohn-sham version of dft a semi empirical theory? *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 709(1 3):25 29, 2004.
- [46] Eduardo V. Ludeña, Francesc Illas, and Alejandro Ramirez-Solis. On the n-representability and universality of $f[\rho]$ in the hohenberg-kohn-sham version of density functional theory. *International Journal of Modern Physics B*, 22(25n26):4642–4654, 2008.
- [47] Eduardo V. Ludeña, F. Torres, and C. Costa. Functional n-representability in 2-matrix, 1-matrix, and density functional theories. *Journal of Modern Physics*, 4:391–400, 2013.
- [48] P. O. Löwdin. *Density Matrices and Density Functionals: Proceedings of the A. John Coleman Symposium*, chapter Some Aspects on the Development of the Theory of Reduced Density Matrices and the Representability Problem, pages 21–49. Springer Netherlands, Dordrecht, 1987.
- [49] Per-Olov Löwdin. The mathematical definition of a molecule and molecular structure. In Jean Maruani, editor, *Molecules in Physics, Chemistry, and Biology*, volume 2 of *Topics in Molecular Organization and Engineering*, pages 3–60. Springer Netherlands, 1988.
- [50] Nicola Marzari, David Vanderbilt, and Mike C Payne. Ensemble density-functional theory for ab initio molecular dynamics of metals and finite-temperature insulators. *Physical Review Letters*, 79(7):1337, 1997.

- [51] J. E. Mayer. Electron correlation. *Physical Review*, 100:1579–1586, Dec 1955.
- [52] David A. Mazziotti. Variational minimization of atomic and molecular ground-state energies via the two-particle reduced density matrix. *Physical Review A*, 65:062511, Jun 2002.
- [53] David A. Mazziotti. Structure of fermionic density matrices: Complete n -representability conditions. *Physical Review Letters*, 108(263002), 2012.
- [54] David A. Mazziotti. Two-electron reduced density matrix as the basic variable in many electron quantum chemistry and physics. *Chemical Reviews*, 112(1):244–262, 2012.
- [55] N. David Mermin. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 137(5A):A1441–A1443, 1965.
- [56] Maho Nakata, Mituhiro Fukuda, and Katsuki Fujisawa. Variational approach to electronic structure calculations on second-order reduced density matrices and the n -representability problem. *Complex Quantum Systems-Analysis of Large Coulomb Systems, Institute of Mathematical Sciences, National University of Singapore*, pages 163–194, 2013.
- [57] Dimitri Van Neck and Paul W. Ayers. Necessary conditions for the n -representability of the second-order reduced density matrix: Upper bounds on the p and q matrices. *Physical Review A*, 75:032502, Mar 2007.
- [58] Robert G. Parr. *Density functional theory of atoms and molecules*. Springer, 1980.
- [59] J. K. Percus. The role of model systems in the few-body reduction of the n -fermion problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, 13(1):89–124, 1978.
- [60] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [61] S. Pittalis, C. R. Proetto, A. Floris, A. Sanna, C. Bersier, K. Burke, and E. K. U. Gross. Exact conditions in finite-temperature density-functional theory. *Physical Review Letters*, 107(16):163001, 2011.
- [62] Aurora Pribram-Jones, Stefano Pittalis, E. K. U. Gross, and Kieron Burke. Thermal density functional theory in context. In *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter*, pages 25–60. Springer, 2014.
- [63] A. Putaja, F. G. Eich, T. Baldsiefen, and E. Räsänen. Validity of power functionals for a homogeneous electron gas in reduced-density-matrix-functional theory. *Physical Review A*, 93:032503, Mar 2016.
- [64] M. Schmidt, M. Burgis, W.S.B. Dwandaru, G. Leithall, and P. Hopkins. Recent developments in classical density functional theory: Internal energy functional and diagrammatic structure of fundamental measure theory. *ArXiv e-prints*, December 2012.

- [65] Kazuya Shiratori and Katsuyuki Nobusada. Development of a finite-temperature density functional approach to electrochemical reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(42):10681–10688, 2008.
- [66] Mario V. Stoitsov and Ivan ZH. Petkov. Density functional theory at finite temperatures. *Annals Of Physics*, (184):121–147, 1988.
- [67] W. Sunu Brams Dwandaru and M. Schmidt. Variational Principle of Classical Density Functional Theory via Levy’s Constrained Search Method. *ArXiv e-prints*, April 2011.
- [68] Péter R. Surján. *Second quantized approach to quantum chemistry: an elementary introduction*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [69] Brecht Verstichel, Helen van Aggelen, Dimitri Van Neck, Paul W. Ayers, and Patrick Bultinck. Subsystem constraints in variational second order density matrix optimization: Curing the dissociative behavior. *The Journal of Chemical Physics*, 132(11), 2010.
- [70] John D Weeks. External fields, density functionals, and the gibbs inequality. *Journal of Statistical Physics*, 110(3-6):1209–1218, 2003.
- [71] J. Wrighton, J. Dufty, and S. Dutta. Finite Temperature Quantum Effects in Many-body Systems by Classical Methods. *ArXiv e-prints*, February 2015.