

TESIS  
CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**Intercambio y correlación en gases electrónicos  
cuasi bidimensionales: formulaciones rigurosas  
en Teoría de la Funcional Densidad**

Santiago Rigamonti

Director: Dr. César R. Proetto

Instituto Balseiro  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Universidad Nacional de Cuyo

Diciembre 2007



---

## RESUMEN

---

En esta tesis hicimos un estudio teórico y numérico del sistema físico compuesto por el gas de electrones interactuantes cuasibidimensional (C2D), como el formado en pozos cuánticos constituidos por heteroestructuras semiconductoras de alta movilidad tipo AlGaAs/GaAs con dopaje modulado.

En el marco de la Teoría de la Funcional Densidad (DFT) en el esquema de cálculo de Kohn y Sham (KS), hemos estudiado la estructura electrónica de estos gases C2D. Debido a la dimensionalidad reducida, las correlaciones electrónicas, representadas por la energía de intercambio y correlación ( $E_{xc}$ ) en DFT, son particularmente importantes. En consecuencia, las aproximaciones usuales de densidad local o semilocales (LDA, GGA, etc.) presentan fallas notables para estos sistemas.

Para obtener una descripción adecuada de estos sistemas, desarrollamos una nueva funcional de energía  $E_{xc}$  basada en teoría de perturbaciones de KS a segundo orden. Para calcular el potencial de  $xc$  correspondiente y requerido por el esquema de KS elaboramos distintos métodos teóricos y numéricos. Obtuvimos resultados en concordancia con resultados experimentales.



---

## ABSTRACT

---

In this thesis, we made a theoretical and numerical study of the physical system composed by the quasi two-dimensional (Q2D) interacting electron gas, as the formed in quantum wells built on AlGaAs/GaAs high mobility modulation doped semiconductor heterostructures.

In the framework of Density Functional Theory (DFT) in the Kohn-Sham (KS) scheme, we studied the electronic structure of these Q2D gases. Due to the reduced dimensionality, the electronic correlations, represented by the exchange and correlation energy ( $E_{xc}$ ) in DFT, are particularly enhanced. As a consequence of this, the usual local or semilocal approximations (LDA, GGA, etc.) show important failures.

To make an accurate description of these systems we developed a new  $E_{xc}$  energy functional based on second order KS perturbation theory. For the calculation of the corresponding  $xc$  potential required by the KS scheme, we developed different theoretical and numerical methods. We found a good agreement with experimental results.



---

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

---

- 1S: una subbanda ocupada.  
1*S* → 2*S*: transición de una a dos subbandas ocupadas.  
2D: bidimensional.  
2S: dos subbandas ocupadas.  
3D: tridimensional.  
C2D: cuasi bidimensional.  
CW: cristal de Wigner.  
DFT: teoría de la funcional densidad.  
FM: ferromagnético.  
GEH: gas de electrones homogéneo.  
GGA: aproximación del gradiente generalizado.  
GL(2): teoría de perturbaciones de Goerling Levy a segundo orden, equivalente a TPKS a segundo orden.  
HK: Hohenberg Kohn.  
KLI: aproximación de Krieger, Li y Iafrate.  
KS: Kohn Sham.  
LDA: aproximación de densidad local.  
OEP: método del potencial efectivo optimizado.  
PM: paramagnético.  
pX: parcialmente exacto.  
TPKS: teoría de perturbaciones de Kohn y Sham.  
WDA: aproximación de la densidad pesada.  
XC: intercambio y correlación.  
XX: intercambio exacto.



---

# CONTENIDO

---

<b>1</b>	<b>Introducción general</b>	<b>1</b>
1.1	Introducción . . . . .	1
1.2	Organización de la tesis . . . . .	4
<b>2</b>	<b>El gas de electrones interactuantes y la teoría de la funcional densidad</b>	<b>7</b>
2.1	Introducción . . . . .	7
2.2	Hamiltoniano de electrones interactuantes y correlaciones. . . . .	7
2.3	Teoría de la funcional densidad . . . . .	11
2.4	Esquema de Kohn-Sham . . . . .	15
2.4.1	Ecuaciones de Kohn y Sham . . . . .	15
2.4.2	Funcionales de intercambio y correlación en el esquema de Kohn y Sham	17
2.5	El gas de electrones homogéneo . . . . .	19
2.5.1	Correlaciones y dimensionalidad . . . . .	20
2.5.2	Aproximaciones a $E_{xc}[n]$ derivadas de los resultados para el GEH . . .	23
<b>3</b>	<b>Teoría de perturbaciones de KS y el método del potencial efectivo optimizado</b>	<b>25</b>
3.1	Introducción . . . . .	25
3.2	Funcionales implícitas de la densidad . . . . .	26
3.3	Teoría de perturbaciones de KS y la funcional implícita de correlación . . .	27
3.3.1	Serie perturbativa de KS en términos de la constante de acople $\lambda$ . . .	28
3.3.2	Funcional de correlación explícita en términos de los orbitales de KS .	31
3.4	Método del potencial efectivo optimizado para el cálculo de potenciales correspondientes a funcionales implícitas . . . . .	32
<b>4</b>	<b>Sistemas cuasi bidimensionales</b>	<b>37</b>
4.1	Introducción . . . . .	37
4.2	Propiedades generales de sistemas cuasibidimensionales . . . . .	38
4.3	Funcionales implícitas de intercambio y correlación en el sistema C2D . . .	43
4.4	Método del potencial efectivo para sistemas C2D . . . . .	48
4.5	Método del potencial efectivo en las representaciones $\{V_{KS}, \mu\}$ y $\{V_{KS}, N\}$ . .	52
4.5.1	Ecuaciones OEP en las representaciones $\{V_{KS}, \mu\}$ y $\{V_{KS}, N\}$ . . . . .	52
4.5.2	Equivalencia del OEP para sistemas abiertos y cerrados . . . . .	55

<b>5 Sistemas cuasi 2D en la aproximación de intercambio exacto</b>	<b>59</b>
5.1 Introducción . . . . .	59
5.2 Intercambio exacto en DFT aplicado a un gas de electrones C2D fuertemente inhomogéneo	
S.Rigamonti, F.A. Reboredo y C.R. Proetto, Phys. Rev. B <b>68</b> , 235309 (2003) . . . . .	59
5.2.1 Descripción del sistema y método numérico . . . . .	60
5.2.2 Hueco de intercambio exacto . . . . .	62
5.2.3 Resultados . . . . .	63
5.2.4 Conclusiones . . . . .	67
5.3 Intercambio exacto para sistemas abiertos: aplicación al gas C2D formado en un pozo cuántico semiconductor.	
S.Rigamonti, C.R. Proetto y F.A. Reboredo, Europhys. Lett. <b>70</b> , 116 (2005) . . . . .	67
5.3.1 Descripción del sistema . . . . .	68
5.3.2 Formulación OEP para la funcional de XX y resultados numéricos . . . . .	69
5.3.3 Análisis teórico de los resultados obtenidos . . . . .	72
5.3.4 Conclusiones . . . . .	74
<b>6 Correlación exacta a segundo orden en TPKS aplicada a sistemas cuasi 2D</b>	<b>77</b>
6.1 Introducción . . . . .	77
6.2 Analizando la nueva funcional de correlación: aplicación a un potencial de KS cuadrado	
S.Rigamonti y C.R. Proetto, Phys. Rev. B <b>73</b> , 235319 (2006) . . . . .	78
6.2.1 OEP en el caso de una sola subbanda ocupada y límite 2D estricto . . . . .	79
6.2.2 Funcionales de intercambio y correlación: caso 1S y límite 2D . . . . .	82
6.2.3 Método numérico para el cálculo de potenciales correspondientes a funcionales dependientes de subbandas ocupadas y desocupadas. . . . .	85
6.2.4 Aplicación: potencial de KS cuadrado . . . . .	87
6.2.5 Conclusiones . . . . .	94
6.3 Discontinuidades en la estructura electrónica de pozos cuánticos: intercambio versus correlación	
S.Rigamonti y C.R. Proetto, Phys. Rev. Lett. <b>98</b> , 066806 (2007) . . . . .	95
6.3.1 Resultados numéricos y descripción de la transición $1S \rightarrow 2S$ . . . . .	96
6.3.2 Cálculo analítico de la discontinuidad de $V_{xc}(z)$ en la transición $1S \rightarrow 2S$ . . . . .	97
6.3.3 Evidencia experimental . . . . .	101
6.3.4 Observaciones y conclusión . . . . .	102
<b>7 Conclusiones generales</b>	<b>103</b>
7.1 Introducción . . . . .	103
7.2 Intercambio exacto . . . . .	103
7.3 Correlación parcialmente exacta . . . . .	104
7.4 Trabajo futuro . . . . .	105

<b>Apéndices</b>	<b>107</b>
<b>A Comportamiento asintótico de <math>u_{c,1}^{intra}(z)</math> y <math>u_{x,1}(z)</math></b>	<b>109</b>
<b>B Integrales útiles</b>	<b>113</b>
<b>C Material suplementario para el capítulo 5</b>	<b>117</b>
C.1 Ecuación diferencial para los corrimientos . . . . .	117
C.2 Expresión del potencial $V_F(z)$ en términos de los corrimientos . . . . .	118
C.3 Límite asintótico del potencial de intercambio exacto . . . . .	120
C.3.1 Límite asinótico de los potenciales orbitales . . . . .	120
C.3.2 Límite asintótico de los corrimientos . . . . .	121
C.3.3 Límite asintótico de $V_x(z)$ . . . . .	122
C.4 Descripción del método numérico para el cálculo de $V_x(z)$ . . . . .	123
<b>Bibliografía</b>	<b>125</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>131</b>
<b>Publicaciones</b>	<b>133</b>



---

# CAPÍTULO 1

---

## INTRODUCCIÓN GENERAL

---

### 1.1 Introducción

La determinación del estado fundamental correspondiente a un gas de electrones interactuantes inhomogéneo es uno de los problemas principales de la física de la materia condensada. En un átomo, molécula o sólido, los electrones interactúan entre sí a través de la interacción coulombiana repulsiva. Además de esta interacción, que determina correlaciones clásicas entre los electrones, las correlaciones introducidas por el principio de exclusión de Pauli juegan un papel fundamental en la determinación del estado fundamental. La complejidad del problema y la riqueza de fases que presenta el gas electrónico bajo distintas condiciones ha promovido la elaboración de distintas aproximaciones y distintos esquemas teóricos. Entre estos podemos resaltar los basados en hamiltonianos modelo, como por ejemplo el modelo de “tight-binding” (ligadura fuerte), los hamiltonianos de Hubbard y Heisenberg, etc. La construcción de estos modelos aproximados está guiada básicamente por los aspectos del problema que se quieren resaltar.[1] Para mejorar de forma sistemática estos modelos uno debe enfrentarse al problema de muchos cuerpos completo. Una manera de llevar cabo esta tarea es mediante los métodos de Monte Carlo cuántico. Existen principalmente dos versiones del mismo: el variacional, que usa un método estocástico de integración para evaluar el valor de espectación de la energía correspondiente a una función de onda de muchos cuerpos correlacionada, y el difusivo, que, mediante un método estocástico para resolver la ecuación de Schrodinger en tiempo imaginario, encuentra la función de onda de muchos cuerpos del problema. Estos son métodos extremadamente costosos desde el punto de vista computacional, pero los resultados son generalmente muy confiables en sistemas débilmente correlacionados.[2] Otro método variacional que trata directamente con la función de onda de muchos cuerpos es el de “configuración interacción”. En éste se minimiza la energía con respecto a los coeficientes de la expansión de la función de onda en determinantes de Slater. Este método no es aplicable a sistemas macroscópicos. Por otro lado están los métodos perturbativos, entre éstos la técnica de funciones de Green[3], que usa las funciones de Green de una o dos partículas para el cálculo de las cantidades de interés, en lugar de la función de onda. La desventaja de estos métodos en su aplicación a sistemas de electrones inhomogéneos tiene que ver principalmente con el gran costo computacional involucrado para obtener resultados precisos.

Desde el advenimiento de la mecánica cuántica en el año 1926, [4] surgieron aproximaciones que evitaban el uso de la función de onda de muchos cuerpos, enfocándose en cambio en cantidades “promedio”, como la densidad de partículas o de pares de partículas. La aproximación más rudimentaria en este sentido fue la efectuada por Thomas y Fermi (TF) en 1927, [5, 6] un año después de la creación de la mecánica cuántica. En esta aproximación se desprecian los efectos de las correlaciones electrónicas en el cálculo de la interacción coulombiana y el cálculo de la energía cinética se basa en utilizar los resultados para el gas homogéneo. Un año después, Hartree [7] elaboró un método basado en la resolución autoconsistente de un conjunto de ecuaciones para una partícula. La idea básica consistió en suponer que cada electrón se movía independientemente de los demás inmerso en un potencial dado por la suma del potencial externo más el causado por la distribución (o densidad) media de electrones. La ventaja principal con respecto al método de TF era el tratamiento de la energía cinética. Si bien estos métodos presentaban una gran simplificación respecto a métodos que trataban directamente con la función de onda, no eran muy precisos y entraban dentro de la categoría de métodos de campo medio, con los electrones moviéndose en un campo efectivo creado por el resto de las partículas. La percepción de estos métodos cambió de manera drástica con la invención de la Teoría de la Funcional Densidad (Density Functional Theory, DFT) por Hohenberg y Kohn[8] (1964) y Kohn y Sham [9] (1965). El desarrollo de nuevos métodos de cálculo y la obtención de resultados cada vez más precisos impulsados por esta teoría desde entonces, le valió el premio Nobel de Química a Walter Kohn en 1998.[10]

La DFT consta básicamente de un teorema fundamental, el teorema de Hohenberg-Kohn (HK) [8] y de un esquema de cálculo, el esquema de Kohn-Sham (KS) [9]. El teorema de HK nos dice básicamente que existe una relación unívoca *exacta* entre potenciales externos y densidades de estado fundamental. Un corolario directo de este teorema es que todas las propiedades de un sistema de electrones interactuantes son funcionales de la densidad. De este modo, las aproximaciones anteriores basadas en el uso de la densidad electrónica como variable fundamental cobran un nuevo sentido, ya que con este teorema sabemos que existe una representación exacta de un sistema interactuante en términos de la densidad únicamente, y que eventualmente aquellas aproximaciones podrían mejorarse de modo sistemático hacia la representación exacta. El primer paso en este sentido viene dado por el esquema de cálculo de KS, que define una representación de la densidad exacta del problema interactuante a través de un sistema no interactuante (NI): el sistema NI de KS. Entre las ventajas de este mapeo con un sistema NI está la posibilidad de escribir la energía cinética del sistema real como la suma de la energía cinética del sistema NI (fácil de calcular) más un término de correlación (que generalmente requiere de aproximaciones). Esta fue la motivación principal para construir esta correspondencia.[10]

Para la implementación práctica del esquema de KS se requiere el cálculo de dos componentes de la energía: la componente de intercambio (correlación cuántica) y la componente de correlación (correlaciones coulombianas y las introducidas por la energía cinética). La suma de ambas, denotada por  $E_{xc}[n]$ , da cuenta de las correlaciones electrónicas en el gas de electrones. La dificultad del problema estriba entonces en la determinación precisa de esta

cantidad, que si bien representa una pequeña fracción de la energía total, la misma da cuenta, por ejemplo, de la mayor parte de la energía de ligadura de una molécula o sólido, de las fases polarizadas de la materia, de fuerzas de van der Waals, etc.

En la gran mayoría de los cálculos estas dos contribuciones a la energía total han sido evaluadas en la llamada Aproximación de Densidad Local (Local Density Approximation, LDA) [11] o alguna de sus generalizaciones (GGA, MGGA, etc.) haciendo uso de una analogía con el gas de electrones homogéneo. Las aplicaciones de la DFT en la aproximación LDA han tenido un éxito inesperado, no obstante tener conocidas fallas, como ser límites asintóticos incorrectos del potencial de intercambio y correlación, subestimación del gap de los semiconductores, etc.

Además de las conocidas fallas de la aproximación LDA, las deficiencias de las aproximaciones locales o semilocales a la DFT se hicieron muy notables en la aplicación a sistemas de baja dimensionalidad,[12] dada la importante inhomogeneidad de estos sistemas. Recientes progresos en técnicas de crecimiento epitaxial y litografía han dado lugar a la creación de sistemas semiconductores cuasibidimensionales (pozos cuánticos), unidimensionales (alambres cuánticos) y cero dimensionales (puntos cuánticos o átomos artificiales), en los cuales el sistema electrónico se confina en una, dos, y tres direcciones espaciales respectivamente, siendo libres de moverse en las direcciones restantes. En esta tesis nos enfocamos en el primer tipo de sistemas mencionados, los sistemas cuasibidimensionales (C2D), en los cuales los electrones o huecos tienen niveles de energía cuantizados en una dirección espacial. Experimentalmente, en una dada muestra, los parámetros del sistema pueden ser variados por la aplicación de campos eléctricos. Esta respuesta suele ser muy efectiva en estos sistemas fuertemente inhomogéneos, por lo que las mediciones de este “efecto campo” proveen de una excelente herramienta para la validación de modelos y aproximaciones teóricas. [13]

Con el objetivo de aliviar las deficiencias en las aplicaciones de la DFT (aclaramos que estas deficiencias provienen de la aproximación al intercambio y la correlación, no a la DFT que es una teoría exacta) ha surgido recientemente una nueva generación de funcionales implícitas de la densidad.[14] Este desarrollo está asociado a un avance teórico en el tratamiento de funcionales de intercambio y correlación que dependen de forma explícita de los orbitales y autoenergías del sistema NI de KS, pero implícitamente con respecto a la densidad electrónica. Un primer paso en esta dirección lo constituyen los cálculos en el formalismo de intercambio exacto (XX) en la aplicación a sistemas atómicos, moleculares y sólidos.[15] Estos cálculos XX presentan un número importante de ventajas con respecto a aproximaciones previas, como ser: i) corrigen el problema de la autointeracción siempre presente en tratamientos aproximados a la contribución de intercambio,[16] ii) mejoran el espectro de autovalores de KS[17], estructura de bandas de semiconductores y excitaciones [18] y propiedades ópticas no lineales [19], iii) comportamiento asintótico correcto [20], iv) descripción de discontinuidades de derivada en el potencial de KS cada vez que el número de partículas cambia en un número entero[21][22], v) límite bidimensional estricto correcto del potencial de intercambio.[12]

En esta tesis realizamos un estudio teórico y numérico dentro del formalismo de la DFT para el tratamiento de sistemas C2D, evitando las aproximaciones locales o semilocales usuales. Para llevar a cabo este importante objetivo, tratamos las contribuciones de intercambio y

correlación haciendo uso de funcionales implícitas de la densidad. En este formalismo, el potencial de intercambio y correlación, que está definido por la derivada funcional de la energía correspondiente con respecto a la densidad, [11] debe ser calculado utilizando la regla de la cadena para derivadas funcionales, generando un esquema de cálculo conocido como método del potencial efectivo optimizado (optimized effective potential, OEP). [23, 24, 25] En esta tesis exploramos la utilización de este método para distintos tipos de funcionales orbitales y diseñamos esquemas de cálculo para la aplicación a sistemas C2D. Para la obtención de las funcionales de energía correspondiente recurrimos a la teoría de perturbaciones de KS (o denominada también de Goerling Levy) [25, 26] y la particularizamos al caso genérico C2D.

Los resultados obtenidos en esta tesis representan un aporte significativo al campo de aplicaciones de la DFT a sistemas de baja dimensionalidad. Estos avances han sido plasmados en cinco publicaciones en revistas internacionales (ver Refs.[27, 28, 29, 30, 31]).

## 1.2 Organización de la tesis

Esta tesis consta de cinco capítulos (además de esta introducción) y tres apéndices. En los primeros dos capítulos (2 y 3) hacemos una presentación teórica general. Comenzamos con la teoría de la funcional densidad, dando definiciones precisas de las contribuciones de intercambio y correlación y haciendo un análisis de las correlaciones electrónicas tomando como referencia los gases homogéneos 3D y 2D en el capítulo 2. Seguimos con la presentación del esquema teórico, en el marco de la DFT, de las funcionales orbitales, la teoría de perturbaciones de KS y el método de cálculo OEP, definiendo formulación y notación importantes para el desarrollo de la tesis. Sigue luego un capítulo teórico con la finalidad de generar la formulación pertinente al caso genérico C2D de toda la teoría desarrollada previamente, con un análisis detallado de la equivalencia entre sistemas abiertos y cerrados (Cap.4). Finalmente, en los capítulos 5 y 6, presentamos resultados numéricos implementando la teoría desarrollada anteriormente. La aplicación del formalismo XX para un sistema de doble pozo cuántico en la aproximación del jellium, con análisis del hueco de intercambio exacto y de la transición 3D→2D (sistema tridimensional a sistema bidimensional), como así también la aplicación a un pozo cuántico semiconductor con dopaje modulado para un estudio de las discontinuidades del potencial de intercambio y la discontinuidad asociada en la estructura electrónica, es presentada en Cap.5. En el Cap.6 hacemos un novedoso estudio de la funcional de correlación implícita en teoría de perturbaciones de KS a segundo orden para un pozo cuadrado de KS. Analizamos algunas propiedades genéricas de la funcional y verificamos el cumplimiento de límites exactos. También analizamos el comportamiento de potencial de correlación y desarrollamos un nuevo método numérico para el cálculo del mismo. Por otro lado, aplicamos la nueva funcional de correlación para sistemas C2D al caso realista de un pozo cuántico semiconductor con dopaje modulado. Hacemos un desarrollo teórico para obtener una expresión analítica de la discontinuidad del potencial de intercambio y correlación cada vez que se ocupa con electrones una nueva subbanda del sistema C2D y efectuamos una comparación con resultados experimentales para el mismo sistema, obteniendo una buena concordancia con los

mismos.



---

## CAPÍTULO 2

# EL GAS DE ELECTRONES INTERACTUANTES Y LA TEORÍA DE LA FUNCIONAL DENSIDAD

---

### 2.1 Introducción

En este capítulo vamos a estudiar la formulación teórica del sistema físico compuesto por un número  $N$  de electrones interactuando entre sí a través de fuerzas de repulsión coulombianas e inmersos en un potencial externo. Vamos a trabajar en el límite no relativista, y nos concentraremos en las propiedades del sistema en su estado fundamental. En la sección 2.2, daremos una revisión de las interacciones coulombianas en términos de la densidad electrónica y de la densidad de pares de partículas, introduciendo las correlaciones de manera natural mediante el hueco de intercambio y correlación. En las secciones 2.3 y 2.4 daremos un breve resumen de la teoría de la funcional densidad y del esquema de Kohn y Sham, respectivamente, presentando conceptos y notación importantes para el desarrollo de la tesis. En la sección 2.5 daremos un repaso de las propiedades de los gases de electrones homogéneos 2D y 3D, haciendo un análisis comparativo de las correlaciones electrónicas en ambos sistemas. Este análisis nos será de gran ayuda para comprender las correlaciones en sistemas cuasibidimensionales (C2D). Por otro lado presentaremos también en esta sección las aproximaciones locales y semilocales en teoría de la funcional densidad derivadas de los resultados para el gas homogéneo.

### 2.2 Hamiltoniano de electrones interactuantes y correlaciones.

La ecuación que describe el movimiento de los electrones no relativistas es la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi_\alpha = E_\alpha\Psi_\alpha, \quad (2.1)$$

donde  $\hat{H}$  es el hamiltoniano del sistema,  $\Psi_\alpha$  los autoestados del sistema electrónico, etiquetados por algún índice  $\alpha$ , y  $E_\alpha$  las autoenergías del sistema. El hamiltoniano es la suma de tres contribuciones: la energía cinética  $\hat{T}$ , la interacción de los electrones con un potencial

externo (local, de un cuerpo e independiente del espín)  $\hat{V}$  y la interacción coulombiana (local y de dos cuerpos) entre los electrones  $\hat{W}$ :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{W}. \quad (2.2)$$

La expresión explícita de cada contribución, en unidades de Hartree atómicas[32], es:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad (2.3)$$

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N V_{ext}(\hat{\mathbf{r}}_i), \quad (2.4)$$

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|}. \quad (2.5)$$

donde  $V_{ext}(\mathbf{r})$  es el potencial externo en el cual están inmersos los electrones. Notemos que los únicos parámetros que determinan completamente al sistema (a temperatura T=0) son el potencial externo y el número de electrones  $N$ .

Dos cantidades de gran interés teórico y con las que se gana mucha intuición en el problema de muchos cuerpos son la densidad electrónica  $n_\sigma(\mathbf{r})$ , tal que  $p_{1,\sigma}(\mathbf{r}) = n_\sigma(\mathbf{r})/N$  expresa la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en el punto  $\mathbf{r}$  con proyección de espín  $\sigma (= \uparrow, \downarrow)$ ; y la densidad de pares de partículas  $n_{2,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , tal que  $p_{2,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n_{2,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')/[N(N-1)]$  expresa la densidad de probabilidad *conjunta* de encontrar un electrón en el punto  $\mathbf{r}$  con espín  $\sigma$  y simultáneamente otro electrón en el punto  $\mathbf{r}'$  con espín  $\sigma'$ . Los operadores correspondientes son:

$$\hat{n}_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}_i) \delta_{\sigma\hat{\sigma}_i}, \quad (2.6)$$

$$\hat{n}_{2,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}_i) \delta(\mathbf{r}' - \hat{\mathbf{r}}_j) \delta_{\sigma\hat{\sigma}_i} \delta_{\sigma'\hat{\sigma}_j}, \quad (2.7)$$

donde  $\delta(\mathbf{r})$  es la delta de Dirac, tal que  $\int \delta(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d^3r = f(\mathbf{0})$  y  $\delta_{\alpha\beta}$  es la delta de Kronecker ( $\delta_{\alpha\beta} = 0$  si  $\alpha \neq \beta$  y  $\delta_{\alpha\beta} = 1$  si  $\alpha = \beta$ ). En términos de estos operadores, es fácil comprobar que el hamiltoniano puede escribirse de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{T} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int \int d^3r d^3r' \frac{\hat{n}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.8)$$

en la que vemos aparecer de forma natural al operador densidad en la interacción de un cuerpo con el potencial externo y al operador correspondiente a la densidad de pares de partículas en la energía de interacción coulombiana. En esta última ecuación,  $\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \hat{n}_\sigma(\mathbf{r})$  y  $\hat{n}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{\sigma,\sigma'=\uparrow,\downarrow} \hat{n}_{2,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . Los valores de espectación de los distintos operadores

evaluados en el estado fundamental  $\Psi_0$  de energía  $E_0$ , los denotaremos por  $O = \langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle = \langle \hat{O} \rangle$ .

Una primera aproximación a la solución del problema de  $N$  electrones interactuantes, consiste en despreciar completamente las correlaciones entre ellos, lo cual es equivalente a decir que la densidad de probabilidad conjunta  $p_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  de encontrar simultáneamente un electrón en  $\mathbf{r}$  y otro en  $\mathbf{r}'$ , puede calcularse haciendo el producto de probabilidades de una partícula:

$$p_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \simeq p_1(\mathbf{r})p_1(\mathbf{r}').$$

Usando las relaciones entre las densidades y las probabilidades mencionadas en el párrafo anterior, podemos escribir esta última relación como:

$$n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{N-1}{N} n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}'). \quad (2.9)$$

Una cantidad más fácil de visualizar que la densidad de pares  $n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , es la densidad condicionada  $\rho(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma)$ , que representa la densidad de electrones en el punto  $\mathbf{r}'$  con proyección de espín  $\sigma'$  cuando hay un electrón en el punto  $\mathbf{r}$  con proyección de espín  $\sigma$ . Por teoría de probabilidad estándar,  $\rho(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma)$  viene dada en términos de la densidad conjunta  $n_{2,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , por [33]:

$$\rho(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma) = \frac{n_{2,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{n_\sigma(\mathbf{r})}. \quad (2.10)$$

Según esta última definición, vemos que para el caso descorrelacionado, que se obtiene reemplazando  $n_{2,\sigma\sigma'}$  por la Ec.(2.9), la densidad condicionada vale:

$$\rho(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) = \frac{N-1}{N} n(\mathbf{r}') = n(\mathbf{r}') - \frac{n(\mathbf{r}')}{N}. \quad (2.11)$$

En el caso de un gas de electrones con  $N \gg 1$ , vemos aquí que la ausencia de correlaciones implica que la presencia de un electrón en un punto dado del espacio no modifica la densidad electrónica a su alrededor. Si tomamos la expresión para la densidad de pares de Ec.(2.9) correspondiente al caso descorrelacionado y la reemplazamos en el tercer sumando del lado derecho de Ec.(2.8) correspondiente a la energía de interacción coulombiana, obtenemos, luego de tomar el límite macroscópico  $N \gg 1$  [ $(N-1)/N \sim 1$ ]:

$$W = E_H = \frac{e^2}{2} \int \int d^3 r d^3 r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.12)$$

Esta aproximación, denominada aproximación de Hartree para la interacción coulombiana, es la que se obtiene también approximando a la función de onda del estado fundamental  $\Psi_0$  por un producto de funciones de onda de partículas independientes:  $\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\dots\phi_N(\mathbf{r}_N)$ .

Un mejor nivel de aproximación se obtiene si se tienen en cuenta las correlaciones electrónicas debidas al principio de exclusión de Pauli (o correlaciones cuánticas), según el cual dos electrones con el mismo espín no pueden estar en el mismo punto del espacio. Según

este principio, las probabilidades  $n_{2,\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  y  $n_{2,\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  deberían verse reducidas respecto a las mismas cantidades calculadas en el caso descorrelacionado de Ec.(2.9), mientras que las probabilidades  $n_{2,\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  y  $n_{2,\downarrow\uparrow}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  no deberían verse afectadas por la inclusión de correlaciones cuánticas. La manera de hacer efectivo el principio de exclusión en la función de onda es antisimetrizándola. En la aproximación más simple esto se logra approximando  $\Psi_0$  por un determinante de Slater, definido por el producto antisimetrizado de  $N$  orbitales electrónicos independientes:

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{i\sigma}^N \hat{c}_{i\sigma}^\dagger |0\rangle,$$

donde  $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$  crea un electrón en el orbital  $\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ . Si calculamos en esta aproximación el valor de espectación de la densidad de pares  $n_{2,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  definida en Ec.(2.7), obtenemos:

$$n_{2,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n_\sigma(\mathbf{r})n_{\sigma'}(\mathbf{r}') + n_{x,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'),$$

con  $n_{x,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  dada por:

$$n_{x,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta_{\sigma\sigma'} |n_{1\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2.$$

En esta última ecuación,  $n_{1\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  es la matriz densidad de un cuerpo definida por  $n_{1\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r})\hat{\psi}_\sigma(\mathbf{r}') \rangle$ , con  $\hat{\psi}_\sigma^\dagger(\mathbf{r})$  el operador de campo que crea un electrón en el punto  $\mathbf{r}$  con espín  $\sigma$ <sup>1</sup>. En términos de la densidad condicionada tenemos

$$\rho(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma) = n_{\sigma'}(\mathbf{r}') + \rho_x(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma), \quad (2.13)$$

donde la contribución negativa  $\rho_x(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma)$  a la densidad condicionada se denomina **hueco de intercambio** y vale

$$\rho_x(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma) = -\frac{\delta_{\sigma\sigma'} |n_{1\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2}{n_\sigma(\mathbf{r})}. \quad (2.14)$$

Confirmamos lo que dijimos anteriormente: interpretando Ec.(2.13) a la luz del resultado obtenido para  $\rho_x$  en Ec.(2.14) vemos que la densidad de electrones  $\rho(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma)$  que rodean a un electrón fijo en una posición  $\mathbf{r}$  con espín  $\sigma$ , se ve reducida respecto al caso descorrelacionado en la cantidad  $|n_{1\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')|^2 / n_\sigma(\mathbf{r})$  (definida positiva), mientras que la densidad de electrones con espín opuesto que rodean a ese mismo electrón se mantiene descorrelacionada:  $\rho(\mathbf{r}'\uparrow|\mathbf{r}\downarrow) = n_\uparrow(\mathbf{r}')$  y  $\rho(\mathbf{r}'\downarrow|\mathbf{r}\uparrow) = n_\downarrow(\mathbf{r}')$ . Esta repulsión cuántica para espines paralelos se denomina interacción de *intercambio*, y su efecto es el de reducir la energía coulombiana respecto al caso descorrelacionado. En el caso más general deben incluirse también las correlaciones provocadas por la repulsión coulombiana, que reducirían la probabilidad de encontrar en el mismo punto del espacio dos electrones con espín opuesto. Para este caso más general vamos a escribir:

$$\rho(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma) = n_{\sigma'}(\mathbf{r}') + \rho_{xc}(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma), \quad (2.15)$$

---

<sup>1</sup>Habiendo definido  $n_{1\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ , se puede decir que la energía cinética es  $T = \text{Tr}\{\hat{T}\hat{n}_{1\sigma}\}$ .

con:

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma) = \rho_x(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma) + \rho_c(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma), \quad (2.16)$$

$$\rho_c(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma) = \frac{n_{2,\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{n_\sigma(\mathbf{r})} - \rho_x(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma) - n_\sigma(\mathbf{r}'). \quad (2.17)$$

$\rho_c(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma)$  definido en Ec.(2.17) representa el denominado **hueco de correlación** y contiene los efectos de la repulsión coulombiana en las correlaciones electrónicas. Si escribimos la interacción coulombiana en términos de la densidad condicionada de Ec.(2.15) obtenemos:

$$W = E_H + \tilde{E}_{xc}$$

donde  $E_H$  es el término de Hartree de Ec.(2.12) y  $\tilde{E}_{xc}$  es la energía de intercambio y correlación (XC) dada por:

$$\tilde{E}_{xc} = \frac{e^2}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int \int d^3 r d^3 r' \frac{n_\sigma(\mathbf{r}) \rho_{xc}(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.18)$$

En esta última expresión vemos una manera sencilla de introducir el efecto de las correlaciones en el cálculo de la energía total: la contribución de las correlaciones es igual a la suma de la interacción coulombiana entre cada electrón y la densidad de su hueco de intercambio y correlación.

## 2.3 Teoría de la funcional densidad

Siguiendo un interesante análisis efectuado por Walter Kohn en la referencia [10], supongamos que queremos obtener el estado fundamental  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  de un sistema de  $N$  electrones interactuantes. Una manera aproximada de realizar esta tarea consiste en escribir  $\Psi$  como una combinación lineal de  $M$  funciones  $\phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^M c_i \phi_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N),$$

y encontrar el conjunto de coeficientes  $\{c_i\}$  que optimicen la energía:  $E(c_1, c_2, \dots, c_N) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ . Al término de la minimización, en general  $\Psi_0$  no será un autoestado que satisfaga Ec.(2.1), pero dará una cota superior para la energía  $E_0$ . Para estimar el número  $M$  de coeficientes necesarios para una descripción adecuada del problema, supongamos que tomamos  $p$  coeficientes por grado de libertad (por ejemplo, si discretizamos el espacio real,  $p$  podría ser el número de puntos de discretización de cada coordenada). En el caso más general, sin tener en cuenta ninguna simetría, el número de grados de libertad será de  $3N$ , y tendremos entonces  $M \sim p^{3N}$ . Supongamos que tomamos  $p \sim 10$  y que podemos llevar a cabo una minimización con  $M \sim 10^9$ . Eso nos da un  $N$  del orden de  $N \sim \log(10^9)/3 \log(10) = 3$  electrones, un número muy pequeño. Este  $N$  podría aumentarse haciendo uso de las simetrías del problema, pero el comportamiento exponencial  $M \sim p^{3N}$  presenta una barrera para mejoras significativas. Para  $N = 100$  y  $p = 10$ , tendríamos que ser capaces de minimizar una función de  $M \sim 10^{300}$  parámetros, lo cual es imposible desde un punto de vista práctico.

Vemos entonces que el método de resolución del problema de muchos cuerpos basado en la función de onda de muchos cuerpos  $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  se torna prácticamente imposible para  $N \gtrsim 10$ . A esta imposibilidad práctica de resolver la ecuación de Schrödinger para números de electrones mayores se le ha llamado “barrera exponencial” o “catástrofe de Van Vleck” Refs.[10, 34].

En la sección anterior vimos la importancia de cantidades que involucran una traza de la función de onda, como la densidad electrónica

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 \quad (2.19)$$

o la densidad de pares de electrones

$$n_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = N(N-1) \int d^3 r_3 \dots d^3 r_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2.$$

Usando estas dos cantidades pudimos expresar los términos de interacción del hamiltoniano. Uno de los primeros intentos de resolver el problema de muchos cuerpos sin recurrir a la función de onda, consistió en aproximar la energía del sistema por una funcional de la densidad de la siguiente manera:

$$E_{TF}[n] = T_{TF}[n] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_H[n], \quad (2.20)$$

con  $E_H$  la aproximación a la interacción coulombiana dada por Ec.(2.12) y  $T_{TF}[n]$  una aproximación a la energía cinética consistente en utilizar el valor de la energía cinética de un gas de electrones homogéneo no interactuante:  $T_{hom}(n) = (3/5)\gamma n^{5/3}$ ,  $\gamma = (3\pi^2)^{2/3}/2$ :

$$T_{TF}[n] = \int d^3 r T_{hom}(n(\mathbf{r})) = \frac{3}{5}\gamma \int d^3 r n^{5/3}(\mathbf{r}). \quad (2.21)$$

La aproximación a la energía en Ec.(2.20) se denomina aproximación de Thomas-Fermi (TF) y fue creada en el año 1927 (Refs.[5, 6]), mucho antes del advenimiento de la Teoría de la Funcional Densidad (Density Functional Theory, DFT). Para resolver el problema de muchos cuerpos en esta aproximación, notamos que para pequeños apartamientos alrededor de la densidad  $n_0(\mathbf{r})$  donde la energía de Ec.(2.20) toma el mínimo valor, se cumple el principio variacional:  $\delta E_{TF}[n] = 0$ . Utilizando las expresiones explícitas para  $E_H$  y  $T_{TF}$ , esta minimización se escribe como:

$$\delta E_{TF} = \int d^3 r \left[ \gamma n(\mathbf{r})^{2/3} + V_{ef}(\mathbf{r}) - \mu \right] \delta n(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.22)$$

con

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.23)$$

En Ec.(2.22) hemos introducido el multiplicador de Lagrange  $\mu$  que expresa el vínculo de la conservación del número de partículas  $N$ ,  $\int d^3 r \delta n(\mathbf{r}) = 0$ . Como Ec.(2.22) se satisface para un  $\delta n(\mathbf{r})$  arbitrario, la cantidad entre corchetes debe ser igual a cero, con lo cual se obtiene la siguiente densidad de equilibrio:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\gamma^{3/2}} [\mu - V_{ef}(\mathbf{r})]^{3/2}, \quad (2.24)$$

donde la constante  $\mu$  depende del número de electrones  $N$ . Esta aproximación es algo rudimentaria, ya que no toma en cuenta ningún tipo de correlaciones electrónicas y que hace una aproximación a la energía cinética válida para densidades casi uniformes. Una de sus principales limitaciones es que no se obtiene la serie de Rydberg en su aplicación a átomos, ni tampoco la ligadura química. Sin embargo describe cualitativamente en forma correcta las energías totales y, más importante aún, sugirió a Walter Kohn el siguiente planteo[10]: La relación implícita entre la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  y el potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  en Ec.(2.24), puede invertirse (usando Ec.(2.23)) para dar el potencial externo como funcional de la densidad:

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \mu - \gamma n(\mathbf{r})^{2/3} - \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.25)$$

a menos de una constante arbitraria  $\mu$ . La relación de Ec.(2.25) sugiere la siguiente pregunta: así como el potencial externo y el número de electrones  $N$  determinan completamente el sistema (para una dada interacción  $W$  entre los electrones), podrá decirse lo mismo de la densidad electrónica? O equivalentemente: Existe una versión exacta de Ec.(2.25) de manera que la densidad del estado fundamental, al determinar exactamente al potencial externo, determine a su vez todas las propiedades del sistema? La respuesta a esta pregunta es afirmativa y constituye la base de la teoría de la funcional densidad. Su formulación está dada por el teorema de Hohenberg-Kohn (HK), que enunciamos aquí sin demostración:

**Dada una interacción  $W$  entre partículas, el potencial externo está únicamente determinado por la densidad electrónica, excepto por una constante aditiva sin importancia.**

La demostración del teorema es muy sencilla y se hace por el absurdo, demostrando la imposibilidad de que puedan existir dos potenciales externos que difieran en más de una constante aditiva y que den simultáneamente la misma densidad [9, 11]. Este teorema puso en bases matemáticas firmes aproximaciones previas como las de TF y abrió el camino a nuevas aproximaciones mucho más precisas que veremos más adelante. Un corolario inmediato del teorema de HK es:

**Como la densidad  $n(\mathbf{r})$  determina únicamente al potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , entonces  $n(\mathbf{r})$  también determina la función de onda de muchos cuerpos para el estado fundamental  $\Psi_W[n]$ , donde  $W$  denota la interacción entre partículas implícita en la formulación del teorema de HK.**

Aquí vemos, de manera muy directa, que el conocimiento de la densidad electrónica (al igual que  $V_{ext}(\mathbf{r})$ ), que es función de sólo las tres coordenadas espaciales, contiene la misma información que todas las funciones de onda de muchos cuerpos dependientes de  $3N$  coordenadas espaciales. En principio esto implica una simplificación enorme del problema de muchos cuerpos, aunque en la práctica se encuentran grandes dificultades a la hora de encontrar buenas aproximaciones a la funcional energía.

Otro ingrediente básico de la teoría de la funcional densidad es el principio de mínimo de HK [9], que es una versión en términos de la densidad electrónica del principio de mínimo de Rayleigh-Ritz:  $E = \min_{\psi} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$ . Pero antes de enunciarlo, vamos a dar la definición de cierto tipo de funcionales de la densidad:

El valor de espectación de un observable  $\hat{O}$  en el estado fundamental de un sistema, es una funcional de la densidad, definida por

$$O_W[n] = \langle \Psi_W[n] | \hat{O} | \Psi_W[n] \rangle,$$

donde  $n$  es la densidad de un sistema que tiene a  $\Psi_W[n]$  como estado fundamental.

Con esta definición, podemos ahora presentar el principio variacional de HK:

Sea

$$E_{V_{ext}}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) + F_W[n], \quad (2.26)$$

con

$$F_W[n] = \langle \Psi_W[n] | \hat{T} + \hat{W} | \Psi_W[n] \rangle. \quad (2.27)$$

Si  $n(\mathbf{r}) \neq n_0(\mathbf{r})$ , donde  $n_0(\mathbf{r})$  es la densidad del estado fundamental del sistema con potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , entonces

$$E_{V_{ext}}[n_0] < E_{V_{ext}}[n]. \quad (2.28)$$

A la funcional de Ec.(2.27) se le ha llamado “funcional universal de HK”, debido a que una vez fijada la interacción interelectrónica  $W$  su cálculo no requiere el conocimiento del potencial externo  $V_{ext}$ . Por lo tanto puede ser calculada de una vez para siempre para todo sistema electrónico, sea este un átomo, una molécula o un sólido. Usando la definición de Ec.(2.26) y el principio variacional Ec.(2.28), podemos escribir la versión exacta del resultado de TF [Ec.(2.25)]:

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \mu - \frac{\delta F_W[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (2.29)$$

donde hemos usado la notación  $\delta O[f]/\delta f(\mathbf{r})$  para denotar la “derivada funcional” de la funcional  $O[f]$  respecto a la función  $f$ . Esta cantidad está definida por[11]:

$$\frac{\delta O[f]}{\delta f(\mathbf{r})} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{dO[f + \varepsilon \delta_{\mathbf{r}}]}{\varepsilon}, \quad (2.30)$$

con  $\delta_{\mathbf{r}}$  la función delta de Dirac centrada en  $\mathbf{r}$ :  $\delta_{\mathbf{r}} = \delta(\mathbf{y} - \mathbf{r})$ . <sup>2</sup>

---

<sup>2</sup>Es importante notar que, a diferencia de la derivada usual en que las dimensiones de la derivada  $dA/dx$  es igual a las dimensiones de  $A$  dividido las dimensiones de  $x$ , en el caso de la derivada funcional  $\delta O[f]/\delta f(\mathbf{r})$  las dimensiones son las del numerador  $O$  dividido por las dimensiones de  $f$  y las dimensiones de volumen, ya que como puede verse de la definición Ec.(2.30),  $\varepsilon$  debe tener las unidades de  $f$  dividido por las unidades de la delta de Dirac, que son la inversa del volumen.

## 2.4 Esquema de Kohn-Sham

La teoría de la funcional densidad (DFT), compuesta por el teorema de HK y el principio minimal de HK [Ec.(2.28)], sitúa en un contexto matemático sólido a las aproximaciones como las de TF, poniendo a la densidad electrónica en un pie de igualdad con la función de onda de muchos cuerpos. Sin embargo, no da ninguna receta para encontrar la funcional  $F_W[n]$ , que por medio de Ec.(2.29) nos daría la relación exacta entre la densidad y el potencial externo.

La aproximación de TF a  $F_W[n]$  es:

$$F_{W,TF}[n] = T_{TF}[n] + E_H[n]. \quad (2.31)$$

Si bien se intentó mejorar esta aproximación introduciendo términos de correlaciones electrónicas y aproximaciones que incluían gradientes de la densidad en el término correspondiente a la energía cinética, la aproximación siguió siendo de poca utilidad. Una aproximación que daba mejores resultados era la aproximación de Hartree (1928), describiendo el estado fundamental de los átomos mucho mejor que en la aproximación de TF. La diferencia principal entre estas aproximaciones era el tratamiento que se daba a contribución de energía cinética. Básicamente, en la aproximación de Hartree se aproxima a la energía cinética por la energía cinética exacta correspondiente a un sistema no interactuante inmerso en un potencial efectivo  $V_{ef}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d^3r'n(\mathbf{r})/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ . La siguiente idea que puso en un nivel superior a la DFT, abriendo las posibilidades de aplicación de la misma a una gran cantidad de problemas, fue la de trasladar el tratamiento de la energía cinética hecho en la aproximación de Hartree a la funcional  $F_W[n]$ . Este trabajo fue hecho por Kohn y Sham (KS) en 1965 [9], y damos aquí brevemente su derivación.

### 2.4.1 Ecuaciones de Kohn y Sham

Supongamos que queremos encontrar la densidad y energía del estado fundamental de un sistema de electrones interactuantes inmersos en un potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . La estrategia de KS consiste en encontrar un sistema *no interactuante* (NI) efectivo (el *sistema no interactuante de KS*) cuya densidad del estado fundamental sea la misma que la del sistema interactuante. Luego, escribir la energía cinética del sistema interactuante como la suma de la energía cinética exacta del sistema no interactuante más un término de correlación. Para el sistema NI de KS,  $W = 0$ , y por lo tanto la funcional universal de HK será:

$$T_s[n] \equiv F_{W=0}[n] = \left\langle \Psi_{W=0}[n] \left| \hat{T} \right| \Psi_{W=0}[n] \right\rangle, \quad (2.32)$$

donde hemos definido la funcional  $T_s[n]$  como la energía cinética de un sistema no interactuante de densidad  $n(\mathbf{r})$ . Para este sistema no interactuante se satisface el teorema de HK, por lo tanto, por Ec.(2.29) con  $W = 0$  tendremos:

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = \mu_s - \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (2.33)$$

Esta ecuación determina el *potencial de KS*  $V_{KS}(\mathbf{r})$ , que es el potencial externo del sistema NI de KS cuya densidad de estado fundamental es igual a la densidad del sistema interactuante.

El siguiente paso es reescribir la funcional universal de HK para el sistema interactuante de la siguiente manera:

$$F_W[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.34)$$

con  $E_H[n]$  dada por Ec.(2.12) y donde  $E_{xc}[n] = E_x[n] + E_c[n]$ , con la contribución de intercambio  $E_x[n]$  definida precisamente por:

$$E_x[n] = \left\langle \Psi_{W=0}[n] \left| \hat{W} \right| \Psi_{W=0}[n] \right\rangle - E_H[n], \quad (2.35)$$

donde  $\left\langle \Psi_{W=0}[n] \left| \hat{W} \right| \Psi_{W=0}[n] \right\rangle$  denota el valor de espectación del operador Ec.(2.5) en el estado fundamental del sistema NI de KS  $\Psi_{W=0}[n]$  (que es un determinante de Slater), y la contribución de correlación  $E_c[n]$  (conteniendo lo que le falta a la suma de  $T_s$ ,  $E_x$  y  $E_H$  para ser la funcional interactuante exacta) definida precisamente por Ecs.(2.32,2.34,2.35) como:

$$E_c[n] = \left\langle \Psi_W[n] \left| \hat{T} + \hat{W} \right| \Psi_W[n] \right\rangle - \left\langle \Psi_{W=0}[n] \left| \hat{T} + \hat{W} \right| \Psi_{W=0}[n] \right\rangle. \quad (2.36)$$

Por definición,  $\Psi_W[n]$  es una función de onda con densidad electrónica asociada  $n$  que minimiza  $\left\langle \hat{T} + \hat{W} \right\rangle$ , por lo tanto, de esta definición se concluye que: [35]

$$E_c[n] \leq 0. \quad (2.37)$$

Ahora aplicamos el teorema de HK al sistema interactuante, reemplazando Ec.(2.34) en Ec.(2.29), y nos queda:

$$V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu - \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.38)$$

Comparando los miembros de la derecha de las ecuaciones (2.33) y (2.38), vemos que son idénticos (salvo una constante aditiva), ya que  $\delta T_s[n]/\delta n(\mathbf{r})$  está evaluada para la misma densidad en ambas ecuaciones. Si igualamos los miembros de la izquierda de ambas ecuaciones, obtenemos (a menos de una constante aditiva sin importancia) una ecuación para el potencial de KS correspondiente al sistema NI de KS que reproduce la misma densidad del sistema interactuante:

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x(\mathbf{r}) + V_c(\mathbf{r}), \quad (2.39)$$

donde hemos definido los potenciales de Hartree y de intercambio y correlación, respectivamente, como:

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \int d^3 r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.40)$$

$$V_x(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_x[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.41)$$

$$V_c(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_c[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (2.42)$$

La densidad exacta del problema interactuante, en el esquema NI de KS, es representada en términos de orbitales de una partícula de KS:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi_{W=0}[n] | \hat{n} | \Psi_{W=0}[n] \rangle = \sum_{\alpha}^{\varepsilon_{\alpha} < \mu} |\phi_{\alpha}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.43)$$

donde  $\Psi_{W=0}[n]$  es el estado fundamental del sistema NI de KS, que es un determinante de Slater definido por

$$|\Psi_{W=0}[n]\rangle = \prod_{\alpha}^{\varepsilon_{\alpha} < \mu} \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} |0\rangle, \quad (2.44)$$

con  $\phi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \hat{c}_{\alpha}^{\dagger} | 0 \rangle$  y  $\varepsilon_{\alpha}$ , respectivamente, los orbitales de una partícula y autoenergías del hamiltoniano NI de KS:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}). \quad (2.45)$$

Si se tiene una aproximación explícita en términos de la densidad para  $E_{xc}[n]$ , la resolución del problema interactuante en el esquema de KS consta de los siguientes pasos:

1. Partir de una aproximación para  $V_{KS}(\mathbf{r})$  razonable. Esta podría ser, por ejemplo,  $V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})$ , con  $V_H(\mathbf{r})$  dado en Ec.(2.40).
2. Resolver la ecuación de KS Ec.(2.45) y encontrar la densidad correspondiente  $n(\mathbf{r})$  por medio de la Ec.(2.43).
3. Recalcular el potencial de KS utilizando Ec.(2.39), con  $V_{xc}(\mathbf{r})$  dado por Ecs.(2.41) y (2.42).
4. Volver al punto 2 e iterar hasta que se alcance la autoconsistencia.

Este esquema de cálculo, denominado esquema de KS, ha probado ser de gran utilidad en un amplio espectro de problemas.

#### 2.4.2 Funcionales de intercambio y correlación en el esquema de Kohn y Sham

En lo que resta de esta sección vamos a estudiar con más detalle las definiciones de las energías de intercambio y correlación en el esquema de KS dadas en Ecs.(2.35 y 2.36).

Primero que nada debemos notar que en el esquema de KS, la energía  $E_{xc}[n]$  no es igual a la energía  $\tilde{E}_{xc}$  de Ec.(2.18). En el esquema de KS, la energía total se escribe como:

$$E = T_s[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.46)$$

mientras que en la sección 2.2, habíamos escrito a la energía total como

$$E = T[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_H[n] + \tilde{E}_{xc}[n], \quad (2.47)$$

de modo que la diferencia entre las dos definiciones de la energía de XC tiene que ver con el distinto tratamiento de la contribución a la energía cinética que se hace en ambos formalismos. Restando Ecs.(2.46 y 2.47) obtenemos:

$$E_{xc} - \tilde{E}_{xc} = T[n] - T_s[n].$$

Esto último se ve más claro si reescribimos Ec.(2.36) como  $E_c = (T - T_s) + (W - E_{Hx})$ , con  $E_{Hx} = E_H + E_x$ , de donde vemos que en el esquema de KS de la DFT el término de correlación incluye, además de un término de energía potencial, un término de energía cinética ( $T - T_s$ ), que no estaba presente en la definición implícita de  $E_c$  en Ec.(2.47).

Otro punto importante, es determinar si en el esquema de KS aún podemos interpretar a la energía de xc como una interacción coulombiana entre los electrones y su hueco de XC, como en Ec.(2.18). Este punto no es trivial ya que en el esquema de KS, además de las correlaciones cuánticas (intercambio) y coulombianas, tenemos además una correlación introducida por el término ( $T - T_s$ ) en  $E_c$ . Por un lado, de la definición de Ec.(2.35) para la energía de intercambio, obtenemos la misma expresión que en Ec.(2.14) para el hueco de intercambio, sólo que en el formalismo de KS la matriz densidad se evalúa en términos de los orbitales de KS:

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d^3r d^3r' \frac{n_{\sigma}(\mathbf{r}) \rho_x(\mathbf{r}'\sigma|\mathbf{r}\sigma)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (2.48)$$

$$\rho_x(\mathbf{r}'\sigma'|\mathbf{r}\sigma) = -\delta_{\sigma\sigma'} \frac{\left| \sum_i \theta(\mu - \varepsilon_{i\sigma}) \phi_i(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}) \right|^2}{n_{\sigma}(\mathbf{r})}. \quad (2.49)$$

En Ec.(2.49) vemos que  $\rho_x$  es una cantidad definida negativa, por lo que tenemos [35]:

$$E_x[n] \leq 0. \quad (2.50)$$

Por otro lado, para obtener una expresión para el hueco de correlación, comenzamos reescribiendo la definición de  $E_c$  en Ec.(2.36) de la siguiente manera:

$$E_c[n] = \left\langle \Psi_{\lambda W}[n] \left| \hat{T} + \lambda \hat{W} \right| \Psi_{\lambda W}[n] \right\rangle \Big|_{\lambda=1} - \left\langle \Psi_{\lambda W}[n] \left| \hat{T} + \lambda \hat{W} \right| \Psi_{\lambda W}[n] \right\rangle \Big|_{\lambda=0} - E_{Hx}. \quad (2.51)$$

Aquí,  $\Psi_{\lambda W}[n]$  es el estado fundamental correspondiente al hamiltoniano:

$$H_{\lambda} = T + V^{(\lambda)} + \lambda W \quad (2.52)$$

donde  $V^{(\lambda)}$  es un potencial externo que se ajusta de modo que para  $0 \leq \lambda < 1$  la densidad fundamental  $n_{\lambda}$  del sistema se mantenga siempre igual a la densidad  $n(\mathbf{r})$  del sistema completamente interactuante con  $\lambda = 1$ . Según esta definición vemos por ejemplo que  $V^{(0)} = V_{KS}(\mathbf{r})$  y que  $V^{(1)} = V_{ext}(\mathbf{r})$ . Podemos reescribir Ec.(2.51) como:

$$E_c[n] = \int_0^1 \frac{d}{d\lambda} \left\langle \Psi_{\lambda W}[n] \left| \hat{T} + \lambda \hat{W} \right| \Psi_{\lambda W}[n] \right\rangle d\lambda - E_{Hx},$$

y, por el teorema de Hellman-Feynman  $d \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle / d\lambda = \langle \psi_\lambda | d\hat{H}_\lambda / d\lambda | \psi_\lambda \rangle$ :

$$E_c[n] = \int_0^1 \langle \Psi_{\lambda W}[n] | \hat{W} | \Psi_{\lambda W}[n] \rangle d\lambda - E_{Hx}. \quad (2.53)$$

De esta manera logramos una definición de la energía de correlación equivalente a (2.51), pero escrita únicamente en términos de la interacción  $\hat{W}$ , donde la contribución de la energía cinética quedó ahora remplazada por una integral en la *constante de acople*  $\lambda$ , que conecta adiabáticamente al sistema de KS con el sistema interactuante. A partir de la definición Ec.(2.53) podemos ahora escribir a la energía de correlación en términos del hueco de correlación integrado en la constante de acople  $\lambda$ :

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{1}{2} \int d^3r \frac{n(\mathbf{r}) \bar{\rho}_c(\mathbf{r}'|\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ \bar{\rho}_c(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) &= \int_0^1 \rho_c^\lambda(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) d\lambda \\ \rho_c^\lambda(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) &= \frac{\langle \Psi_{\lambda W}[n] | \hat{n}_2(\mathbf{r}, \mathbf{r}') | \Psi_{\lambda W}[n] \rangle}{n(\mathbf{r})} - \rho_x(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (2.54)$$

De esta ultima ecuacion vemos que  $\rho_c^0(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) = 0$  (notar que, sin embargo, para el sistema con  $\lambda = 0$  las correlaciones de intercambio aún existen) y que  $\rho_c^1(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) = \rho_c(\mathbf{r}'|\mathbf{r})$  definida en Ec.(2.17).

## 2.5 El gas de electrones homogéneo

En las aplicaciones de la DFT, el punto de partida para la mayoría de las aproximaciones a  $E_{xc}$  y la herramienta interpretativa básica para comprender el comportamiento de sistemas más complejos, es el gas de electrones homogéneo (GEH) en la aproximación del *jellium*. En esta aproximación, la carga positiva de los núcleos que neutralizan el sistema se aproxima por una distribución uniforme de carga positiva. Si bien esta aproximación es bastante drástica, ha dado buenos resultados, debido a que los electrones más próximos al núcleo apantallan en gran medida el potencial inhomogéneo de los núcleos atómicos. Vamos a estudiar en esta sección las principales características del GEH en tres dimensiones (3D) y dos dimensiones (2D) y la aproximación a la funcional  $E_{xc}[n]$  derivada de los resultados para el gas homogéneo: la aproximación de densidad local (LDA).

Un ejemplo de gas de electrones 3D es el sodio metálico[35]. La realización del gas 2D se logra confinando a los electrones en una dirección espacial, mientras que son libres de moverse en las dos direcciones restantes. Ejemplos de sistemas electrónicos bidimensionales son los electrones confinados sobre la superficie de helio líquido[36], para los cuales la longitud de confinamiento perpendicular a la superficie es mucho menor a la distancia media entre los electrones. Otro ejemplo típico de este tipo de sistemas es el gas electrónico bidimensional formado en heterojunturas metal-aislante-semiconductor y metal-óxido-semiconductor [13]. En este tipo de sistemas la densidad bidimensional de electrones puede ser variada aplicando un campo eléctrico perpendicular a la superficie.

### 2.5.1 Correlaciones y dimensionalidad

El gas de electrones homogéneo en la aproximación del jellium es el sistema de muchos electrones más simple que podemos imaginar. No obstante su sencillez, su diagrama de fases es aún estudiado debido a su enorme riqueza. La competencia entre los términos de energía cinética y las contribuciones de intercambio y correlación en el balance energético total hacen que el sistema electrónico presente distintas fases a medida que se cambia la densidad del gas homogéneo. La primera predicción de una fase distinta a la del fluido de Fermi fue hecha por Wigner [37], que propuso una fase cristalina para el sistema electrónico a muy bajas densidades y temperaturas, determinada principalmente por la minimización de la energía potencial coulombiana[38]. A densidades grandes la energía del GEH es mayormente cinética, de manera que en este límite el estado fundamental corresponde al de un gas de Fermi no interactuante ideal paramagnético (PM) [39]. A densidades intermedias se predice (originalmente por Bloch[40]) una fase fluida completamente polarizada en espín, o ferromagnética (FM), con menor energía que el fluido paramagnético. También se han propuesto fases de ondas de densidad de espín[41].

La energía del fluido de Fermi a temperatura  $T=0$  en su estado fundamental está determinada completamente por su densidad  $n = n_\uparrow + n_\downarrow$  y su polarización  $\zeta$ :

$$n_{3D} = \frac{3}{4\pi r_s^3}, \quad (2.55)$$

$$n_{2D} = \frac{1}{\pi r_s^2}, \quad (2.56)$$

$$\zeta = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n}. \quad (2.57)$$

En estas ecuaciones utilizamos el parámetro  $r_s$ , denominado parámetro de Wigner-Seitz, y definido por  $r_s = r_0/a_0$ , con  $a_0$  el radio de Bohr [32] y  $r_0$  el radio de una esfera (círculo) conteniendo en promedio un electrón en el GEH 3D (2D). Si representamos las longitudes en unidades (adimensionales) de  $r_s$ , podemos escribir la energía total del sistema [suma de los términos de Ecs.(2.3) y (2.5)] como:

$$H = \frac{1}{r_s^2} \left[ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + r_s \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right], \quad (2.58)$$

en la cual vemos que el parámetro  $r_s$  es proporcional al cociente entre la energía potencial coulombiana ( $E_{Pot}$ ) y la energía cinética ( $E_{Cin}$ ):  $r_s \sim E_{Pot}/E_{Cin}$ . Con la energía escrita como en Ec.(2.58) es fácil ver que para un gas de densidad grande ( $r_s \ll 1$ ) la interacción coulombiana entre los electrones puede despreciarse frente a la contribución de energía cinética, y el estado fundamental será el fluido paramagnético de Fermi. En cambio, para densidades pequeñas, la distancia entre los electrones es grande ( $r_s \gg 1$ ) y la contribución más importante a la energía total será el término repulsivo coulombiano, obteniendo como estado fundamental un cristal con los electrones formando una red cúbica de cuerpo centrado: el cristal de Wigner (CW).

Para calcular las distintas contribuciones a la energía total en el caso del fluido de Fermi con polarización  $\zeta$ , notamos que debido a la simetría del GEH, el potencial de KS Ec.(2.39) debe ser una constante, que podemos elegir que tome el valor cero  $V_{KS}(\mathbf{r}) = 0$ . Los orbitales de KS  $\phi(\mathbf{r})$ , que son solución de la ecuación de KS Ec.(2.45), serán entonces ondas planas con momento  $\mathbf{k}$  y energías  $k^2/2$ :

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}). \quad (2.59)$$

El estado fundamental de KS  $|\Psi_{W=0}[n]\rangle$  será un determinante de Slater formado por el producto antisimétrizado de estos orbitales con  $k < k_F$ , tal que  $k_F^2/2 = \mu$ . En el caso 3D (2D)  $V$  es el volúmen (área) del sistema.

En el caso 3D, las energías cinética ( $t_s = T_s/N$ ) y de intercambio ( $e_x = E_x/N$ ) por partícula se calculan evaluando Ecs.(2.32) y (2.35) respectivamente, con los orbitales de KS dados por Ec.(2.59). El resultado que se obtiene es[35]:

$$t_s(r_s, \zeta) = \frac{\lambda_s}{r_s^2} \frac{[(1 + \zeta)^{5/3} + (1 - \zeta)^{5/3}]}{2}, \quad (2.60)$$

$$e_x(r_s, \zeta) = -\frac{\lambda_x}{r_s} \frac{[(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3}]}{2}, \quad (2.61)$$

con  $\lambda_s = 3(9\pi/4)^{2/3}/10$  y  $\lambda_x = 3(9\pi/4)^{1/3}/4\pi$ . La energía de correlación por partícula se conoce exactamente sólo para los límites de alta densidad ( $r_s \rightarrow 0$ ) [42] y baja densidad ( $r_s \rightarrow \infty$ ). Para densidades intermedias se ha recurrido a la construcción de parametrizaciones en las que se hace un ajuste a cálculos muy precisos de la energía de correlación [43, 44] con el método de Monte Carlo cuántico[2]. Entre las parametrizaciones más utilizadas están las de Perdew y Wang (polarización arbitraria) [45] y la más precisa de Gori-Giorgi et al.[46, 47] (paramagnético).

Para el caso bidimensional, evaluamos nuevamente las Ecs.(2.32) y (2.35), sólo que esta vez el vector  $\mathbf{k}$  en Ec.(2.59) es bidimensional. Los resultados obtenidos para la energía cinética y de intercambio por partícula son, respectivamente [48]:

$$t_s(r_s, \zeta) = \frac{1}{r_s^2} \frac{1 + \zeta^2}{2}, \quad (2.62)$$

$$e_x(r_s, \zeta) = -\frac{\lambda_x}{r_s} \frac{[(1 + \zeta)^{3/2} + (1 - \zeta)^{3/2}]}{2}, \quad (2.63)$$

con  $\lambda_x = 4\sqrt{2}/3\pi$ . Al igual que en el caso 3D, se tienen resultados analíticos para la energía de correlación en los límites de alta[49] y baja[50] densidad, y para densidades intermedias, al igual que en el caso 3D, se recurre a parametrizaciones obtenidas mediante el ajuste a cálculos de la energía de correlación [48, 51] con el método de Monte Carlo cuántico[2].

En la Fig.(2.1) graficamos la energía por partícula multiplicada por  $r_s^{3/2}$ , para los gases de electrones 2D (panel de la izquierda) y 3D (panel de la derecha) en la fase PM. En las figuras  $e_{tot} = t_s + e_{xc}$  es la energía total por partícula de los electrones. Para el cálculo de las energías cinética y de intercambio hemos utilizado las expresiones (2.60-2.63) con  $\zeta = 0$ .

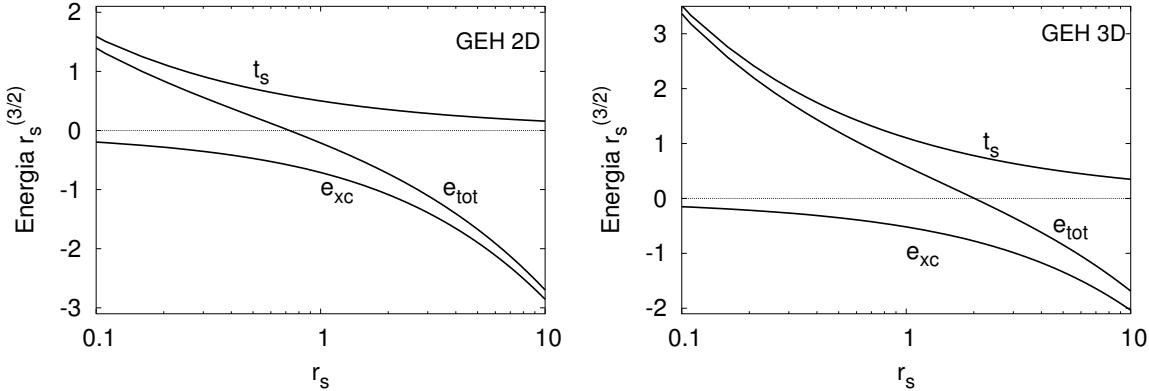


Fig. 2.1: Energías por partícula multiplicadas por  $r_s^{3/2}$ , en función de  $r_s$  para el GEH 2D (izquierda) y para el GEH 3D (derecha) en la fase PM.  $t_s$ : energía cinética,  $e_{xc} = e_x + e_c$ : energía de intercambio [Ec.(2.61) para el caso 3D y Ec.(2.63) para el caso 2D] y correlación (Refs.[45, 48] para los casos 3D y 2D respectivamente).  $e_{tot} = t_s + e_{xc}$ .

La energía de correlación la evaluamos con expresiones analíticas tomadas de Refs.[45] y [48] para los casos 3D y 2D respectivamente. En ambos casos hemos graficado las energías en el rango  $0.1 < r_s < 10$ . Podemos resaltar la siguientes características:

1. en el rango de densidades considerado, vemos que el gas de electrones (2D y 3D) sufre un cambio de régimen alrededor de  $r_s \simeq 1$ . A medida que se disminuye la densidad, esta transición está caracterizada por el predominio de la energía cinética para  $r_s < 1$  (densidades altas) y un predominio de la energía de intercambio y correlación para  $r_s > 1$  (densidades bajas).
2. Para el caso 3D (panel de la derecha), la energía de XC es menor, en valor absoluto, que para el caso 2D (panel de la izquierda), para una misma distancia promedio entre los electrones  $r_s$ . Esto muestra de manera notable la intensificación de las correlaciones al reducir la dimensionalidad del gas. Este es un comportamiento muy general cuya causa es la mayor probabilidad de colisionar de los electrones al disminuir los grados de libertad del sistema.
3. Notamos por último que el cambio de régimen descripto en (1), se produce para densidades más bajas en el caso 3D que en el caso 2D. Esto podemos verificarlo en la figura si observamos que la curva correspondiente a la energía total cruza al eje  $x$  en  $r_s \simeq 2$  para el caso 3D y en  $r_s \simeq 0.75$  en el caso 2D. Por lo tanto en un gas 2D el acceso a las fases polarizadas y cristalinas (que son un efecto del predominio de las correlaciones sobre la energía cinética) se produce para densidades más altas (menor  $r_s$ ) que para el gas 3D. Debido a esto la búsqueda experimental del cristal de Wigner [52] y de la fase FM [53, 54, 55] se efectúa en sistemas de dimensionalidad reducida como los gases cuasi bidimensionales.

	PM	FM	CW
2D	$r_s < 26$	$26 < r_s < 35$	$35 < r_s$
3D	$r_s < 73$	$73 < r_s < 98$	$98 < r_s$

Tab. 2.1: Datos tomados de Ref.[48] para el GEH 2D y de Ref.[45] para el GEH 3D.

En la tabla (2.1) mostramos los rangos de densidades de estabilidad de cada una de las fases PM, FM y CW del GEH 2D (Ref.[48]) y 3D (Ref.[45]). Vemos que las densidades para las cuales ocurren las transiciones PM→FM y FM→CW, son mucho más bajas para el caso 3D que para el caso 2D, confirmando lo que dijimos en el punto (3) al referirnos a la Fig.(2.1). En particular tenemos  $r_s^{(PM-FM,2D)} = 26 \ll r_s^{(PM-FM,3D)} = 73$  y  $r_s^{(FM-CW,2D)} = 35 \ll r_s^{(FM-CW,3D)} = 98$ . Notemos que para la densidad a la cual se predice la fase cristalina CW para el gas 2D, el gas 3D está aún en su fase fluida PM. Esta predominancia de los efectos de correlación en el gas 2D sobre el gas 3D, así como también la realización experimental del gas 2D, ha despertado recientemente un gran interés en la construcción de descripciones más precisas del gas de electrones cuasibidimensional [56, 57, 58, 29].

### 2.5.2 Aproximaciones a $E_{xc}[n]$ derivadas de los resultados para el GEH

La *aproximación de densidad local* (LDA) a la funcional de energía de XC fue propuesta por primera vez por Kohn y Sham Ref.[9]. La misma se basa en utilizar los resultados para la energía de XC del GEH como valores de referencia para el cálculo en el caso más general de un gas de electrones interactuante inhomogéneo, mediante la siguiente prescripción[11, 59]:

$$E_{xc}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) e_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})), \quad (2.64)$$

donde  $e_{xc}^{hom}(n) = e_x(n) + e_c(n)$  corresponde a la energía de XC por partícula de un gas homogéneo de densidad  $n$ , con  $e_x$  dado por Ec.(2.61) [Ec.(2.63)] con  $r_s = (4\pi n/3)^{-1/3}$  [ $r_s = (\pi n)^{-1/2}$ ] para el caso 3D (2D) y  $e_c$  dado en Ref.[45] (Ref.[48]) para el caso 3D (2D). Esta aproximación funciona sorprendentemente bien para una gran variedad de sistemas inhomogéneos. Las razones de este éxito de la LDA están relacionadas con el hecho de que solamente el promedio esférico del hueco de XC tiene influencia sobre el valor de la energía de XC, y además porque el hueco de XC en la LDA satisface la regla de suma exacta  $\int \rho_{xc}^{hom}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d^3r' = -1$ .[59].

No obstante, la funcionales tipo LDA presentan una serie de deficiencias, como por ejemplo límites asintóticos incorrectos de los potenciales correspondientes, incorrecta cancelación de términos de autointeracción, dificultad de obtener mejoras sistemáticas a la funcionales correspondientes, etc. Por consiguiente, se han efectuado varios intentos de aliviar las deficiencias de la LDA mediante mejoras tales como la *aproximación del gradiente generalizado*[60] (GGA), que incluye información semilocal mediante la incorporación del gradiente de la densidad en cada punto del espacio, además de la densidad, en la cual la energía de XC se escribe como[35]:

$$E_{xc}[n] = \int d^3r f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})), \quad (2.65)$$

donde  $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$  es una función (no funcional) de la densidad y de su gradiente, que se construye para satisfacer propiedades exactas del hueco de XC, tales como reglas de suma y comportamiento asintótico. En la construcción de una GGA, generalmente no se puede satisfacer todas las propiedades formales, por lo cual existen distintas GGA. Para una comparación entre los distintos tipos ver referencia [61]

Otra aproximación que tiene su origen en el gas de electrones homogéneo, es la *aproximación de la densidad pesada* (WDA)[62] que se basa en una aproximación adecuada del hueco de XC. El hueco de XC de Ec.(2.16) se puede factorizar exactamente como:

$$\rho_{xc}(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}')[g_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1], \quad (2.66)$$

donde se define implícitamente la función de correlación de pares  $g_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ . La aproximación de la densidad pesada, consiste en reemplazar la función de correlación exacta  $g_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  en Ec.(2.66) por la función de correlación de pares  $g_{xc}^{hom}(\tilde{n}(\mathbf{r}), |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  de un gas homogéneo de densidad  $\tilde{n}(\mathbf{r})$ , donde la densidad “pesada”  $\tilde{n}(\mathbf{r})$  se elige para satisfacer la regla de suma  $\int \rho_{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) d^3 r' = -1$ .

Recientemente se han encontrado importantes falencias de estas funcionales locales o semilocales a la hora de describir sistemas electrónicos altamente inhomogéneos. Un estudio detallado de los problemas que presentan estas aproximaciones en la transición dimensional 3D → 2D, que resulta de confinar progresivamente al gas de electrones en una dirección espacial, puede encontrarse en Ref.[12]. Otra desventaja de este tipo de funcionales es la imposibilidad de describir correctamente las interacciones de van der Waals[63], como así también las funciones respuesta del gas electrónico[64]. Se han estudiado también deficiencias de estas aproximaciones en la descripción de sistemas con número de electrones fraccionario[65].

En el próximo capítulo veremos una manera de mejorar las funcionales de energía de una manera sistemática mediante el desarrollo de funcionales implícitas de la densidad. Este camino es muy prometedor y está siendo intensivamente explorado actualmente. El requerimiento principal es el desarrollo de funcionales de XC que dependan de los orbitales y autoenergías de KS, que puedan ser evaluados numéricamente, y el desarrollo de métodos eficientes de cálculo para el potencial de KS derivado de funcionales orbitales.

---

## CAPÍTULO 3

---

# TEORÍA DE PERTURBACIONES DE KS Y EL MÉTODO DEL POTENCIAL EFECTIVO OPTIMIZADO

---

### 3.1 Introducción

En el capítulo anterior vimos que la DFT representa una simplificación teórica importante en la resolución del gas de electrones interactuantes, especialmente para sistemas de muchos electrones, ya que reemplaza el uso de la función de onda de muchos cuerpos dependiente de  $3N$  coordenadas por una formulación exacta en términos de la densidad electrónica, que depende sólo de tres coordenadas espaciales. Por otro lado presentamos el esquema de cálculo de KS, que abrió el abanico de aplicaciones de la DFT, junto con las aproximaciones locales y semilocales (LDA, GGA, WDA) a la energía de intercambio y correlación, basadas en cálculos precisos para el gas de electrones homogéneo. Mencionamos por otra parte las falencias que estas funcionales de XC basadas en el GEH presentan al momento de obtener valores precisos de las propiedades de sistemas interactuantes altamente inhomogéneos.

Con el objetivo de mejorar el cálculo de la contribución de XC, ha surgido en los últimos años una nueva generación de funcionales *implícitas* de la densidad.[14] El desarrollo se ha basado en la creación de funcionales que dependen explícitamente de los orbitales y autoenergías del sistema ficticio de KS, pero implícitamente de la densidad electrónica, a través de la dependencia de estos últimos con respecto a la densidad.

En la sección 3.2 definiremos una familia de funcionales implícitas de la densidad y expondremos las dificultades teóricas que se presentan en esta formulación. En la sección 3.3 haremos una presentación teórica del esquema perturbativo dentro del formalismo DFT-KS [26, 25] a partir del cual obtendremos una funcional implícita de correlación. Finalmente en la sección 3.4, presentaremos un método para el cálculo del potencial correspondiente a funcionales implícitas.

## 3.2 Funcionales implícitas de la densidad

Las expresiones (2.64), (2.65) y (2.66) para la aproximación LDA, GGA y WDA, respectivamente, para la funcional de intercambio y correlación, tienen en común que pueden expresarse de forma explícita en términos de la densidad electrónica. Por ejemplo, insertando el resultado para la energía de intercambio por electrón para el caso 3D homogéneo de Ec.(2.61) en la prescripción para efectuar la aproximación LDA de Ec.(2.64) obtenemos:

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int d^3 r n(\mathbf{r})^{4/3}, \quad (3.1)$$

donde hemos considerado el caso paramagnético  $\zeta = 0$  y la Ec.(2.55) que relaciona la densidad con el parámetro  $r_s$ . Si queremos evaluar el potencial de intercambio en esta aproximación, tomamos la derivada funcional de Ec.(3.1) respecto a la densidad y obtenemos inmediatamente:

$$V_x^{LDA}(\mathbf{r}) = - \left( \frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (3.2)$$

Si, por el contrario, queremos tratar a la contribución de intercambio de forma exacta, debemos evaluar la expresión correspondiente en Ec.(2.35):

$$E_x[n] = \left\langle \Phi_{W=0}[n] \left| \hat{W} \right| \Phi_{W=0}[n] \right\rangle - E_H[n]. \quad (3.3)$$

El primer término del lado derecho de esta ecuación es el valor de espectación de la interacción coulombiana  $\hat{W}$  en el estado fundamental del sistema NI de KS. Este último es un determinante de Slater de  $N$  orbitales de KS  $\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$  que son solución de la ecuación de KS (2.45). El resultado que se obtiene es (ver por ejemplo Ref.[14]):

$$E_x[n] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i,j=0}^{N_{\sigma}} \int d^3 r d^3 r' \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}') \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.4)$$

Ahora quisiéramos expresar Ec.(3.4) explícitamente en términos de la densidad, de manera análoga a como se hizo en Ec.(3.1) para la LDA. Lamentablemente, vemos que esto no es posible, ya que no podemos invertir la Ec.(2.43) que vincula a los orbitales de KS con la densidad. Sin embargo, la DFT nos dice que  $E_x[n]$ , definida por Ec.(3.3), es una funcional de la densidad. La manera de conciliar estos dos hechos es observando que  $E_x$  en Ec.(3.4) es una funcional *implícita* de  $n(\mathbf{r})$  a través de la dependencia funcional de los orbitales de KS en Ec.(3.4), con respecto a la densidad.

Para darnos cuenta de que los orbitales de KS son funcionales de la densidad, observamos que estos dependen funcionalmente del potencial de KS a través de la ecuación de KS (2.45), y el potencial de KS es a su vez una funcional de la densidad [Ecs.(2.38) y (2.39)]:  $V_{KS}(\mathbf{r}) = \mu - \delta T_s[n]/\delta n(\mathbf{r})$ . Por lo tanto, los orbitales de KS (y las autoenergías de KS) son funcionales de la densidad electrónica. De manera que efectivamente vemos que la energía de intercambio en Ec.(3.4) es una funcional implícita de la densidad a través de los orbitales de KS.

Una manera de expresar este tipo de dependencia explícita en términos de los orbitales y autoenergías de KS e implícita en términos de la densidad para una funcional  $F$ , es mediante la notación:

$$F[n] = F[\{\phi_{i\sigma}[n]\}, \{\varepsilon_{i\sigma}[n]\}]. \quad (3.5)$$

Para completar el esquema de KS, el siguiente paso sería construir el potencial de KS que insertado en Ec.(2.45) nos permita obtener los orbitales y autoenergías de KS. Para ello debemos hacer la derivada funcional de la funcional implícita (3.4) respecto a la densidad. Este cálculo es más complejo que el que nos permitió calcular el  $V_x^{LDA}(\mathbf{r})$  de Ec.(3.2) a partir de la funcional explícita de Ec.(3.1).

El último paso hacia una descripción exacta del gas de electrones interactuantes en el esquema de KS de la DFT sería obtener una expresión análoga a Ec.(3.4) (explícita en términos de los orbitales de KS e implícita respecto a la densidad) para la contribución de correlación de Ec.(2.36):

$$E_c[n] = \left\langle \Phi_W[n] \left| \hat{T} + \hat{W} \right| \Phi_W[n] \right\rangle - \left\langle \Phi_{W=0}[n] \left| \hat{T} + \hat{W} \right| \Phi_{W=0}[n] \right\rangle. \quad (3.6)$$

Sin embargo nos encontramos con el problema de que  $E_c$  en Ec.(3.6) está definida en términos del estado de muchos cuerpos interactuante  $|\Phi_W[n]\rangle$ , el cual no conocemos. En definitiva tenemos que superar dos dificultades importantes:

1. Obtener una expresión para la contribución de correlación de Ec.(3.6) en términos de los orbitales y autoenergías de KS, sin recurrir a la función de ondas de muchos cuerpos interactuante  $|\Phi_W[n]\rangle$ . Esto lo veremos en la sección 3.3.
2. Encontrar un método de cálculo para obtener el potencial correspondiente a funcionales implícitas de la densidad del tipo dado en Ec.(3.5). Esto lo desarrollaremos en la sección 3.4.

Habiendo superado las dificultades presentadas en los dos puntos anteriores, tendremos un esquema de cálculo exacto en DFT que nos permitirá ir más allá de las aproximaciones locales o semilocales presentadas en el capítulo anterior. De esta manera, podremos evitar el uso del GEH como sistema de referencia, abriéndose la posibilidad de efectuar aproximaciones más precisas.

### 3.3 Teoría de perturbaciones de KS y la funcional implícita de correlación

En la sección 3.2 anterior vimos que para mejorar el nivel de exactitud en las aplicaciones de la DFT debemos abandonar el uso de funcionales explícitas de la densidad para desarrollar un formalismo basado en funcionales implícitas de la densidad. Para la contribución de intercambio, la representación funcional implícita se halla directamente, ya que su misma definición [Ec.(3.3)] está dada en términos del estado no interactuante de KS. Por otro lado,

la contribución de correlación esta definida en términos del estado interactuante de muchos cuerpos del sistema real, por lo cual no se obtiene de manera directa una representación en términos de orbitales de KS, que es lo que buscamos. El modo más directo de encontrar aproximaciones sistemáticas a la funcional de correlación exacta, en términos de funcionales implícitas, es mediante la aplicación de la teoría de perturbaciones, tomando como sistema no perturbado el sistema NI de KS. De esta manera, obtendremos una serie perturbativa para la funcional de correlación en términos de funcionales implícitas. La formulación original en la que se obtuvo esta representación exacta de la correlación en términos de funcionales implícitas fue dada por Görling y Levy (GL) en Refs.[26, 25]. Ellos construyeron una serie perturbativa en términos de la constante de acople  $\lambda$  que controla la fuerza de la interacción entre los electrones [ver Ec.(2.52)]. De manera equivalente pero enmarcado en el formalismo de teoría de perturbaciones de muchos cuerpos, Engel et al.[14] obtuvieron el mismo resultado.

En primer lugar comenzaremos dando un esquema breve del cálculo perturbativo de GL, luego obtendremos una expresión explícita en términos de los orbitales de KS para el segundo orden en la expansión correspondiente a la funcional de correlación, finalmente daremos un breve resumen de las aplicaciones mas recientes de esta funcional.

### 3.3.1 Serie perturbativa de KS en términos de la constante de acople $\lambda$

La construcción de la serie perturbativa de GL parte de considerar el hamiltoniano con constante de acople  $0 \leq \lambda \leq 1$ :

$$\hat{H}_\lambda = \hat{T} + \hat{V}_\lambda + \lambda \hat{W}, \quad (3.7)$$

con el término de energía cinética  $\hat{T}$  y la energía de interacción coulombiana  $\hat{W}$  dadas por Ecs.(2.3) y (2.5) respectivamente, y donde  $\hat{V}_\lambda$  es el potencial externo (local y de un cuerpo definido como en Ec.(2.4)) que se ajusta de manera tal que la densidad del estado fundamental del sistema con interacción  $\lambda \hat{W}$  sea la misma que la densidad del estado fundamental del sistema totalmente interactuante con  $\lambda = 1$ . Una consecuencia de esta definición es que  $V_0(\mathbf{r}) = V_{KS}(\mathbf{r})$  y que  $V_1(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r})$ , es decir, para  $\lambda = 0$  el sistema es no interactuante y tiene la misma densidad que el sistema interactuante, por lo tanto el potencial es igual al potencial de KS; en cambio, para  $\lambda = 1$ , el sistema es totalmente interactuante y por lo tanto el potencial es igual al potencial externo del sistema real.

El hamiltoniano de Ec.(3.7) conecta adiabáticamente el sistema de KS NI ( $\lambda = 0$ ) con el sistema real ( $\lambda = 1$ ). Así como las Ecs.(2.39) (2.40) y (2.41) nos daban una receta para obtener el potencial de KS que en un sistema no interactuante da la misma densidad que el sistema real, GL en referencia [26] encuentran la receta para obtener el potencial externo  $V_\lambda(\mathbf{r})$  que en un sistema parcialmente interactuante ( $\lambda \hat{W}$ ) da la misma densidad que el sistema real. Esta es:

$$V_\lambda(\mathbf{r}) = V_{KS}(\mathbf{r}) - \lambda V_H(\mathbf{r}) - \lambda V_x(\mathbf{r}) - V_c^{(\lambda)}(\mathbf{r}), \quad (3.8)$$

donde  $V_{KS}$ ,  $V_x$  y  $V_H$  son los definidos en Ecs.(2.39-2.42) respectivamente, y el potencial de

correlación  $V_c^{(\lambda)}(\mathbf{r})$  esta definido por:

$$V_c^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_c^{(\lambda)}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}, \quad (3.9)$$

$$E_c^{(\lambda)}[n] = \left\langle \hat{T} + \lambda \hat{W} \right\rangle_\lambda - \left\langle \hat{T} + \lambda \hat{W} \right\rangle_0, \quad (3.10)$$

donde definimos  $\left\langle \hat{O} \right\rangle_\lambda = \left\langle \Phi_{\lambda W}[n] \left| \hat{O} \right| \Phi_{\lambda W}[n] \right\rangle$ . Vemos que la funcional de energía de correlación para el sistema parcialmente interactuante se define en Ec.(3.10) de manera análoga a la energía de correlación del sistema interactuante en Ec.(2.36), sólo que en términos del estado parcialmente interactuante  $|\Phi_{\lambda W}[n]\rangle$ .<sup>1</sup>

El siguiente paso hacia la construcción de una serie perturbativa para  $E_c$ , es considerar la expansión de Taylor de  $E_c^{(\lambda)}$  alrededor de  $\lambda = 0$ . Primero reescribamos Ec.(3.10) como  $E_c^{(\lambda)}[n] = T_\lambda + \lambda W_\lambda$ , con  $T_\lambda = \left\langle \hat{T} \right\rangle_\lambda - \left\langle \hat{T} \right\rangle_0$  y  $W_\lambda = \left\langle \hat{W} \right\rangle_\lambda - \left\langle \hat{W} \right\rangle_0$ , y notemos los siguientes puntos:

- la cantidad  $W_\lambda$  es tal que  $W_0 = 0$ , por su definición; por lo tanto la serie de Taylor correspondiente a  $W_\lambda$  alrededor de  $\lambda = 0$  no tendrá término constante y la expansión de  $\lambda W_\lambda$  será de orden como mínimo cuadrático.
- La cantidad  $T_\lambda$  definida anteriormente es cero para  $\lambda = 0$ , y por otro lado notamos que  $|\Phi_{\lambda W}[n]\rangle$  minimiza a  $\left\langle \hat{T} \right\rangle_\lambda$  para  $\lambda = 0$ , por lo tanto la expansión de Taylor de  $T_\lambda$  es de orden como mínimo cuadrático.

Estos dos hechos nos permiten escribir:

$$E_c^{(\lambda)}[n] = \sum_{j=2}^{\infty} \lambda^j E_{c,j}[n],$$

donde los coeficientes de Taylor  $E_{c,j}[n]$  no dependen de la constante de acople  $\lambda$ , y son universales (en el mismo sentido que la funcional  $F_W$  de HK en Ec.(2.27)). Reemplazando este resultado en Ec.(3.9) nos queda:

$$V_c^{(\lambda)}(\mathbf{r}) = \sum_{j=2}^{\infty} \lambda^j \frac{\delta E_{c,j}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (3.11)$$

Reemplazando Ecs.(3.11) y (3.8) en la expresión para la energía total del sistema parcialmente interactuante Ec.(3.7) y reordenando los términos, nos queda la siguiente expansión en términos de la constante de acople  $\lambda$ [26]:

$$\hat{H}_\lambda = \hat{H}_{KS} + \lambda \left\{ \hat{W} - \hat{V}_H - \hat{V}_x \right\} + \sum_{j=2}^{\infty} \lambda^j \left( - \sum_{i=1}^N \frac{\delta E_{c,j}[n]}{\delta n(\mathbf{r}_i)} \right) \quad (3.12)$$

---

<sup>1</sup>Se puede demostrar que  $E_c^{(\lambda)}[n] = \lambda^2 E_c^{(1)}[n_{1/\lambda}]$ , donde  $n_\alpha(\mathbf{r}) = \alpha^3 n(\alpha \mathbf{r})$  y  $E_c^{(1)}[n] = E_c[n]$  es la funcional de correlación del sistema totalmente interactuante [66]. Este hecho, hace que Ec.(3.8) sea un resultado notable, ya que nos permite escribir el potencial externo  $V_\lambda$  de un sistema parcialmente interactuante  $\lambda W$  únicamente en términos de las funcionales definidas para el sistema NI de KS por Ecs.(2.35), (2.36), (2.12) y (2.39) para la energía de intercambio, correlación, hartree y potencial de KS respectivamente.

donde  $\hat{H}_{KS} = \hat{H}_0 = \hat{T} + V_{KS}$  y  $\hat{V}_{\alpha=H,x,KS} = \sum_{i=1}^N V_\alpha(\hat{\mathbf{r}}_i)$ . Luego, la aplicación de teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger a la perturbación definida por los segundo y tercer sumandos del lado derecho de Ec.(3.12), nos da la expansión de la energía total en función de la constante de acople:  $E_\lambda = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots$ . Las expresiones para  $E_0$ ,  $E_1$  y  $E_2$  las reproducimos de Ref.[26]:

$$E_0 = E_{KS}, \quad (3.13)$$

$$E_1 = \left\langle \Phi_0 \left| \hat{W} - \hat{V}_H - \hat{V}_x \right| \Phi_0 \right\rangle, \quad (3.14)$$

$$E_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left| \left\langle \Phi_0 \left| \hat{W} - \hat{V}_H - \hat{V}_x \right| \Phi_{0,n} \right\rangle \right|^2}{E_0 - E_{0,n}} - \left\langle \Phi_0 \left| \sum_{i=1}^N \frac{\delta E_{c,2}[n]}{\delta n(\mathbf{r}_i)} \right| \Phi_0 \right\rangle, \quad (3.15)$$

...

En estas últimas ecuaciones, hemos usado como referencia los estados no interactuantes de KS  $|\Phi_{0,n}\rangle$  que son autoestados del hamiltoniano de KS:

$$\hat{H}_{KS} |\Phi_{0,n}\rangle = E_{0,n} |\Phi_{0,n}\rangle,$$

donde el subíndice cero en el determinante de Slater  $\Psi_{0,n}$  se refiere a que es un autoestado del hamiltoniano NI ( $\lambda = 0$ ) de KS, y el subíndice  $n$  se refiere al estado excitado  $n$  ( $E_{0,n} < E_{0,n+1}$ ,  $E_{0,0} = E_0 = E_{KS}$ ) del sistema NI de KS. Reemplazando en la definición de  $E_c^{(\lambda)}[n]$  [Ec.(3.10)] la expansión para la energía  $E_\lambda$  con los coeficientes de Ecs.(3.13), (3.14) y (3.15), obtenemos la siguiente expresión para  $E_c^{(\lambda)}[n]$ :[26]

$$E_c^{(\lambda)}[n] = \lambda^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left| \left\langle \Phi_0 \left| \hat{W} - \hat{V}_H - \hat{V}_x \right| \Phi_{0,n} \right\rangle \right|^2}{E_0 - E_{0,n}} + O(\lambda^3). \quad (3.16)$$

La expansión en Ec.(3.16) muestra de manera rigurosa que el término de correlación es de segundo orden en la constante de acople  $\lambda$ . Si reintegramos unidades al hamiltoniano, podemos pensar la constante de acople como el cuadrado de la carga electrónica, de modo que el caso completamente interactuante nos da una contribución  $e^2$  para Hartree e intercambio y de  $e^4$  para correlación. De este modo, queda rigurosamente definida la contribución de correlación a segundo orden en teoría de perturbaciones de KS, que llamaremos  $E_c^{(2)}[n]$  (notar que el supraíndice (2) no se refiere a un valor de la constante de acople  $\lambda$  sino que designa el segundo orden):

$$E_c^{(2)}[n] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\left| \left\langle \Phi_0 \left| \hat{W} - \hat{V}_H - \hat{V}_x \right| \Phi_{0,n} \right\rangle \right|^2}{E_0 - E_{0,n}}. \quad (3.17)$$

Esta es la expresión que estábamos buscando para el término de correlación, que expresa la energía de correlación explícitamente en términos de los estados NI de KS y que puede ser mejorada sistemáticamente (al menos en principio) agregando más términos a la serie perturbativa. Engel et al.[14] obtuvieron el mismo resultado, pero aplicando directamente

teoría de perturbaciones de muchos cuerpos a la perturbación  $\hat{H} - \hat{H}_{KS}$ . De esa manera, les queda un numerador  $\left| \langle \Phi_0 | \hat{W} - \hat{V}_H - \hat{V}_x - \hat{V}_c | \Phi_{0,n} \rangle \right|^2$  en la expresión análoga a Ec.(3.15) para el segundo orden, teniendo un  $\hat{V}_c$  extra respecto a la formulación de GL. En la referencia [67], se muestra que las dos formulaciones son en última instancia equivalentes al desarrollar ese numerador e igualar los ordenes correspondientes.

### 3.3.2 Funcional de correlación explícita en términos de los orbitales de KS

En el resto de esta sección damos un bosquejo del cálculo necesario para obtener una funcional de correlación escrita explícitamente en términos de los orbitales de KS definidos en Ec.(2.45) [análoga a la expresión para el intercambio exacto de Ec.(3.4)]. Para ello, comenzamos escribiendo los términos de interacción del hamiltoniano en segunda cuantificación:

$$\hat{V}_\alpha = \sum_\sigma \sum_{ij} \langle i\sigma | V_\alpha | j\sigma \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}, \quad (3.18)$$

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \sum_{ijkl} \langle i\sigma, j\sigma' | l\sigma, k\sigma' \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} c_{l\sigma}. \quad (3.19)$$

donde  $\alpha = H, x$ ;  $c_{i\sigma}^\dagger$  es el operador de creación que crea un orbital de KS  $\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$  [ver Ec.(2.44)], y los elementos de matriz están dados por:

$$\langle i\sigma | V_\alpha | j\sigma \rangle = \int d^3r \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) V_\alpha(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}) \quad (3.20)$$

$$\langle i\sigma, j\sigma' | k\sigma, l\sigma' \rangle = \int d^3r d^3r' \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma'}^*(\mathbf{r}') \phi_{k\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{l\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.21)$$

Para calcular la energía de correlación  $E_c^{(2)}$  de Ec.(3.17), tendremos que evaluar elementos de matriz del tipo:

$$\langle \Phi_0 | c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{k\sigma'} c_{l\sigma} | \Phi_{0,n} \rangle. \quad (3.22)$$

Vemos que para que Ec.(3.22) sea distinto de cero, los determinantes de Slater  $\Phi_{0,n}$  correspondientes a los estados excitados de KS, deben tener a lo sumo dos electrones excitados por encima del nivel de Fermi. Por tanto las excitaciones posibles en la suma de Ec.(3.17) será sobre estados con un electrón excitado:

$$\begin{aligned} \left| \Phi_{0,n}^{(1e)} \right\rangle &= c_{p\sigma}^\dagger c_{q\sigma} | \Phi_0 \rangle \\ E_0 - E_{0,n} &= \varepsilon_{q\sigma} - \varepsilon_{p\sigma} \end{aligned}$$

con  $\varepsilon_{q\sigma} < \mu$  y  $\varepsilon_{p\sigma} > \mu$ , donde  $\mu$  denota el nivel de Fermi del sistema NI de KS, y estados con dos electrones excitados:

$$\begin{aligned} \left| \Phi_{0,n}^{(2e)} \right\rangle &= c_{p\sigma}^\dagger c_{q\sigma'}^\dagger c_{r\sigma''}^\dagger c_{s\sigma'''} | \Phi_0 \rangle \\ E_0 - E_{0,n} &= \varepsilon_{r\sigma''} + \varepsilon_{s\sigma'''} - \varepsilon_{p\sigma} - \varepsilon_{q\sigma'} \end{aligned}$$

con  $\varepsilon_{r\sigma''}, \varepsilon_{s\sigma'''} < \mu$  y  $\varepsilon_{p\sigma}, \varepsilon_{q\sigma'} > \mu$ . Luego de una cálculo directo pero bastante engoroso, se obtiene el siguiente resultado:

$$E_c^{(2)}[n] = E_{c,1} + E_{c,2} \quad (3.23)$$

$$E_{c,1} = \sum_{i\sigma < F < j\sigma} \frac{1}{\varepsilon_{i\sigma} - \varepsilon_{j\sigma}} \left| \langle i\sigma | V_x^\sigma | j\sigma \rangle + \sum_{k\sigma < F} \langle i\sigma k\sigma | k\sigma j\sigma \rangle \right|^2 \quad (3.24)$$

$$E_{c,2} = \frac{1}{2} \sum_{i\sigma j\sigma' < F < k\sigma l\sigma'} \frac{\langle i\sigma, j\sigma' | k\sigma, l\sigma' \rangle (\langle l\sigma', k\sigma | j\sigma', i\sigma \rangle - \delta_{\sigma\sigma'} \langle l\sigma, k\sigma | i\sigma, j\sigma \rangle)}{\varepsilon_{i\sigma} + \varepsilon_{j\sigma'} - \varepsilon_{k\sigma} - \varepsilon_{l\sigma'}} \quad (3.25)$$

El primer término  $E_{c,1}$  corresponde a la suma sobre excitaciones de un electrón en Ec.(3.17) y  $E_{c,2}$  corresponde a la suma sobre excitaciones de dos electrones. Con  $i\sigma < (>)F$  denotamos que  $\varepsilon_{i\sigma} < (>)\mu$ . Es interesante notar que para obtener el segundo orden debemos utilizar el potencial de intercambio  $V_x$  que corresponde al primer orden. Este hecho se repite para ordenes superiores en la expansión perturbativa de KS, ver referencia [25].

De esta manera, insertando las definiciones (3.20) y (3.21) para los elementos de matriz en las expresiones para  $E_{c,1}$  y  $E_{c,2}$ , hemos obtenido una expresión explícita en términos de orbitales de KS para  $E_c^{(2)}$ .[68, 69]

Las aplicaciones consistentes del método de KS con el potencial de correlación evaluado a partir de la funcional  $E_c^{(2)}[n]$  son muy escasas dadas las dificultades numéricas que plantea el cálculo de la funcional. Sin embargo, el número de aplicaciones está en crecimiento dadas las ventajas y precisión de este tipo de funcionales. Para resultados recientes ver, por ejemplo, Ref.[69], donde se analiza el potencial de correlación para sistemas de dos electrones o Refs.[68, 70] en la que se muestra que esta teoría permite una descripción de las fuerzas de van der Waals, a diferencia de las aproximaciones locales o semilocales usuales. Una aplicación a átomos despreciando el término  $E_{c,1}$  de excitaciones de un electrón puede encontrarse en Refs.[14, 68].

Para una extensión de la teoría a un hamiltoniano de orden cero arbitrario (no necesariamente  $H_{KS}$ ) ver Ref.[71].

### 3.4 Método del potencial efectivo optimizado para el cálculo de potenciales correspondientes a funcionales implícitas

En la sección 3.3 mostramos una manera sistemática de obtener mejores aproximaciones a la funcional de energía de XC en DFT, en términos de funcionales implícitas de la densidad. En esta sección abordaremos el problema de encontrar un método de cálculo para obtener el potencial de XC correspondiente a este tipo de funcionales implícitas (punto 2 de sección 3.2). Su solución nos conducirá al denominado *método del potencial efectivo* (OEP) optimizado. La idea original de este método surgió antes del advenimiento de la DFT, en una formulación variacional construida para justificar una aproximación hecha por Slater que reemplazaba la función de onda de muchos cuerpos del sistema interactuante por el determinante de Slater correspondiente al estado fundamental de un problema no interactuante[23]. Esta idea fue

luego aplicada a un sistema atómico en lo que constituyó la primera aplicación del método de intercambio exacto usando el OEP[72]. La formulación moderna del OEP para el cálculo del potencial de XC exacto en el contexto de la DFT fue generada por Gorling y Levy[25], usando la regla de la cadena para derivadas funcionales. Mostraremos aquí los lineamientos generales de esta formulación para el caso de sistemas discretos con número de partículas fijo. Esto nos servirá como preparación para el desarrollo del OEP para sistemas cuasibidimensionales en el capítulo 4, que es una parte central de esta tesis.

Como vimos en el capítulo 2, la energía total es estacionaria en la densidad del estado fundamental. Por el teorema de HK aplicado al sistema NI de KS, hay una relación uno a uno entre potenciales de KS y densidades, por lo tanto podemos considerar a la energía total como una funcional del potencial de KS, siendo estacionaria para el potencial de KS que da la densidad del estado fundamental. En general, cualquier funcional de la densidad puede ser considerada también como una funcional del potencial de KS.

Consideremos una funcional orbital como en Ec.(3.5). Si queremos obtener su derivada funcional respecto a la densidad  $\delta F[\{\phi_i\}, \{\varepsilon_i\}]/\delta n(\mathbf{r})$ , recurrimos a la regla de la cadena para densidades funcionales y al hecho de que una funcional de la densidad es también una funcional del potencial de KS, como dijimos anteriormente, para obtener:

$$V_{F,\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta F}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} = \sum_{\sigma'} \int d^3 r_1 \frac{\delta F}{\delta V_{KS,\sigma'}(\mathbf{r}_1)} \frac{\delta V_{KS,\sigma'}(\mathbf{r}_1)}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})}. \quad (3.26)$$

El primer factor bajo el signo integral podemos desarrollarlo usando nuevamente la regla de la cadena y tomando en cuenta la dependencia funcional explícita de  $F$  en términos de los orbitales y autoenergías de KS:

$$\begin{aligned} \frac{\delta F}{\delta V_{KS,\sigma'}(\mathbf{r}_1)} &= \sum_{i\sigma''} \int d^3 r_2 \left[ \frac{\delta F}{\delta \phi_{i\sigma''}(\mathbf{r}_2)} \frac{\delta \phi_{i\sigma''}(\mathbf{r}_2)}{\delta V_{KS,\sigma'}(\mathbf{r}_1)} + \frac{\delta F}{\delta \phi_{i\sigma''}^*(\mathbf{r}_2)} \frac{\delta \phi_{i\sigma''}^*(\mathbf{r}_2)}{\delta V_{KS,\sigma'}(\mathbf{r}_1)} \right] \\ &\quad + \sum_{i\sigma''} \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{i\sigma''}} \frac{\delta \varepsilon_{i\sigma''}}{\delta V_{KS,\sigma'}(\mathbf{r}_1)}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

Donde  $\sum_{i\sigma}$  denota la suma sobre *todos* los niveles de KS. Por teoría de perturbaciones a primer orden, obtenemos el resultado (exacto)[25]:

$$\frac{\delta \varepsilon_{i\sigma}}{\delta V_{KS,\sigma'}(\mathbf{r}_1)} = \delta_{\sigma\sigma'} |\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_1)|^2, \quad (3.28)$$

$$\frac{\delta \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2)}{\delta V_{KS,\sigma'}(\mathbf{r}_1)} = \delta_{\sigma\sigma'} G_{i\sigma}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_1), \quad (3.29)$$

$$G_{i\sigma}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \sum_{j \neq i} \frac{\phi_{j\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{j\sigma}(\mathbf{r}_2)}{\varepsilon_{i\sigma} - \varepsilon_{j\sigma}}. \quad (3.30)$$

Reemplazando (3.28) y (3.29) en (3.27), obtenemos:

$$\frac{\delta F}{\delta V_{KS,\sigma}(\mathbf{r}_1)} = \sum_i \int d^3 r_2 \left[ \frac{\delta F}{\delta \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2)} G_{i\sigma}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_1) + \frac{\delta F}{\delta \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_2)} G_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) \right] + \sum_i \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{i\sigma}} |\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_1)|^2, \quad (3.31)$$

El segundo factor en el signo integral de Ec.(3.26) es la inversa de la función respuesta densidad-densidad  $\chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  definida por:

$$\chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\delta n_\sigma(\mathbf{r}_1)}{\delta V_{KS,\sigma'}(\mathbf{r}_2)}. \quad (3.32)$$

Teniendo en cuenta la representación de  $n(\mathbf{r})$  en términos de los orbitales y autoenergías de KS [Ec.(2.43)], y aplicando Ec.(3.31) con  $F = n_\sigma(\mathbf{r}_1) = \sum_i^{oc.} |\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_1)|^2$ , obtenemos para la función respuesta:

$$\chi_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \delta_{\sigma\sigma'} \sum_i^{oc.} \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_1) G_{i\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2). \quad (3.33)$$

donde hemos usado  $\partial n_\sigma(\mathbf{r}_1)/\partial \varepsilon_{i\sigma} = 0$  y  $\delta n(\mathbf{r}_1)/\delta \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}_2) = \phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ . Como  $\chi_\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  es la inversa de  $\chi_\sigma^{-1}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \delta V_{KS,\sigma}(\mathbf{r}_1)/\delta n_\sigma(\mathbf{r}_2)$ , se cumple la relación:

$$\int d^3 r_2 \chi_\sigma(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi_\sigma^{-1}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3). \quad (3.34)$$

Aplicando  $\chi_\sigma$  a ambos lados de Ec.(3.26) y utilizando la relación (3.34), obtenemos la ecuación OEP:

$$\int d^3 r \chi_\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) V_{F,\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{\delta F}{\delta V_{KS,\sigma}(\mathbf{r}_1)}. \quad (3.35)$$

Esta ecuación integral para el potencial  $V_{F,\sigma}(\mathbf{r})$  correspondiente a la funcional implícita  $F$ , es el resultado central del OEP. La ecuación integral (3.35) junto con el cálculo de la función respuesta dada por Ec.(3.33) y el resultado de Ec.(3.31) para la derivada funcional  $\delta F/\delta V_{KS,\sigma}(\mathbf{r}_1)$ , nos da un marco formal para obtener el potencial correspondiente a funcionales orbitales o implícitas: el potencial  $V_F$  correspondiente a la funcional  $F$  es aquel que satisface (3.35). Este es el resultado que buscábamos obtener como respuesta al punto 2 de sección 3.2 y de este modo queda cerrado el esquema de cálculo de KS para funcionales implícitas. Reemplazando  $F$  en Ec.(3.35) por la funcional de energía de intercambio exacto  $E_x$  que obtuvimos en Ec.(3.4) se obtiene el potencial de intercambio exacto  $V_{x,\sigma}(\mathbf{r})$ , si en cambio reemplazamos  $F$  por  $E_c^{(2)}$  de Ec.(3.23), la ecuación (3.35) nos da el potencial de correlación exacto a segundo orden en teoría de perturbaciones de KS  $V_{c,\sigma}^{(2)}(\mathbf{r})$ .

Otra forma de la ecuación OEP, se obtiene al reemplazar las expresiones explícitas de  $\chi_\sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$  y  $\delta F/\delta V_{KS,\sigma}(\mathbf{r}_1)$  [Ecs.(3.33) y (3.31) respectivamente] en Ec.(3.35) y reordenar los términos para obtener:

$$\sum_i \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) + c.c. = \sum_i \frac{\partial F}{\partial \varepsilon_{i\sigma}} |\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (3.36)$$

donde los *corrimientos*  $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$ , denotan el cambio a primer orden de los orbitales de KS  $\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$  causado por la perturbación  $\Delta V_{F,i\sigma}(\mathbf{r})$ .  $\psi_{i\sigma}(\mathbf{r})$  y  $\Delta V_{F,i\sigma}(\mathbf{r})$  están definidos respectivamente por:

$$\psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = \int d^3 r' G_{i\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}') \Delta V_{F,i\sigma}(\mathbf{r}'), \quad (3.37)$$

$$\Delta V_{F,i\sigma}(\mathbf{r}) = V_{F,\sigma}(\mathbf{r}) \theta(\mu - \varepsilon_{i\sigma}) - u_{F,i\sigma}(\mathbf{r}). \quad (3.38)$$

El corrimiento definido en Ec.(3.37) se obtiene de aplicar la Ec.(3.29) para un  $\delta V_{KS}(\mathbf{r}) = \Delta V_{F,i\sigma}(\mathbf{r})$ . La cantidad  $\Delta V_{F,i\sigma}(\mathbf{r})$  en Ec.(3.38) está expresada en términos del *potencial orbital*  $u_{F,i\sigma}(\mathbf{r})$ , cuya definición es:

$$u_{F,i\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})} \frac{\delta F}{\delta \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})}. \quad (3.39)$$

La resolución numérica de la ecuación OEP Ec.(3.36) es muy exigente. En los últimos años se han desarrollado métodos eficientes para su resolución en el caso de sistemas finitos en la aproximación consistente en incluir solamente la contribución de intercambio exacto (3.4) despreciando el término de correlación.[73] En esta aproximación, la suma sobre orbitales de KS en Ec.(3.36) es sólo sobre orbitales ocupados, debido a que la funcional de intercambio exacto en Ec.(3.4) no depende de orbitales de KS tales que  $\varepsilon_{i\sigma} > \mu$ . Por otro lado, de Ec.(3.4) podemos ver que  $\partial E_x / \partial \varepsilon_{i\sigma} = 0$  para sistemas finitos, por lo tanto, en el caso en que se desprecie el término de correlación, la ecuación OEP se reduce a:

$$\sum_i^{oc.} \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) + c.c. = 0. \quad (3.40)$$

En este contexto, en la referencia [73] se desarrolló un método iterativo para encontrar el potencial de intercambio exacto  $V_{x,\sigma}(\mathbf{r})$  cuyos corrimientos  $\psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})$  y orbitales de KS  $\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$  asociados satisfacen Ec.(3.40). La idea consiste en definir una función error  $S_\sigma(\mathbf{r})$  como:

$$S_\sigma(\mathbf{r}) = \sum_i^{oc.} \psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) + c.c., \quad (3.41)$$

que es distinta de cero cuando  $V_x(\mathbf{r})$  no es el correcto, y que es exactamente cero (para todo  $\mathbf{r}$ ) cuando  $V_{x,\sigma}(\mathbf{r})$  es el correcto por OEP Ec.(3.40). Luego, se utiliza esta función error  $S_\sigma(\mathbf{r})$  para corregir iterativamente el potencial de intercambio de la siguiente manera:  $V_{x\sigma}^{(nuevo)}(\mathbf{r}) = V_{x\sigma}^{(viejo)}(\mathbf{r}) + c S_\sigma(\mathbf{r})$ . En cada iteración se recalculan los corrimientos y la ecuación de KS para los orbitales  $\phi_{i\sigma}$ , hasta obtener autoconsistencia. La constante  $c$  en el cálculo de la corrección a  $V_x$  se determina por prueba y error y depende del sistema que se considere.

En el desarrollo de esta tesis, como veremos mas adelante, generalizamos exitosamente este método iterativo al caso de funcionales que si dependen de las autoenergías de KS, es decir, cuando el término de la derecha de la ecuación OEP (3.36) es distinto de cero a diferencia del caso de intercambio exacto para sistemas finitos (ver Capítulo 5 y Apéndice C). Por otro lado, desarrollamos un método nuevopara la resolución de la ecuación OEP en el caso en que

la suma es sobre orbitales de KS ocupados y desocupados, que es el caso que se presenta cuando se incluye correlación a segundo orden (ver capítulo 6).

Otra manera más directa de encarar la solución de la ecuación OEP Ec.(3.40) para intercambio solo (sólo-X), consiste en escribir el potencial de intercambio exacto explícitamente en términos de los corrimientos y los potenciales orbitales:[73]

$$V_{x,\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2n_\sigma(\mathbf{r})} \sum_i \{ [u_{x,i\sigma}(\mathbf{r}) + \Delta\bar{V}_{x,i\sigma}] - \nabla \cdot [\psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})] \} + c.c., \quad (3.42)$$

donde  $\Delta\bar{V}_{x,i\sigma} = \int d^3r [V_{x\sigma}(\mathbf{r}) - u_{x,i\sigma}(\mathbf{r})] |\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})|^2$ . Para obtener Ec.(3.42) se multiplica Ec.(3.40) por  $V_{KS}(\mathbf{r})$  y se reemplaza este último por la siguiente ecuación diferencial para los corrimientos:

$$[\hat{h}_{KS} - \varepsilon_{i\sigma}] \psi_{i\sigma}(\mathbf{r}) = -[\Delta V_{x,i\sigma}(\mathbf{r}) - \Delta\bar{V}_{x,i\sigma}] \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \quad (3.43)$$

resuelta para  $V_{KS}$ , y reordenando términos. La ecuación diferencial (3.43) para los corrimientos se obtiene fácilmente aplicando el operador  $[\hat{h}_{KS} - \varepsilon_{i\sigma}]$  a la definición de los corrimientos en Ec.(3.37). La desventaja numérica para el cálculo del potencial de intercambio utilizando Ec.(3.42) frente al cálculo iterativo comentado anteriormente estriba en la dificultad de calcular con precisión el término  $\nabla \cdot [\psi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})] / n_\sigma(\mathbf{r})$  en Ec.(3.42), ya que la densidad y los orbitales de KS decaen exponencialmente y el cociente tiene grandes errores debido a pequeñas impresiones en el cálculo de las derivadas numéricas. En esta tesis hemos mejorado la expresión (3.42) mediante un desarrollo de este último término y por otro lado hemos generalizado la expresión para funcionales que dependen explícitamente de las autoenergías de KS  $\varepsilon_{i\sigma}$  (ver Capítulo 5 y Apéndice C).

Los beneficios de la DFT en la aproximación XX incluyen mejoras en el cálculo de discontinuidades de derivada, así como en potenciales de KS con comportamiento asintótico correcto [21, 74] y cancelación exacta de autointeracciones.

---

## CAPÍTULO 4

---

# SISTEMAS CUASI BIDIMENSIONALES

---

### 4.1 Introducción

En este capítulo daremos una descripción teórica de los sistemas cuasi bidimensionales (C2D) en la aproximación de la masa efectiva[75]. En esta aproximación, la dinámica de los electrones en el sólido se aproxima por la dinámica de electrones libres con una masa renormalizada dada por la curvatura de la relación de dispersión del fondo de la banda de conducción del semiconductor. Por otro lado, la interacción entre los electrones en el sólido queda también renormalizada por la constante dieléctrica del medio. En los sistemas C2D el movimiento de los electrones está confinado en una dirección espacial por barreras electrostáticas, mientras que son libres de moverse en las dos direcciones restantes. En una heteroestructura semiconductora esta barrera puede ser provista por la discontinuidad de la brecha semiconductor si el sólido presenta una discontinuidad composicional en un plano (e.g. la interfaz entre dos semiconductores A y B)[75]. A diferencia de lo que ocurriría en un gas estrictamente bidimensional, en el caso C2D los electrones se desparraman en la dirección de confinamiento, dando como resultado una debilitación de las correlaciones con respecto del caso 2D estricto, siendo sin embargo mayores que en el caso 3D homogéneo. La realización experimental de gas C2D en muestras de altísima movilidad y gran control de los parámetros del sistema hacen posible la observación de una gran variedad de efectos cuánticos. Es de gran interés por lo tanto una descripción teórica precisa de estos sistemas, que en términos de las correlaciones se encuentran a medio camino entre el límite 2D estricto y el 3D.

Por otro lado, su abordaje teórico es también muy accesible, ya que su geometría C2D simplifica en gran medida el cálculo de sus propiedades. Comenzaremos introduciendo notación y propiedades básicas del gas de electrones C2D en la sección 4.2. Siguiendo el objetivo de aplicar los resultados obtenidos anteriormente para las nuevas funcionales implícitas de la energía, obtendremos en la sección 4.3 expresiones explícitas de las funcionales en la geometría C2D. Finalizamos el capítulo con dos secciones dedicadas al método del potencial efectivo optimizado (optimized effective potential, OEP) para el caso C2D: en la sección 4.4 presentamos la formulación OEP general para sistemas C2D y en la sección 4.5 analizamos la equivalencia del formalismo OEP entre sistemas abiertos y cerrados.

## 4.2 Propiedades generales de sistemas cuasibidimensionales

Supongamos un gas de electrones inmerso en un potencial externo separable en las coordenadas  $\rho = (x, y)$  y  $z$ :

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\rho) + V_{ext}(z).$$

Cuando hagamos referencia a la coordenada  $\rho$  le llamaremos coordenada paralela (i.e. paralela al plano  $x - y$ ) y cuando nos refiramos a la coordenada  $z$  le llamaremos coordenada perpendicular (i.e. perpendicular al plano  $x - y$ ). Un gas cuasi bidimensional se formará cuando la energía máxima  $\mu$  de los electrones (a temperatura  $T=0$ ) sea tal que en una extensión finita  $|z| \lesssim w/2$  en la coordenada perpendicular se cumpla  $\mu > V_{ext}(\mathbf{r})$  y fuera de esa región ( $|z| \gtrsim w/2$ )  $\mu < V_{ext}(\mathbf{r})$ . Esta configuración dará lugar a estados electrónicos extendidos en la dirección  $\rho$  y confinados en la dirección  $z$ . En esta tesis estudiaremos el caso en que  $V_{ext}(\rho) = 0$ , i.e. sistemas con invariancia translacional en la dirección paralela. Supondremos que la densidad electrónica del estado fundamental conserva esta simetría, con lo cual el potencial de KS será también separable con  $V_{KS}(\rho) = 0$ . Con estas suposiciones es posible la separación del Hamiltoniano de KS en una parte que depende de la coordenada de confinamiento  $z$  y otra parte que depende únicamente de la coordenada paralela  $\rho$ :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_\rho^2 - \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_{KS,\sigma}(z) = \hat{H}(\rho) + \hat{H}(z), \quad (4.1)$$

donde hemos hecho la identificación

$$\hat{H}(\rho) = -\frac{1}{2}\nabla_\rho^2,$$

$$\hat{H}(z) = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_{KS,\sigma}(z).$$

Notar que en Ec.(4.1) estamos restringiendo el espacio de soluciones a aquellas que conservan la simetría translacional en el plano. La separación del hamiltoniano en Ec.(4.1), nos sugiere escribir los orbitales de una partícula de KS como el producto de una parte dependiente de la coordenada  $\rho$  y una parte que sea función sólo de  $z$ :

$$\Phi_{i\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r}) = \xi_{i\sigma}(z)\phi_\mathbf{k}(\rho). \quad (4.2)$$

Aplicando  $\hat{H}_{KS}$  a este estado, obtenemos dos ecuaciones desacopladas, una para cada coordenada:

$$\begin{cases} \hat{H}(\rho)\phi_\mathbf{k}(\rho) = \varepsilon_\mathbf{k}\phi_\mathbf{k}(\rho), \\ \hat{H}(z)\xi_{i\sigma}(z) = \varepsilon_{i\sigma}\xi_{i\sigma}(z), \end{cases} \quad (4.3)$$

de manera que la autoenergía correspondiente al orbital de KS  $\Phi_{i\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{r})$  es  $\varepsilon_{i\mathbf{k}\sigma} = \varepsilon_\mathbf{k} + \varepsilon_{i\sigma}$ . La solución de la ecuación para  $\rho$  en Ec.(4.3) es la correspondiente a electrones libres de momento  $\mathbf{k}$  en una caja bidimensional de área  $A$ :

$$\begin{cases} \phi_\mathbf{k}(\rho) = e^{i\mathbf{k}\cdot\rho}/\sqrt{A} \\ \varepsilon_\mathbf{k} = k^2/2 \end{cases} \quad (4.4)$$

La solución de la ecuación en la coordenada de confinamiento  $z$  en Ec.(4.3) viene dada por la siguiente ecuación de KS unidimensional:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_{KS,\sigma}(z) \right] \xi_{i\sigma}(z) = \varepsilon_{i\sigma} \xi_{i\sigma}(z). \quad (4.5)$$

Aquí vemos que el problema de KS para un sistema C2D se reduce a la resolución del problema unidimensional efectivo de Ec.(4.5). Dado que el hamiltoniano  $\hat{H}(z)$  es invariante ante reversibilidad temporal, y como los autoestados en Ec.(4.5) son no degenerados (salvo eventualmente la degeneración de espín), las autofunciones  $\xi_{i\sigma}(z)$  serán reales [76]. Esto representa una gran simplificación respecto a sistemas tridimensionales y abre el camino para el testeo, en sistemas continuos, de funcionales orbitales complejas para la contribución de correlación.

La solución de la Ec.(4.5) dará en general un espectro discreto de niveles de energía  $\varepsilon_{i\sigma}$ . Si  $\mu$  es el potencial químico, o nivel de Fermi a temperatura cero, los electrones ocuparán orbitales de KS tales que su energía sea menor que  $\mu$ :

$$\varepsilon_{i\sigma} + \frac{k^2}{2} \leq \mu. \quad (4.6)$$

Esto determina una estructura de subbandas, tal que a cada *nivel de subbanda*  $\varepsilon_{i\sigma}$  está asociado un disco de Fermi con estados de impulso  $\mathbf{k}$  paralelo cuya ocupación, a temperatura cero, esta dada por la función de Fermi  $f_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}}$ , definida por:

$$f_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}} = \theta(k_F^{i\sigma} - |\mathbf{k}|), \quad (4.7)$$

$$k_F^{i\sigma} = \sqrt{2(\mu - \varepsilon_{i\sigma})} \theta(\mu - \varepsilon_{i\sigma}). \quad (4.8)$$

$k_F^{i\sigma}$  es el módulo máximo del impulso paralelo que puede tener un electrón en la subbanda  $\varepsilon_{i\sigma}$ , y se obtiene de despejar Ec.(4.6) para  $k$  cuando se cumple la igualdad. Si insertamos los estados de KS de Ec.(4.2) para el caso C2D en la Ec.(2.43) para la densidad electrónica, obtenemos la siguiente expresión para la densidad tridimensional a temperatura cero:

$$n_{\sigma}(z) = \frac{1}{4\pi} \sum_i^{\varepsilon_{i\sigma} < \mu} (k_F^{i\sigma})^2 |\xi_{i\sigma}(z)|^2, \quad (4.9)$$

donde la suma sobre niveles de KS fue hecha de la siguiente manera:

$$\sum_{\alpha} \theta(\mu - \varepsilon_{\alpha}) \rightarrow \sum_i^{\varepsilon_{i\sigma} < \mu} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}} \rightarrow \frac{A}{(2\pi)^2} \sum_i^{\varepsilon_{i\sigma} < \mu} \int d\mathbf{k} f_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}}. \quad (4.10)$$

En la Fig.(4.1-a), mostramos un esquema de la relación de dispersión de Ec.(4.6) para los estados electrónicos ocupados en el sistema C2D. Podemos ver que esta corresponde a una serie de paraboloides, uno para cada subbanda ocupada  $\varepsilon_{i\sigma}$ . También observamos que los momentos de Fermi  $k_F^{i\sigma}$  son iguales al radio del círculo de Fermi definido por la intersección entre el plano  $E = \mu$  y el parabolóide correspondiente a la subbanda  $i\sigma$ . El plano  $k_x$  y  $k_y$  representan las componentes del impulso paralelo de los electrones. En la Fig.(4.1-b) representamos

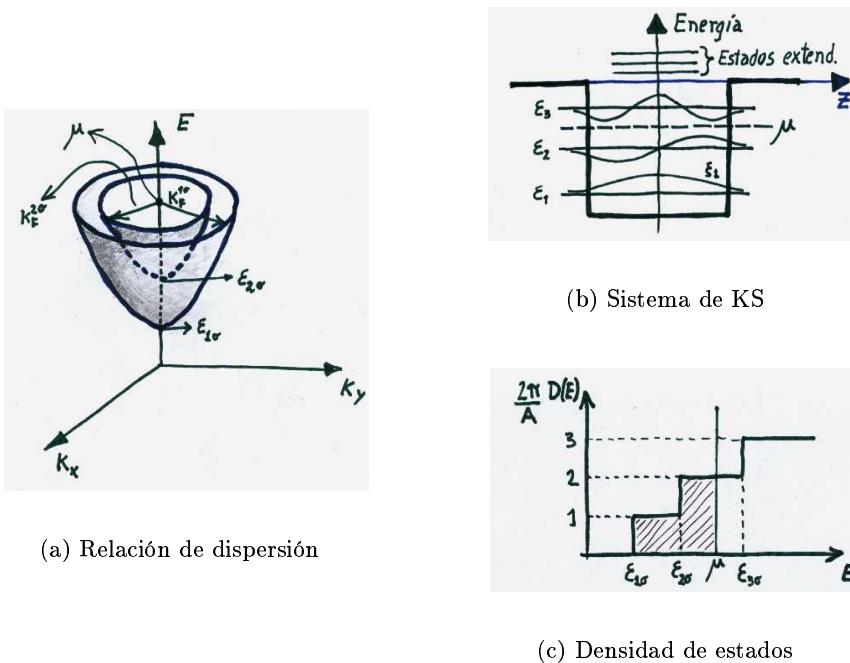


Fig. 4.1: Sistema C2D con dos subbandas ocupadas: a) esquema de la relación de dispersión para los electrones en el sistema C2D, b) sistema de KS para la dirección  $z$  y c) densidad de estados del sistema C2D.

esquemáticamente el potencial de KS en la dirección  $z$  con tres niveles de subbanda  $\varepsilon_{1,2,3}$  y las respectivas funciones de onda  $\xi_i(z)$ , que decaen exponencialmente al atravesar la barrera de potencial. El nivel de Fermi  $\mu$  está representado por la línea a trazos, y en este ejemplo vemos que las primeras dos subbandas están ocupadas mientras que la tercera subbanda está desocupada. Para energías mayores que cero denotamos con líneas horizontales una serie de estados extendidos. En nuestra descripción teórica discretizaremos este espectro continuo de estados mediante la introducción de barreras infinitas alejadas del pozo. En la Fig.(4.1-c) mostramos un esquema de la densidad de estados del gas C2D. Podemos ver que a medida que se ocupa una subbanda  $i\sigma$  ( $\varepsilon_{i\sigma} < \mu < \varepsilon_{i+1\sigma}$ ) la densidad de estados es constante y vale  $D_\sigma(\mu) = (A/2\pi) \sum_i \theta(\mu - \varepsilon_{i\sigma})$ , mientras que da un salto de  $2\pi/A$  cada vez que  $\mu$  atraviesa una nueva subbanda. El área sombreada en esta figura representa el número de electrones:

$$N_\sigma = \frac{A}{2\pi} \sum_i \int_{\varepsilon_{i\sigma}}^{\varepsilon_{i\sigma} + \mu} (\mu - \varepsilon) d\varepsilon = \frac{A}{4\pi} \sum_i (k_F^{i\sigma})^2. \quad (4.11)$$

Debido a la simetría translacional en el plano  $x - y$ , resulta conveniente definir las derivadas funcionales de la siguiente manera:

$$\frac{\delta O[f]}{\delta f(z)} = \frac{dO[f + \varepsilon \delta_z]}{d\varepsilon}, \quad (4.12)$$

con  $\delta_z$  una función definida por  $\delta_z(x) = \delta(x - z)$ . Es decir, a diferencia de la definición para el caso tridimensional en Ec.(2.30), donde la variación  $\delta_y(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{y} - \mathbf{r})$  de la función  $f$  se hacía sobre un punto  $\mathbf{r}$  del espacio, en el caso C2D definimos a la derivada funcional en términos de una variación de la función  $f$  en el plano  $x = z$ :  $\delta_z(x) = \delta(x - z)$ . Para ver la relación entre esta definición y la que dimos en Ec.(2.30) para el caso tridimensional, observemos lo siguiente:

$$\delta O[f] = \int d^3r \left[ \frac{\delta O[f]}{\delta f(\mathbf{r})} \right] \delta f(z), \quad (4.13)$$

$$= \int dz \left[ A \frac{\delta O[f]}{\delta f(\mathbf{r})} \right] \delta f(z), \quad (4.14)$$

$$\frac{\delta O[f]}{\delta f(z)} = A \frac{\delta O[f]}{\delta f(\mathbf{r})}. \quad (4.15)$$

En Ec.(4.13) calculamos la variación de la funcional  $O[f]$  para una cierta variación  $\delta f(z)$  de la función  $f$ . En el siguiente paso, Ec.(4.14), tomamos en cuenta la invariancia traslacional en  $x - y$  y observamos que  $\delta O[f]/\delta f(\mathbf{r})$  no debe depender de la coordenada paralela  $\rho$ . Lo que queda entre corchetes en Ec.(4.14) es precisamente la derivada funcional C2D definida en Ec.(4.12), de modo que la relación entre las dos definiciones es Ec.(4.15).

En la Ec.(2.46) dimos la expresión general para el cálculo de la energía total de un sistema de electrones interactuantes, usando como referencia el sistema de KS:

$$E = T_s[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (4.16)$$

El término de energía cinética  $T_s[n]$  se evalúa fácilmente para un sistema C2D. Siguiendo la prescripción dada en Ec.(4.10) para hacer sumas sobre estados de KS en el sistema C2D, obtenemos:

$$\begin{aligned} T_{s,\sigma}[n] &= \frac{1}{2} \frac{A}{(2\pi)} \sum_i^{\varepsilon_{i\sigma} < \mu} \int_0^{k_F^{i\sigma}} dk k \left( k^2 - \int dz \xi_i(z) \xi''_i(z) \right) \\ &= \frac{A}{4\pi} \sum_{i\sigma < F} \frac{(k_F^{i\sigma})^2}{2} \left[ \frac{(k_F^{i\sigma})^2}{2} - \int dz \xi_i(z) \xi''_i(z) \right]. \end{aligned} \quad (4.17)$$

De la ecuación de KS Ec.(4.5) encontramos  $\int dz \xi_i(z) \xi''_i(z) = 2(\bar{V}_{KS,i\sigma} - \varepsilon_{i\sigma})$ , con  $\bar{V}_{KS,i\sigma} = \int dz \xi_i(z)^2 V_{KS,\sigma}(z)$ . Utilizando este resultado podemos escribir  $T_{s,\sigma}[n]$  como:

$$T_{s,\sigma}[n] = \frac{A}{4\pi} \sum_{i\sigma < F} (\mu + \varepsilon_{i\sigma})(\mu - \varepsilon_{i\sigma}) - A \int n_\sigma(z) V_{KS,\sigma}(z).$$

La interacción con el potencial externo, teniendo en cuenta la invariancia traslacional, vale:

$$A \int dz V_{ext}(z) n(z). \quad (4.18)$$

Como el sistema C2D es infinito, es necesario neutralizarlo con una distribución de carga positiva  $n_j(\mathbf{r})$  tal que

$$\int \Delta n(\mathbf{r}) d^3r = 0, \quad (4.19)$$

$$\Delta n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) - n_j(\mathbf{r}). \quad (4.20)$$

La distribución  $n_j(\mathbf{r})$  se elige según el sistema que se desee modelar. Para una superficie metálica, por ejemplo, una distribución uniforme ( $n_j$  constante) en una región finita en la dirección  $z$  puede representar la carga positiva de los iones en la aproximación del jellium. La contribución a la energía total de esta distribución de carga positiva la introduciremos en el término de Hartree, de modo que en lugar de considerar la carga electrónica  $n(\mathbf{r})$  en la expresión para  $E_H$  de Ec.(2.12), tendremos en cuenta la carga total  $\Delta n(\mathbf{r})$ :

$$E_H = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\Delta n(\mathbf{r}) \Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.21)$$

El potencial de Hartree, teniendo en cuenta que  $\delta n(\mathbf{r}) = \delta \Delta n(\mathbf{r})$ , vale:

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.22)$$

Pasando a las coordenadas  $z$  y  $\rho$  apropiadas para el sistema C2D, podemos escribir este último término como:

$$V_H(z) = \lim_{a \rightarrow \infty} 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz' \Delta n(z') \int_0^a d\rho \frac{\rho}{\sqrt{\rho^2 - (z' - z)^2}}, \quad (4.23)$$

$$V_H(z) = \lim_{a \rightarrow \infty} 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz' \Delta n(z') [-|z' - z| + a], \quad (4.24)$$

$$V_H(z) = -2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dz' \Delta n(z') |z' - z|. \quad (4.25)$$

Para pasar de Ec.(4.23) a Ec.(4.24) tuvimos en cuenta el decaimiento exponencial de  $\Delta n(z)$  para un sistema confinado en  $z$ , mientras que para ir de Ec.(4.24) a Ec.(4.25) utilizamos la neutralidad del sistema Ec.(4.19). Utilizando el resultado de Ec.(4.25), la energía total de Hartree para el sistema C2D vale entonces:

$$E_H = -A\pi \int dz dz' \Delta n(z) \Delta n(z') |z - z'|. \quad (4.26)$$

Observar que el potencial  $V_H(z)$  en Ec.(4.25) se obtiene a partir de Ec.(4.26) mediante la prescripción de Ec.(4.15) para las derivadas funcionales en el sistema C2D, i.e.:

$$V_H = \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{1}{A} \frac{\delta E_H}{\delta n(z)}.$$

Para obtener la expresión de la energía de intercambio exacto en un sistema C2D, reemplazamos los orbitales de KS  $\phi_{i\sigma}(\mathbf{r})$  de la Ec.(3.4) correspondiente al caso general 3D por los

estados de KS del sistema C2D [Ec.(4.2)]. Para hacer la suma sobre orbitales de KS hacemos uso de la Ec.(4.10), obteniendo [58]:

$$\begin{aligned} E_x &= -\frac{A}{4\pi} \sum_{\sigma} \sum_{i,j}^{oc.} k_F^{i\sigma} k_F^{j\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} dz dz' \xi_{i\sigma}(z) \xi_{j\sigma}(z') \xi_{j\sigma}(z) \xi_{i\sigma}(z') \\ &\times \int_0^{\infty} \frac{d\rho}{\rho} \frac{J_1(k_F^{i\sigma}\rho) J_1(k_F^{j\sigma}\rho)}{\sqrt{\rho^2 + (z-z')^2}}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

La integral en el impulso paralelo  $\mathbf{k}$  la efectuamos haciendo uso del resultado  $\int d\mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\rho) f_{\mathbf{k}}^{k_F} = 2\pi k_F J_1(k_F\rho)/\rho$ , donde  $J_1(x)$  es la función de Bessel de orden 1. Habiendo integrado analíticamente en la variable  $\mathbf{k}$ , queda la integral en la coordenada paralela  $\rho$  en Ec.(4.27) que debe ser evaluada numéricamente. En la sección siguiente obtendremos funcionales orbitales para las contribuciones de intercambio y correlación siguiendo un orden de integración que corresponde a efectuar en primer lugar la integral en la coordenada paralela y dejar para el cálculo numérico la integral en el impulso paralelo  $\mathbf{k}$ . Este último procedimiento es más conveniente para el cálculo de la contribución de correlación a segundo orden.

### 4.3 Funcionales implícitas de intercambio y correlación en el sistema C2D

En el capítulo anterior obtuvimos expresiones generales (3D) para las funcionales de intercambio y correlación en términos de los orbitales de KS. Comenzamos reproduciendo aquí los términos de intercambio, correlación con excitaciones de un electrón y correlación con excitaciones de dos electrónes, Ecs.(3.5), (3.24) y (3.25) respectivamente:

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{ij < F} \langle i\sigma j\sigma | j\sigma i\sigma \rangle, \quad (4.28)$$

$$E_{c,1} = \sum_{i\sigma < F < j\sigma} \frac{1}{\varepsilon_{i\sigma} - \varepsilon_{j\sigma}} \left| \langle i\sigma | V_x^\sigma | j\sigma \rangle + \sum_{l\sigma < F} \langle i\sigma l\sigma | l\sigma j\sigma \rangle \right|^2, \quad (4.29)$$

$$E_{c,2} = \frac{1}{2} \sum_{i\sigma j\sigma' < F < l\sigma m\sigma'} \frac{\langle i\sigma, j\sigma' | l\sigma, m\sigma' \rangle (\langle m\sigma', l\sigma | j\sigma', i\sigma \rangle - \delta_{\sigma\sigma'} \langle m\sigma, l\sigma | i\sigma, j\sigma \rangle)}{\varepsilon_{i\sigma} + \varepsilon_{j\sigma'} - \varepsilon_{l\sigma} - \varepsilon_{m\sigma'}}. \quad (4.30)$$

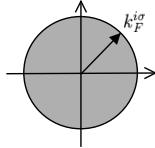
Notar que en Ec.(4.28) hemos reescrito la contribución de intercambio reemplazando la integral espacial en Ec.(3.5) por el elemento de matriz  $\langle i\sigma j\sigma | j\sigma i\sigma \rangle$  definido por:

$$\langle i\sigma, j\sigma' | l\sigma, m\sigma' \rangle = \int d^3r d^3r' \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j\sigma'}^*(\mathbf{r}') \phi_{l\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{m\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.31)$$

Para obtener expresiones apropiadas de  $E_x$ ,  $E_{c,1}$  y  $E_{c,2}$  para el caso C2D, debemos, por un lado, reemplazar las sumas sobre el índice de orbital  $i$ ,  $j$ ,  $l$ ,  $m$  en las ecuaciones anteriores por

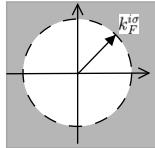
las sumas sobre subbandas e impulso paralelo apropiadas al problema C2D, y por otro lado, evaluar los elementos de matriz de Ec.(4.31) en los orbitales de KS C2D de Ec.(4.2).

Las sumas sobre orbitales de KS en el sistema C2D tendrán la siguiente forma cuando se sume sobre niveles de KS con energías  $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_{i\sigma} + k^2/2$  por debajo del nivel de Fermi:



$$\sum_{\alpha < F} \rightarrow \sum_{i < F} \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}}. \quad (4.32)$$

El índice  $i$  en Ec.(4.32) denota la subbanda correspondiente en el sistema C2D, e  $i < F$  denota  $\varepsilon_{i\sigma} < \mu$ . La región sombreada en la figura de la izquierda representa el disco de Fermi  $f_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}}$  sobre el cual se efectúa la suma sobre el impulso paralelo  $\mathbf{k}$ . En cambio, cuando se sume sobre orbitales de KS con energía  $\varepsilon_\alpha = \varepsilon_{i\sigma} + k^2/2$  mayor al nivel de Fermi, tendremos la siguiente correspondencia:



$$\sum_{\alpha > F} \rightarrow \sum_i \sum_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}}, \quad (4.33)$$

$$g_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}} = 1 - f_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}}. \quad (4.34)$$

Aquí, la suma sobre el impulso paralelo es sobre vectores  $\mathbf{k}$  afuera del disco de Fermi  $f_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}}$ . Esta región de integración, que denominaremos “anticírculo”  $g_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}} = 1 - f_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}}$  [Ec.(4.34)], está representada por la parte sombreada de la figura a la izquierda. Notar por otro lado que en Ec.(4.33) se suma sobre todas las subbandas  $i$ , no solamente aquellas que satisfacen  $\varepsilon_{i\sigma} > \mu$ .

Reemplazando por los orbitales correspondientes para el caso C2D en los elementos de matriz de Ec.(4.31). obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle i\mathbf{k}_1 j\mathbf{k}_2 | l\mathbf{k}_3 m\mathbf{k}_4 \rangle_{\sigma\sigma'} &= \frac{1}{A^2} \int dz dz' \xi_{i\sigma}(z) \xi_{j\sigma'}(z') \xi_{l\sigma}(z) \xi_{m\sigma'}(z') \\ &\times \int d\rho d\rho' \frac{e^{-i\mathbf{k}_1 \rho} e^{-i\mathbf{k}_2 \rho'} e^{i\mathbf{k}_3 \rho} e^{i\mathbf{k}_4 \rho'}}{\sqrt{(\rho - \rho')^2 + (z - z')^2}} \end{aligned} \quad (4.35)$$

Para evaluar la integral en la coordenada paralela, recurrimos a la transformada de Fourier  $F_q(|z|)$  de la interacción coulombiana:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\rho} F_q(|z|). \quad (4.36)$$

Los coeficientes de Fourier  $F_q(|z|)$  se obtienen haciendo la antitransformada:

$$F_q(|z|) = \frac{1}{A} \int d\rho \frac{e^{-i\mathbf{q}\rho}}{\sqrt{\rho^2 + z^2}}. \quad (4.37)$$

Reemplazando la interacción coulombiana en Ec.(4.35) por Ec.(4.36), y utilizando  $\int d\mathbf{x} \exp(i\mathbf{x}\mathbf{q}) = \delta_{\mathbf{q},0}$ , obtenemos:

$$\begin{aligned} \langle i\mathbf{k}_1 j\mathbf{k}_2 | l\mathbf{k}_3 m\mathbf{k}_4 \rangle_{\sigma\sigma'} &= \delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4} \int dz dz' \xi_{i\sigma}(z) \xi_{j\sigma'}(z') \xi_{l\sigma}(z) \xi_{m\sigma'}(z') \\ &\quad \times F_{|\mathbf{k}_1-\mathbf{k}_3|}(|z-z'|) \end{aligned} \quad (4.38)$$

El factor  $\delta_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4}$  en Ec.(4.38), en vista del hamiltoniano de interacción escrito en términos de los elementos de matriz  $\langle i\sigma, j\sigma' | l\sigma, m\sigma' \rangle$  en Ec.(3.19), vemos que representa la conservación del impulso en los procesos de interacción coulombiana.

La integral en Ec.(4.37) para los coeficientes de Fourier puede resolverse, y el resultado es:

$$F_q(|z|) = \frac{2\pi}{A} \frac{e^{-q|z|}}{q}. \quad (4.39)$$

Reemplazando este resultado en Ec.(4.38) obtenemos, luego de hacer un simple cambio de variables:

$$\langle i\mathbf{k} + \mathbf{q} j\mathbf{k}' - \mathbf{q}' | l\mathbf{k} m\mathbf{k}' \rangle_{\sigma\sigma'} = \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{q}'} \frac{2\pi}{A} \frac{V_{i\sigma j\sigma', l\sigma m\sigma'}(q)}{q}, \quad (4.40)$$

donde hemos definido los *fatores de forma*  $V_{i\sigma j\sigma', l\sigma m\sigma'}(q)$  por:

$$V_{i\sigma j\sigma', l\sigma m\sigma'}(q) = \int dz dz' \xi_{i\sigma}(z) \xi_{j\sigma'}(z') \xi_{l\sigma}(z) \xi_{m\sigma'}(z') e^{-q|z-z'|}. \quad (4.41)$$

En el límite 2D estricto, que se obtiene de reemplazar el orbital fundamental de KS por  $\phi_{1\sigma}(z) \rightarrow \sqrt{\delta(z)}$  [12], los elementos de matriz de la interacción coulombiana valen  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} \mathbf{k}' - \mathbf{q} | \mathbf{k} \mathbf{k}' \rangle_{\sigma\sigma'} = (2\pi/A)(1/q)$ . De la similitud de este resultado con Ec.(4.40), vemos que el factor de forma  $V_{i\sigma j\sigma', l\sigma m\sigma'}(q)$  en Ec.(4.40) da cuenta de la extensión en  $z$  de las funciones de onda y depende de la forma del potencial externo en la dirección perpendicular.

Vamos a aplicar ahora los resultados de Ec.(4.32) para la suma sobre niveles de KS y de Ec.(4.40) para los elementos de matriz al cálculo de la contribución de intercambio en Ec.(4.28):

$$\begin{aligned} E_x &= -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{ij < F} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{k_F^{j\sigma}} \langle i\mathbf{k} j\mathbf{k} + \mathbf{q} | j\mathbf{k} + \mathbf{q} i\mathbf{k} \rangle_{\sigma}, \\ E_x &= -\frac{1}{2} \frac{2\pi}{A} \sum_{\sigma} \sum_{ij < F} \sum_{\mathbf{q}} \frac{V_{i\sigma j\sigma, j\sigma i\sigma}(q)}{q} \left( \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}} f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{k_F^{j\sigma}} \right). \end{aligned}$$

Pasando al continuo las sumas sobre impulso según la prescripción en Ec.(4.10), obtenemos:

$$E_x = -\frac{1}{2} \frac{A}{(2\pi)^2} \sum_{\sigma} \sum_{ij < F} \int dq V_{i\sigma j\sigma, j\sigma i\sigma}(q) J_{\underline{0}\underline{0}}^{k_F^{i\sigma} k_F^{j\sigma}}(0, q, 0), \quad (4.42)$$

donde la función  $J_{\underline{0}\underline{0}}^{k_F^{i\sigma} k_F^{j\sigma}}(0, q, 0)$  que definiremos más adelante, representa en este caso el área de intersección de dos círculos de radio  $k_F^{i\sigma}$  y  $k_F^{j\sigma}$  cuyos centros están separados una distancia  $q$ :

$$J_{\underline{0}\underline{0}}^{k_F^{i\sigma} k_F^{j\sigma}}(0, q, 0) = \int d\mathbf{k} f_{\mathbf{k}}^{k_F^{i\sigma}} f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{k_F^{j\sigma}}. \quad (4.43)$$

Para esta integral puede obtenerse un expresión analítica, ver apéndice B para el caso  $i = j$  y Ref.[77] para el caso más general  $i \neq j$ . La diferencia entre la expresión que obtuvimos en Ec.(4.27) para  $E_x$  y la que obtuvimos en Ec.(4.42), es que, en la primera integramos primero analíticamente en el impulso paralelo, dejando la integral numérica para la coordenada paralela  $\rho$ , mientras que Ec.(4.42) se obtuvo integrando analíticamente en la coordenada paralela, dejando la integral numérica para el impulso  $q$ .

Aplicando ahora los resultados de Ecs.(4.32) y (4.33) para la suma sobre niveles de KS y de Ec.(4.40) para los elementos de matriz al cálculo de las contribuciones de correlación de Ecs.(4.29) y (4.30), llegamos a expresiones explícitas en términos de los orbitales de subbanda  $\xi_{i\sigma}(z)$  para las mismas, aunque el cálculo es bastante más largo y complicado (aunque siguiendo pasos similares) que el que se hizo para obtener el resultado de Ec.(4.42) correspondiente a la contribución de intercambio. Sin dar los detalles del cálculo, damos directamente el resultado, eliminando el índice de espín ya que consideramos una situación paramagnética:

$$E_{c,1} = -2 \sum_{i < F, j > i} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}}^{k_F^i} g_{\mathbf{k}}^{k_F^j}}{\varepsilon_{j,i}} \left| \bar{V}_{x,ij} + \frac{2\pi}{A} \sum_{l < F} \sum_{\mathbf{q}} f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{k_F^l} \frac{V_{il,lj}(q)}{q} \right|^2, \quad (4.44)$$

$$E_{c,2} = -\frac{A}{(2\pi)^3} \sum_{i,j < F} \sum_{l,m=1}^{\infty} \iint_0^{\infty} dp dq V_{ij,ml}(q) \left[ \frac{2p}{q} V_{lm,ji}(q) - V_{lm,ij}(p) \right] \times F_{\underline{k}_F^l \underline{k}_F^i}^{k_F^m k_F^j}(\varepsilon_{lm,ij}, p, q). \quad (4.45)$$

En las ecuaciones de arriba, hemos usado las siguientes definiciones:  $\varepsilon_{ji} = \varepsilon_j - \varepsilon_i$  y  $\varepsilon_{ij,lm} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_l - \varepsilon_m$ . Por otro lado tenemos:

$$\bar{V}_{x,ij} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \xi_i(z) V_x(z) \xi_j(z), \quad (4.46)$$

$$F_{c,d}^{a,b}(\varepsilon, p, q) = \int_0^{2\pi} d\theta \frac{J_{c,d}^{a,b}(\theta, p, q)}{\varepsilon + pq \cos(\theta)}. \quad (4.47)$$

$J_{c,d}^{a,b}(\theta, p, q)$  en Ec.(4.47) denota el área de intersección en el espacio bidimensional del impulso paralelo entre dos, tres o cuatro discos o antidiscos. Por ejemplo,  $J_{c,d}^{a,b}(\theta, p, q)$  representa el área de intersección entre dos antidiscos de radios  $a$  y  $c$ , y dos discos de radios  $b$  y  $d$  (ver Fig.(4.2)). Notar que los índices subrayados representan anticírculos, mientras que los índices sin subrayado representan círculos. El orden de los índices también indica la posición del centro de cada círculo o anticírculo (en el espacio  $k_x - k_y$ ): el centro del disco/antidisco de radio  $a$  está situado en  $\mathbf{k}_1 = 0$ , el disco/antidisco de radio  $b$  está en  $\mathbf{k}_2 = \mathbf{p}$ , el de radio  $c$  está centrado en  $\mathbf{k}_3 = \mathbf{p} + \mathbf{q}$ , y el de radio  $d$  está centrado en  $\mathbf{k}_4 = \mathbf{q}$ .  $\theta$  corresponde al ángulo entre  $\mathbf{p}$  y  $\mathbf{q}$ . Matemáticamente, esta intersección se escribe como:

$$J_{c,d}^{a,b}(\theta, p, q) = \int d\mathbf{k} g_{\mathbf{k}}^a f_{\mathbf{k}-\mathbf{p}}^b g_{\mathbf{k}-(\mathbf{p}+\mathbf{q})}^c f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^d. \quad (4.48)$$

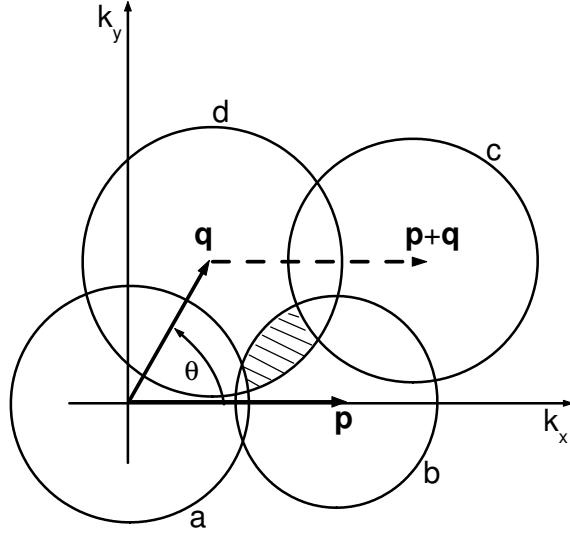


Fig. 4.2: Representación gráfica de  $J_{c,d}^{a,b}(\theta, p, q)$ , correspondiente al área de intersección (sombreado) en el espacio  $k_x - k_y$  entre dos discos ( $b$  y  $d$ ) y dos antidiscos ( $a$  y  $c$ ).

Para el análisis que haremos en el capítulo 6 de la energía de correlación, será conveniente separar la suma sobre subbandas en Ec.(4.45) para  $E_{c,2}$  en tres contribuciones:  $E_c^{intra}$ , con  $l, m < F$ ;  $E_c^{intra-inter}$ , correspondiente a la elección  $l < F, m > F$  (y vice versa); y  $E_c^{inter}$ , donde  $l, m > F$ , tal que  $E_{c,2} = E_c^{intra} + E_c^{intra-inter} + E_c^{inter}$ . En la figura (4.3) mostramos esquemáticamente el par de excitaciones electrón-hueco relacionado a cada contribución.

La dificultad numérica para el cálculo de Ecs.(4.44) y (4.45) tiene dos orígenes. Por un lado, si bien el cálculo de las integrales bidimensionales correspondientes a intersecciones de círculos (y anticírculos)  $J_{c,d}^{a,b}(\theta, p, q)$  como la de Ec.(4.48), se hace sencillamente con, por ejemplo, una integración de Monte Carlo (el integrando es muy fácil de evaluar, siendo 0 o 1), estas integrales introducen límites de integración muy complejos en las variables  $p$ ,  $q$  y  $\theta$  (e.g. ver la extensa expresión analítica para una intersección de cuatro círculos de radio unidad en Ref.[56]), dadas las distintas configuraciones en las posiciones posibles de los cuatro círculos que se intersectan. Si bien esta no es una dificultad estrictamente numérica, repercute en un código numérico bastante engorroso a la hora de implementar el cálculo de Ecs.(4.44) y (4.45). Por otro lado, la dificultad numérica real está en el elevado orden de las integrales a calcular. En el peor caso de Ec.(4.45) (en que ninguna integral de intersección de círculos pueda hacerse analíticamente), el cálculo de la misma requiere una integración de orden 9 (una suma sobre niveles de subbanda de KS desocupados equivale a una integral). Un cálculo preciso de una integral de este orden puede llevar horas. Teniendo en cuenta que el cálculo del potencial correspondiente requiere un número de evaluaciones de Ec.(4.45) del orden del número de puntos de discretización de la coordenada  $z$ , esto hace que el cálculo de un potencial corresponda a una integral de orden 10, que puede llevar un día de cálculo. Si a esto agregamos la necesidad de efectuar cálculos autoconsistentes con varias evaluaciones del potencial el tiempo de cálculo se ve aún más

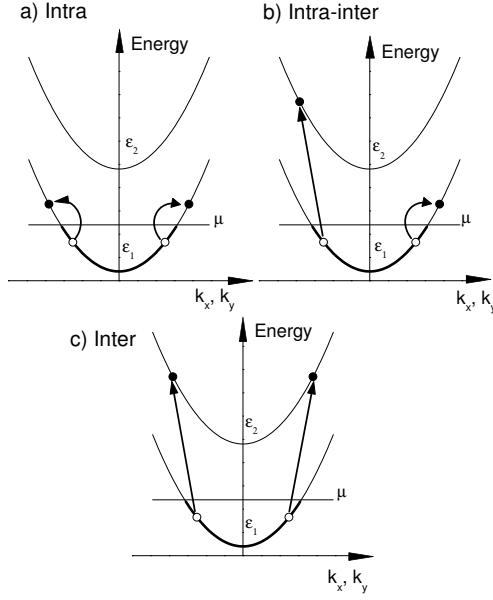


Fig. 4.3: Representación esquemática de las transiciones de tipo par electrón-hueco que contribuyen a la energía de correlación de segundo orden  $E_{c,2}$ , para el caso de una subbanda ocupada. (a) intra, (b) intra-inter, (c) inter. Los círculos llenos representan electrones, mientras que los círculos vacíos representan huecos y las flechas denotan transiciones inducidas por la interacción coulombiana entre electrones.

incrementado. No obstante este costo computacional, debemos notar que el método usual de Monte Carlo difusivo para tratar las correlaciones con un gran nivel de exactitud, puede resultar aún más costoso computacionalmente.[2]

#### 4.4 Método del potencial efectivo para sistemas C2D

Las funcionales de Ecs.(4.42), (4.44) y (4.45) para las contribuciones de intercambio y correlación, podemos ver que dependen explícitamente de los orbitales de KS  $\xi_{i\sigma}(z)$  y de las ocupaciones  $n_{i\sigma}$ , que definimos como:

$$n_{i\sigma} = \frac{\mu - \varepsilon_{i\sigma}}{2\pi}. \quad (4.49)$$

La dependencia explícita en las ocupaciones es a través de los impulsos de Fermi  $k_F^{i\sigma} = 2\sqrt{\pi n_{i\sigma}}\theta(n_{i\sigma})$  y de las diferencias de energía  $\varepsilon_{ij} = 2\pi(n_j - n_i)$  y  $\varepsilon_{lm,ij} = 2\pi(n_i + n_j - n_l - n_m)$ . En esta sección desarrollaremos un formalismo OEP para funcionales implícitas C2D del tipo  $F[\{\xi_{i\sigma}\}, \{n_{i\sigma}\}]$ . En términos de las ocupaciones, la densidad electrónica del sistema C2D se escribe:

$$n_\sigma(z) = \sum_i n_{i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2 \theta(n_{i\sigma}). \quad (4.50)$$

De esta expresión para la densidad, vemos que la ocupación  $n_{i\sigma}$  puede interpretarse como la densidad bidimensional correspondiente a la subbanda  $i\sigma$ :  $n_{i\sigma} = N_{i\sigma}/A$ , en el caso en que  $i\sigma$  es un estado ocupado. Cuando  $\varepsilon_{i\sigma} > \mu$  la ocupación  $n_{i\sigma}$  es un número negativo y no puede interpretarse como una densidad. Si comparamos esta expresión de la densidad con la correspondiente a sistemas finitos en Ec.(2.43) o si comparamos la expresión para el intercambio en un sistema C2D infinito de Ec.(4.42) con la expresión del intercambio para un sistema finito en Ec.(3.4), vemos que un cambio infinitesimal en las ocupaciones, o equivalentemente, en los orbitales  $\varepsilon_{i\sigma}$  de KS en un sistema continuo (infinito) produce un cambio también infinitesimal en la densidad y en la energía de intercambio, mientras que el cambio infinitesimal de  $\varepsilon_{i\sigma}$  en sistemas finitos no produce una variación infinitesimal correspondiente en estas cantidades. Esto se debe a que la extensión infinita en el plano paralelo en un sistema C2D da lugar a un continuo de niveles inexistente en un sistema finito, provocando una dependencia continua de las funcionales con respecto a las autoenergías de KS. En suma, el sistema C2D presenta una combinación muy interesante entre un sistema discreto y uno continuo, ya que posee características de ambos tipos de sistemas: la discretización en la dirección perpendicular dará discontinuidades en las funcionales cada vez que se ocupa una nueva subbanda, tal como un sistema finito es discontinuo ante la ocupación de un nuevo orbital, pero a su vez el sistema es continuo en la coordenada paralela  $\mathbf{k}$ , de modo que cada subbanda puede tener una ocupación arbitraria  $n_{i\sigma}$ , a diferencia de un sistema finito a temperatura cero, en que las ocupaciones de cada orbital son cero o uno.

Comencemos utilizando la regla de la cadena para derivadas funcionales para calcular el potencial correspondiente a la funcional  $\mathcal{F}$ :

$$V_{\mathcal{F}\sigma}(z) = \frac{1}{A} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta n_\sigma(z)} = \frac{1}{A} \sum_{\sigma'} \int dz_1 \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta V_{KS\sigma'}(z_1)} \frac{\delta V_{KS\sigma'}(z_1)}{\delta n_\sigma(z)}. \quad (4.51)$$

Definimos la función respuesta densidad como:

$$\chi_{\sigma\sigma'}(z, z') = \frac{\delta n_\sigma(z)}{\delta V_{KS\sigma'}(z')}, \quad (4.52)$$

que, como veremos, es diagonal en espín. La función respuesta satisface:

$$\int dz_1 \chi_\sigma(z, z_1) \chi_\sigma^{-1}(z_1, z') = \delta(z - z'), \quad (4.53)$$

con  $\chi_\sigma^{-1}(z, z') = \delta V_{KS\sigma}(z)/\delta n_\sigma(z')$ . Multiplicando a izquierda y derecha de Ec.(4.51) por la función respuesta y utilizando la relación (4.53), obtenemos:

$$\int V_{\mathcal{F}\sigma}(z') \chi_\sigma(z', z) = \frac{1}{A} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta V_{KS\sigma}(z)}. \quad (4.54)$$

Vamos a calcular la derivada funcional  $\delta \mathcal{F}/\delta V_{KS\sigma}(z)$  de una funcional orbital arbitraria  $\mathcal{F}[\{\xi_{i\sigma}\}, \{n_{i\sigma}\}]$ :

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta V_{KS\sigma}(z)} = \sum_i \int dz' \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \xi_{i\sigma}(z')} \frac{\delta \xi_{i\sigma}(z')}{\delta V_{KS\sigma}(z)} + \sum_i \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_{i\sigma}} \frac{\delta n_{i\sigma}}{\delta V_{KS\sigma}(z)}. \quad (4.55)$$

Por teoría de perturbaciones a primer orden, podemos obtener el resultado exacto para la derivada funcional  $\delta\xi_{i\sigma}(z')/\delta V_{KS\sigma}(z)$  que aparece al lado derecho de Ec.(4.55):

$$\frac{\delta\xi_{i\sigma'}(z')}{\delta V_{KS\sigma}(z)} = \delta_{\sigma\sigma'}\xi_{i\sigma}(z)G_{i\sigma}(z', z), \quad (4.56)$$

$$G_{i\sigma}(z', z) = \sum_{j \neq i} \frac{\xi_{j\sigma}(z')\xi_{j\sigma}(z)}{\varepsilon_{i\sigma} - \varepsilon_{j\sigma}}. \quad (4.57)$$

El cálculo de la derivada funcional  $\delta n_{i\sigma}/\delta V_{KS\sigma}(z)$  en el segundo sumando de Ec.(4.55) puede escribirse como:

$$\frac{\delta n_{i\sigma'}}{\delta V_{KS\sigma}(z)} = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{\delta\mu}{\delta V_{KS\sigma}(z)} - \frac{\delta\varepsilon_{i\sigma'}}{\delta V_{KS\sigma}(z)} \right]. \quad (4.58)$$

Del mismo modo que hicimos en el caso finito, la derivada funcional de los orbitales de KS  $\varepsilon_{i\sigma}$  podemos también calcularla exactamente mediante teoría de perturbaciones:

$$\frac{\delta\varepsilon_{i\sigma'}}{\delta V_{KS\sigma}(z)} = \delta_{\sigma\sigma'}\xi_{i\sigma}(z)^2. \quad (4.59)$$

Nos queda ahora determinar la derivada funcional del potencial químico respecto del potencial de KS en Ec.(4.58). Para ello debemos considerar dos casos. *a)* Supongamos que los electrones en el pozo C2D provienen de un reservorio de electrones que fija un potencial químico común en el sistema y que el sistema C2D puede intercambiar electrones con este reservorio. En este caso  $\mu$  es un parámetro externo (así como lo es el potencial externo  $V_{ext}(z)$ ) y por lo tanto tendremos

$$\frac{\delta\mu}{\delta V_{KS\sigma}(z)} = 0. \quad (4.60)$$

A este sistema, que puede cambiar electrones con un reservorio, lo denominaremos *sistema abierto* (SA). *b)* Supongamos ahora que el sistema tiene un número de electrones fijo. En este caso ante una variación arbitraria del potencial de KS  $\delta V_{KS\sigma}(z)$  el potencial químico del sistema  $\mu$  debe ajustarse de manera tal de no cambiar el número de partículas por unidad de área del sistema  $0 = \delta n = \sum_{i\sigma} \delta n_{i\sigma} = (N_{sub}\delta\mu - \sum_{i\sigma} \delta\varepsilon_{i\sigma})/2\pi$ , donde  $N_{sub}$  es el número de subbandas ocupadas en el pozo cuántico. En la sección 4.5 veremos que esta condición implica:

$$\frac{\delta\mu}{\delta V_{KS\sigma}(z)} = \frac{1}{N_{sub}} \sum_i^{oc.} \xi_{i\sigma}(z)^2. \quad (4.61)$$

A un sistema con número de partículas constante le llamaremos *sistema cerrado* (SC). En esta sección investigaremos la formulación OEP correspondiente a un SA. En la próxima sección veremos que el desarrollo del OEP para un SC da una solución idéntica al OEP para el SA, i.e. veremos que  $V_{\mathcal{F}}^{(SC)}(z) = V_{\mathcal{F}}^{(SA)}(z)$ .

Continuando entonces con el caso correspondiente a un SA, reemplazamos Ecs.(4.56) y (4.58) en Ec.(4.55), teniendo en cuenta la prescripción de Ec.(4.60) para un sistema abierto, para obtener:

$$\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta V_{KS\sigma}(z)} = \sum_i \int dz' \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta\xi_{i\sigma}(z')} G_{i\sigma}(z', z) \xi_{i\sigma}(z) + \frac{1}{2\pi} \sum_i \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial n_{i\sigma}} \xi_{i\sigma}(z)^2. \quad (4.62)$$

Ec.(4.62) nos permite obtener la derivada funcional respecto del potencial de KS de una funcional implícita arbitraria  $\mathcal{F}$ . En particular, tomando  $\mathcal{F} = n_\sigma(z) = \sum_i n_{i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2 \theta(n_{i\sigma})$ , obtenemos la función respuesta  $\chi_\sigma(z, z') = \delta n_\sigma(z)/\delta V_{KS}(z')$ :

$$\chi_\sigma(z, z') = 2 \sum_i \theta(n_{i\sigma}) n_{i\sigma} \xi_{i\sigma}(z) G_{i\sigma}(z, z') \xi_{i\sigma}(z') - \frac{1}{2\pi} \sum_i \theta(n_{i\sigma}) \xi_{i\sigma}(z)^2 \xi_{i\sigma}(z')^2, \quad (4.63)$$

donde hemos usado los resultados  $\delta n_\sigma(z)/\delta \xi_{i\sigma}(z') = 2\theta(n_{i\sigma}) n_{i\sigma} \xi_{i\sigma}(z) \delta(z - z')$  y  $\partial n_\sigma(z)/\partial n_{i\sigma} = \xi_{i\sigma}(z)^2 \theta(n_{i\sigma})$ , que se obtienen haciendo las derivadas respectivas a la Ec.(4.50) para la densidad del sistema C2D. Si ahora insertamos el resultado de Ec.(4.63) para  $\chi_\sigma$  y el resultado de Ec.(4.62) para las derivadas funcionales respecto del potencial de KS en la ecuación integral (4.54) para el potencial  $V_{\mathcal{F}\sigma}(z)$ , obtenemos, luego de reordenar términos, la ecuación OEP para sistemas abiertos C2D:

$$\sum_i n_{i\sigma} \psi_{\mathcal{F},i\sigma}(z) \xi_{i\sigma}(z) = \frac{1}{4\pi} \sum_i C_{\mathcal{F},i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2, \quad (4.64)$$

en la que los corrimientos  $\psi_{\mathcal{F},i\sigma}(z)$  y las constantes  $C_{\mathcal{F},i\sigma}$  están definidas por:

$$\psi_{\mathcal{F},i\sigma}(z) = \int dz' \Delta V_{\mathcal{F},i\sigma}(z') G_{i\sigma}(z', z) \xi_{i\sigma}(z'), \quad (4.65)$$

$$C_{\mathcal{F},i\sigma} = \bar{V}_{\mathcal{F},i\sigma} \theta(n_{i\sigma}) - \frac{1}{A} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_{i\sigma}}. \quad (4.66)$$

En estas últimas definiciones usamos las cantidades  $\Delta V_{\mathcal{F},i\sigma}(z)$  y  $\bar{V}_{\mathcal{F},i\sigma}$  definidas por:

$$\Delta V_{\mathcal{F},i\sigma}(z) = V_{\mathcal{F},\sigma}(z) \theta(n_{i\sigma}) - u_{\mathcal{F},i\sigma}(z), \quad (4.67)$$

$$\bar{V}_{\mathcal{F},i\sigma} = \int dz \xi_{i\sigma}(z)^2 V_{\mathcal{F},\sigma}(z), \quad (4.68)$$

con los *potenciales orbitales*  $u_{\mathcal{F},i\sigma}(z)$  dados por

$$u_{\mathcal{F},i\sigma}(z) = \frac{1}{2An_{i\sigma}} \frac{1}{\xi_{i\sigma}(z)} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \xi_{i\sigma}(z)}. \quad (4.69)$$

De la definición de los corrimientos en Ec.(4.65) y observando que en la definición de  $G_{i\sigma}(z, z')$  en Ec.(4.57) la suma es sobre orbitales  $j \neq i$ , obtenemos la siguiente propiedad de ortogonalidad:

$$\int \psi_{\mathcal{F},i\sigma}(z) \xi_{i\sigma}(z) dz = 0. \quad (4.70)$$

Integrando ambos miembros de Ec.(4.67) y utilizando la propiedad de ortogonalidad de Ec.(4.70) obtenemos la importante propiedad:

$$\sum_i C_{\mathcal{F},i\sigma} = 0. \quad (4.71)$$

## 4.5 Método del potencial efectivo en las representaciones $\{V_{KS}, \mu\}$ y $\{V_{KS}, N\}$

En esta sección definiremos con precisión las ecuaciones del OEP en el marco de la DFT en el esquema de Kohn-Sham. Observemos en primer lugar que la densidad electrónica (por el teorema de HK) determina unívocamente al potencial del sistema NI de KS, como así también el número total de electrones  $N$  y el nivel de Fermi  $\mu$ . Por otro lado, sabemos que el conocimiento del potencial de KS  $V_{KS}$  y el número de electrones  $N$ , o el potencial de KS y el potencial químico  $\mu$  determinan unívocamente la densidad  $n(z)$  y con ella todas las propiedades del sistema. Tenemos por lo tanto al menos tres conjuntos de variables independientes que determinan completamente al sistema:  $n(z)$ ,  $\{V_{KS}, N\}$  y  $\{V_{KS}, \mu\}$ . El primer conjunto es apropiado para el tratamiento de funcionales explícitas de la densidad; los conjuntos restantes son más apropiados para el tratamiento de funcionales implícitas, para las cuales podemos calcular explícitamente  $\delta\mathcal{F}/\delta V_{KS}(z)$ . En las secciones anteriores, al hacer el cálculo de la derivada funcional  $\delta\mathcal{F}/\delta V_{KS}(z)$ , hemos estado suponiendo como variable independiente el potencial de KS (en lugar de la densidad electrónica) pero la notación no es del todo precisa, ya que debemos indicar si mantenemos a  $N$  o a  $\mu$  fijos al hacer la derivada. La notación adecuada es entonces  $\delta\mathcal{F}/\delta V_{KS}(z)|_N$  si trabajamos en la representación  $\{V_{KS}, N\}$  y  $\delta\mathcal{F}/\delta V_{KS}(z)|_\mu$  si trabajamos en la representación  $\{V_{KS}, \mu\}$ . En lo que resta de esta sección obtendremos las ecuaciones OEP que determinan completamente al potencial correspondiente a una dada funcional  $\mathcal{F}$ , en las representaciones  $\{V_{KS}, N\}$  y  $\{V_{KS}, \mu\}$  (subsección 4.5.1) y mostraremos de manera explícita que las soluciones obtenidas en ambos formalismos coinciden (subsección 4.5.2). Desarrollaremos el formalismo para una situación paramagnética, eliminando el índice de espín, para hacer más transparente la notación. La generalización para el caso polarizado consiste en considerar las representaciones en los siguientes conjuntos de variables independientes  $\{n_\uparrow(z), n_\downarrow(z)\}$ ,  $\{V_{KS,\uparrow}, V_{KS,\downarrow}, \mu\}$  y  $\{V_{KS,\uparrow}, V_{KS,\downarrow}, N\}$ , con una directa generalización de las ecuaciones OEP que obtendremos.

### 4.5.1 Ecuaciones OEP en las representaciones $\{V_{KS}, \mu\}$ y $\{V_{KS}, N\}$

Comencemos definiendo la cantidad que queremos calcular, esto es,  $V_{\mathcal{F}}(z)$ :

$$\delta\mathcal{F} = A \int dz V_{\mathcal{F}}(z) \delta n(z), \quad (4.72)$$

para todo  $\delta n(z)$ . Esta ecuación integral determina completamente  $V_{\mathcal{F}}(z)$ . Ec.(4.72) es equivalente a la definición usual

$$\frac{1}{A} \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta n(z)} = V_{\mathcal{F}}(z) \quad (4.73)$$

que aplicaríamos para obtener el potencial  $V_{\mathcal{F}}(z)$  si conociéramos la funcional  $\mathcal{F}$  explícitamente en términos de la densidad  $n(z)$ . Por lo tanto el potencial  $V_{\mathcal{F}}(z)$  es una cantidad bien definida y depende de la representación elegida para calcularlo.

Si tomamos la representación  $\{V_{KS}, \mu\}$ , la densidad pasa ahora a ser una variable dependiente, por lo que podemos escribir la variación de la densidad que aparece en el lado derecho

de Ec.(4.72) como:

$$\delta n(z) = \int \frac{\delta n(z)}{\delta V_{KS}(z')} \Big|_\mu \delta V_{KS}(z') dz' + \frac{\partial n(z)}{\partial \mu} \Big|_{V_{KS}} \delta \mu. \quad (4.74)$$

Reemplazando Ec.(4.74) en Ec.(4.72) obtenemos la siguiente expresión para la variación  $\delta\mathcal{F}$ :

$$\delta\mathcal{F} = \int dz' \delta V_{KS}(z') \left[ \int dz V_{\mathcal{F}}(z) \frac{\delta n(z)}{\delta V_{KS}(z')} \Big|_\mu \right] + \delta \mu \int dz V_{\mathcal{F}}(z) \frac{\partial n(z)}{\partial \mu} \Big|_{V_{KS}}, \quad (4.75)$$

a partir de la cual encontramos las siguientes dos ecuaciones que determinan el formalismo OEP para el cálculo de  $V_{\mathcal{F}}(z)$  en la representación  $\{V_{KS}, \mu\}$ :

$$\frac{1}{A} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta V_{KS}(z)} \Big|_\mu = \int dz' V_{\mathcal{F}}(z') \frac{\delta n(z')}{\delta V_{KS}(z)} \Big|_\mu, \quad (4.76)$$

$$\frac{1}{A} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu} \Big|_{V_{KS}} = \int dz V_{\mathcal{F}}(z) \frac{\partial n(z)}{\partial \mu} \Big|_{V_{KS}}. \quad (4.77)$$

Análogamente, si consideramos la representación  $\{V_{KS}, N\}$ , obtenemos las siguientes ecuaciones que determinan el OEP para el cálculo de  $V_{\mathcal{F}}(z)$  en esta representación:

$$\frac{1}{A} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta V_{KS}(z)} \Big|_N = \int dz' V_{\mathcal{F}}(z') \frac{\delta n(z')}{\delta V_{KS}(z)} \Big|_N, \quad (4.78)$$

$$\frac{1}{A} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N} \Big|_{V_{KS}} = \int dz V_{\mathcal{F}}(z) \frac{\partial n(z)}{\partial N} \Big|_{V_{KS}}. \quad (4.79)$$

Comencemos analizando el OEP en la representación  $\{V_{KS}, \mu\}$  [Ecs.(4.76) y (4.77)]. Si tenemos en cuenta que las funcionales que estamos tratando se escriben de forma explícita en términos de las ocupaciones  $n_i = (\mu - \varepsilon_i)/2\pi$  y las funciones de onda de subbanda  $\xi_i(z)$ , podemos expresar las derivadas que aparecen en Ec.(4.77) de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu} \Big|_{V_{KS}} = \frac{1}{2\pi} \sum_i \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_i}, \quad (4.80)$$

$$\frac{\partial n(z)}{\partial \mu} \Big|_{V_{KS}} = \sum_i \frac{\theta(\mu - \varepsilon_i)}{2\pi} \xi_i(z)^2, \quad (4.81)$$

donde hemos usado  $\partial n_i / \partial \mu = 1/2\pi$  y  $n(z) = \sum_{i < F} n_i \xi_i(z)^2$ . Reemplazando estas dos últimas identidades en Ec.(4.77), obtenemos que esta condición puede escribirse como:

$$C_{\mathcal{F}} = \sum_i C_{\mathcal{F},i} = 0, \quad (4.82)$$

$$C_{\mathcal{F},i} = \frac{1}{A} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_i} - \theta(n_i) \bar{V}_{\mathcal{F},i}. \quad (4.83)$$

Es interesante notar que si integramos en  $z$  ambos miembros de Ec.(4.76) obtenemos como resultado la ecuación (4.77), por lo que el OEP definido por Ecs.(4.76) y (4.77) está sobredefinido. Veamos como se obtiene este resultado: en primer lugar, la integral en  $z$  del lado

izquierdo de Ec.(4.76) puede interpretarse como la variación de la funcional  $F$  ante la adición de una constante al potencial de KS dejando fijo  $\mu$ , i.e. si  $\delta V_{KS}(z) = c$  tenemos:

$$\delta\mathcal{F} = \int dz \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta V_{KS}(z)} \Big|_\mu \delta V_{KS}(z) = c \int dz \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta V_{KS}(z)} \Big|_\mu . \quad (4.84)$$

A su vez, el cambio en la funcional  $\mathcal{F}$  causado por la adición de una constante  $c$  al potencial de KS, es equivalente al cambio de la funcional  $F$  causado al disminuir en  $c$  el nivel de Fermi (i.e.,  $\delta\mu = -c$ ) dejando fijo el potencial de KS:

$$\delta\mathcal{F} = -c \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\mu} \Big|_{V_{KS}} . \quad (4.85)$$

Igualando Ecs.(4.84) y (4.85) obtenemos la relación general:

$$\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\mu} \Big|_{V_{KS}} = - \int dz \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta V_{KS}(z)} \Big|_\mu . \quad (4.86)$$

Por otro lado, para integrar en  $z$  el lado derecho de Ec.(4.76), aplicamos Ec.(4.85) con  $\mathcal{F} = n(z')$  para obtener:

$$\int dz \frac{\delta n(z')}{\delta V_{KS}(z)} \Big|_\mu = - \frac{\partial n(z)}{\partial\mu} \Big|_{V_{KS}} , \quad (4.87)$$

Reemplazando los resultados de Ecs.(4.86) y (4.87) en la expresión que se obtiene integrando en  $z$  la ecuación OEP (4.76), obtenemos directamente la Ec.(4.77), verificando de este modo que la ecuación (4.76) por sí sola determina completamente el potencial  $V_{\mathcal{F}}(z)$  en la representación  $\{V_{KS}, \mu\}$ .

Analicemos ahora la formulación OEP en la representación  $\{V_{KS}, N\}$  dada por Ecs.(4.78) y (4.79). A diferencia del OEP en la representación  $\{V_{KS}, \mu\}$ , en este caso el OEP no está sobredeterminado y son necesarias ambas ecuaciones (4.78) y (4.79) para determinar correctamente el potencial  $V_{\mathcal{F}}(z)$ . Comencemos con la Ec.(4.79), en la cual observamos que las derivadas respecto a  $N$  pueden expresarse utilizando la regla de la cadena como:

$$\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial N} \Big|_{V_{KS}} = \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\mu} \Big|_{V_{KS}} \frac{d\mu(N)}{dN} \Big|_{V_{KS}} .$$

Haciendo lo mismo para la derivada de la densidad en el lado derecho de Ec.(4.79), reemplazando y eliminando  $d\mu/dN|_{V_{KS}}$  en ambos miembros obtenemos que Ec.(4.79) es equivalente a Ec.(4.77) y por lo tanto, para las funcionales implícitas dependientes de las ocupaciones  $n_i$  y los orbitales  $\xi_i(z)$ , en la representación  $\{V_{KS}, N\}$ , debe satisfacerse la Ec.(4.82). A diferencia de lo que sucedía en la representación  $\{V_{KS}, \mu\}$ , la condición dada por Ec. (4.79) no se obtiene de la ecuación OEP (4.78), ya que si integramos esta última en la variable  $z$  vemos que se reduce a una identidad trivial. Para darnos cuenta de esto, observemos primero que, dada la simetría de la función respuesta (ver Ecs.(4.63) y (4.94) más adelante), tendremos:

$$\int dz \frac{\delta n(z')}{\delta V_{KS}(z)} \Big|_N = \frac{\delta}{\delta V_{KS}(z')} \left[ \int dz n(z) \right] \Big|_N = \frac{1}{A} \frac{\delta N}{\delta V_{KS}(z')} \Big|_N = 0, \quad (4.88)$$

y en consecuencia la integral en  $z$  del lado derecho de Ec.(4.78) da cero. Si integramos ahora en  $z$  el lado izquierdo de la misma ecuación, notamos que el cálculo es equivalente a la variación de la funcional  $F$  ante la adición de una constante al potencial  $V_{KS}$ , a número de partículas constante. Esto es trivialmente cero, ya que la adición de una constante al potencial en un sistema cerrado ( $N$  fijo) no puede modificar la estructura electrónica ni las ocupaciones del sistema. Otra característica notable de Ec.(4.78) es que esta es invariante ante la adición de una constante al potencial  $V_F(z)$ , i.e., si la ecuación se satisface para un cierto  $V_F(z)$ , también se cumplirá para  $\tilde{V}_F(z) = V_F(z) + c$ , ya que por lo visto en Ec.(4.88):

$$c \int dz \frac{\delta n(z')}{\delta V_{KS}(z)} \Big|_N = 0.$$

Esto último no significa que en la representación  $\{V_{KS}, N\}$  el potencial  $V_F(z)$  venga dado a menos de una constante, ya que  $V_F$  en esta representación también debe satisfacer Ec.(4.79) (o equivalentemente Ec.(4.82)), siendo esta ecuación la que fije la constante indeterminada en Ec.(4.78).

#### 4.5.2 Equivalencia del OEP para sistemas abiertos y cerrados

En esta subsección mostraremos de manera explícita que las soluciones obtenidas para el potencial  $V_F(z)$  utilizando las Ecs.(4.76) y (4.78) [más la condición Ec.(4.82)] son idénticas.

Como dijimos anteriormente, el potencial de KS no determina por completo a la densidad, sino que debemos además especificar el número de electrones o el potencial químico: cuando evaluemos derivadas funcionales respecto al potencial de KS debemos poner de manera explícita si es a  $N$  o a  $\mu$  constante. En este sentido, dependiendo de si se trabaja en un sistema abierto en el cual se permite que varíe el número de partículas, o en uno cerrado donde  $N$  está fijo, aparecen dos esquemas OEP posibles, derivados, respectivamente, de Ecs.(4.76) y (4.78):

$$\sum_{\sigma'} \int dz' V_{F,\sigma'}^{(SA)}(z') \frac{\delta n_{\sigma'}(z')}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_{\mu} = \frac{1}{A} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_{\mu}, \quad (4.89)$$

$$\sum_{\sigma'} \int dz' V_{F,\sigma'}^{(SC)}(z') \frac{\delta n_{\sigma'}(z')}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_N = \frac{1}{A} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_N, \quad (4.90)$$

donde hemos puesto los supraíndices (SA) y (SC) en los potenciales  $V_F$  correspondientes para distinguirlos a lo largo del cálculo, ya que nuestra intención es mostrar que son idénticos. En esta sección reponemos el índice de espín en el cálculo. En la sección anterior obtuvimos los resultados de Ecs.(4.62) y (4.63) para las cantidades  $\delta \mathcal{F}/\delta V_{KS,\sigma}(z)|_{\mu}$  y  $\delta n_{\sigma}(z)/\delta V_{KS,\sigma}(z')|_{\mu}$  respectivamente, que aparecen en la ecuación OEP (4.89) para el potencial  $V_{F,\sigma}^{(SA)}(z)$  correspondiente al sistema abierto. Para calcular las cantidades correspondientes de sistema cerrado, debemos tener en cuenta que una variación arbitraria en el potencial de KS  $\delta V_{KS}(z)$  debe ir acompañada de una variación en el potencial químico  $\delta \mu$  de modo de mantener fijo el número de electrones. En lugar del vínculo de Ec.(4.60) tenemos el vínculo :

$$\frac{\delta N}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} = 0 = N_{sub} \frac{\delta \mu}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_N - \sum_i \theta(n_{i\sigma}) \xi_{i\sigma}(z)^2, \quad (4.91)$$

$$\frac{\delta\mu}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_N = \frac{1}{N_{sub}} \sum_i \theta(n_{i\sigma}) \xi_{i\sigma}(z)^2. \quad (4.92)$$

En Ec.(4.91) hemos usado el resultado  $\delta\varepsilon_{i\sigma}/\delta V_{KS,\sigma'}(z) = \delta_{\sigma\sigma'} \xi_{i\sigma}(z)^2$ , y hemos definido  $N_{sub} = \sum_{i\sigma} \theta(n_{i\sigma})$ . Ec.(4.92) se deriva directamente de Ec.(4.91). Teniendo en cuenta este resultado, insertamos Ec.(4.92) en Ec.(4.58) y lo que resulta de este reemplazo en Ec.(4.55) para obtener, luego de reordenar términos:

$$\frac{\delta\mathcal{F}}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_N = \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_\mu + \frac{1}{2\pi N_{sub}} \sum_{i\sigma'} \frac{\partial\mathcal{F}}{\partial n_{i\sigma'}} \sum_j \theta(n_{j\sigma}) \xi_{j\sigma}(z)^2. \quad (4.93)$$

Reemplazando en esta última ecuación la funcional arbitraria  $\mathcal{F}$  por  $\mathcal{F} = n_{\sigma'}(z')$ , obtenemos la función respuesta en la representación  $\{V_{KS}, N\}$ :

$$\chi_{\sigma',\sigma}(z', z) = \frac{\delta n_{\sigma'}(z')}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_N = \frac{\delta n_\sigma(z')}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_\mu \delta_{\sigma\sigma'} + \frac{1}{2\pi N_{sub}} \sum_{ij}^{oc.} \xi_{i\sigma'}(z')^2 \xi_{j\sigma}(z)^2, \quad (4.94)$$

donde usamos  $\partial n_{\sigma'}(z')/\partial n_{i\sigma} = \delta_{\sigma\sigma'} \theta(n_{i\sigma}) \xi_{i\sigma}(z')^2$ . Vemos entonces que para un sistema cerrado, la función respuesta  $\chi_{\sigma\sigma'}(z, z')$  no es diagonal en espín como lo era en el caso abierto. Esto es obvio ya que si modificamos el potencial de KS correspondiente a una proyección de espín, se producirá un cambio en el número de electrones correspondiente a la proyección de espín opuesta, para mantener constante el número de electrones. Por ejemplo, supongamos que hacemos una variación del potencial de KS definida por  $\delta V_{KS,\uparrow}(z) = 0$ ,  $\delta V_{KS,\downarrow}(z) = 2\pi c$ , es decir, para electrones con espín  $\uparrow$  no modificamos el potencial de KS, mientras que para electrones con espín  $\downarrow$  movemos el potencial de KS en una constante. El cambio en el número de electrones por unidad de área de cada proyección de espín será, según Ec.(4.94):  $\delta n_\downarrow = -c N_{sub}^\uparrow N_{sub}^\downarrow / N_{sub} = -\delta n_\uparrow$ . Es decir, debe haber una transferencia de electrones entre subbandas con proyección de espín  $\uparrow$  y  $\downarrow$  para mantener fijo el número de electrones.

Para obtener la relación entre  $V_{\mathcal{F},\sigma'}^{(SA)}(z)$  y  $V_{\mathcal{F},\sigma'}^{(SC)}(z)$ , reemplazamos los resultados de Ecs.(4.93) y (4.94) en Ec.(4.90) correspondiente al OEP para SC, para obtener, luego de reordenar términos:

$$\frac{1}{2\pi N_{sub}} \left( \sum_{j\sigma'} C_{\mathcal{F},j\sigma'}^{(SC)} \right) \sum_i^{oc.} \xi_{i\sigma}(z)^2 + \int dz' V_{\mathcal{F},\sigma}^{(SC)}(z') \frac{\delta n_{\sigma'}(z')}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_\mu = \frac{1}{A} \frac{\delta\mathcal{F}}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_\mu. \quad (4.95)$$

Notemos que Ec.(4.95) es similar a la ecuación OEP Ec.(4.89) para el potencial  $V_{\mathcal{F}\sigma}^{(SA)}(z')$ , sólo que nos sobra un término proporcional a la suma de los coeficientes  $C_{\mathcal{F},j\sigma}$  (que se obtienen mediante la Ec.(4.66) con  $V_{\mathcal{F}\sigma} = V_{\mathcal{F}\sigma}^{(SC)}$ ) y a la función  $\sum_i^{oc.} \xi_{i\sigma}(z)^2$ . Esta última podemos escribirla como una integral de la función resuesta, notando el siguiente resultado:

$$\int dz' \frac{\delta n_{\sigma'}(z')}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_\mu = -\frac{1}{2\pi N_{sub}} N_{sub}^{\sigma'} \sum_{i\sigma}^{oc.} \xi_{i\sigma}(z)^2,$$

que se obtiene de integrar Ec.(4.94) en la variable  $z'$ . Utilizando este resultado podemos incluir el término proporcional a los  $C_{\mathcal{F},i\sigma}^{(SC)}$  en la integral sobre  $z'$ :

$$\int dz' \left[ V_{\mathcal{F},\sigma}^{(SC)}(z') - \frac{C_{\mathcal{F}}^{(SC)}}{N_{sub}^{\sigma}} \right] \frac{\delta n_{\sigma'}(z')}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_{\mu} = \frac{1}{A} \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta V_{KS,\sigma}(z)} \Big|_{\mu}.$$

con  $C_{\mathcal{F}}^{(SC)} = \sum_{i\sigma} C_{\mathcal{F},i\sigma}^{(SC)}$ . Vemos que esta última ecuación es la misma que la que determina  $V_{\mathcal{F},\sigma}^{(SA)}(z)$  en Ec.(4.89), por lo tanto tenemos:

$$V_{\mathcal{F},\sigma}^{(SA)}(z) = V_{\mathcal{F},\sigma}^{(SC)}(z) - \frac{C_{\mathcal{F}}^{(SC)}}{N_{sub}^{\sigma}}. \quad (4.96)$$

Esta última ecuación implica que los potenciales correspondientes a un sistema abierto y uno cerrado difieren en una constante aditiva para cada espín. Pero para un sistema cerrado, además de la ecuación (4.90) el potencial también debe satisfacer Ec.(4.82), que nos dice que  $C_{\mathcal{F}}^{(SC)} = 0$ . Entonces, Ec.(4.96) se reduce a

$$V_{\mathcal{F},\sigma}^{(SA)}(z) = V_{\mathcal{F},\sigma}^{(SC)}(z).$$

Esto nos da la seguridad de que en un sistema cerrado podemos hacer el cálculo del potencial  $V_{\mathcal{F}}(z)$  utilizando la Ec.(4.89), que es más simple ya que contiene implícita la condición de Ec.(4.82) y por otro lado en esta formulación tenemos también la ventaja de que la función respuesta es invertible, a diferencia de la función respuesta en la representación  $\{V_{KS}, N\}$ , donde la traza nula de la misma [ver Ec.(4.88)] hace que la misma sea singular y por lo tanto no invertible.



---

## CAPÍTULO 5

# SISTEMAS CUASI 2D EN LA APROXIMACIÓN DE INTERCAMBIO EXACTO

---

### 5.1 Introducción

En este capítulo presentaremos dos aplicaciones de la teoría desarrollada en el capítulo anterior. Trabajaremos en la aproximación de intercambio exacto, despreciando la contribución de correlación o tratándola a nivel LDA. Investigaremos primeramente en la sección 5.2 un pozo cuántico con estructura de doble pozo. El gas fuertemente inhomogéneo formado nos servirá para caracterizar el hueco de intercambio exacto en distintas posiciones del sistema. Estudiaremos distintos regímenes del sistema, explorando en particular la transición  $3D \rightarrow 2D$ . Los resultados de esta sección han dado lugar a la publicación de Ref.[27]. En la sección 5.3 investigaremos el comportamiento de la aproximación de intercambio exacto en la aplicación a un sistema más realista, compuesto por un pozo cuántico semiconductor con dopaje modulado. En este sistema abierto, que intercambia electrones con una región dopada con impurezas donadoras, la estructura electrónica de subbandas sufre una renormalización abrupta cuando se pasa del régimen de una subbanda ocupada al de dos subbandas ocupadas. Este interesante efecto es producido por la interacción de intercambio, que actúa formando estructuras de barrera en el potencial de intercambio en zonas de acumulación electrónica, controlando la ocupación de las subbandas. El estudio presentado en esta sección fue publicado en Ref.[28].

### 5.2 Intercambio exacto en DFT aplicado a un gas de electrones C2D fuertemente inhomogéneo

S.Rigamonti, F.A. Reboredo y C.R. Proetto, Phys. Rev. B **68**, 235309 (2003)

En el capítulo anterior introdujimos el formalismo OEP para el cálculo de potenciales correspondientes a funcionales implícitas de la densidad, y derivamos expresiones para las funcionales de intercambio y correlación en la geometría C2D. En esta sección presentaremos la

aplicación de este método en un sistema fuertemente inhomogéneo, en el cual podremos aislar importantes efectos introducidos por un tratamiento exacto de la contribución de intercambio, mediante una comparación con cálculos en la aproximación LDA para el mismo sistema.

### 5.2.1 Descripción del sistema y método numérico

El sistema en estudio lo presentamos esquemáticamente en la Fig.(5.1). La motivación para estudiar este sistema fue un análisis hecho por Nekovee, Foulkes y Needs en Ref.[78] para un sistema similar utilizando el método de Monte Carlo variacional. Este método se basa en la optimización de una función de onda correlacionada de muchos cuerpos [2] y los resultados obtenidos con el mismo suelen ser muy precisos, aunque muy costosos desde el punto de vista computacional. Nuestro modelo consiste de un potencial externo de doble pozo:

$$V_{ext}(z) = V_0[\cos(qz) - 1]; \text{ si } |z| \leq \lambda = \frac{2\pi}{q},$$

$$V_{ext}(z) = 0; \text{ si } \lambda < |z| < \lambda + d,$$

$$V_{ext}(z) = \infty; \text{ si } |z| > \lambda + d.$$

Este potencial externo modula fuertemente la densidad electrónica en la dirección  $z$  y mantiene la simetría translacional en el plano  $x - y$  [ver Fig.(5.1)]. Todo el sistema está confinado por dos barreras infinitas situadas en  $z = \pm(d + \lambda)$ . La neutralidad del sistema se logra mediante la presencia de una feta de carga positiva uniforme, o jellium, de densidad  $\bar{n} = 3/4\pi r_s^3$ , donde  $r_s = r_0/a_0$ , con  $4\pi r_0^3/3$  siendo el volúmen promedio por electrón y  $a_0 = 0.529\text{\AA}$  el radio de Bohr [32].

Siguiendo la Ref.[78], fijamos el radio de Wigner Seitz en  $r_s = 2$ , que corresponde aproximadamente a la densidad del aluminio, y la amplitud del potencial externo en  $V_0 = 2.08\epsilon_F^0$ , donde  $\epsilon_F^0$  es la energía de Fermi correspondiente a un gas 3D uniforme de densidad  $\bar{n}$ . Estudiamos sistemas con diferentes modulaciones  $q/k_F^0$  del potencial externo, con  $k_F^0 = (3\pi\bar{n})^{1/3}$ . Notar que al disminuir la cantidad  $q$ , aumenta la longitud de onda  $\lambda$  de la oscilación de  $V_{ext}$ , y por consiguiente la disminución de  $q$  conduce a potenciales externos más suaves (ya que la altura de la barrera  $V_0$  se mantiene fija), aproximándose el sistema a una situación 3D.

Para obtener una expresión explícita para el potencial de intercambio exacto en términos de los orbitales de KS para el pozo cuántico, utilizamos la expresión de Ec.(4.51), con  $F = E_x$ :

$$V_{x,\sigma}(z) = \frac{1}{A} \int dz' \frac{\delta E_x}{\delta V_{KS,\sigma}(z')} \chi_\sigma^{-1}(z', z). \quad (5.1)$$

La inversa  $\chi_\sigma^{-1}(z', z)$  de la función respuesta, la obtenemos invirtiendo numéricamente la expresión para  $\chi_\sigma(z, z')$  en Ec.(4.63). Para obtener la derivada funcional de la energía de intercambio exacto respecto del potencial de KS, recurrimos a la expresión en Ec.(4.62) con  $F = E_x$ :

$$\frac{\delta E_x}{\delta V_{KS\sigma}(z)} = \sum_{i < F} \int dz' \frac{\delta E_x}{\delta \xi_{i\sigma}(z')} G_{i\sigma}(z', z) \xi_{i\sigma}(z) + \frac{1}{2\pi} \sum_{i < F} \frac{\partial E_x}{\partial n_{i\sigma}} \xi_{i\sigma}(z)^2, \quad (5.2)$$

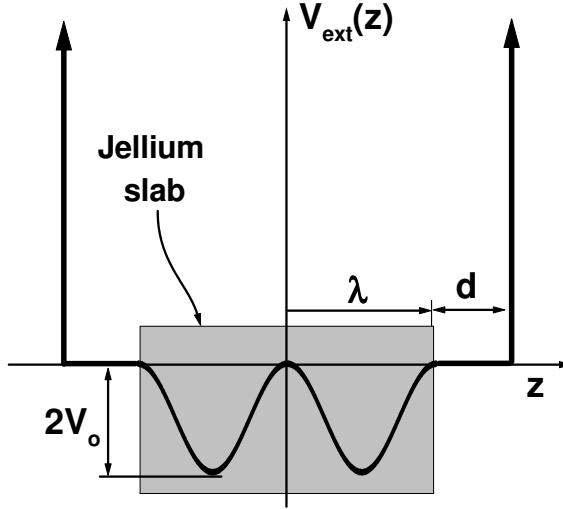


Fig. 5.1: Esquema del potencial externo,  $V_{ext}(z) = V_0 \cos(qz)$ . La longitud de onda de la modulación es  $\lambda = 2\pi/q$ , y la amplitud es  $V_0 = 2.08\varepsilon_F^0$ . La distancia entre la feta de jellium (región sombreada) y las barreras infinitas (ubicadas en  $z = \pm(d + \lambda)$ ) es  $d = 2a_0 \simeq 1\text{\AA}$ . Verificamos que los resultados no cambian para valores de  $d$  mayores que el asignado.

donde  $i < F$  denota sumar sobre subbandas tales que  $\varepsilon_{i\sigma} < \mu$ . Esto contrasta con las sumas sobre todos los orbitales de KS en Ec.(4.62), y se debe a que la funcional de intercambio exacto depende únicamente de orbitales ocupados. Expresiones explícitas en términos de los orbitales y ocupaciones de KS para  $\delta E_x / \delta \xi_{i\sigma}(z)$  y para  $\partial E_x / \partial n_{i\sigma}$  pueden obtenerse a partir de alguna de las expresiones Ec.(4.27) o Ec.(4.42) correspondiente a la energía de intercambio exacto para sistemas C2D, con la integral analítica en el impulso paralelo o en la coordenada paralela, respectivamente. Si elegimos Ec.(4.27) para expresar el intercambio exacto, obtenemos las siguientes expresiones explícitas para estas derivadas:

$$\frac{\delta E_x}{\delta \xi_{i\sigma}(z)} = -\frac{A}{\pi} k_F^{i\sigma} \sum_{j < F} k_F^{j\sigma} \xi_{j\sigma}(z) \int dz' \xi_{i\sigma}(z') \xi_{j\sigma}(z') \int \frac{d\rho}{\rho} \frac{J_1(k_F^{i\sigma} \rho) J_1(k_F^{j\sigma} \rho)}{\sqrt{\rho^2 + (z - z')^2}}, \quad (5.3)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial n_{i\sigma}} = -A \sum_{j < F} k_F^{j\sigma} \int dz dz' \xi_{i\sigma}(z) \xi_{j\sigma}(z') \xi_{j\sigma}(z) \xi_{i\sigma}(z') \int d\rho \frac{J_1(k_F^{j\sigma} \rho) J_0(k_F^{i\sigma} \rho)}{\sqrt{\rho^2 + (z - z')^2}}. \quad (5.4)$$

En estas ecuaciones  $J_0(x)$  y  $J_1(x)$  son las funciones de Bessel de orden 0 y 1 respectivamente y  $(k_F^{i\sigma})^2 = 4\pi n_{i\sigma}$ .

La resolución autoconsistente para una dada modulación del potencial externo consiste de los siguientes pasos:

1. Partir de un sistema autoconsistente a la LDA, como se explicó en la Sección 2.4.

2. Con el potencial de KS obtenido en el punto anterior, resolver las ecuaciones de KS (4.5) para encontrar los orbitales  $\xi_{i\sigma}(z)$  y autoenergías de KS  $\varepsilon_{i\sigma}$ . Hallar además el potencial químico  $\mu$  tal que se mantenga fijo el número de electrones, i.e.  $\bar{n} = \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}/2\lambda$ .
3. Con los orbitales  $\xi_{i\sigma}(z)$  y ocupaciones  $n_{i\sigma}$  del punto anterior evaluar  $V_x$  con Ec.(5.1) (usando las expresiones explícitas (5.3) y (5.4) para las distinas derivadas). Evaluar también la densidad mediante Ec.(4.50), calcular el potencial de Hartree recurriendo a Ec.(4.25) y calcular, en caso de ser incluido, el potencial de correlación a la LDA.
4. Construir el potencial de KS  $V_{KS}(z) = V_{ext}(z) + V_H(z) + V_x(z)$  y volver al punto 2 hasta alcanzar la autoconsistencia.

### 5.2.2 Hueco de intercambio exacto

Una manera de caracterizar la precisión de una aproximación en DFT es mediante el análisis de la densidad del hueco de intercambio y correlación, en términos del cual se puede expresar la energía de XC [ver Ecs.(2.48) y (2.54)]. De ahora en más, como estamos en una situación paramagnética (PM), quitaremos el índice de espín, teniendo cuidado de incluir los factores 2 correspondientes. Nos concentraremos en la contribución de intercambio exacto, tratando la contribución de correlación en la aproximación LDA. Partiendo de las definiciones en el capítulo 2, tenemos, para el caso PM:

$$E_x = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})\rho_x(\mathbf{r}'|\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (5.5)$$

donde el hueco de intercambio  $\rho_x(\mathbf{r}'|\mathbf{r})$  representa la disminución de la densidad en el punto  $\mathbf{r}'$  dado que hay un electrón en el punto  $\mathbf{r}$  y está causado por la correlación cuántica (exclusión de Pauli). Partiendo de la Ec.(2.49) para el hueco de intercambio y considerando la situación PM, tenemos:

$$\rho_x(\mathbf{r}'|\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \frac{|2 \sum_i \theta(\mu - \varepsilon_i) \phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})}. \quad (5.6)$$

Evaluando la Ec.(5.6) para la geometría C2D con los orbitales de KS  $\phi_{i\mathbf{k}}(z) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\rho})\xi_i(z)/\sqrt{A}$ , y la prescripción de Ec.(4.10) para hacer sumas sobre orbitales de KS, obtenemos:

$$\begin{aligned} \rho_x(\mathbf{r} + \mathbf{R}, \mathbf{r}) &= -\frac{1}{2(\pi R_{||})^2 n(z)} \sum_{i,j < F} k_F^i k_F^j J_1(k_F^i R_{||}) J_1(k_F^j R_{||}) \\ &\quad \times \xi_i(z + Z) \xi_i(z) \xi_j(z + Z) \xi_j(z), \end{aligned} \quad (5.7)$$

donde  $\mathbf{R} = (R_{||}, Z)$ , con  $R_{||}$  la coordenada paralela del punto de observación. Tomando el límite  $R_{||}, Z \rightarrow 0$ , es fácil ver que  $\rho_x(\mathbf{r}|\mathbf{r}) = -n(\mathbf{r})/2$ , e integrando vemos que se cumple la propiedad exacta [11]:

$$\int d\mathbf{R} \rho_x(\mathbf{r} + \mathbf{R}|\mathbf{r}) = -1. \quad (5.8)$$

Notar de Ec.(5.7) que debido a la invariancia translacional el valor del hueco de intercambio no depende de la coordenada paralela  $\boldsymbol{\rho}$  correspondiente a la partícula de prueba en  $\mathbf{r}$ . Como

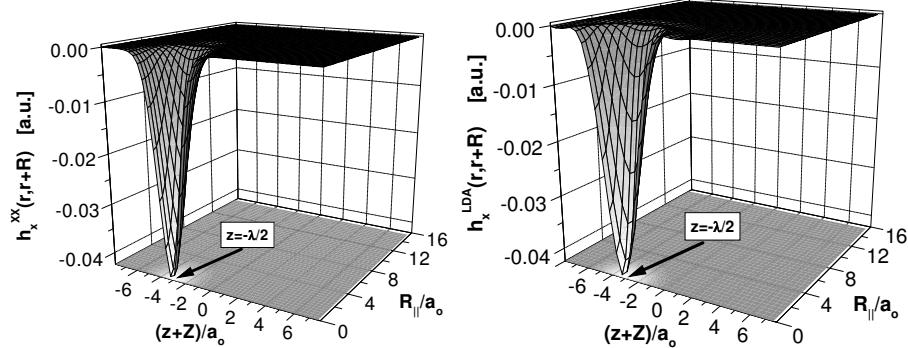


Fig. 5.2: Densidad del hueco de intercambio en un máximo de densidad del pozo ( $z = -\lambda/2$  en Fig.(5.1)), para la modulación  $q/k_F^0 = 1.11$ . Panel de la izquierda: hueco de intercambio exacto ( $h_x^{XX} = \rho_x$ ). Panel de la derecha: hueco de intercambio en la aproximación LDA ( $h_x^{LDA} = \rho_x^{LDA}$ ).

el hueco depende sólo de la magnitud  $R_{\parallel}$  y no de la dirección en el plano paralelo, vemos que el hueco de intercambio en la geometría C2D posee simetría cilíndrica a lo largo del eje  $z$ . En el límite  $k_F^i R_{\parallel} \gg 1$  (suponiendo una ocupación finita de todas las subbandas ocupadas) y usando la expansión asintótica de la función de Bessel, obtenemos:

$$\begin{aligned} \rho_x(\mathbf{r} + \mathbf{R}|\mathbf{r}) \simeq & -\frac{1}{(\pi R_{\parallel})^3 n(\mathbf{r})} \times \\ & \sum_{i,j} \sqrt{k_F^i k_F^j} \cos(k_F^i R_{\parallel} - \frac{3\pi}{4}) \cos(k_F^j R_{\parallel} - \frac{3\pi}{4}) \xi_i(z+Z) \xi_i(z) \xi_j(z+Z) \xi_j(z). \end{aligned} \quad (5.9)$$

De Ec.(5.9) vemos que el decaimiento asintótico del hueco de intercambio exacto está dado por  $R_{\parallel}^{-3}$  a lo largo del plano paralelo, por otro lado, el decaimiento a lo largo del eje  $z$  está controlado por el decaimiento exponencial de las funciones de onda de subbanda  $\xi_i(z)$ . La evaluación de Ec.(5.6) en el esquema DFT-LDA, que se obtiene reemplazando los orbitales de KS por ondas planas 3D, da el siguiente resultado para el hueco de intercambio en la aproximación LDA:

$$\rho_x^{LDA}(\mathbf{r} + \mathbf{R}|\mathbf{r}) = -\frac{n(\mathbf{r})}{2} F[k_F(\mathbf{r})R], \quad (5.10)$$

con  $F(x) = 9[(\sin x - x \cos x)/x^3]^2$ . En Ec.(5.10) y de acuerdo a la prescripción LDA,  $k_F(\mathbf{r}) = [3\pi^2 n(\mathbf{r})]^{1/3}$ . De Ec.(5.10) vemos que el hueco de intercambio en la aproximación LDA tiene simetría esférica y está centrado en el punto de prueba  $\mathbf{r}$ , a diferencia del hueco de intercambio exacto que tiene simetría cilíndrica. Por otro lado el decaimiento asintótico del hueco de intercambio a la LDA, que se obtiene del comportamiento de  $F(x \gg 1)$ , va como  $R^{-4}$ .

### 5.2.3 Resultados

En la Fig.(5.2) podemos ver el hueco de intercambio exacto (XX) a la izquierda y el hueco de intercambio en la aproximación LDA a la derecha, en función de  $(z+Z)$  y  $R_{\parallel}$ , evaluados

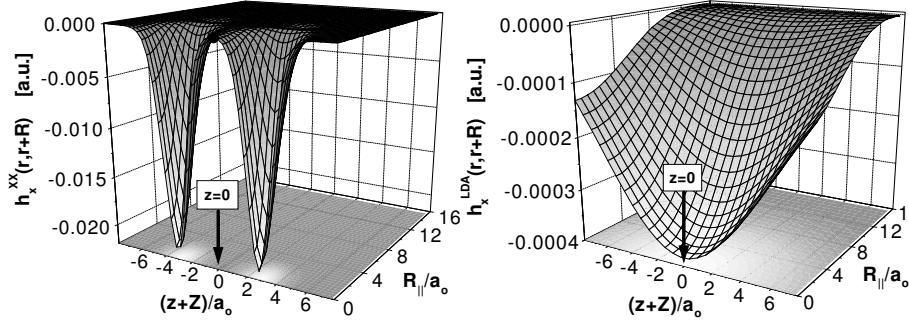


Fig. 5.3: Hueco de intercambio exacto en el mínimo de densidad ( $z = 0$  en Fig.(5.1)), para  $q/k_{F,0} = 1.11$ . Panel de la izquierda: hueco de intercambio exacto ( $h_x^{XX}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho_x(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$ ). Panel de la derecha: hueco de intercambio en la aproximación LDA ( $h_x^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho_x^{LDA}(\mathbf{r}, \mathbf{r} + \mathbf{R})$ ). Es importante notar que el valor numérico de  $h_x^{LDA}$  en  $z = 0$  coincide con el valor de  $h_x^{XX}$ : ambos valen  $n(0)/2$  allí.

ambos para el electrón de prueba en la coordenada  $\rho = 0$ ,  $z = -\lambda/2$ , i.e., en el pozo de potencial de la izquierda de la Fig.(5.1). Para este caso ambos huecos están centrados en la coordenada del electrón de prueba. Notar que en la figura sólo se muestra la mitad del hueco de intercambio; el hueco completo podría obtenerse por reflexión con respecto al eje  $z$ . El hueco de XX está contraído a lo largo de la dirección de confinamiento  $z$ , debido al hecho de que los decaimientos a lo largo del plano y de la dirección perpendicular  $z$  son distintos, como dijimos antes al referirnos al comportamiento asintótico del hueco en Ec.(5.9). El hecho de que el hueco de XX tenga un valor muy pequeño en el pozo de la derecha (pequeño comparado con el valor en  $z + Z = -\lambda/2$ ), indica que el sistema está en un límite de muy poco solapamiento de las funciones de onda de ambos pozos.

La situación mostrada en la Fig.(5.3), correspondiente al electrón de prueba en la coordenada  $\rho = 0$ ,  $z = 0$ , es completamente distinta a la mostrada en la Fig.(5.2). Aquí,  $\rho_x(\mathbf{r} + \mathbf{R}|\mathbf{r})$  toma su máximo valor en aquellos puntos de observación  $Z$  en los cuales la densidad es máxima (puntos  $z = \pm\lambda/2$ ). Este es el comportamiento físicamente correcto que uno espera para la densidad del hueco de intercambio, y que puede obtenerse fácilmente de la Ec.(5.7). Analizando el caso sencillo correspondiente a una sola subbanda ocupada en el pozo, la Ec.(5.7) para el hueco de intercambio exacto se reduce a:

$$\rho_x(\mathbf{r} + \mathbf{R}|\mathbf{r}) = -\frac{J_1(k_F^1 R_\parallel)^2}{\pi R_\parallel^2} \xi_1(z + Z)^2. \quad (5.11)$$

La Ec.(5.11) toma su valor máximo cuando el argumento de la función de onda de subbanda coincide con un máximo de la densidad. Este comportamiento no local del hueco de intercambio exacto sigue verificándose cuando el sistema tiene más de una subbanda ocupada (en las Figs.(5.2) y (5.3) mostramos el sistema con dos subbandas ocupadas). Para los puntos de prueba  $z = \pm\lambda/2$  esto sucede para  $Z = 0$ , mientras que para el electrón de prueba en  $z = 0$ , esto sucede para  $Z = \pm\lambda/2$ . El hueco de intercambio a la LDA, por otro lado, está

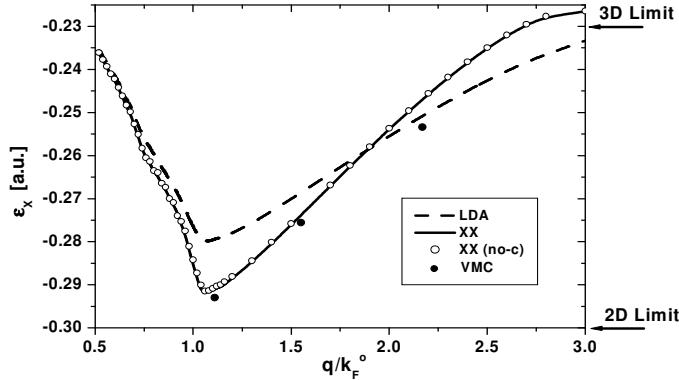


Fig. 5.4: Energía de intercambio por electrón en función de la modulación del potencial. La líneas llenas y a trazos corresponden, respectivamente, a nuestros cálculos XX ( $\varepsilon_x^{XX}$ ) y LDA ( $\varepsilon_x^{LDA}$ ). Los círculos vacíos corresponden a  $\varepsilon_x^{XX}$  pero sin correlación [ $\varepsilon_x^{XX}(\text{no-c})$ ]. Los círculos llenos son los datos correspondientes a los cálculos VMC de Ref.[78]

siempre centrado en la coordenada de prueba  $z$ . Notar que el cumplimiento de la condición  $\rho_x(\mathbf{r}|\mathbf{r}) = -n(\mathbf{r})/2$  en ambas aproximaciones (XX y LDA), y que en la aproximación LDA el hueco decae monótonamente para todo  $R > 0$ , implica que la magnitud del hueco de intercambio a la LDA será mucho menor a la magnitud del hueco de XX en los puntos de alta densidad, y por otro lado, el cumplimiento de la regla de suma de Ec.(5.8) para la LDA implica que este hueco estará mucho más extendido espacialmente que el hueco de XX.

En la Fig.(5.4) mostramos la energía de intercambio por partícula,  $\varepsilon_x = E_x^i/(n_{2D}A)$ , calculada en diferentes aproximaciones  $i = XX, LDA, XX(\text{no-c}), VMC$  (los valores de  $\varepsilon_x^{VMC}$  fueron tomados de Ref.[78]), como función de la modulación del potencial  $q/k_F^0$ .  $n_{2D}$  es el número de electrones por unidad de área en el pozo  $n_{2D} = \int n(z)dz$ . Considerando primero las curvas para  $\varepsilon_x^{XX}$  y  $\varepsilon_x^{LDA}$ , podemos observar tres regímenes:

1.  $q/k_F^0 < 1$ : para valores de la modulación menores que uno, el ancho  $2\lambda$  del jellium de densidad constante  $r_s = 2$  es mayor que la longitud de onda de los electrones al nivel de Fermi. Esta extensión en  $z$  del jellium es mayor a medida que se disminuye la modulación  $q/k_F^0$ . Debido a que la densidad del jellium es constante, la carga por unidad de área se hace cada vez más grande a medida que aumenta el ancho  $2\lambda$  del jellium y disminuye la importancia relativa de la barrera de potencial  $V_0$ . En suma, el sistema se approxima al gas 3D con una modulación externa muy suave. Esto se evidencia en el acercamiento de las curvas para XX y LDA, ya que LDA es una buena aproximación para gases casi homogéneos. Tambien vemos que a medida que se disminuye la modulación, ambas curvas para XX y LDA se aproximan al resultado exacto para un gas homogéneo 3D de densidad  $r_s = 2$  (indicado con una flecha en el extremo superior derecho de la figura),

que obtenemos particularizando la Ec.(2.61) al caso paramagnético  $\zeta = 0$ :

$$\varepsilon_x^{3D}(r_s) = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s}. \quad (5.12)$$

2.  $q/k_F^0 \sim 1$ : para modulaciones cercanas a uno, el ancho  $\lambda$  de los pozos es del orden de la longitud de onda de los electrones. Debido a esto, el confinamiento de los electrones en los pozos de potencial es muy efectivo, y el sistema se aproxima al límite bidimensional. Esto puede verse en el acercamiento notable de  $\varepsilon_x^{XX}$  al resultado exacto para un gas uniforme 2D de densidad  $r_s = 2$ , indicado con una flecha en el extremo inferior derecho de la figura. Este valor lo obtenemos de Ec.(2.63) para  $\zeta = 0$ . Otra característica notable en este régimen de confinamiento muy efectivo es la subestimación en LDA de la energía de intercambio. Esto es razonable ya que la LDA se basa en resultados para el gas homogéneo 3D y este es un régimen muy próximo al límite 2D y de gran inhomogeneidad en la densidad. Como vimos en la sección (2.5), para una dada separación media  $r_s$  de los electrones las correlaciones son más importantes en un sistema 2D que en un sistema 3D. En esta figura podemos ver esta transición 3D-2D ejemplificada en un sistema cuasibidimensional.
3.  $q/k_F^0 > 1$ : a medida que se aumenta el valor de la modulación, disminuye el ancho de la capa de jellium, y por consiguiente el número de electrones, ya que la densidad del jellium es constante. Por otro lado, la disminución del ancho del jellium hace más inefectiva la contención de los electrones dentro del mismo, de manera que los electrones se dispersan hacia afuera de esta capa de carga positiva aumentando la separación media entre ellos, i.e., el  $r_s$  efectivo de los electrones termina siendo mayor al  $r_s$  correspondiente a la densidad del jellium. Esto se evidencia en la disminución (en valor absoluto) de la energía de intercambio exacto hacia un valor menor que el límite 3D para  $q/k_F^0 \sim 3$ , siendo esto compatible con el valor que arrojaría Ec.(5.12) para  $\varepsilon_x$  con un  $r_s > 2$ .

En la Fig.(5.4) mostramos también los resultados para  $\varepsilon_x^{XX}$  obtenidos sin la inclusión de la contribución de correlación (en LDA) en el cálculo autoconsistente de los orbitales y autoenergías de KS, a los cuales denominamos  $\varepsilon_x^{XX}(no - c)$ . Como puede observarse,  $\varepsilon_x^{XX}(no - c)$  es un poco menor en valor absoluto que  $\varepsilon_x^{XX}$  para todos los valores de la modulación. Esta pequeña diferencia es apenas discernible en la escala de la figura, y mucho más pequeña que la diferencia entre XX y LDA. Esto muestra que la inclusión de la contribución de correlación a la LDA no afecta de manera sensible los resultados.

Los círculos llenos en Fig.(5.4) denotan los cálculos hechos en Ref.[78] usando el método VMC para un sistema similar. Podemos observar un buen acuerdo entre VMC y XX, particularmente en el régimen fuertemente inhomogéneo  $q/k_F^0 \sim 1$ , en el cual el error porcentual entre ambos cálculos es del 0.65%.

### 5.2.4 Conclusiones

Hemos verificado la exactitud del método de intercambio exacto en su aplicación a gases de electrones fuertemente inhomogéneos. Para esto, analizamos los huecos de intercambio exacto, encontrando que en regiones de baja densidad es fuertemente no local. En regiones de alta densidad, este hueco evoluciona hacia un hueco local como el obtenido en la aproximación LDA. El hueco de intercambio exacto posee simetría cilíndrica en sistemas C2D (a diferencia de la simetría esférica del hueco a la LDA), y presenta una contracción en la dirección de confinamiento comparado con la LDA debido a que el decaimiento asintótico del hueco XX es anisotrópico. Hemos también analizado la energía de intercambio por electrón en distintas aproximaciones, en función de la modulación del sistema. Comparando con resultados obtenidos con el método de Monte Carlo, encontramos que la aproximación de intercambio exacto da excelentes resultados, especialmente en la región donde la aproximación LDA es muy ineficaz, esto es, cuando el confinamiento del gas de electrones inhomogéneo es más efectivo ( $q/k_{F,0} \sim 1$ ). En este último caso se observa que el intercambio LDA se encuentra debilitado con respecto al valor exacto, esto puede entenderse considerando que la LDA se basa en una correspondencia con el gas homogéneo 3D, en el cual las correlaciones son más débiles que en el caso 2D. Por otro lado, a la luz de los resultados obtenidos para los huecos de intercambio en las distintas aproximaciones, la debilitación del intercambio en la LDA con respecto a XX se debe a que en el primer caso el hueco está muy extendido en regiones de baja densidad, mientras que en el segundo caso el hueco presenta una gran contracción en la dirección  $z$ , intensificando la integral de intercambio. Intercambio exacto describe adecuadamente la transición  $3D \rightarrow 2D$ , aproximándose a la aproximación LDA (y al límite 3D) para modulaciones pequeñas (i.e., ancho del pozo  $\gg$  longitud de onda de Fermi) y al límite 2D estricto para modulaciones cercanas a la unidad. Debido a la extensión finita en la dirección  $z$ , la densidad de energía de intercambio en el caso de mayor confinamiento es un poco menor (en valor absoluto) que la energía de intercambio de un gas estrictamente bidimensional.

## 5.3 Intercambio exacto para sistemas abiertos: aplicación al gas C2D formado en un pozo cuántico semiconductor.

S.Rigamonti, C.R. Proetto y F.A. Reboreda, *Europhys. Lett.* **70**, 116 (2005)

En la sección anterior nos concentraremos en el estudio de un sistema C2D cerrado, es decir, con número de electrones fijo, en la aproximación de intercambio exacto. Investigamos las propiedades del hueco de intercambio exacto y la transición 2D-3D de la energía de intercambio exacto por partícula. En esta sección, en cambio, analizaremos la aplicación del método de intercambio exacto a un gas de electrones C2D abierto, en el sentido en que se presentó en sección (4.5): el sistema en estudio está en equilibrio termodinámico con un reservorio que fija un potencial químico común y el sistema puede intercambiar partículas con el mismo. Veremos que para analizar el gas C2D en una configuración abierta es conveniente desarrollar una formulación, válida en general para cualquier sistema cuasi bidimensional, que nos permi-

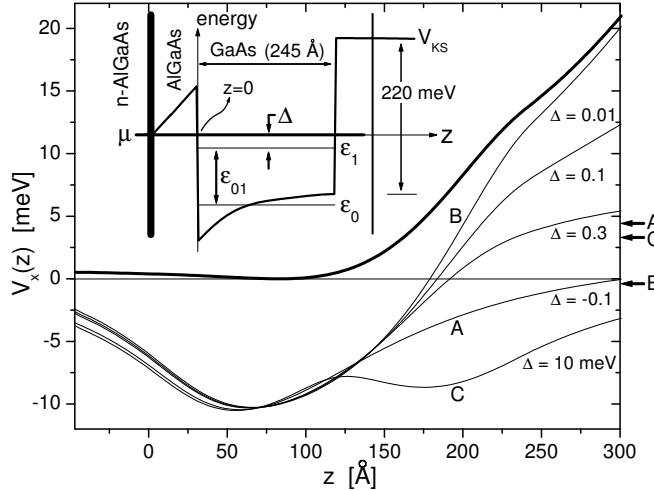


Fig. 5.5: Líneas delgadas: OEP sólo-X para  $\Delta = -0.1$  (A),  $0.01$  (B),  $0.1$ ,  $0.3$  y  $10\text{meV}$  (C). Línea gruesa:  $V_{x2}(z)$  en el límite  $k_F^1 \rightarrow 0$ . Las flechas a la derecha denotan el valor asintótico del potencial de intercambio para llenado de subbanda seleccionados. Recuadro: vista esquemática de nuestro modelo para el pozo cuántico con dopaje modulado. La franja vertical gruesa en la izquierda representa la región de impurezas donadoras ionizadas. La línea vertical delgada a la derecha representa un plano metálico distante que induce un campo de transferencia de carga a lo largo de  $z$  incluido en  $V_{ext}(z)$ . Si el plano metálico se carga positivamente (negativamente), más (menos) electrones son transferidos hacia el pozo.

tirá escribir el potencial de intercambio exacto como suma de tres términos bien diferenciados entre sí. Uno de estos términos desarrolla una estructura de tipo barrera de potencial muy importante al ocuparse con pocos electrones una nueva subbanda, provocando saltos discontinuos en la estructura electrónica de subbanda. Analizaremos también de forma analítica y numérica el comportamiento asintótico del potencial de intercambio exacto, viendo que tiende a una constante en el límite  $z \rightarrow \infty$  y cuyo valor cambia de manera discontinua al ocuparse una nueva subbanda.

### 5.3.1 Descripción del sistema

El sistema en estudio consiste de un pozo cuántico semiconductor, con dopaje modulado y crecido epitaxialmente, como se muestra en el recuadro de la Fig.(5.5). En estos sistemas, es posible confinar un gas de electrones mediante el cambio del semiconductor en la dirección de crecimiento  $z$ . Si el semiconductor de brecha más grande se dopa con donores, provee de electrones a la trampa formada por el semiconductor de brecha más pequeña, hasta que el campo creado por la transferencia de carga equilibra el potencial químico común en el pozo cuántico y en la región dopada, que actúa como reservorio de partículas. Para el sistema AlGaAs/GaAs que estamos modelando, la discontinuidad energética de la brecha entre ambos

semiconductores es de 220 meV, como se muestra en el recuadro de la Fig.(5.5). La cantidad de carga transferida al pozo cuántico puede ser controlada por un campo eléctrico externo aplicado en la dirección  $z$ .

Las ecuaciones de KS en la coordenada de confinamiento  $z$  y la densidad electrónica en el pozo cuántico están dadas, respectivamente, por Ecs.(4.5) y (4.9). El potencial de KS  $V_{KS,\sigma}(z)$  está dado por la suma de varios términos:

$$V_{KS,\sigma}(z) = V_{ext}(z) + V_H(z) + V_{xc,\sigma}(z).$$

$V_{ext}(z)$  está dado por la suma del potencial creado por un campo eléctrico externo paralelo a  $z$  más el pozo cuadrado definido por el perfil de la banda de conducción de los semiconductores que forman la heteroestructura.  $V_H(z)$  es el potencial de Hartree dado por Ec.(4.25), con  $n_j(z)$  la feta de carga positiva formada por las impurezas donadoras ionizadas en la región dopada. Fijada la densidad de impurezas donadoras, el ancho de esta capa de carga positiva es proporcional a la cantidad de electrones en el pozo cuántico.  $V_{xc,\sigma}(z)$  es el potencial de intercambio y correlación dado por  $V_{xc,\sigma}(z) = A^{-1} \delta E_{xc}/\delta n_\sigma(z)$ .

### 5.3.2 Formulación OEP para la funcional de XX y resultados numéricos

Para obtener la formulación OEP para este caso, particularizamos Ec.(4.64) para la funcional de intercambio exacto [Ec.(4.27) o (4.42)], que depende solamente de orbitales y autoenergías de KS ocupados y la reescribimos de la siguiente manera:

$$\sum_{i < F} S_{i\sigma}(z) = 0, \quad (5.13)$$

$$S_{i\sigma}(z) = n_{i\sigma} \psi_{x,i\sigma}(z) \xi_{i\sigma}(z) - \frac{1}{4\pi} C_{x,i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2, \quad (5.14)$$

donde  $i < F$  significa  $\varepsilon_{i\sigma} < \mu$ . Los corrimientos  $\psi_{x,i\sigma}(z)$  y constantes  $C_{x,i\sigma}$  los obtenemos de Ecs.(4.65) y (4.69) particularizadas para  $\mathcal{F} = E_x$ , respectivamente:

$$\psi_{x,i\sigma}(z) = \int dz' \Delta V_{x,i\sigma}(z') G_{i\sigma}(z', z) \xi_{i\sigma}(z'), \quad (5.15)$$

$$C_{x,i\sigma} = \bar{V}_{x,i\sigma} - \frac{1}{A} \frac{\partial E_x}{\partial n_{i\sigma}}. \quad (5.16)$$

En estas últimas ecuaciones,  $\bar{V}_{x,i\sigma}$  es el valor medio definido en Ec.(4.68) y  $\Delta V_{x,i\sigma}(z) = V_{x\sigma}(z) - u_{x,i\sigma}(z)$ , con el potencial orbital  $u_{x,i\sigma}(z)$  definido por:

$$u_{x,i\sigma}(z) = \frac{1}{2A n_{i\sigma}} \frac{1}{\xi_{i\sigma}(z)} \frac{\delta E_x}{\delta \xi_{i\sigma}(z)}. \quad (5.17)$$

Las cantidades  $\partial E_x/\partial n_{i\sigma}$  y  $\delta E_x/\delta \xi_{i\sigma}(z)$  en Ecs.(5.16) y (5.17) podemos obtenerlas explícitamente en términos de los orbitales y autoenergías de KS, ver Ecs.(5.3) y (5.4) de sección 5.2.

Notemos algunas características de la ecuación OEP [Ec.(5.13)] para este caso de un sistema abierto en la aproximación de sólo intercambio: a) si  $V_{x\sigma}(z)$  es el potencial de intercambio exacto del problema (i.e. satisface Ec.(5.13)), entonces el potencial  $V'_{x\sigma}(z)$  que se obtiene de sumar una constante independiente de  $z$  al potencial de intercambio exacto,  $V'_{x\sigma}(z) = V_{x\sigma}(z) + \alpha_\sigma$ , no es solución de la ecuación OEP (5.13), ya que si reemplazamos  $V_{x\sigma}(z)$  por  $V'_{x\sigma}(z)$  en la ecuación OEP nos queda  $\alpha_\sigma \sum_i \xi_{i\sigma}(z)^2 = 0$ , que se satisface sólo para  $\alpha_\sigma = 0$ . b) Integrando la Ec.(5.13) en  $z$  y utilizando la propiedad de ortogonalidad de los corrimientos de Ec.(4.70) obtenemos la importante propiedad:

$$\sum_{i < F} C_{x,i\sigma} = 0. \quad (5.18)$$

Ec.(5.18) no es más que la ecuación OEP Ec.(4.82) particularizada para la funcional de intercambio exacto.

Utilizando la ecuación OEP Ec.(5.13), las ecuaciones de KS de una partícula Ec.(4.5), la definición de los corrimientos en Ec.(5.15) y eliminando el índice de espín ya que consideramos una situación paramagnética (en este caso  $n_i = 2n_{i\sigma}$  y  $n(z) = 2n_\sigma(z)$ ), el potencial de intercambio exacto puede escribirse como la suma de tres términos (ver Apéndice C):

$$V_x(z) = V_{x1}(z) + V_{x2}(z) + V_{x3}(z), \quad (5.19)$$

con cada uno de ellos definido por:

$$V_{x1}(z) = \sum_{i < F} \frac{n_i \xi_i(z)^2}{n(z)} [u_{x,i}(z) + \Delta \bar{V}_{x,i}], \quad (5.20)$$

$$V_{x2}(z) = - \sum_{i < F} 2\pi n_i \frac{S_i(z)}{n(z)}, \quad (5.21)$$

$$V_{x3}(z) = - \sum_{i < F} \frac{T_i(z)}{n(z)}, \quad (5.22)$$

con  $T_i(z)$  definido por

$$T_i(z) = n_i \psi'_i(z) \xi'_i(z) - \frac{1}{2\pi} C_{x,i} \xi'_i(z)^2.$$

En las definiciones de arriba, la prima denota derivación con respecto a la variable  $z$ . En vista de la expresión de Ec.(5.19) para el potencial de intercambio, podemos explorar la aproximación que resultaría de despreciar  $V_{x2}(z)$  y  $V_{x3}(z)$  o, equivalentemente, igualar a cero los corrimientos. Esta expresión truncada para el potencial de intercambio:  $V_x(z) = V_{x1}(z)$  es idéntica a la obtenida en Ref.[21] (aproximación KLI). De acuerdo a esta equivalencia identificaremos entonces  $V_x^{KLI}(z) = V_{x1}(z)$ . En el régimen de una subbanda ocupada se obtiene exactamente  $V_{x2}(z) = V_{x3}(z) \equiv 0$ [58], entonces en este caso  $V_x(z) = V_x^{KLI}(z)$ . Un cálculo en la aproximación KLI en la situación de muchas subbandas ocupadas requiere, en esta configuración abierta, encontrar una solución autoconsistente de las ecuaciones de KS de una partícula (4.5) con  $V_x(z) = V_{x1}(z)$ , forzando la condición exacta de Ec.(5.18),

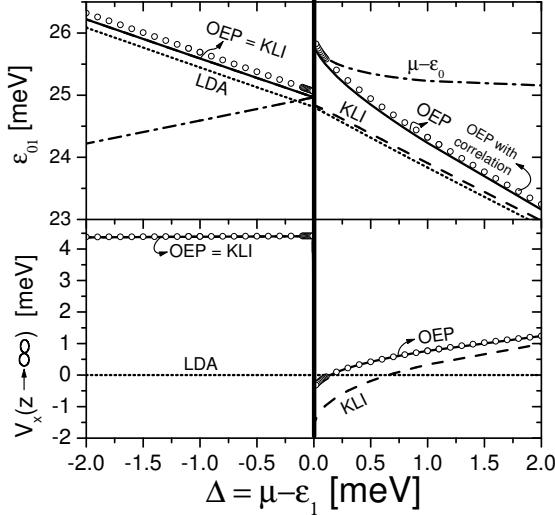


Fig. 5.6: Espectro de autoenergías de KS por diferentes métodos. Panel superior: espaciamiento de energía de intersubbanda  $\varepsilon_{01}$  y  $\mu - \varepsilon_0$ . Panel inferior: valor asintótico del potencial de intercambio  $V_x(z \rightarrow \infty) = \Delta \bar{V}_x^m$ . En el régimen 1S la aproximación KLI coincide exactamente con el resultado exacto OEP. Círculos abiertos: lo mismo que arriba, pero incluyendo correlación a la LDA.

fijando de este modo la constante asintótica del potencial con respecto al nivel de Fermi. Este procedimiento determina únicamente  $V_{x1}(z)$ . Es importante notar, sin embargo, que lo que aquí denominamos aproximación KLI no es exactamente lo mismo que lo considerado en Ref.[21]. Mientras que las expresiones para  $V_x^{KLI}(z)$  son idénticas para ambos casos, las condiciones de contorno son distintas. En nuestro caso utilizamos Ec.(5.18), mientras que en otros estudios se impone la condición  $\bar{V}_x^m = \bar{u}_x^m$  para satisfacer el comportamiento asintótico correcto ( $m$  denota el índice de la subbanda ocupada de mayor energía).

En la Fig.(5.5) mostramos el potencial de intercambio exacto obtenido para distintos llenados  $\Delta = \mu - \varepsilon_1 = 2\pi n_1$  de la segunda subbanda. El potencial de intercambio se calculó numéricamente utilizando el método iterativo descripto en la última sección del Apéndice C. Notar las grandes diferencias para el potencial de intercambio  $V_x(z)$  en las distintas situaciones  $\Delta \rightarrow 0^-$ (A) o  $\Delta \rightarrow 0^+$ (B), así como la joroba que el potencial de intercambio desarrolla para pequeñas ocupaciones de la segunda subbanda y el rápido decaimiento de esta joroba a medida que se ocupa más y más la segunda subbanda (C).

En la Fig.(5.6) mostramos el espectro de autoenergías de KS en la vecindad de la transición una subbanda→dos subbandas (1S → 2S). El panel superior corresponde a la energía de intersubbanda  $\varepsilon_{01} = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$ , calculada en tres aproximaciones distintas: intercambio exacto o OEP, KLI y LDA. El panel inferior muestra los valores asintóticos del potencial de intercambio. Notamos un incremento abrupto de  $\varepsilon_{01}^{OEP}$  cuando el sistema pasa del régimen 1S al 2S. Esto contrasta con la caída discontinua de  $\varepsilon_{01}^{KLI}$  y la continuidad de  $\varepsilon_{01}^{LDA}$ . También es notable el

salto abrupto de  $V_x(z \rightarrow \infty)$  en las aproximaciones OEP y KLI en  $\Delta = 0$ .

### 5.3.3 Análisis teórico de los resultados obtenidos

En el resto de esta sección daremos una breve explicación de cada uno de estos resultados mostrados en las figuras (5.5) y (5.6). Empezamos con el comportamiento asintótico de  $V_x(z)$ , para el caso de muchas subbandas ocupadas  $m > 1$ . Siguiendo el análisis de Ref.[20], y basados en el hecho de que  $\xi_i(z \rightarrow \infty) \rightarrow e^{-\beta_i z}$  (sin considerar factores que involucren potencias de  $z$ ) con  $\beta_i > 0$  y  $\beta_i < \beta_j$  si  $\varepsilon_i > \varepsilon_j$ , se puede derivar de la ecuación diferencial para los corrimientos en el límite asintótico (ver Apéndice C), que  $\psi_{i < m}(z \rightarrow \infty) \rightarrow e^{-\beta_m z}$ . Del análisis asintótico de Ec.(5.13) obtenemos  $\psi_m(z \rightarrow \infty) \rightarrow [C_{x,m}/(k_F^m)^2]e^{-\beta_m z}$  (ver Apéndice C). En consecuencia, todos los corrimientos correspondientes a subbandas ocupadas decaen exponencialmente con el mismo exponente  $\beta_m$ . Insertando este resultado en la expresión asintótica para  $V_x(z)$ , que involucra restringir la suma sobre subbandas ocupadas a sólo el último término ( $i = m$ ), puede comprobarse que  $V_{x2}(z)$  y  $V_{x3}(z)$  se hacen cero (dentro del orden principal) mientras que la contribución de  $V_{x1}(z)$  permanece finita,

$$V_x(z \rightarrow \infty) \rightarrow V_{x1}(z \rightarrow \infty) \rightarrow u_{x,m}(z \rightarrow \infty) + \Delta \bar{V}_{x,m}, \quad (5.23)$$

donde el límite asintótico del potencial orbital es (ver Apéndice C):

$$u_{x,m}(z \rightarrow \infty) \rightarrow -\frac{1}{z}. \quad (5.24)$$

La ecuación (5.23) coincide con el resultado asintótico encontrado en aplicaciones del método OEP para sistemas cerrados [15]. En tales casos, el potencial de intercambio exacto está definido a menos de una constante aditiva, que se fija arbitrariamente mediante la elección  $\Delta \bar{V}_{x,m} = 0$ . Sin embargo, la constante es automáticamente generada por la formulación OEP, ya que como vimos anteriormente la formulación OEP completa no es invariante ante la adición de una constante al potencial de intercambio. Recordando que  $\Delta \bar{V}_{x,m} = \bar{V}_{x,m} - \bar{u}_{x,m}$ , no hay ninguna razón para esperar un cambio continuo en el valor de la constante asintótica en la transición  $1S \rightarrow 2S$ . Esto explica el salto abrupto en  $\Delta = 0$  en la Fig.(5.6). La aproximación KLI también presenta este salto en la constante asintótica, pero cuantitativamente no es muy precisa, dando un salto 23% mayor al exacto.  $V_x^{LDA}(z \rightarrow \infty) = 0$ , independientemente del llenado  $\Delta$ .

Ahora nos concentraremos en el efecto de la formación de una joroba en el potencial de intercambio exacto, que podemos ver en la Fig.(5.5). Este efecto se debe a la contribución  $V_{x2}(z)$  en  $V_x(z)$ . Para ver esto, analicemos  $V_{x2}(z)$  en el límite  $n_1 \rightarrow 0^+$ . Este régimen correspondiente a la segunda subbanda casi vacía, podemos aproximar  $V_{x2}(z) \simeq C_{x,0} - 2\pi n_0 \psi_0(z)/\xi_0(z)$ . Usando  $S_0(z) + S_1(z) = 0$  y  $C_{x,0} + C_{x,1} = 0$ , encontramos que  $\psi_0(z) \simeq C_{x,0} [\xi_0(z)^2 - \xi_1(z)^2] / 2\pi \xi_0(z) n_0$ . Reemplazando  $\psi_0(z)$  en la última expresión para  $V_{x2}(z)$ , obtenemos  $V_{x2}(z) \simeq C_{x,0} [\xi_1(z)/\xi_0(z)]^2$ . Graficamos esta aproximación para  $V_{x2}(z)$  en Fig.(5.5) (línea gruesa), mostrando que corresponde al valor límite del  $V_x(z)$  total si  $\Delta \rightarrow 0^+$  en la región donde el cociente  $\xi_1(z)/\xi_0(z)$  es grande, excluyendo la región asintótica, que está

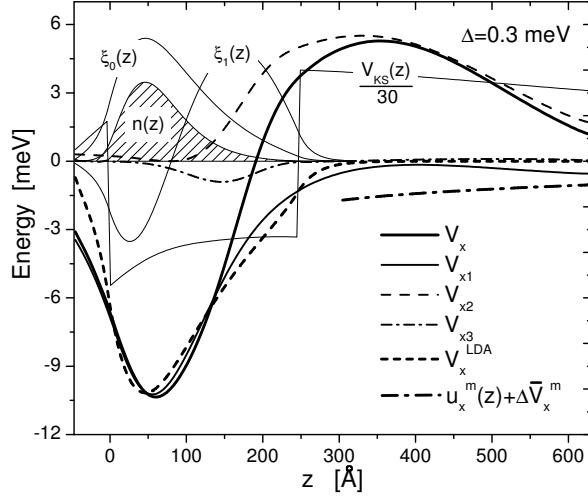


Fig. 5.7: Potenciales de intercambio en las aproximaciones OEP y LDA para  $\Delta = 0.3\text{meV}$ .  $\xi_0(z)$  y  $\xi_1(z)$  son las funciones de onda de la primera y segunda subbanda, y  $n(z)$  es proporcional a la densidad. La expresión asintótica de es graficada solamente en la región de la barrera.  $V_x$  (línea llena) y  $V_x$  incluyendo efectos de correlación a la LDA (no mostrado) son indistinguibles en la escala de la figura.

dominada por  $V_{x1}(z)$ . Como  $V_{x2}(z)$  [y  $V_{x3}(z)$ ] son despreciados en la aproximación KLI, el efecto de la joroba también se pierde. Desde este punto de vista la aproximación KLI no es buena para pequeñas ocupaciones de la segunda subbanda.

En la Fig.(5.7) mostramos las distintas contribuciones al potencial de intercambio, con el propósito de describir mejor las características de cada una. Las contribuciones  $V_{x,1}(z)$ ,  $V_{x,2}(z)$  y  $V_{x,3}(z)$  se calcularon utilizando las ecuaciones (5.20)-(5.22) con los orbitales y autoenergías del sistema ya convergido por el método iterativo descripto en la última sección del Apéndice C. Vemos claramente en esta figura que el efecto de la joroba es producido por la contribución  $V_{x2}(z)$ , mientras que  $V_{x1}(z)$  domina en la región de alta densidad y da también la contribución principal a  $V_x(z)$  en la región asintótica, de acuerdo al resultado de Ec.(5.23). La contribución  $V_{x3}(z)$  es pequeña en todas las situaciones analizadas.

La formación de esta barrera de potencial significativa (la joroba) explica el abrupto incremento de  $\varepsilon_{01}^{OEP}$  en el momento en que se ocupa con unos pocos electrones la segunda subbanda: como la barrera se forma en la región espacial donde  $\xi_1(z)$  es grande, la misma afecta principalmente a electrones de la segunda subbanda, resultando en un incremento del espacioamiento de intersubbanda  $\varepsilon_{01}^{OEP}$ . Sin embargo, este incremento es el resultado de dos contribuciones opuestas: la formación de la barrera, que tiende a incrementar  $\varepsilon_{01}^{OEP}$ , y la disminución abrupta del valor de  $V_x(z \rightarrow \infty)$ , que tiende a disminuir  $\varepsilon_{01}^{OEP}$ . Esto ultimo se debe a que la subbanda  $i = 1$  está más extendida que la subbanda con  $i = 0$  y por lo tanto es más sensible a este cambio en el límite asintótico (el fondo del potencial de intercambio, y por lo tanto  $\varepsilon_0$ , prácticamente no cambia al modificarse el límite asintótico). El hecho de

que la suma de los dos efectos resulta en un incremento neto de  $\varepsilon_{01}^{OEP}$  implica que el efecto de la barrera repulsiva sobrepasa el efecto de la disminución de la constante asintótica. Este último efecto es el único incluido en  $\varepsilon_{01}^{KLI}$ , resultando en una abrupta disminución de  $\varepsilon_{01}^{KLI}$  en la transición  $1S \rightarrow 2S$ . Finalmente,  $\varepsilon_{01}^{LDA}$ , muestra una transición suave en  $\Delta = 0$ , como resultado de la ausencia de la barrera de potencial y de la discontinuidad de la constante asintótica.

El cambio discontinuo de la forma del potencial de intercambio, al ocupar la segunda subbanda, induce una transferencia de carga desde la subbanda minoritaria hacia la otra, optimizando la energía de intercambio debido a la maximización del solapamiento de la función de onda.

Hemos supuesto que el intercambio es la contribución dominante, aunque como veremos más adelante las correlaciones introducen discontinuidades de subbanda muy importantes. Sin embargo, la inclusión del potencial de correlación no afecta los resultados analíticos que obtuvimos para la forma de la joroba en el límite  $n_0 \rightarrow 0^+$ , por lo tanto los efectos para la contribución de intercambio vistos en esta sección son muy robustos ante la inclusión de correlaciones. Para obtener una primera estimación de la importancia de la inclusión de correlaciones en los resultados obtenidos para la contribución de intercambio, mostramos en la Fig.(5.6) con círculos abiertos el efecto de reemplazar  $V_x^{OEP}(z)$  por  $V_x^{OEP}(z) + V_c^{LDA}(z)$ , en  $\varepsilon_{01}^{OEP}$  y  $V_x^{OEP}(z \rightarrow \infty)$ . Esto implica recalcular las soluciones autoconsistentes para todo  $\Delta$ , con  $V_x^{OEP}(z)$  obtenido de acuerdo al procedimiento OEP, mientras que  $V_c^{LDA}(z) = (1/A)\delta E_c^{LDA}/\delta n(z)$ . Podemos ver que la corrección a  $\varepsilon_{01}^{OEP}$  introducida por la inclusión de correlación a la LDA es muy pequeña ( $\sim 0.1$  meV para todo  $\Delta$ ).

### 5.3.4 Conclusiones

El potencial de intercambio exacto tiene una cantidad de características notables en la aplicación a un pozo cuántico abierto: a medida que se desocupa la subbanda ocupada más energética,  $V_x(z)$  desarrolla una estructura tipo barrera en la región espacial donde la densidad electrónica comienza a ser dominada por los electrones de esa subbanda; la altura de la barrera se hace más y más grande a medida que la ocupación de la subbanda más energética tiende a cero. El límite asintótico  $V_x(z \rightarrow \infty)$  depende fuertemente del llenado, mostrando un salto abrupto en la transición  $1S \rightarrow 2S$ . Finalmente, los efectos combinados de la formación de la barrera de potencial y de la discontinuidad del límite asintótico hacen que la energía de intersubbanda sea discontinua, creciendo abruptamente en la transición  $1S \rightarrow 2S$ . Esta discontinuidad está íntimamente relacionada con la aparición de un nuevo grado de libertad en el sistema relacionado con la posibilidad de redistribuirse los electrones entre dos subbandas. En el caso del intercambio exacto, para un dado número de electrones el sistema optimiza la energía correspondiente poniendo a todos los electrones en una sola subbanda, en la que el solapamiento espacial es mayor. Esto lo efectúa el potencial de intercambio mediante el desarrollo de una gran barrera de potencial a medida que se desocupa un subbanda, favoreciendo una configuración de una sola subbanda ocupada.

El límite asintótico del potencial de intercambio exacto va como  $-1/z$  más una constante

que depende del valor medio de la diferencia entre el potencial de intercambio exacto y el potencial orbital de la subbanda ocupada más energética. El decaimiento exacto  $-1/z$  contrasta con el decaimiento exponencial obtenido en aproximaciones tipo LDA. Este resultado no depende del número de subbandas ocupadas y es genérico para todo sistema C2D (no depende de la distribución de carga positiva ni de la aproximación que se haga para la contribución de correlación). Si bien no es claro si este resultado es válido en el límite continuo (pozo semiinfinito), ha sido confirmado con precisión para sistemas C2D muy anchos, con una gran cantidad de subbandas ocupadas [31]. Esto sugiere que el potencial de intercambio exacto da una contribución importante al potencial de carga imagen que siente un electrón situado frente a un superficie metálica.



---

## CAPÍTULO 6

---

# CORRELACIÓN EXACTA A SEGUNDO ORDEN EN TPKS APLICADA A SISTEMAS CUASI 2D

---

### 6.1 Introducción

En este capítulo estudiaremos el potencial de correlación exacto, en sistemas cuasibidimensionales, correspondiente a la funcional orbital de correlación en teoría de perturbaciones de KS a segundo orden (obtenida en la sección 4.3). El capítulo está dividido en dos secciones. La primera (sección 6.2), está dedicada al estudio del potencial de correlación en un sistema definido por un potencial de KS cuadrado y de una sola subbanda ocupada [29]. Estas suposiciones simplificadoras nos permitirán, por un lado, estudiar el cumplimiento de límites exactos de la funcional y del esquema OEP correspondiente, y por otro, obtener una primera impresión de las propiedades del potencial de correlación, que veremos son genéricas para sistemas más complejos. La sección 6.3, la dedicaremos al estudio de la contribución de correlación en un sistema realista: el gas C2D formado en una heteroestructura semiconductora tipo GaAs/AlGaAs, con dopaje lateral modulado. Estudiaremos en particular la transición de una a dos subbandas ocupadas, y compararemos nuestros resultados con evidencia experimental disponible para la transición en este tipo de sistemas. Las aplicaciones del OEP para la funcional de correlación que tratamos aquí son escasas (para sistemas de dos electrones ver Ref.[69], para ver como estas funcionales describen fuerzas de van der Waals, ver Refs.[68] y [70], para sistemas atómicos despreciando el término  $E_{c,1}$  ver [14] y [68]), por lo que este estudio [30] representa una contribución valiosa desde el punto de vista del estudio de funcionales orbitales. No obstante las dificultades numéricas planteadas por este tipo de funcionales, es creciente el número de aplicaciones a distintos tipos de sistemas. Este interés se debe en particular a la precisión de los resultados obtenidos y a las ventajas de descripción con respecto a funcionales usuales basadas en aproximaciones locales o semilocales (LDA, GGA, etc.), algunas de las cuales estudiaremos en este capítulo.

## 6.2 Analizando la nueva funcional de correlación: aplicación a un potencial de KS cuadrado

S.Rigamonti y C.R. Proetto, Phys. Rev. B 73, 235319 (2006)

La funcional de correlación  $E_c$  que obtuvimos haciendo uso de la teoría de perturbaciones de KS, y que para los sistemas C2D tiene la expresión orbital dada por Ecs.(4.44) y (4.45), posee las siguientes características que dificultan su tratamiento:

- depende explícitamente de orbitales y energías de KS ocupados y desocupados,
- su cálculo implica la evaluación numérica de integrales de orden 9 y
- complicados límites de integración, impuestos por la intersección de hasta cuatro círculos (y/o anticírculos) de Fermi de distinto radio.

El primer punto hace que los métodos de cálculo desarrollados anteriormente en el capítulo 5 para el potencial de intercambio exacto, cuya funcional energía depende únicamente de orbitales ocupados, no sean eficientes para el cálculo del potencial de correlación. La razón por la cual estos métodos dejan de ser eficientes es que requieren el cálculo de potenciales orbitales y corrimientos para *todos* los orbitales de KS (ocupados y desocupados). Si a esto agregamos el segundo punto, sobre el elevado orden de las integrales a efectuar, vemos que los métodos anteriores se hacen altamente inefficientes. El tercer punto agrega complicaciones analíticas y hacen muy engorrosa la implementación numérica del cálculo de las integrales. Esta es una complicación real, ya que un cálculo preciso de las integrales requiere una discretización adecuada de la regiones de integración, y en consecuencia un conocimiento preciso de los límites de integración impuestos por las intersecciones de discos (como ejemplo, observar los complicados límites en las variables  $p$ ,  $q$  y  $\theta$  impuestos por la configuración de la Fig.(4.2)).

Con el objetivo de aliviar un poco estas dificultades, pero sin recurrir a aproximaciones, investigamos en esta sección el caso particular de un pozo cuántico en el régimen de una sola subbanda ocupada ( $1S$ ). En este caso, el tercer punto se simplifica ya que, mediante un cambio de variables, las intersecciones de círculos pueden escribirse como intersecciones de círculos de radio unidad y muchas de las integrales pueden hacerse de forma analítica (ver apéndice B), reduciéndose también el orden de las integrales. Para evitar el cálculo iterativo que implica un cálculo autoconsistente (con sus múltiples evaluaciones del potencial), hemos supuesto un potencial de KS cuadrado, y sobre esa base hemos obtenido los orbitales y autoenergías de KS necesarios para el cálculo del potencial. Si bien esto hace que el modelo sea menos realista (ya que sería más apropiado suponer un  $V_{ext}(z)$  cuadrado y obtener  $V_{KS}$  de forma autoconsistente), nuestra intención en esta primera parte es obtener una caracterización general del potencial de correlación. Con la experiencia adquirida en este primer trabajo, encaramos luego el cálculo autoconsistente realista de un pozo cuántico con dos subbandas ocupadas en la sección 6.3. En esta sección presentamos también el desarrollo de un método de cálculo para el potencial de correlación que evita el cálculo de los potenciales orbitales y los

corrimientos. Este método que desarrollamos es general, aplicable también a pozos cuánticos con más de una subbanda ocupada.

Esta sección está compuesta de cinco subsecciones. En la subsección 6.2.1 presentamos el formalismo OEP particularizado al caso de una sola subbanda ocupada y mostramos cómo la expresión OEP obtenida tiende al límite 2D estricto correcto, confirmando la exactitud del esquema de cálculo OEP para sistemas C2D. En la subsección 6.2.2 particularizamos las expresiones de las distintas funcionales de energía de intercambio y correlación para el caso de una sola subbanda ocupada, investigando también el límite 2D estricto. En la subsección 6.2.3 presentamos un nuevo método numérico para el cálculo de potenciales correspondientes a funcionales de energía que dependen tanto de orbitales ocupados como desocupados. Finalmente, en las secciones 6.2.4 y 6.2.5 presentamos, respectivamente, la aplicación de los resultados teóricos anteriores al caso particular de un pozo de KS cuadrado y las conclusiones.

### 6.2.1 OEP en el caso de una sola subbanda ocupada y límite 2D estricto

Comenzaremos analizando el esquema OEP para una sola subbanda ocupada correspondiente a funcionales que sólo dependen de orbitales de KS ocupados, siguiendo con el caso de funcionales más generales, que dependen de orbitales ocupados y desocupados. Finalmente analizaremos el OEP en el límite 2D estricto para ambos casos.

#### Funcionales dependientes sólo de orbitales ocupados

Aquí obtendremos una expresión orbital explícita para el potencial  $V_{\mathcal{F},\sigma}(z)$  mediante la aplicación del OEP a una funcional implícita  $\mathcal{F}$  que sólo depende de orbitales ocupados (como por ejemplo la funcional de intercambio exacto en Ec.(3.4)). Investigaremos el caso de un sistema C2D con una sola subbanda ocupada (caso 1S). En la sección 5.3 obtuvimos el OEP correspondiente a funcionales dependientes sólo de subbandas ocupadas ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ):

$$\sum_{i < F} S_{i\sigma}(z) = 0, \quad (6.1)$$

$$\sum_{i < F} C_{\mathcal{F},i\sigma} = 0. \quad (6.2)$$

La Ec.(6.2) para el caso 1S implica  $C_{\mathcal{F},1\sigma} = 0$ . Insertando este resultado en la definición para  $S_{i\sigma}(z)$  [Ec.(5.14) con  $x$  reemplazado por  $\mathcal{F}$ ]:

$$S_{i\sigma}(z) = n_{i\sigma} \psi_{\mathcal{F},i\sigma}(z) \xi_{i\sigma}(z) - \frac{1}{4\pi} C_{\mathcal{F},i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2, \quad (6.3)$$

obtenemos (teniendo en cuenta la ecuación OEP 6.1)  $\psi_{\mathcal{F},1\sigma}(z) = 0$ . De la definición de los corrimientos  $\psi_{\mathcal{F},i\sigma}(z)$  en Ec.(4.65), vemos que el valor nulo del corrimiento correspondiente a  $i = 1$  implica  $\Delta V_{\mathcal{F}1\sigma}(z) = \alpha_{\mathcal{F}\sigma}$ , con  $\alpha_{\mathcal{F}\sigma}$  una constante independiente de  $z$ , ya que, como se deduce de la definición de  $G_{i\sigma}(z', z)$  en Ec.(4.57):

$$\int dz' G_{i\sigma}(z', z) \xi_{i\sigma}(z') = 0.$$

De la definición de  $\Delta V_{\mathcal{F}i\sigma}(z)$  en Ec.(4.67) nos queda finalmente:

$$V_{\mathcal{F}\sigma}(z) = u_{\mathcal{F},1\sigma}(z) + \alpha_{\mathcal{F}\sigma}, \quad (6.4)$$

donde  $u_{\mathcal{F},1\sigma}(z)$  es el potencial orbital correspondiente a la primera subbanda definido en Ec.(4.69). La constante  $\alpha_{\mathcal{F}\sigma}$  queda determinada por la ecuación OEP restante Ec.(6.2).

$$C_{\mathcal{F},1\sigma} = \bar{V}_{\mathcal{F}1\sigma} - \frac{1}{A} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_{1\sigma}} = \bar{u}_{\mathcal{F}1\sigma} + \alpha_{\mathcal{F}\sigma} - \frac{1}{A} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_{1\sigma}} = 0,$$

de la cual obtenemos

$$\alpha_{\mathcal{F}\sigma} = \frac{1}{A} \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_{1\sigma}} - \bar{u}_{\mathcal{F}1\sigma}. \quad (6.5)$$

De Ec.(4.80) particularizada para funcionales que dependen únicamente de orbitales ocupados, obtenemos  $\partial \mathcal{F}/\partial \mu_\sigma|_{V_{KS}} = \partial \mathcal{F}/\partial n_{1\sigma} 4\pi$ , donde  $\partial \mathcal{F}/\partial \mu_\sigma|_{V_{KS}}$  se define como la variación de la funcional  $\mathcal{F}$  causada por una variación del potencial químico  $\mu_\sigma$  correspondiente a los electrones con proyección de espín  $\sigma$ , dejando fija la estructura electrónica ( $V_{KS}$ ) y el potencial químico para los electrones de espín opuesto. Usando este resultado y reemplazando Ec.(6.5) en Ec.(6.4) obtenemos:

$$V_{\mathcal{F}\sigma}(z) = [u_{\mathcal{F},1\sigma}(z) - \bar{u}_{\mathcal{F}1\sigma}] + \frac{4\pi}{A} \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu_\sigma} \right|_{V_{KS}}. \quad (6.6)$$

La ecuación (6.6) es un resultado exacto, que nos dice que en el caso físicamente relevante de sólo una subbanda ocupada el potencial exacto correspondiente a la funcional implícita  $\mathcal{F}$  en el formalismo de KS, está dado por el potencial orbital correspondiente a la subbanda de menor energía (la única ocupada) más una constante bien definida en términos de la funcional  $\mathcal{F}$ . Calculando el valor medio de  $V_{\mathcal{F}\sigma}(z)$  en Ec.(6.6), i.e.  $\int dz \xi_{1\sigma}(z)^2 V_{\mathcal{F}\sigma}(z)$ , obtenemos:

$$\bar{V}_{\mathcal{F}1\sigma} = \frac{4\pi}{A} \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu_\sigma} \right|_{V_{KS}}. \quad (6.7)$$

### Caso general: funcionales dependientes de orbitales ocupados y desocupados

En este caso, las ecuaciones OEP son:

$$\sum_i S_{i\sigma}(z) = 0, \quad (6.8)$$

$$\sum_i C_{\mathcal{F},i\sigma} = 0. \quad (6.9)$$

Vemos que la diferencia con Ecs.(6.1) y (6.2) para el caso de funcionales dependientes sólo de subbandas ocupadas, es que aquí la suma en el índice  $i$  es sobre todas las subbandas. Por esta razón no nos es posible en este caso encontrar una expresión sencilla para  $V_{\mathcal{F}\sigma}(z)$  en términos del potencial orbital  $u_{\mathcal{F}1\sigma}(z)$ , como hicimos en Ec.(6.6). Sin embargo, mediante Ec.(6.9) es posible hallar un importante resultado para el valor medio del potencial. Usando la definición

de  $C_{\mathcal{F}i\sigma}$  en Ec.(4.83), vemos que la ecuación OEP (6.9) implica, para el caso de una sola subbanda ocupada:

$$\bar{V}_{\mathcal{F}1\sigma} = \frac{1}{A} \sum_i \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial n_{i\sigma}}. \quad (6.10)$$

Ahora podemos usar la relación obtenida en Ec.(4.80) para reescribir Ec.(6.10) como:

$$\bar{V}_{\mathcal{F}1\sigma} = \frac{4\pi}{A} \left. \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu_\sigma} \right|_{V_{KS}}. \quad (6.11)$$

Veremos que esta última relación nos permite obtener el límite 2D estricto correcto para el tipo más general de funcionales dependientes de orbitales ocupados y desocupados. La expresión para el valor medio del potencial  $V_{\mathcal{F}\sigma}(z)$  en Ec.(6.7) es consistente con el resultado en Ec.(6.11): el valor medio del potencial no depende de si la funcional  $\mathcal{F}$  depende sólo de subbandas ocupadas o de subbandas ocupadas y desocupadas.

### Límite 2D estricto

El potencial  $\mu_{\mathcal{F}}^{(2D)}(\boldsymbol{\rho})$  correspondiente a una funcional  $F^{(2D)}$  en un gas de electrones estrictamente bidimensional se define, análogamente al caso 3D, como:

$$\mu_{\mathcal{F}\sigma}^{(2D)}(\boldsymbol{\rho}) = \frac{\delta F^{(2D)}}{\delta \eta_\sigma(\boldsymbol{\rho})}, \quad (6.12)$$

donde  $\eta_\sigma(\boldsymbol{\rho})$  es la densidad bidimensional en el punto  $\boldsymbol{\rho}$ . Si el gas es homogéneo, el potencial no dependerá de la coordenada  $\boldsymbol{\rho}$ , y por lo tanto podemos escribir:

$$\delta F^{(2D)} = \int \mu_{\mathcal{F}\sigma}^{(2D)}(\boldsymbol{\rho}) \delta \eta_\sigma(\boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho} = A \mu_{\mathcal{F}\sigma}^{(2D)} \delta \eta_\sigma, \quad (6.13)$$

donde tomamos una variación  $\delta \eta_\sigma(\boldsymbol{\rho}) = \delta \eta_\sigma$  independiente de  $\boldsymbol{\rho}$ . Ec.(6.13) nos permite escribir entonces el potencial para un gas homogéneo 2D como:

$$\mu_{\mathcal{F}\sigma}^{(2D)} = \frac{1}{A} \frac{\partial F^{(2D)}}{\partial \eta_\sigma}. \quad (6.14)$$

Teniendo en cuenta que la densidad bidimensional en un gas 2D vale  $\eta_\sigma = \mu_\sigma / 4\pi$ , podemos reemplazar en Ec.(6.14) para obtener:

$$\mu_{\mathcal{F}\sigma}^{(2D)} = \frac{4\pi}{A} \frac{\partial F^{(2D)}}{\partial \mu_\sigma}. \quad (6.15)$$

Vemos aquí que el potencial 2D estricto está directamente relacionado con el valor medio del potencial  $\bar{V}_{\mathcal{F}1\sigma}$  en Ecs.(6.7) y (6.11). Sin embargo, la funcional  $F^{(2D)}$  en Ec.(6.15) es para un sistema estrictamente 2D, mientras que  $\mathcal{F}$  en Ecs.(6.7) y (6.11) es una funcional C2D, es decir, depende de orbitales de KS con una extensión finita en la dirección  $z$ . Teniendo en cuenta

que para obtener el límite 2D estricto de una funcional C2D debemos hacer el reemplazo  $\xi_{1\sigma}(z) \rightarrow \sqrt{\delta(z)}$ , [12] podemos escribir:

$$\lim_{\xi_{1\sigma} \rightarrow \sqrt{\delta(z)}} \bar{V}_{\mathcal{F}1\sigma} = \frac{4\pi}{A} \frac{\partial}{\partial \mu_\sigma} \left( \lim_{\xi_{1\sigma} \rightarrow \sqrt{\delta(z)}} \mathcal{F} \right) = \frac{4\pi}{A} \frac{\partial F^{(2D)}}{\partial \mu_\sigma} = \mu_{\mathcal{F}\sigma}^{(2D)}. \quad (6.16)$$

En este límite el gas de electrones estará confinado en el plano  $z = 0$ , por lo que en el límite C2D → 2D tendremos la relación:

$$V_{\mathcal{F}\sigma}(z) \longrightarrow V_{\mathcal{F}\sigma}(0). \quad (6.17)$$

Por otro lado, vemos que en el límite 2D:

$$V_{\mathcal{F}\sigma}(0) = \int dz \delta(z) V_{\mathcal{F}\sigma}(z) = \lim_{\xi_{1\sigma}(z) \rightarrow \sqrt{\delta(z)}} \bar{V}_{\mathcal{F}1\sigma}. \quad (6.18)$$

Las Ecs.(6.16-6.18) pueden resumirse en la expresión buscada:

$$\lim_{C2D \rightarrow 2D} V_{\mathcal{F}\sigma}(z) \rightarrow \mu_{\mathcal{F}\sigma}^{(2D)}. \quad (6.19)$$

Este análisis muestra la relevancia de la inclusión de la ecuación OEP (6.9) en el cálculo de  $V_{\mathcal{F}\sigma}(z)$ . En un sistema cerrado la Ec.(6.9) fija una constante aditiva al potencial (que erróneamente podría considerarse irrelevante en un sistema cerrado), asegurando la obtención del límite 2D correcto. Este resultado confirma la exactitud de nuestro esquema de cálculo OEP para sistemas cuasi bidimensionales.

### 6.2.2 Funcionales de intercambio y correlación: caso 1S y límite 2D

Las expresiones orbitales para las funcionales  $E_x$ ,  $E_{c,1}$  y  $E_{c,2}$  obtenidas en la sección 4.3 se simplifican notablemente en el caso de una subbanda ocupada. En lugar de energías totales, en esta sección será más conveniente trabajar con energías por partícula. Para ello definimos:  $\varepsilon_x = E_x/N$ ,  $\varepsilon_{c,1} = E_{c,1}/N$ ,  $\varepsilon_c^{intra} = E_c^{intra}/N$ ,  $\varepsilon_c^{intra-inter} = E_c^{intra-inter}/N$  y  $\varepsilon_c^{inter} = E_c^{inter}/N$ , con  $N = AK^2/2\pi$  y  $K = k_{F,1}$ . Particularizando Ecs.(4.42) y (4.44) para el caso paramagnético con una subbanda ocupada y usando las definiciones anteriores obtenemos:

$$\varepsilon_x = -\frac{K}{2\pi} \int_0^\infty dp V_{11,11}(Kp) J_{\underline{0}\underline{0}}^{1,1}(0, p, 0), \quad (6.20)$$

$$\varepsilon_{c,1} = \frac{K^2}{\pi^2} \sum_{j>1} \frac{1}{\varepsilon_j} \int_0^\infty dp dq V_{11,1j}(Kp) V_{j1,11}(Kq) F(p, q), \quad (6.21)$$

con

$$F(p, q) = J_{\underline{0}\underline{0}}^{1,1}(0, p, 0) J_{\underline{0}\underline{0}}^{1,1}(0, q, 0) - \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\theta J_{\underline{0}\underline{1}}^{1,1}(\theta, p, q).$$

El primer sumando a la derecha de esta expresión para  $F(p, q)$  viene de la expresión analítica explícita para  $V_x(z)$  mostrada más abajo, que da:

$$\bar{V}_{x,1j} = -\frac{K}{\pi} \int_0^2 dp V_{11,1j}(Kp) J_{\underline{0}\underline{0}}^{1,1}(0, p, 0).$$

Con respecto a las tres contribuciones que vienen de  $E_{c,2}$  [ver sección 4.3], tenemos:

$$\varepsilon_c^{intra} = - \iint_0^\infty dp dq \frac{V_{11,11}(Kq)}{(2\pi)^2} \left[ \frac{2p}{q} V_{11,11}(Kq) - V_{11,11}(Kp) \right] F_{\underline{1}\underline{1}}^{11}(0, p, q), \quad (6.22)$$

$$\varepsilon_c^{intra-inter} = -2 \sum_{m>1} \iint_0^\infty dp dq \frac{V_{11,1m}(Kq)}{(2\pi)^2} \left[ \frac{2p}{q} V_{m1,11}(Kq) - V_{m1,11}(Kp) \right] F_{\underline{0}\underline{1}}^{11}\left(\frac{\varepsilon_{m1}}{K^2}, p, q\right), \quad (6.23)$$

$$\varepsilon_c^{inter} = - \sum_{l,m>1} \iint_0^\infty dp dq \frac{V_{11,lm}(Kq)}{(2\pi)^2} \left[ \frac{2p}{q} V_{ml,11}(Kq) - V_{ml,11}(Kp) \right] F_{\underline{0}\underline{1}}^{01}\left(\frac{\varepsilon_{lm,11}}{K^2}, p, q\right). \quad (6.24)$$

Definimos aquí para su uso posterior  $\varepsilon_{c,2} = \varepsilon_c^{intra} + \varepsilon_c^{intra-inter} + \varepsilon_c^{inter}$ . En el Apéndice B damos expresiones analíticas para algunas de las integrales de intersección de círculos que aparecen en Ecs.(6.20)-(6.24) y una expresión analítica para la integral en  $p$  para la parte directa (i.e. la que contiene el producto  $V_{11,lm}(Kq)V_{ml,11}(Kq)$  en Ec.(6.24)) de  $\varepsilon_c^{inter}$ . Con estas expresiones explícitas para  $\varepsilon_x$  y  $\varepsilon_c \equiv \varepsilon_{c,1} + \varepsilon_{c,2}$  para el caso 1S, podemos aplicar la formulación obtenida en la subsección 6.2.1 para el OEP en el caso 1S. Allí obtuvimos, para el caso de funcionales  $\mathcal{F}$  que dependen sólo de subbandas ocupadas, que

$$V_{\mathcal{F}}(z) = u_{\mathcal{F},1}(z) + \alpha_{\mathcal{F}}$$

El potencial orbital  $u_{\mathcal{F},1}(z)$  y la constante  $\alpha_{\mathcal{F}}$  pueden obtenerse directamente de las Ecs.(6.20) y (6.22) para las contribuciones de intercambio ( $\mathcal{F} = E_x$ ) e intra ( $\mathcal{F} = E_c^{intra}$ ), ya que ambas funcionales dependen únicamente de la subbanda ocupada  $i = 1$ . Para el potencial orbital correspondiente al intercambio obtenemos:

$$u_{x,1}(z) = -\frac{K}{\pi} \int_0^\infty dq V_{11}(Kq, z) J_{\underline{0}\underline{0}}^{11}(0, q, 0), \quad (6.25)$$

con la función  $V_{ij}(q, z)$  definida por

$$V_{ij}(q, z) = \int_{-\infty}^\infty dz' \xi_i(z') \xi_j(z') e^{-q|z-z'|}.$$

Para el potencial orbital correspondiente a la contribución de correlación *intra*, obtenemos:

$$u_{c,1}^{intra}(z) = -\frac{1}{\pi^2} \iint_0^\infty dp dq V_{11}(Kq, z) \left[ \frac{2p}{q} V_{11,11}(Kq) - V_{11,11}(Kp) \right] F_{\underline{1}\underline{1}}^{11}(0, p, q). \quad (6.26)$$

En el apéndice A calculamos el comportamiento asintótico de los potenciales de intercambio exacto y de la correlación intra. Obtenemos, respectivamente, los siguientes resultados

$$u_{x,1}(z \rightarrow \infty) \longrightarrow -\frac{1}{z},$$

$$u_{c,1}^{intra}(z \rightarrow \infty) \longrightarrow -4 \left( \frac{2}{\pi} - \frac{1}{2} \right) \frac{1}{Kz}.$$

El cálculo de las constantes correspondientes  $\alpha_x$  y  $\alpha_{intra}$  es bastante directo, y esbozaremos aquí el cálculo para la contribución de intercambio. Reemplazando  $\mathcal{F}$  por  $E_x = An_1\varepsilon_x$  en Ec.(6.5), obtenemos

$$\alpha_x = -\bar{u}_{x,1} + \frac{\partial(n\varepsilon_x)}{\partial n_\sigma} = -\bar{u}_{x,1} + \varepsilon_x + n \frac{\partial \varepsilon_x}{\partial n_\sigma}. \quad (6.27)$$

Haciendo uso de Ec.(6.25) obtenemos  $\bar{u}_{x,1} = 2\varepsilon_x$  y de Ec.(6.20),

$$n \frac{\partial \varepsilon_x}{\partial n_\sigma} = -\frac{K}{2\pi} \int_0^2 dq q \sqrt{1 - \frac{q^2}{4}} V_{11,11}(qK).$$

reemplazando todo en Ec.(6.27), obtenemos:

$$\alpha_x = \frac{K}{2\pi} \int_0^2 dq V_{11,11}(qK) \left[ J_{0,0}^{1,1}(0, q, 0) - q \sqrt{1 - \frac{q^2}{4}} \right]. \quad (6.28)$$

La constante  $\alpha_{intra}$  correspondiente a la contribución de correlación *intra* se puede obtener siguiendo pasos equivalentes a la derivación que acabamos de hacer para obtener  $\alpha_x$ , pero comenzando de Ec.(6.26). Las expresiones correspondientes se obtienen directamente pero el cálculo es algo engoroso y no lo incluimos. El cálculo de los potenciales restantes correspondientes a las contribuciones de excitaciones de un electrón  $\varepsilon_{c,1}$ , *intra – inter* e *inter* a la energía de correlación se llevó a cabo numéricamente por un método que describimos más abajo.

## Límite 2D estricto

En el límite 2D estricto los resultados mostrados previamente se simplifican aún más. La simplificación principal viene del hecho de que en este límite extremo sólo existe una subbanda (obviamente ocupada), y entonces todas las sumas sobre subbandas distintas de la primera con  $i = 1$  deben ser eliminadas. De las ecuaciones (6.21), (6.23) y (6.24) concluimos que  $\varepsilon_{c,1}$ ,  $\varepsilon_c^{intra-inter}$  y  $\varepsilon_c^{inter}$  no contribuyen en este límite, siendo la única contribución de correlación distinta de cero la correspondiente a  $\varepsilon_c^{intra}$ .

Si consideramos primero la contribución de intercambio, de la Ec.(6.28) obtenemos, en el límite  $\xi_1(z) \rightarrow \sqrt{\delta(z)}$ , [12]

$$\alpha_x^{2D} = \frac{K}{2\pi} \int_0^2 dq \left[ J_{0,0}^{1,1}(0, q, 0) - q \sqrt{1 - \frac{q^2}{4}} \right] = \frac{2K}{3\pi},$$

ya que  $V_{11,11}(Kq) \rightarrow 1$  en este límite. Reemplazando en la Ec.(6.4), particularizada para el caso del intercambio, y teniendo en cuenta que  $u_x(z = 0) = \bar{u}_x$ , obtenemos:

$$V_x^{2D}(0) = \bar{u}_x + \alpha_x^{2D} = -\frac{8K}{3\pi} + \frac{2K}{3\pi} = -\frac{2K}{\pi}, \quad (6.29)$$

que es el conocido límite de la contribución de intercambio al potencial químico de un gas uniforme 2D [79]. Esto concuerda completamente con Ec.(6.19). Si consideramos ahora la contribución de correlación en el límite 2D, obtenemos:

$$\begin{aligned} \varepsilon_c^{intra}(\zeta_1 \rightarrow \sqrt{\delta}) &\rightarrow -\frac{1}{4\pi^2} \iint_0^\infty dp dq F_{\perp\perp}^{1,1}(0, p, q) \left( \frac{2p}{q} - 1 \right) \\ &\simeq -0.1925, \end{aligned} \quad (6.30)$$

que coincide con cálculos previos[49]. Como el límite 2D estricto para  $\varepsilon_c^{intra}$  es una constante (independiente de la densidad), Ec.(6.9) da inmediatamente:

$$V_c^{2D}(z=0) = \varepsilon_c^{intra}(\zeta_1 \rightarrow \sqrt{\delta}) = \mu_c(2D) = -0.1925. \quad (6.31)$$

El límite  $\xi(z) \rightarrow \sqrt{\delta(z)}$  en estas expresiones se obtuvo mediante el reemplazo  $V_{11,nn'}(Kq) \simeq \delta_{1,n}\delta_{1,n'}$ . Es interesante notar que este resultado coincide con el término de orden cero de la expansión de  $V_{11,nn'}(Kq)$  para  $K$  pequeño, ya que  $V_{11,nn'}(Kq \rightarrow 0) \simeq \delta_{1,n}\delta_{1,n'}$ . De esta manera, también tenemos que en el límite  $K \rightarrow 0$ :

$$V_c \rightarrow \varepsilon_c \rightarrow \mu_c(2D). \quad (6.32)$$

El límite 2D estricto para las contribuciones de intercambio y correlación al potencial de KS, así como también el límite  $K \rightarrow 0$ , dados por Ecs.(6.29), (6.31) y (6.32) respectivamente, serán muy útiles como una comprobación de los resultados numéricos que serán presentados en la próxima sección, para el caso de una subbanda ocupada.

### 6.2.3 Método numérico para el cálculo de potenciales correspondientes a funcionales dependientes de subbandas ocupadas y desocupadas.

Para llevar a cabo el cálculo de los potenciales correspondientes a las funcionales de energía del tipo representado por Ecs.(6.21), (6.23) y (6.24), que dependen explícitamente de orbitales de KS ocupados y desocupados, desarrollamos un método numérico mediante el cual evitamos el cálculo explícito de las derivadas funcionales  $\delta E_{xc}/\delta \xi_i(z)$  y  $\delta E_{xc}/\delta n_i$  que aparecen en el OEP (ver por ejemplo Ec.(4.62)). El punto de partida es la Ec.(4.51), que reproducimos aquí para el caso paramagnético con  $\mathcal{F} = E_{xc}$  (utilizando la definición de la función respuesta en Ec.(4.52)):

$$V_{xc}(z) = \frac{1}{A} \int dz' \frac{\delta E_{xc}}{\delta V_{KS}(z')} \chi^{-1}(z', z). \quad (6.33)$$

En Ec.(6.33) aparecen dos derivadas funcionales (tener en cuenta que estamos trabajando en la representación  $\{V_{KS}, \mu\}$ , de modo que la  $\chi(z, z')$  es invertible y las derivadas funcionales respecto a  $V_{KS}$  son a  $\mu$  constante). Una de ellas,  $\chi^{-1}(z, z') = \delta V_{KS}(z)/\delta n(z')$  es la inversa de la función respuesta de KS  $\chi(z, z')$  dada en Ec.(4.63). La otra es la derivada funcional  $\delta E_{xc}/\delta V_{KS}(z)$ , que puede ser calculada mediante la aplicación de la regla de la cadena para derivadas funcionales como en Ec.(4.62). Sin embargo, una manera más directa para calcular

$\delta E_{xc}/\delta V_{KS}(z)$  está basada en la definición en términos de diferencias finitas de la derivada funcional [ver Ec.(2.30)][11]. En el límite  $\gamma \rightarrow 0$ :

$$\frac{\delta E_{xc}}{\delta V_{KS}(z_0)} \equiv \frac{E_{xc}[V_{KS}(z) + \gamma\delta(z - z_0)] - E_{xc}[V_{KS}(z)]}{\gamma}. \quad (6.34)$$

De esta manera, la evaluación de la derivada funcional en la coordenada  $z_0$  requiere el cálculo de la diferencia de energía finita en el lado derecho de Ec.(6.34). Para evaluar la cantidad  $E_{xc}[V_{KS}(z) + \gamma\delta(z - z_0)]$ , una alternativa es resolver las ecuaciones de KS Ec.(4.5) para encontrar las funciones de onda  $\xi_n(z)$  y los autovalores  $\varepsilon_n$  correspondientes al potencial de KS perturbado  $V_{KS}(z) + \gamma\delta(z - z_0)$ , y entonces introducirlos en la expresión orbital explícita para  $E_{xc}$ . Esto requiere la diagonalización del hamiltoniano de KS para cada punto del eje  $z$  discretizado. En lugar de hacer esto, y sin pérdida de generalidad, calculamos las perturbaciones a primer orden de los factores de forma  $\delta V_{ij,kl}(q)$  y de las autoenergías  $\delta\varepsilon_n$  para la perturbación  $\delta V_{KS}(z) = \gamma\delta(z - z_0)$ , y luego evaluamos la energía utilizando las ecuaciones (6.20)-(6.24), con los reemplazos  $V_{ij,kl}(q) \rightarrow V_{ij,kl}(q) + \delta V_{ij,kl}(q)$  y  $\varepsilon_n \rightarrow \varepsilon_n + \delta\varepsilon_n$ . Utilizando la definición básica de derivadas funcionales, obtenemos:

$$\delta V_{ij,kl}(q) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta V_{ij,kl}(q)}{\delta V_{KS}(z)} \delta V_{KS}(z) dz = \gamma \frac{\delta V_{ij,kl}(q)}{\delta V_{KS}(z_0)}.$$

Aplicando la regla de la cadena una vez más, se obtiene:

$$\delta V_{ij,kl}(q) = \gamma \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta V_{ij,kl}(q)}{\delta \xi_{\alpha}(z)} \frac{\delta \xi_{\alpha}(z)}{\delta V_{KS}(z_0)} dz. \quad (6.35)$$

De Ecs.(4.56) y (4.41) obtenemos finalmente:

$$\begin{aligned} \delta V_{ij,kl}(q) &= \gamma \sum_{\alpha} \xi_{\alpha}(z_0) \int_{-\infty}^{\infty} dz G_{\alpha}(z, z_0) [\delta_{\alpha i} \xi_k(z) V_{jl}(q, z) \\ &+ \delta_{\alpha j} \xi_l(z) V_{ik}(q, z) + \delta_{\alpha k} \xi_i(z) V_{jl}(q, z) + \delta_{\alpha l} \xi_j(z) V_{ik}(q, z)]. \end{aligned}$$

También, de Ec.(4.59), la perturbación a primer orden de los autovalores de KS es:

$$\delta\varepsilon_n = \gamma |\xi_n(z_0)|^2.$$

Hemos aplicado este método para la evaluación numérica del potencial de correlación para el caso de un pozo de KS cuadrado como describiremos en la próxima subsección. Para comprobar la precisión del método numérico para este sistema calculamos los potenciales de intercambio y de correlación *intra* y encontramos un excelente acuerdo con los resultados de Ecs.(6.25) y (6.26), más las correspondientes constantes de Ec.(6.5). Para comprobar los resultados para los potenciales de correlación *no-intra*, verificamos que se satisface la Ec.(6.11) con un error numérico menor al 1% para varios llenados de la subbanda fundamental. Un valor de  $\gamma$  de alrededor de 0.005 funcionó bien en todos los casos estudiados. En este punto podemos hacer dos comentarios: (a) No hay ninguna aproximación asociada a la Ec.(6.34), más allá del error numérico que aparece en cualquier evaluación numérica de una derivada. La

estrategia numérica mostrada en esta sección es sólo una alternativa para el cálculo de  $V_{xc}(z)$  directamente de Ec.(6.33) y (b) la precisión numérica puede ser mejorada si el valor uniforme de  $\gamma$  para cada  $z_0$  en Ec.(6.34) se reemplaza por un valor óptimo  $\gamma(z_0)$ , con la desventaja de que se necesitan más evaluaciones de la funcional de energía para su implementación. Para la aplicación simple de la siguiente subsección, la elección de un valor de  $\gamma$  uniforme funciona bien, pero en aplicaciones más complicadas (como el de un pozo con muchas subbandas ocupadas), es necesario implementar un  $\gamma(z_0)$  no uniforme.

#### 6.2.4 Aplicación: potencial de KS cuadrado

A los efectos de obtener una caracterización cuantitativa de los resultados presentados en la subsección anterior, hemos aplicado los resultados al caso especial en que el potencial de KS está dado por un pozo cuántico cuadrado confinado por barreras infinitas alejadas del pozo:

$$V_{KS}(z) = \begin{cases} -V_b & \text{si } |z| < l/2, \\ 0 & \text{si } l/2 < |z| < L/2, \\ \infty & \text{si } |z| > L/2, \end{cases} \quad (6.36)$$

con  $V_b > 0$  (ver Fig. 6.1). La sencillez ganada al imponer que  $V_{KS}(z)$  esté dado por Ec.(6.36), es que evitamos la solución autoconsistente de Ecs.(4.5) y (4.64). En lugar de ello, contamos desde el principio con los autovalores  $\varepsilon_i$  y autofunciones  $\xi_i(z)$  de KS.<sup>1</sup> En este modelo, los estados con energías positivas ( $\varepsilon_i > 0$ ) representan el espectro continuo del sistema real (i.e. el límite  $L \rightarrow \infty$ ). Para efectuar los cálculos numéricos hemos tomado valores típicos de los parámetros correspondientes a pozos cuánticos semiconductores de  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ :  $V_b = 220\text{meV}$ ,  $l = 245\text{\AA}$ ,  $m^* = 0.067m_0$  y  $\epsilon = 12.5$ .[32] A la distancia  $L$  entre las barreras infinitas que contienen al pozo cuántico se le dió un valor lo suficientemente grande de modo que los resultados numéricos fuesen independientes de ésta, y se tomaron las condiciones de contorno  $\xi_i(z = \pm L/2) = 0$ . Si bien aquí estamos aplicando la teoría desarrollada a lo largo de esta sección a un pozo de KS cuadrado, debemos enfatizar que la misma, sin modificaciones, es aplicable al caso más general de un potencial externo  $V_{ext}(z)$  arbitrario, aunque en este caso el ciclo autoconsistente de Ecs.(4.5) y (4.64) no puede ser evitado para obtener  $V_{KS}(z)$ .

Para este modelo, restringiremos nuestro análisis numérico al caso 1S, para el cual definiremos un parámetro útil que caracteriza el llenado relativo de la subbanda de menor energía:

$$p(\mu) = \frac{\mu - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}.$$

Si la ocupación electrónica de la subbanda fundamental ( $i = 1$ ) es pequeña (límite de baja densidad), el parámetro  $p$  estará cerca de cero, mientras que si el potencial químico  $\mu$  est es cerca del fondo de la primera subbanda excitada ( $i = 2$ ), el parámetro  $p$  será cercano a 1 (límite de alta densidad). Para dar una idea de las densidades involucradas (teniendo en cuenta que para el conjunto de parámetros indicados arriba obtenemos  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 21.76$  meV) notamos

---

<sup>1</sup>Si fuera necesario, el potencial externo que genera este pozo de KS cuadrado podría obtenerse por  $V_{ext}(z) = V_{KS}(z) - V_{xc}(z) - V_H(z)$ .

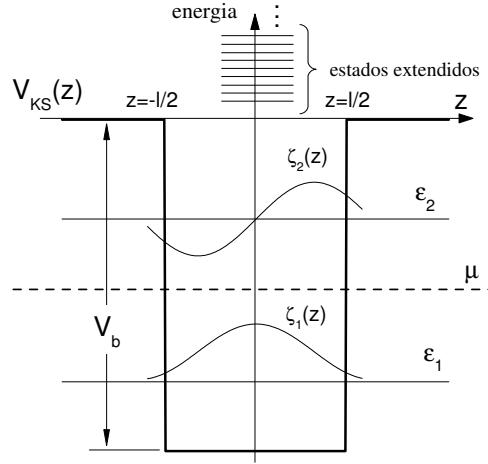


Fig. 6.1: Representación esquemática del modelo correspondiente al pozo cuántico semiconductor. La línea llena gruesa corresponde al potencial de Kohn-Sham, aproximado por un pozo de potencial cuadrado. Las líneas rectas horizontales corresponden a los niveles de energía de KS de subbanda, que denotamos por  $\varepsilon_i$ .  $\mu$  corresponde al potencial químico. El cero de energía lo definimos como  $V_{KS}(|z| > l/2) = 0$ , i.e. en la parte superior de la barrera cuadrada. El sistema contiene unos pocos estados de subbanda ligados con energías negativas, y un gran número de estados extendidos con energías positivas. Para todo  $\mu$  tal que  $\varepsilon_2 > \mu > \varepsilon_1$  el sistema está en el régimen de una subbanda ocupada (1S). Se muestran esquemáticamente las funciones de onda de subbanda de KS asociadas a los primeros dos estados ligados.

que  $n(p=1) = 6.1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . En esta subsección reintegraremos las dimensiones a cada una de las magnitudes calculadas: energías en meV y longitud en Å.

En la Fig.(6.2) mostramos las energías de correlación por partícula, para la contribución *intra* (panel superior), las contribuciones de un electrón-hueco ( $\varepsilon_{c,1}$ ) , *intra – inter* ( $\varepsilon_c^{\text{intra-inter}}$ ) e *inter* ( $\varepsilon_c^{\text{inter}}$ ) (panel intermedio), y una comparación entre la energía de correlación total por partícula y la energía de intercambio (panel inferior). Todas estas cantidades las graficamos en función del factor de llenado  $p$  y fueron obtenidas numéricamente de Ec.(6.20) (intercambio), Ec.(6.21) (excitación de un electrón-hueco), Ec.(6.22) (*intra*), Ec.(6.23) (*intra – inter*) y Ec.(6.24) (*inter*). El panel superior corresponde a la contribución *intra* que que separamos en un término directo (d) y otro de intercambio (e), definidos por:

$$\varepsilon_c^{\text{intra}(d)} = -\frac{1}{(2\pi)^2} \iint_0^\infty dp dq \frac{2p}{q} V_{11,11}(Kq) V_{11,11}(Kq) F_{\perp 1}^{1,1}(0, p, q), \quad (6.37)$$

$$\varepsilon_c^{\text{intra}(e)} = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_0^\infty dp dq V_{11,11}(Kq) V_{11,11}(Kp) F_{\perp 1}^{1,1}(0, p, q), \quad (6.38)$$

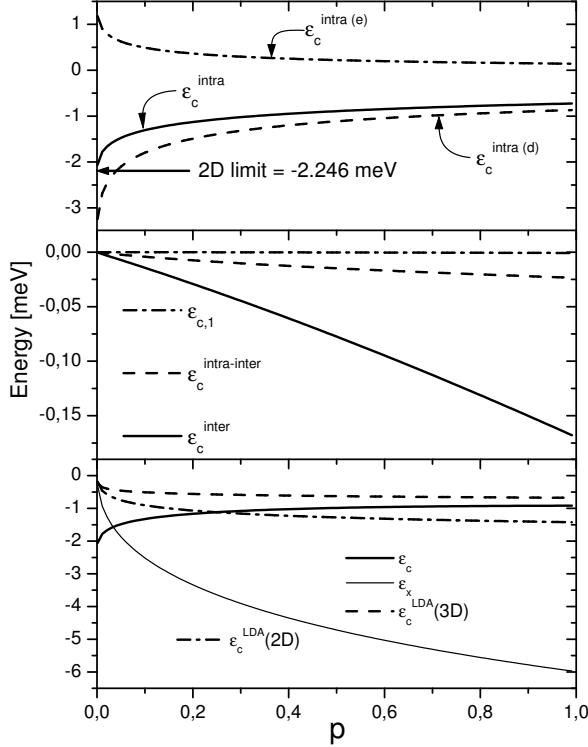


Fig. 6.2: Energía de correlación por partícula en función del parámetro de llenado  $p$ . Panel superior: contribución *intra* ( $\varepsilon_c^{intra}$ ). La flecha indica el límite 2D estricto para  $\varepsilon_c^{intra}$ ; panel intermedio: contribuciones de excitación de un electrón-hueco ( $\varepsilon_{c,1}$ ), *intra-inter* ( $\varepsilon_c^{intra-inter}$ ) e *inter* ( $\varepsilon_c^{inter}$ ); panel inferior: comparación entre las energías por partícula de intercambio y correlación.

tales que  $\varepsilon_c^{intra} = \varepsilon_c^{intra(d)} + \varepsilon_c^{intra(e)}$ . Cada uno de estos términos corresponde simplemente a los sumandos que aparecen al distribuir la suma entre corchetes en Ec.(6.22) y vemos en Fig.(6.2) que tienen signos opuestos. La contribución negativa (d) es siempre mayor (en valor absoluto) que la positiva (e), y por lo tanto la energía *intra* resultante es siempre negativa. En el límite de baja densidad ( $p \rightarrow 0$ ) recuperamos los resultados de Ec.(6.32), correspondiente también al límite 2D estricto,  $\varepsilon_c = \mu_c(2D) = -0.1925 \times 11.67 \text{ meV} = -2.246 \text{ meV}$ . Notar que este resultado no implica que la energía de correlación total es finita en el límite de baja densidad, ya que para obtener esta cantidad debemos multiplicar por el factor  $N = AK^2/2\pi$ , y entonces la energía total va a cero linealmente con  $p$ . La energía de la contribución *intra* decrece a medida que aumenta el llenado de la subbanda. En el panel intermedio de la Fig.(6.2) graficamos las tres contribuciones restantes a la energía de correlación por partícula. El primer hecho notable es que la contribución *intra-inter* es casi dos órdenes de magnitud menor que la contribución *intra*. La energía de excitaciones de un electrón hueco es aún menor, siendo despreciable frente a todas las demás contribuciones para todos los valores

de  $p$ . Todas estas energías por partícula tienden a cero en el límite de baja densidad, y aumentan su valor a medida que se aumenta  $p$ , mostrando así un comportamiento opuesto al de la contribución *intra*. Notar sin embargo que mientras la contribución *inter* es la mayor de todas, es aún menor que la contribución *intra* por un factor de alrededor de 4, para  $p \simeq 1$ . En el panel inferior de la Fig.(6.2) hicimos una comparación de la energía de correlación total por partícula (principalmente *intra*), y la energía de intercambio. Es interesante notar que la primera predomina sobre la segunda en el límite de muy baja densidad, cruzándose para  $p \simeq 0.05$  ( $n = 0.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ), valor a partir del cual intercambio predomina sobre correlación. Para llenados de subbanda cercanos a uno, la contribución de intercambio es alrededor de un orden de magnitud mayor que la de correlación (en valor absoluto). A los efectos de hacer una comparación, hemos incluido también la energía de correlación por partícula en la aproximación LDA, de acuerdo con dos parametrizaciones para el caso 3D[46], y el caso 2D[80]. Vemos que nuestra  $\varepsilon_c$  está entre medio de las aproximaciones LDA(2D) y LDA(3D) y que se aproxima a  $\varepsilon_c(3D)$  en el límite de alta densidad, como lo esperábamos.

Para comprobar nuestros resultados para el pozo de potencial con barrera finita  $V_b$ , comparamos nuestros resultados para las energías de correlación con cálculos efectuados para el caso más simple de un pozo con barreras infinitas ( $V_b \rightarrow \infty$  en nuestro modelo). Para este último modelo, Combescot *et al.*[56] obtuvieron expresiones perturbativas de segundo orden similares a las nuestras para la energía de correlación, con la diferencia de que el hamiltoniano no perturbado en su formalismo es el no interactuante, en lugar del hamiltoniano de KS como es en nuestro caso. Una consecuencia de esto es que el término de segundo orden correspondiente a excitaciones de un electrón-hueco en nuestro esquema perturbativo es mucho menor que el correspondiente en Ref.[56], y además no depende de la configuración particular de carga positiva. Sin embargo, el término de segundo orden correspondiente a dos excitaciones electrón-hueco ( $\varepsilon_{c,2}$ ) es idéntico a la energía  $\varepsilon^{MP2}$  en Ref.[56], cuando  $\varepsilon_{c,2}$  se particulariza al caso de barreras infinitas (y una subbanda ocupada). Combescot *et al.* presentaron expresiones analíticas obtenidas mediante ajustes a cálculos numéricos para las contribuciones *intra*, *intra – inter* e *inter* [Ecs.(30), (35) y (38) respectivamente de Ref.[56]] en función del parámetro  $\lambda = Kl/2\pi$ , relacionado a  $p$  por  $\lambda = l[2p(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)]^{1/2}/2\pi$ . En la fig.(6.3) mostramos una comparación para éstas contribuciones en nuestro caso de un pozo de barrera finita y el modelo de Combescot *et al.* para barreras infinitas. Podemos ver que los cálculos de Ref.[56] están en buen acuerdo con los nuestros. Sin embargo, la energía *intra* para el caso de barrera infinita es mayor (en valor absoluto) que el caso de barrera finita, mientras que ocurre lo opuesto para las contribuciones *intra – inter* e *inter*. Esto puede entenderse fácilmente: el límite de barrera infinita lleva al pozo cuántico a estar más cerca del límite 2D estricto, ya que el confinamiento es más efectivo. Como discutimos anteriormente, el límite 2D estricto presenta la mayor contribución *intra*, mientras que las *intra – inter* e *inter* decrecen en magnitud (siendo exactamente cero en el límite 2D estricto).

En la Fig.(6.4) presentamos los potenciales de correlación para el caso 1S. La línea llena muestra el potencial correspondiente a la contribución *intra*, mientras que la línea a trazos representa el potencial correspondiente a la suma de las otras tres contribuciones no-*intra*

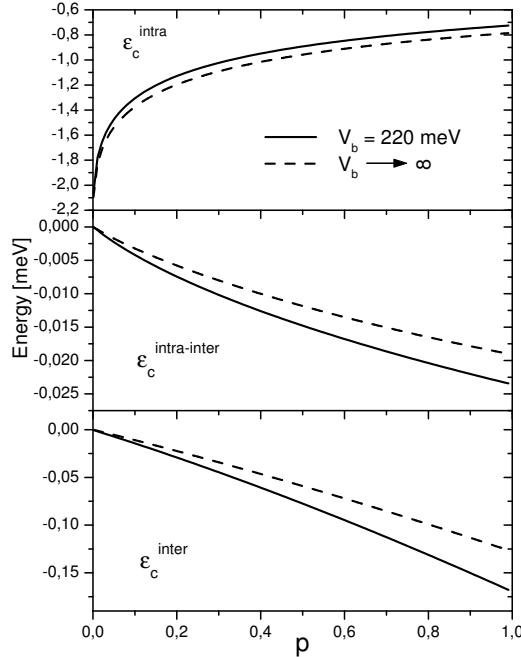


Fig. 6.3: Comparación entre las energías por partícula *intra*, *intra – inter* e *inter* para el caso del pozo cuántico con barreras infinitas (línea a trazos) y el caso de barrera finita (línea llena).

$(\varepsilon_{c,1} + \varepsilon_c^{intra-inter} + \varepsilon_c^{inter})$ . Para el cálculo del potencial de correlación correspondiente a estas tres contribuciones no-*intra* hemos usado el método explicado en la subsección 6.2.3, pensado especialmente para funcionales de energía dependientes de subbandas desocupadas. Podemos observar que la magnitud del potencial correspondiente a la contribución *intra*,  $V_c^{intra}(z)$ , disminuye un poco cuando el sistema pasa del régimen de baja densidad ( $p = 0.1$ ) al de alta densidad ( $p = 0.9$ ). Por otro lado, el potencial de correlación asociado con la suma de las contribuciones no-*intra* crece al aumentar  $p$ . Este comportamiento del potencial no-*intra* está de acuerdo con el comportamiento creciente de las energías por partícula no-*intra* con  $p$ . Para el caso estudiado con mayor llenado de subbanda (panel inferior de la figura), ambas contribuciones son comparables. El efecto en la distribución de carga electrónica es, sin embargo, muy distinta para cada contribución:  $V_c^{intra}(z)$  empuja a los electrones hacia el centro del pozo cuántico, mientras que la contribución no-*intra* repele a los electrones hacia las barreras del pozo. Una característica notable (que no se muestra en la figura), es que el comportamiento suave del potencial  $V_c^{no-intra}(z)$  resulta de la cancelación de dos comportamientos divergentes para las contribuciones *intra – inter* e *inter* para  $|z| > l$ . Esta cancelación la observamos claramente en el cálculo numérico, pero como no tenemos una expresión analítica para este límite no podemos probar esta cancelación de forma rigurosa mediante un cálculo analítico. Este hecho confirma la importancia de incluir todas las contribuciones de manera consistente, ya que de otro modo existe el riesgo de violar cancelaciones importantes.[81] Mientras que las

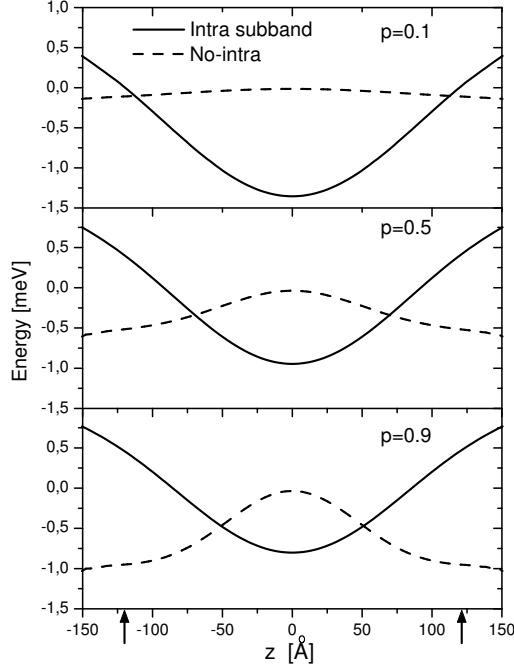


Fig. 6.4: Potenciales  $V_c^{intra}(z)$  y  $V_c^{no-intra}(z)$  para distintos llenados de subbanda  $p$ . Las flechas en  $z = \pm 122.5\text{\AA}$  indican la posición de las barreras finitas de potencial.

contribuciones *intra – inter* e *inter* al potencial total *no-intra* tienen magnitud similar, la contribución de excitaciones de un electrón-hueco es de al menos un orden de magnitud menor que el potencial *no-intra* total para todos los valores de  $p$ . Esta última contribución ha sido despreciada anteriormente en sistemas atómicos [69] sin suficiente justificación, por lo tanto este resultado presenta una confirmación de especulaciones previas basadas en el hecho de que  $\varepsilon_{c,1}$  es mucho menor que las demás contribuciones de correlación. En la sección siguiente veremos el peligro de este tipo de argumentos, observando que en ciertos casos el potencial de correlación es comparable al potencial de intercambio, aunque la energía de correlación respectiva sea de aproximadamente un orden de magnitud menor que la de intercambio. Esto se debe simplemente a que el potencial es una derivada de la energía y por lo tanto una energía pequeña no implicará necesariamente un potencial pequeño.

En la Fig.(6.5) comparamos el potencial de correlación total  $V_c(z)$  (línea llena gruesa, eje  $y$  de la izquierda) con la contribución dominante en el límite de baja densidad  $V_c^{intra}(z)$  (línea a trazos, eje  $y$  de la izquierda). En el límite de baja densidad ( $p = 0.1$ ) la contribución *intra* provee prácticamente la totalidad del potencial de correlación, de acuerdo con los resultados de la subsección 6.2.2 donde mostramos que las contribuciones *no-intra* tienden a cero en el límite  $K \rightarrow 0$ . Para llenados de subbanda crecientes ( $p = 0.5$  y  $p = 0.9$ ) el rápido crecimiento de las contribuciones *no-intra* causa un achatamiento del potencial de correlación total. Un aspecto notable que no está presente en las situaciones de llenado  $p = 0.1$  y  $p = 0.5$  es

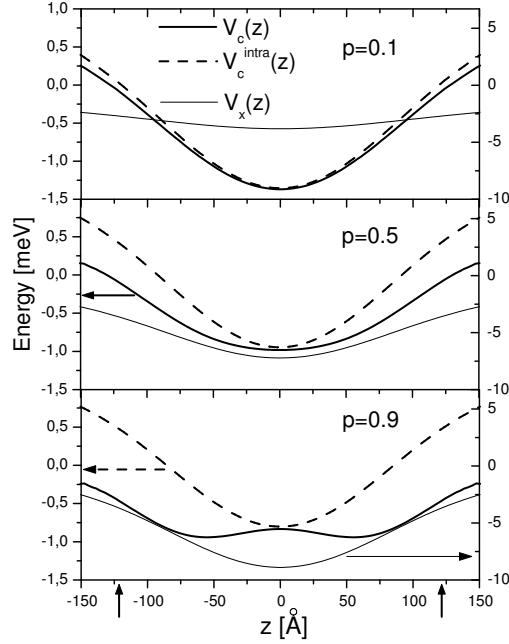


Fig. 6.5: Comparación entre  $V_c(z)$ , su contribución dominante para baja densidad  $V_c^{intra}(z)$ , y  $V_x(z)$  para distintos llenados de subbanda. Notar que el eje  $y$  de la izquierda corresponde a  $V_c(z)$  y  $V_c^{intra}(z)$ , mientras que el eje  $y$  de la derecha corresponde a  $V_x(z)$ , como indican las flechas horizontales. Notar también que  $|V_c(z)| < |V_x(z)|$  para todo  $z$  y todo  $p$ , y que las escalas  $y$  a izquierda y derecha son distintas.

la aparición de una estructura de doble pozo en  $V_c(z)$  para  $p = 0.9$ , con una débil barrera respulsiva en  $z = 0$ . Este potencial de correlación con forma de doble pozo es reminiscente de resultado similares en estudios basados en el método de Mote Carlo cuántico para un cable cuántico semiconductor, aunque en ese caso el potencial de intercambio y correlación  $xc$  no fue separado en sus componentes  $x$  y  $c$ .[82] El potencial de intercambio se incrementa en valor absoluto de  $\sim 4$ meV para  $p = 0.1$  a alrededor de 10 meV en el régimen de alta densidad, siendo alrededor de 10 veces mayor que el potencial de correlación para  $p = 0.9$ . A diferencia del potencial de correlación, no tiene ninguna estructura de doble pozo y es atractivo para todo  $z$  y para todo llenado.

En la Fig.(6.6) mostramos los resultados para  $V_c(z)$  en distintas aproximaciones. La dos líneas rectas horizontales corresponden a dos aproximaciones para el límite 2D estricto:  $\mu_c^{LDA}(2D)$  [80] (línea a trazos delgada), y  $\mu_c(2D) = -2.246$ meV (línea llena delgada). Como estos últimos corresponden a límites 2D estrictos, no tienen por lo tanto ninguna dependencia en la coordenada  $z$ .  $\mu_c^{LDA}(2D)$  ha sido evaluada en la densidad 2D correspondiente  $n_{2D} = K^2/2\pi$ , y se aproxima a  $\mu_c(2D)$  a medida que aumenta la densidad, como puede esperarse ya que  $\mu_c(2D)$  es el límite de alta densidad exacto de  $\mu_c^{LDA}(2D)$ . Las líneas gruesas llenas corresponden a  $V_c(z)$  para nuestra funcional de segundo orden mientras que las líneas a trazos

gruesas corresponden a la aproximación LDA  $V_c^{LDA}(z)$  correspondiente a una interpolación de la energía de correlación dada en Ref.[46]. Nuestro  $V_c(z)$  es siempre menor que  $\mu_c^{LDA}(2D)$  y  $\mu_c(2D)$ . Esto concuerda con nuestro análisis de las correlaciones en la sección 2.5, en la cual vimos que los efectos de las correlaciones aumentan al disminuir la dimensionalidad del gas. Por otro lado, el pozo de potencial provisto por  $V_c(z)$  es mayor que el pozo provisto por  $V_c^{LDA}(z)$  en el pozo cuántico. Esto es razonable, ya que  $V_c(z)$  fue calculado rigurosamente para el caso C2D, mientras que  $V_c^{LDA}(z)$ , fue derivado tomando como sistema de referencia la funcional de energía de correlación correspondiente al gas 3D homogéneo, en el que las correlaciones son más débiles que para el gas 2D.<sup>2</sup> La misma tendencia ha sido observada en átomos[82], y cables cuánticos semiconductores.[83] En la Fig.(6.2) mostramos que  $\varepsilon_c$  es mayor en valor absoluto que  $\varepsilon_c^{LDA}(3D)$  para todos los valores de  $p$ , aunque ambos valores se aproximan en el límite de alta densidad  $p \sim 1$ . Esto es reproducido cualitativamente por los correspondientes potenciales de correlación, ya que como vemos en fig.(6.6) ambos potenciales tienden a superponerse en la región de alta densidad para valores crecientes de  $p$ . No obstante esta superposición,  $V_c(z)$  desarrolla una estructura de doble pozo ausente en el potencial de correlación en la LDA. Esta característica del potencial de correlación a segundo orden en teoría de perturbaciones de KS tiene el efecto de empujar a los electrones desde el centro hacia las paredes del pozo cuántico. Como discutimos antes en la Fig.(6.4) este efecto se debe exclusivamente a las contribuciones no-*intra* al potencial, cuya suma forma un potencial repulsivo que crece rápidamente a medida que se agregan electrones al pozo cuántico.

### 6.2.5 Conclusiones

En esta sección hemos estudiado el potencial de correlación correspondiente a gases de electrones cuasibidimensionales, tales como los formados en la interfaz entre dos semiconductores con brechas distintas. El potencial de correlación lo obtuvimos haciendo uso del formalismo OEP para sistemas C2D. La mayoría de los resultados mostrados aquí corresponden al caso relevante de una subbanda ocupada. La funcional de correlación utilizada proviene de teoría de perturbaciones de KS (o Goerling Levy) a segundo orden en la constante de acople. Una característica importante que distingue a esta funcional de otras funcionales orbitales (como la de intercambio exacto), es que depende de orbitales de KS ocupados y desocupados, complicándose de modo considerable el cálculo de los potenciales. Por esta razón hemos desarrollado un método numérico para encontrar el potencial correspondiente a este tipo de funcionales.

Obtuvimos los siguientes resultados: *a)* el potencial de correlación es la suma de varias contribuciones. De éstas, la más importante es la denominada *intra*, que involucra dos excitaciones electron-hueco dentro de la misma subbanda; *b)* cuando los resultados teóricos se llevan al límite 2D estricto, recuperamos los resultados conocidos correspondientes al gas homogéneo

---

<sup>2</sup>Como no se efectuó autoconsistencia, los potenciales de correlación correspondientes pertenecen a potenciales externos que pueden diferir a lo sumo en una cantidad del orden del potencial de correlación. Puede mostrarse que el efecto de esta pequeña perturbación en los potenciales de correlación respectivos es despreciable en comparación con las diferencias observadas en Fig.(6.6).

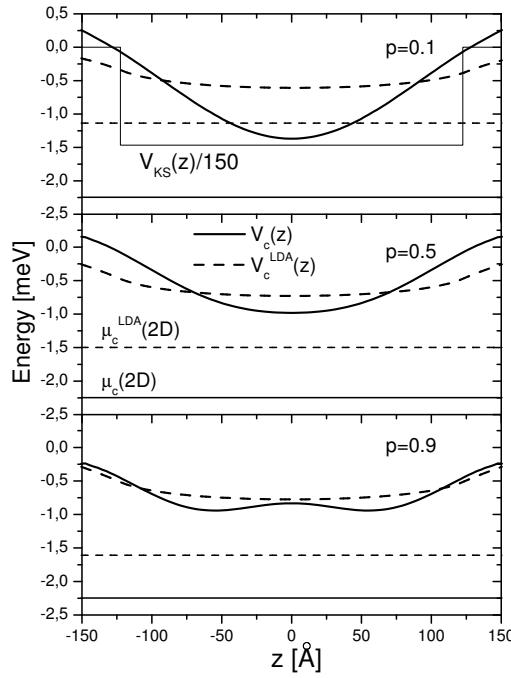


Fig. 6.6: Comparación de  $V_c(z)$  con otras aproximaciones, para distintos llenados de subbanda  $p$ . En el panel superior se incluye el potencial de KS escaleado a modo de referencia.

2D; y *c)* el potencial de correlación es finito para todo  $z$ , y debido a las contribuciones inter subbanda forma una estructura de doble pozo no observada en la LDA ni en la contribución de intercambio exacto.

### 6.3 Discontinuidades en la estructura electrónica de pozos cuánticos: intercambio versus correlación

S.Rigamonti y C.R. Proetto, Phys. Rev. Lett. 98, 066806 (2007)

En la sección anterior investigamos un sistema C2D muy sencillo:  $V_{KS}$  cuadrado y una sola subbanda ocupada. Esto nos permitió, por un lado, verificar el cumplimiento de límites 2D exactos, así como también la comprobación de un método numérico general, que desarrollamos para el tratamiento de funcionales que dependen tanto de orbitales ocupados como desocupados. Por otro lado, el análisis del potencial de correlación evidenció una estructura de doble pozo ausente en otras aproximaciones, incluso en la contribución de intercambio exacto. En esta sección, comprobaremos que esta estructura, que tiene un efecto repulsivo entre los electrones (i.e., tiende a separar espacialmente la distribución de carga), no es específica de sistemas con una sola subbanda ocupada, sino que se observa (de manera muy notable) en un sistemas con más de una subbanda ocupada y compite con la contribución de intercambio, que introduce

el efecto contrario de acumular espacialmente la carga en una región reducida.

El sistema C2D que estudiaremos en esta sección corresponde al gas de electrones formado en la interfaz entre dos semiconductores de GaAs y AlGaAs. El sistema estudiado es idéntico al descripto anteriormente en la sección 5.3. Sin embargo, a los efectos de definir la notación en esta sección, presentamos esquemáticamente el sistema en la Fig.(6.7) (recuadro superior derecho). El método de cálculo del potencial de correlación en TPKS a segundo orden es el descripto en la subsección 6.2.3. A diferencia de los resultados de la sección anterior, en este estudio todos los cálculos son autoconsistentes.

En la subsección 6.3.1 presentaremos resultados numéricos para la discontinuidad que presenta la estructura electrónica del pozo cuántico en la transición  $1S \rightarrow 2S$ , incluyendo efectos de intercambio y correlación exactos (a segundo orden). Continuamos luego con una descripción analítica de la discontinuidad de  $V_{xc}(z)$  en la transición (subsección 6.3.2). Esto último nos permitirá separar de manera limpia las contribuciones de intercambio y correlación, viendo la importancia de las discontinuidades de la derivada en la transición. En la subsección 6.3.3 compararemos nuestros resultados con evidencia experimental disponible para este tipo de sistemas. Finalmente presentamos las conclusiones en la sección 6.3.4.

### 6.3.1 Resultados numéricos y descripción de la transición $1S \rightarrow 2S$

En la Fig.(6.7) presentamos el espaciamiento entre las energías de las primeras dos subbandas del pozo cuántico:  $\varepsilon_{12} \equiv \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ , en función de  $\Gamma \equiv \mu - \varepsilon_2$ , para tres aproximaciones a  $E_{xc}$ : LDA, intercambio exacto con correlación LDA [ $X(X) - C(LDA)$ ], y  $X(X)$  mas correlación parcialmente exacta ( $E_c^{GL(2)}$ ), que denotaremos como  $X(X) - C(pX)$ . Con la frase “correlación parcialmente ( $p$ ) exacta ( $X$ )” abreviamos el definición más precisa: contribución exacta del término de correlación de segundo orden en TPKS. Notar que los valores de  $\varepsilon_{12}$  que resultan en las tres aproximaciones están notablemente cercanos en todo el régimen de una subbanda ocupada (1S), y en el régimen de dos subbandas ocupadas (2S) con ocupación importante de la segunda subbanda, pero que aparecen notables diferencias en los distintos valores de  $\varepsilon_{12}$  cuando la ocupación de la segunda subbanda es pequeña. Comenzando con la aproximación  $X(X) - C(LDA)$ , observamos que  $\varepsilon_{12}$  muestra un salto positivo abrupto en la transición de una a dos subbandas ocupadas ( $1S \rightarrow 2S$ )[28]. Como vimos en la sección 5.3, esta discontinuidad es provocada por la interacción de intercambio. Si en cambio observamos la curva  $\varepsilon_{12}$  correspondiente a la aproximación  $X(X) - C(pX)$  vemos que el efecto de incluir la correlación parcialmente exacta es introducir un salto negativo en la transición  $1S \rightarrow 2S$ , por lo que el efecto de la correlación es contrario al del intercambio y además lo supera. La curva correspondiente a la LDA se encuentra entre medio de las discontinuidades descriptas en  $\Gamma = 0$ , mostrando solamente una discontinuidad en la derivada. El recuadro inferior de la Fig.(6.7) muestra el  $V_{xc}(z)$  en las distintas aproximaciones para un valor de llenado de la segunda subbanda de  $\Gamma \simeq 0.5$ , cerca de la transición  $1S \rightarrow 2S$ . El potencial de intercambio y correlación  $V_{xc}(z)$  en la aproximación  $X(X) - C(LDA)$  vemos que presenta una barrera en la región de mayor peso de la función de onda de la segunda subbanda  $\xi_2(z)$ , provocando de este modo un corrimiento positivo del autovalor de KS  $\varepsilon_2$  cuando se ocupa con pocos electrones

la segunda subbanda, mientras que el autovalor  $\varepsilon_1$  queda prácticamente inalterado ya que el potencial de intercambio varía poco en la región de mayor densidad, que es donde tiene mayor peso la función de onda  $\xi_1(z)$ . Esto explica, en términos del potencial de intercambio obtenido, el salto positivo de  $\varepsilon_{12}$  en la aproximación de intercambio exacto  $X(X)$ . Por otro lado esto es también físicamente razonable: la barrera de potencial que desarrolla el potencial de intercambio exacto, bloquea la ocupación de la segunda subbanda. De esta manera, la energía de intercambio es optimizada, ya que de otro modo, la separación espacial provocada por el llenado de la segunda subbanda reduciría el intercambio al aumentar la separación espacial entre los electrones. El comportamiento del potencial  $V_{xc}(z)$  en la aproximación  $X(X) - C(pX)$  (línea llena en el recuadro inferior de Fig.(6.7)) es opuesto: en lugar de desarrollar una barrera como en la aproximación  $X(X) - C(LDA)$ , ante una pequeña ocupación de la segunda subbanda el potencial desarrolla un pozo profundo, provocando una disminución abrupta de  $\varepsilon_2$  manteniendo mas o menos constante  $\varepsilon_1$ . Esto explica la disminución abrupta de  $\varepsilon_{12}$  en esta aproximación. En términos físicos simples, esto puede entenderse teniendo en cuenta que el potencial  $V_{xc}(z)$  produce una separación espacial de la carga al promover la ocupación de la segunda subbanda (creando un pozo donde ésta tiene mayor peso). Esto disminuye la energía de correlación y su energía repulsiva asociada. El potencial de intercambio y correlación en la aproximación LDA (línea punteada en el recuadro inferior) muestra el comportamiento continuo esperado en la transición.

### 6.3.2 Cálculo analítico de la discontinuidad de $V_{xc}(z)$ en la transición $1S \rightarrow 2S$

No obstante la complejidad de las funcionales de intercambio y correlación involucradas, los resultados numéricos de la subsección precedente nos animan a la búsqueda de una explicación analítica sencilla para los efectos observados. Quisiéramos de algún modo encontrar analíticamente la porción del potencial de  $xc$  que debe ser sumada al potencial en el régimen  $1S$  [ $V_{xc}^{1S}(z)$ ] para obtener la protuberancia (en el caso  $X(X) - C(LDA)$ ) o el pozo de potencial (en el caso  $X(X) - C(pX)$ ) que se forma en  $V_{xc}^{2S}(z)$  y que, respectivamente, impide o favorece la ocupación de la segunda subbanda. Con este objetivo en mente, desarrollamos en esta sección una derivación analítica de los resultados mostrados en la Fig.(6.7), para  $\Gamma \simeq 0$ , i.e., en un entorno de la transición  $1S \rightarrow 2S$ .

En el límite  $|\Gamma| \rightarrow 0$ , la funcional orbital  $E_{xc}$  puede ser aproximada por:

$$E_{xc}^{(\alpha)} = P_{xc}^{(\alpha)} + \Gamma Q_{xc}^{(\alpha)}, \quad (6.39)$$

con  $\alpha = 1S, 2S$ . En Ec.(6.39) tenemos:

$$P_{xc}^{(1S)} = E_{xc}(\Gamma \rightarrow 0^-),$$

$$P_{xc}^{(2S)} = E_{xc}(\Gamma \rightarrow 0^+),$$

$$Q_{xc}^{(1S)} = \left. \frac{\partial E_{xc}}{\partial \Gamma} \right|_{0^-},$$

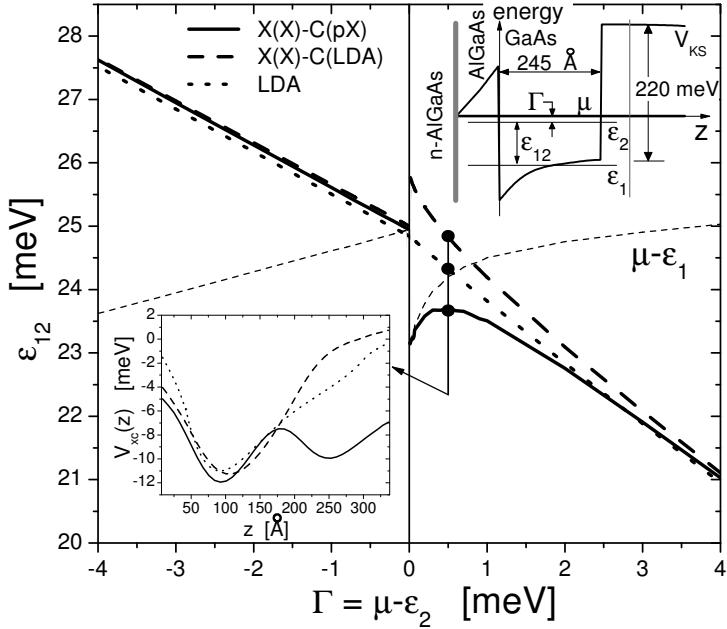


Fig. 6.7: Energía de intersubbanda  $\varepsilon_{12}$  en función de  $\Gamma$ . Los valores negativos (positivos) de  $\Gamma$  corresponden al régimen 1S (2S). Recuadro superior: representación esquemática del modelo para el pozo cuántico semiconductor con dopaje modulado. Un plano metálico cargado (línea delgada vertical a la derecha) induce un campo eléctrico en la dirección  $z$  que promueve una transferencia de carga al pozo cuántico desde una región de impurezas donadoras ionizadas (línea gruesa vertical a la izquierda) que actúa como un reservorio de partículas que fija el potencial químico  $\mu$ . Si el plano metálico se carga positivamente (negativamente), más (menos) electrones son transferidos hacia el pozo cuántico. Recuadro inferior:  $V_{xc}(z)$  en las mismas tres aproximaciones que  $\varepsilon_{12}$  para  $\Gamma = 0.5$  meV. El pozo cuántico se extiende desde  $z = 50\text{\AA}$  hasta  $z = 295\text{\AA}$ .

$$Q_{xc}^{(2S)} = \left. \frac{\partial E_{xc}}{\partial \Gamma} \right|_{0^+}.$$

De las expresiones (4.42), (4.44) y (4.45) para  $E_x$ ,  $E_{c,1}$  y  $E_{c,2}$  puede verse (reescribiendo aquellas expresiones en términos de las ocupaciones y particularizando para  $\Gamma = 0$  en los casos 1S y 2S) que  $P_{xc}^{(1S)} = P_{xc}^{(2S)} = P_{xc}$ , y que  $Q_{xc}^{(1S)} \neq Q_{xc}^{(2S)}$ , i.e., para un conjunto fijo de  $\varepsilon_{i \neq 2}$ 's y  $\xi_i(z)$ 's, la funcional de intercambio y correlación es continua en la transición 1S  $\rightarrow$  2S, pero su derivada es discontinua. Las expresiones explícitas para  $P_{xc}$ ,  $Q_{xc}^{(1S)}$  y  $Q_{xc}^{(2S)}$  nos las necesitaremos para la presente derivación. Si insertamos la Ec.(6.39) en la ecuación OEP Ec.(4.51) con  $\mathcal{F}$  reemplazado por  $E_{xc}^{(\alpha)}$ , obtenemos:

$$V_{xc}^{(\alpha)}(z) = \int \left[ \frac{\delta P_{xc}}{\delta V_{KS}(z')} - Q_{xc}^{(\alpha)} |\xi_2(z')|^2 \right] \chi_\alpha^{-1}(z', z) dz'. \quad (6.40)$$

Aquí hemos usado el resultado  $\delta\Gamma/\delta V_{KS}(z) = -\delta\varepsilon_2/\delta V_{KS}(z) = -|\xi_2(z)|^2$  (ver Ec.(4.59)). También hemos eliminado un término lineal en  $\Gamma$ , que se hace arbitrariamente pequeño en el límite  $\Gamma \rightarrow 0$ . De la Ec.(4.63) para  $\chi_\sigma(z, z')$ , podemos obtener fácilmente una expresión para la función respuesta en el límite  $\Gamma \rightarrow 0^+$  en términos de la función respuesta para el caso  $1S$ :

$$\chi_{2S}(z, z') = \chi_{1S}(z, z') - |\xi_2(z)\xi_2(z')|^2/\pi. \quad (6.41)$$

La inversa de Ec.(6.41) puede calcularse analíticamente mediante el uso de la técnica de Sherman-Morrison[84], con el resultado:

$$\chi_{2S}^{-1}(z, z') = \chi_{1S}^{-1}(z, z') + D(z)D(z')/[\pi(1 + \lambda)]. \quad (6.42)$$

En esta expresión, la función  $D(z)$  y  $\lambda$  vienen dados, respectivamente, por:

$$D(z) = \int \chi_{1S}^{-1}(z, x)|\xi_2(x)|^2 dx,$$

$$\lambda = -\pi^{-1} \int D(x)|\xi_2(x)|^2 dx.$$

Como puede deducirse de Ec.(6.42),  $\chi^{-1}(z, z')$  es discontinua en la transición  $1S \rightarrow 2S$ , así como también lo es  $\chi(z, z')$ , como se deduce de Ec.(6.41). Utilizando la Ec.(6.40) para  $\alpha = 1S, 2S$  y reemplazando en la misma por la expresión explícita para  $\chi_{2S}^{-1}(z, z')$  dada en Ec.(6.42), llegamos al siguiente resultado:

$$\Delta V_{xc}(z) \equiv V_{xc}^{(2S)}(z) - V_{xc}^{(1S)}(z) = \frac{C_{xc}}{1 + \lambda} D(z), \quad (6.43)$$

donde la cantidad  $C_{xc}$  está definida por:

$$C_{xc} = \frac{1}{\pi} \langle V_{xc}^{(1S)} \rangle_2 - \Delta Q_{xc},$$

con

$$\langle \mathcal{O} \rangle_i = \int dx |\xi_i(x)|^2 \mathcal{O}(x),$$

$$\Delta Q_{xc} = Q_{xc}^{(2S)} - Q_{xc}^{(1S)}.$$

La ecuación (6.43) es un importante resultado, que muestra explícitamente cómo es la dependencia funcional en  $z$  del cambio discontinuo del potencial  $V_{xc}(z)$  en la transición  $1S \rightarrow 2S$ . Para una transición de subbanda arbitraria  $NS \rightarrow (N+1)S$  puede demostrarse, siguiendo pasos análogos a los mostrados en Ecs.(6.39)-(6.43), que el resultado de Ec.(6.43) sigue siendo válido, con los reemplazos  $1 \rightarrow N$  y  $2 \rightarrow N+1$ .

La Ec.(6.43), como vimos, se obtiene rigurosamente de Ec.(6.39). Sin embargo, es necesario que veamos bajo qué condiciones Ec.(6.43) se satisface. Para obtener la continuidad de la funcional  $P_{xc}^{(1S)} = P_{xc}^{(2S)} = P_{xc}$ , hemos supuesto de forma implícita que los conjuntos de orbitales  $\{\xi_i(z)\}$  y energías  $\{\varepsilon_i\}$  son los mismos para los límites  $\Gamma \rightarrow 0^-$  y  $\Gamma \rightarrow 0^+$ . En términos de los cálculos numéricos autoconsistentes con los que se obtuvo la Fig.(6.7), esto

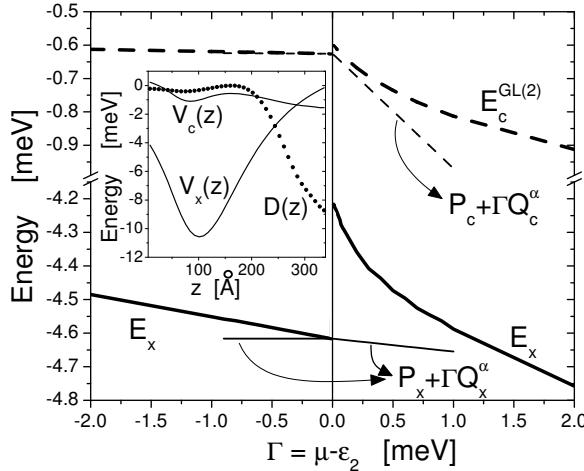


Fig. 6.8: Líneas llenas:  $E_x$  en la aproximación rígida (línea delgada) y autoconsistente (línea gruesa); líneas a trazos:  $E_c^{GL(2)}$  en la aproximación rígida (línea delgada) y autoconsistente (línea gruesa). Notar el corte en la escala vertical. Recuadro: potenciales de intercambio y correlación (líneas llenas) y función  $D(z)$  (línea punteada, unidades arbitrarias) para  $\Gamma = -0.01$  meV.

es equivalente a extrapolar los resultados obtenidos para el caso  $1S$  en el límite  $\Gamma \rightarrow 0^-$  al caso  $2S$   $\Gamma \rightarrow 0^+$ , efectuando un único lazo iterativo (análogo al explicado en sección 5.2 con  $V_x$  reemplazado por  $V_{xc}$ ). El resultado obtenido para  $E_{xc}$  en esta aproximación, que denominaremos aproximación rígida, está dado por las líneas rectas en la Fig.(6.8), con las contribuciones de intercambio ( $P_x + \Gamma Q_x^\alpha$ , líneas llenas) y de correlación ( $P_c + \Gamma Q_c^\alpha$ , líneas a trazos) graficadas por separado. Si la aproximación para  $E_{xc}$  es tal que  $\Delta V_{xc}(z) \neq 0$  (esto ocurre cuando  $C_{xc} \neq 0$ ), es evidente que la solución autoconsistente llevará a una discontinuidad, no sólo en la derivada (como ya teníamos en la aproximación rígida que  $Q_{xc}^{(1S)} \neq Q_{xc}^{(2S)}$ ), sino también en el valor mismo de la funcional en  $\Gamma = 0$ :  $P_{xc}^{(1S)} \neq P_{xc}^{(2S)}$ . Los resultados autoconsistentes corresponden a las líneas gruesas llena ( $E_x$ ) y a trazos ( $E_c$ ) en Fig.(6.8). Por otro lado, si la aproximación es tal que  $C_{xc} = 0$ , no habrá ninguna discontinuidad del tipo de Ec.(6.43), ni en la aproximación rígida ni en la solución autoconsistente. Esto último sucede, por ejemplo, en la aproximación LDA.

Es interesante analizar el coeficiente  $C_{xc}$  separado en sus contribuciones de intercambio ( $x$ ) y correlación ( $c$ ):  $C_n = \langle V_n^{(1S)} \rangle_2 / \pi - \Delta Q_n$ , con  $n = x, c$ . El análisis de los resultados mostrado en la Fig.(6.8) nos lleva a la conclusión de que  $C_x < 0$  y  $C_c > 0$ , considerando que  $D(z) < 0$  (ver recuadro inferior en la Fig.(6.7)). Cualitativamente esto sucede de la siguiente manera: *a*) en el caso de intercambio,  $\langle V_x^{(1S)} \rangle_2$  es grande y negativo (ver recuadro de Fig.(6.8)), mientras que  $-\Delta Q_x$  es una cantidad positiva relativamente pequeña resultando en  $C_x < 0$ ; *b*) para la correlación,  $\langle V_c^{(1S)} \rangle_2$  es una cantidad muy pequeña (ver recuadro de Fig. 6.8), mientras que  $-\Delta Q_c$  es un número positivo relativamente grande, dando en suma

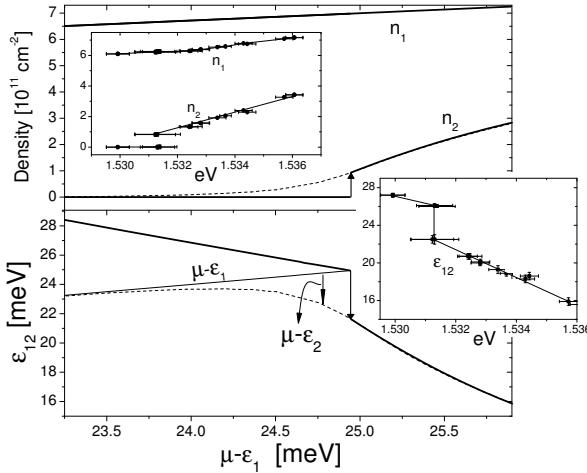


Fig. 6.9: Líneas llenas gruesas: densidades de subbanda  $n_1$  y  $n_2$  (panel superior) y energía de intersubbanda  $\varepsilon_{12}$  (panel inferior) como función de  $\mu - \varepsilon_1$ . Líneas a trazos:  $n_2$  y  $\varepsilon_{12}$  correspondientes al llenado continuo de la segunda subbanda. Recuadros: datos experimentales de Ref.[53].

$C_c > 0$ . El resultado neto es que la correlación sobrepasa al intercambio ( $C_{xc} = C_x + C_c > 0$ ), y  $\Delta V_{xc}(z)$  da una contribución negativa que resulta en el pozo atractivo a la derecha mostrado en el recuadro inferior de Fig.(6.7). Es importante notar que esta predominancia de la correlación sobre el intercambio sucede aún cuando  $|E_c^{GL(2)}| \ll |E_x|$  [ver Fig.(6.8)]. Sin embargo, como muestra claramente Ec.(6.43), no es únicamente la magnitud de la funcional de  $xc$  lo que importa (representada por la contribución  $\langle V_{xc}^{(1S)} \rangle_2$ ), sino también las derivadas correspondiente (representadas por el término  $\Delta Q_{xc}$ ). Esto ejemplifica de manera contundente el peligro de despreciar la contribución de correlación frente al intercambio en la vecindad de una transición de subbanda haciendo uso del argumento de que la energía de correlación es mucho menor que la energía de intercambio.

### 6.3.3 Evidencia experimental

Afortunadamente, podemos comparar nuestros resultados con observaciones experimentales. En el recuadro situado en el panel superior de la Fig.(6.9) mostramos los valores experimentales para las densidades de subbanda  $n_1$  y  $n_2$ , graficadas en función del nivel de Fermi medido desde el tope de la banda de valencia[53]. Los datos fueron obtenidos de un análisis cuantitativo de perfiles de mediciones de fotoluminisencia. Observamos que cuando el nivel de Fermi “toca” el fondo de la segunda subbanda, la densidad electrónica  $n_2$  salta de cero a un valor finito que está entre  $3 \times 10^{10}$  y  $8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ , dependiendo de la temperatura [53]. La densidad electrónica de la subbanda de menor energía, por otro lado, se incrementa suavemente de manera continua a medida que se aumenta el voltaje, sugiriendo que el campo eléctrico se acopla esencialmente a la ocupación  $1S$ , lo cual es razonable ya que es la subbanda con mayor

ocupación. Este hecho nos motiva a graficar nuevamente los resultados para  $\varepsilon_{12}$  en Fig.(6.7), pero esta vez en función de  $\mu - \varepsilon_1$ , en el panel inferior de Fig.(6.9). Claramente los valores teóricos de  $n_1$ ,  $n_2$ , y  $\varepsilon_{12}$  versus  $\mu - \varepsilon_1$  concuerdan muy bien con los datos experimentales, tanto cualitativa como cuantitativamente. Por ejemplo, el valor teórico para el salto negativo de  $\varepsilon_{12}$  en  $\mu - \varepsilon_1 \simeq 25$  meV, es de alrededor de 3.3 meV, en excelente acuerdo con el valor de 3.5 meV para el salto estimado del experimento (ver recuadro en panel inferior).

#### 6.3.4 Observaciones y conclusión

Los resultados obtenidos están íntimamente relacionados con el tema de la discontinuidad de la derivada en DFT para ensambles [85]. Entre las importantes consecuencias derivadas de esta extensión de la DFT a número de partículas fraccionario, quizás la más importante sea que la brecha semiconductor no es exactamente la brecha dada por la estructura electrónica de los niveles de energía de KS [22], sino que la brecha del sistema real está dada por la suma de la brecha de KS más la denominada discontinuidad de  $xc$ ,  $\Delta_{xc}$ . Las aproximaciones continuas a funcionales de energía de  $xc$ , incluyendo todas las aproximaciones usuales tipo LDA's y GGA's, fallan en producir el valor correcto para  $\Delta_{xc}$ , dando como resultado una subestimación muy importante de la brecha para la mayoría de los semiconductores y aislantes. En un trabajo muy reciente Grüning *et al.* clarificaron la situación teórica, obteniendo un buen acuerdo entre brechas experimentales y teóricas de Si, LiF, y Ar[86], mediante el uso de una funcional orbital para la contribución de correlación, correspondiente al apantallamiento dinámico de la interacción coulombiana (aproximación GW). Se encontró que  $\Delta_{xc}$  contribuye en alrededor del 30%–50% a la brecha. Estos resultados, para un tipo distinto de sistemas, son consistentes con los obtenidos en esta tesis.

En conclusión, hemos obtenido, dentro del formalismo DFT, la discontinuidad intrínseca de la funcional de energía de  $xc$  para un sistema realista. De la comparación con resultados experimentales, mostramos que la funcional de energía de  $xc$  generada por teoría de perturbaciones de Kohn-Sham a segundo orden para el gas 2D describe bien las propiedades de la funcional exacta (que es desconocida). El hallazgo principal es que en la transición  $1S \rightarrow 2S$ , el potencial de intercambio y correlación y las energías de intersubbanda asociadas se comportan de manera discontinua, con contribuciones opuestas de intercambio y correlación, compitiendo en la discontinuidad, y con la correlación superando a la contribución de intercambio.

---

## CAPÍTULO 7

---

# CONCLUSIONES GENERALES

---

### 7.1 Introducción

En esta tesis hemos encontrado una expresión exacta a segundo orden en teoría de perturbaciones de KS (TPKS) para la energía de intercambio y correlación. También hemos desarrollado métodos numéricos y teóricos para encontrar el potencial de intercambio y correlación correspondiente a esta aproximación a la funcional de intercambio y correlación. Todos estos desarrollos numéricos y teóricos fueron diseñados para su aplicación a sistemas cuasi bidimensionales con invariancia traslacional en el plano  $x - y$ . Hemos aplicado los resultados teóricos a distintos sistemas modelo en la aproximación de la masa efectiva.

### 7.2 Intercambio exacto

El desarrollo de la tesis comenzó con un estudio detallado de la interacción de intercambio, que es la contribución a la energía total debida a la correlación cuántica o de Pauli. En la aplicación a un doble pozo cuántico, pudimos analizar el hueco de intercambio exacto en distintas situaciones, observando que es fuertemente no local en regiones de baja densidad del sistema, contrastando en gran medida con la simetría esférica presente en el hueco de intercambio a la LDA. No obstante esta gran diferencia entre los huecos de intercambio en las distintas aproximaciones, no se ve esto reflejado tan drásticamente en las energías por partícula. Esto se debe en parte a que en el cálculo de la energía total del sistema interviene solamente el promedio esférico del hueco [11]. Sin embargo, la gran dispersión del hueco de intercambio a la LDA tiene como consecuencia una notable subestimación de la energía de intercambio por partícula en situaciones de confinamiento muy efectivo del gas, cuando el sistema se aproxima a una situación estrictamente bidimensional. En este caso XX funciona muy bien, obteniéndose una excelente concordancia con cálculos precisos con el método de Monte Carlo Variacional. Al variar el ancho de los pozos, pudimos observar el desarrollo de la transición 3D→2D manifestada en la evolución de la energía de intercambio por partícula desde un valor próximo al límite 3D homogéneo hacia un valor cercano al 2D estricto homogéneo (aunque menor, ya que la extensión en  $z$  de las funciones de onda debilita un poco las correlaciones con respecto al caso 2D estricto), con una evidente intensificación de las correlaciones.

El paso siguiente fue aplicar el método de XX a un sistema más realista: el pozo cuántico formado en una heteroestructura semiconductora con dopaje lateral modulado. En este sistema la densidad de electrones en el pozo cuántico puede ser variada mediante la aplicación de un campo eléctrico en la dirección  $z$ . Así, se ha podido observar experimentalmente mediante espectroscopía de fotoluminiscencia la estructura de subbandas de estos pozos. En particular, se estudió experimentalmente la transición  $1S \rightarrow 2S$  de una a dos subbandas ocupadas y se observaron abruptas renormalizaciones de la estructura electrónica en la transición. El análisis teórico efectuado arrojó importantes resultados referentes al límite asintótico del potencial de XX: el potencial de XX se comporta como  $-1/z + cte$  en el límite  $z \rightarrow \infty$  con  $cte$  una constante dependiente del valor medio del potencial de XX en el orbital de KS ocupado más energético. Por un lado, el comportamiento  $-1/z$  (robusto ante la adición de correlación), es muy interesante desde el punto de vista del estudio del potencial de carga imagen que sienten los electrones situados frente a una superficie metálica (ver Ref.[31]). Por otro lado, se obtiene que la constante asintótica cambia de manera discontinua en la transición  $1S \rightarrow 2S$ . Pudimos además obtener una separación analítica del potencial XX en tres términos bien diferenciados. Dos de ellos no cambian en gran medida en la transición, mientras que uno de ellos desarrolla una joroba en la región espacial en que la subbanda que se está vaciando tiene mayor peso. El efecto sumado de la joroba y del salto en la constante asintótica trae aparejado una notable discontinuidad en la estructura electrónica del pozo cuántico.

No obstante haber obtenido una discontinuidad, el sentido de la misma es el opuesto al observado en el experimento. Este hecho nos hizo sospechar que la energía de correlación, aún dando una contribución casi diez veces más pequeña que la energía de intercambio, podría ser la responsable de la discrepancia. Esto nos impulsó a buscar una funcional de correlación compatible con la contribución de intercambio exacto. Esta mejora, que implica salirse de los esquemas locales proporcionados por las funcionales usuales de LDA o GGA, es realmente muy laboriosa, pero nos llevó a una correcta apreciación de la contribución de correlación.

Es importante resaltar que los resultados obtenidos para XX **no** dependen en gran medida de la aproximación que se haga para la contribución de correlación. Esto se debe a que las ecuaciones básicas para calcular ambas contribuciones son separables en sus componentes  $x$  y  $c$ , y los resultados analíticos obtenidos para la contribución de intercambio son independientes de  $c$ . En la autoconsistencia sin embargo, si la correlación produce cambios grandes en los orbitales de KS, puede haber efectos notables en la contribución de intercambio.

### 7.3 Correlación parcialmente exacta

El siguiente paso fue el desarrollo teórico conducente a obtener una funcional de correlación compatible con intercambio exacto. Esto lo logramos mediante la aplicación de la TPKS a segundo orden aplicada a la configuración C2D. El tipo de funcional implícita obtenida, dependiente tanto de orbitales de KS ocupados como desocupados, nos presentó varios desafíos teóricos y numéricos. Los primeros los superamos mediante la extensión del formalismo OEP para su aplicación a este tipo más general de funcionales, permitiéndonos, entre otras cosas,

la obtención de límites 2D correctos. Para superar las dificultades numéricas elaboramos un nuevo método numérico para el cálculo de potenciales correspondientes a funcionales orbitales dependiente tanto de orbitales de KS ocupados como desocupados.

Debido a la complejidad de la funcional de correlación, comenzamos su estudio en la aplicación a un sistema muy sencillo: un potencial de KS cuadrado con una sola subbanda ocupada. De este modo evitamos tener que hacer cálculos autoconsistentes y disminuimos el orden de las integrales. Obtuimos por un lado resultados teóricos satisfactorios para los límites 2D estrictos de los funcionales, confirmando la exactitud del método OEP desarrollado para sistemas C2D. Por otro lado observamos que para densidades altas (donde mejor se aplica la teoría perturbativa), el potencial de correlación desarrolla una estructura de doble pozo, causada principalmente por términos de excitaciones inter subbanda, que tiende a separar la distribución de carga, acumulándola contra las paredes del pozo. Si bien esta barrera de potencial repulsiva es bastante débil para el caso de una subbanda, implica una característica notable de la contribución de correlación, no obtenida en aproximaciones locales.

Finalmente concluimos esta tesis retomando el sistema realista que habíamos estudiado en la aproximación XX, i.e., el pozo cuántico semiconductor. La implementación numérica de los cálculos en teoría de perturbaciones de KS al caso de la transición  $1S \rightarrow 2S$  nos planteó dos dificultades importantes. Por un lado, las integrales de intersecciones de círculos, que complican la determinación de límites de integración, deben ser generalizadas para círculos de distinto radio, y por otro lado la naturaleza discontinua de la transición dificulta la obtención de resultados autoconsistentes.

Obtuvimos los siguientes resultados: al ocupar con pocos electrones la segunda subbanda, el potencial de correlación desarrolla un gran pozo de potencial en la región donde tiene peso la segunda subbanda. Notablemente, el efecto de esta discontinuidad en el potencial de correlación sobre la estructura electrónica supera el efecto que produce la barrera de potencial creada por la contribución de intercambio. Esto es muy notable ya que la energía de correlación es aproximadamente un orden de magnitud más pequeña que la de intercambio, y evidencia por lo tanto el importante efecto de las discontinuidades de derivada en las funcionales de  $xc$ . En consecuencia, la discontinuidad en la estructura electrónica producida por la discontinuidad conjunta de los potenciales de intercambio y correlación dio finalmente el sentido y la magnitud observada experimentalmente, confirmando la excelente aproximación de la funcional de correlación a segundo orden en teoría de perturbaciones de KS.

Finalmente, del análisis teórico del OEP para pequeñas ocupaciones de la subbanda ocupada más energética, obtuvimos una expresión analítica exacta para la discontinuidad del potencial de  $xc$  cada vez que se ocupa una nueva subbanda.

## 7.4 Trabajo futuro

Los resultados obtenidos en esta tesis promueven un análisis más profundo de los esquemas de cálculo utilizando funcionales implícitas. Por un lado, queda por determinar analíticamente el límite asintótico de funcionales implícitas que dependen tanto de orbitales ocupados

como desocupados. El resultado transparente obtenido para funcionales que solo dependen de subbandas ocupadas sugiere la obtención de un resultado simple también para el caso más general, usando análisis asintóticos como los llevados a cabo en el Apéndice C.

Por otro lado queda pendiente también un mejor entendimiento del tipo de soluciones obtenido con estas funcionales discontinuas: en ciertos casos, para una dada densidad bidimensional ( $\int dz n(z)$ ), se obtienen dos soluciones autoconsistentes, una con una subbanda ocupada y otra con dos subbandas ocupadas (notar que esto no implica una violación al teorema de HK, ya que la dependencia funcional  $n(z)$  es distinta para ambas soluciones). En el caso del pozo cuántico tomamos como parámetro de control el llenado continuo de la primera subbanda, que se acopla con el campo externo como se observa del experimento, para decidir qué solución elige el sistema. Sin embargo, en otros experimentos se observa que la posición de la discontinuidad no es la misma si se efectúa la medición siguiendo el camino  $1S \rightarrow 2S$  o el camino inverso  $2S \rightarrow 1S$  [53, 87], presentándose una histéresis en la transición. Esto quizás sea evidencia de estados metaestables, que podrían ser predichos por la teoría desarrollada en esta tesis.

Otra extensión inmediata de esta teoría sería en el estudio de fases polarizadas, dado que existe evidencia experimental reciente de polarización de la segunda subbanda en la transición  $1S \rightarrow 2S$  [88].

Recientemente se han encontrado notables discontinuidades en la estructura electrónica de subbandas unidimensionales. Estos experimentos han sido efectuados en cables cuánticos fabricados por litografía electrónica sobre heteroestructuras de AlGaAs/GaAs. Mediciones de la conductancia diferencial han mostrado abruptas renormalizaciones cada vez que un canal se ocupa con electrones. [89] Estos experimentos no han podido ser explicados con las aproximaciones usuales tipo LDA, por lo que este trabajo sugiere la extensión del formalismo desarrollado en esta tesis a sistemas unidimensionales.

# Apéndices



---

## APÉNDICE A

---

# COMPORTAMIENTO ASINTÓTICO DE $u_{c,1}^{intra}(z)$ Y $u_{x,1}(z)$

---

En este apéndice obtendremos expresiones analíticas correspondientes al comportamiento asintótico de  $u_{c,1}^{intra}(z)$  y  $u_{x,1}(z)$ . Comenzamos escribiendo la contribución *intra* como la suma de una parte directa (d) más otra de intercambio (e):

$$u_{c,1}^{intra}(z) = u_c^{intra(d)}(z) + u_c^{intra(e)}(z), \quad (\text{A.1})$$

con las siguientes expresiones orbitales explícitas para las partes *d* y *e*, obtenidas aplicando la definición de la Ec.(4.69) para potenciales orbitales a las funcionales de Ecs.(6.37) y (6.38) respectivamente:

$$u_c^{intra(d)}(z) = -\frac{2}{\pi^2} \int_0^\infty dp dq \frac{p}{q} V_{11,11}(Kq) V_{11}(Kq, z) F_{\perp 1}^{1,1}(0, p, q), \quad (\text{A.2})$$

$$u_c^{intra(e)}(z) = \frac{1}{\pi^2} \iint_0^\infty dp dq V_{11,11}(Kp) V_{11}(Kq, z) F_{\perp 1}^{1,1}(0, p, q). \quad (\text{A.3})$$

La integración en la variable  $p$  en Ec.(A.2) puede efectuarse analíticamente, con el resultado:

$$u_c^{intra(d)}(z) = -\frac{4}{\pi} \int_0^\infty dq V_{11,11}(Kq) V_{11}(Kq, z) \psi(q/2), \quad (\text{A.4})$$

donde,

$$\psi(q/2) = 2\pi q \int_0^\infty dp p F_{\perp 1}^{1,1}(0, p, q).$$

En la Ec.(29) de ref.[56] puede obtenerse una expresión analítica explícita para  $\psi(x)$ . Nuestro objetivo es obtener el comportamiento para  $|z| \rightarrow \infty$ . Comencemos analizando entonces el comportamiento asintótico de las funciones  $V_{ij}(q, z)$ . Para ello, veamos su definición:

$$V_{ij}(q, z) = \int_{-\infty}^\infty dz' \xi_i(z') \xi_j(z') e^{-q|z-z'|}. \quad (\text{A.5})$$

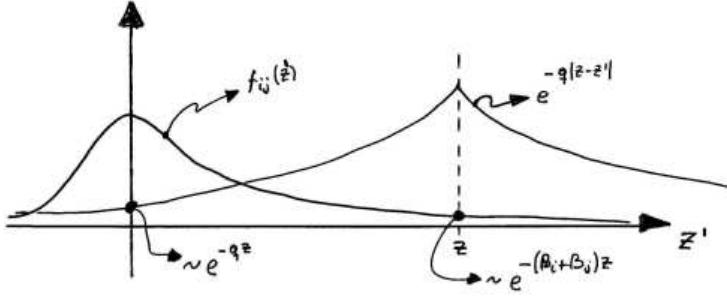


Fig. A.1: Representación esquemática de las funciones que aparecen en el integrando de Ec.(A.5)

Las funciones de onda  $\xi_i(z)$  pueden corresponder a estados ligados del pozo cuántico, en cuyo caso el comportamiento asintótico será  $\xi_i(|z| \gg l) \sim e^{-\beta_i|z|}$ , con  $l$  el ancho característico del pozo cuántico; o pueden corresponder a estados extendidos (y por lo tanto desocupados) del pozo cuántico. Vamos a obtener el comportamiento asintótico de Ec.(A.5) en el caso en que al menos uno de los dos estados corresponde a un estado confinado del pozo, de manera que se cumplirá, para  $|z'| \gg l$ :

$$\xi_i(z')\xi_j(z') \rightarrow e^{-(\beta_i+\beta_j)|z'|}. \quad (\text{A.6})$$

En Ec.(A.6) tendremos en cuenta que si  $i$  ( $j$ ) corresponde a un estado extendido, entonces  $\beta_i = 0$  ( $\beta_j = 0$ ). Definamos entonces  $f_{ij}(z) = \xi_i(z)\xi_j(z)$ . En la fig.(A.1) vemos una representación esquemática de las funciones  $f_{ij}(z')$  y  $e^{-q|z-z'|}$  que aparecen en el integrando de Ec.(A.5). El valor aproximado de la integral, para  $z \gg l$ , vendrá dado por la suma de dos términos, uno proporcional a  $e^{-qz}$  y otro proporcional a  $e^{-(\beta_i+\beta_j)z}$  (los valores de estas exponenciales están representadas por dos círculos en la figura):

$$V_{ij}(q, z \gg l) \simeq e^{-qz} \int dz' f_{ij}(z') e^{qz'} + \mathcal{O}(e^{-(\beta_i+\beta_j)z}). \quad (\text{A.7})$$

Para  $q < \beta_i + \beta_j$ , descartamos el segundo sumando a la derecha de esta última ecuación para obtener:

$$V_{ij}(q, z \gg l) \simeq \left( \delta_{ij} + \sum_{n=1}^{\infty} c_{ij}^{(n)} q^n \right) e^{-qz}, \quad (\text{A.8})$$

$$c_{ij}^{(n)} = \frac{1}{n!} \int dz \xi_i(z) \xi_j(z) z^n. \quad (\text{A.9})$$

El término entre paréntesis en Ec.(A.8) sale del desarrollo de Taylor de la exponencial  $e^{qz'}$  en el integrando de Ec.(A.7) alrededor de  $q = 0$ . El resultado de Ec.(A.8) nos dice que si debemos efectuar la integral en  $q$  para  $z \gg l$ , el factor exponencial  $e^{-qz}$  en Ec.(A.8) retendrá solamente el valor del integrando para  $q \sim 0$ . Por tanto, debemos obtener el desarrollo de los factores de forma  $V_{ij,kl}(q)$  alrededor de  $q = 0$  para obtener el límite asintótico de Ecs.(A.2)

y (A.3). De la definición de  $V_{ij,kl}(q)$  en Ec.(4.41) (que aquí particularizamos para el caso paramagnético):

$$V_{ij,kl}(q) = \int dz dz' \xi_i(z) \xi_j(z') \xi_k(z) \xi_l(z') e^{q|z-z'|},$$

hacemos un desarrollo en Taylor para la exponencial  $e^{q|z-z'|}$  alrededor de  $q = 0$  para obtener:

$$V_{ij,kl}(q) = \delta_{i,k} \delta_{j,l} + \sum_{n=1}^{\infty} c_{ij,kl}^{(n)} q^n, \quad (\text{A.10})$$

$$c_{ij,kl}^{(n)} = \frac{(-1)^n}{n!} \int dz dz' \xi_i(z) \xi_j(z') \xi_k(z) \xi_l(z') |z - z'|^n. \quad (\text{A.11})$$

Particularizando Ecs.(A.8) y (A.10) para  $i = j = k = l = 1$ , obtenemos, respectivamente, los términos principales de  $V_{11}(q, z)$  y  $V_{11,11}(q)$ :

$$V_{11}(q, z \gg l) \sim e^{-qz}, \quad (\text{A.12})$$

$$V_{11,11}(q \sim 0) \sim 1. \quad (\text{A.13})$$

Utilizando estos resultados, podemos hacer las integrales de Ecs.(A.4) y (A.3) para obtener:

$$u_c^{intra(d)}(z \rightarrow \infty) \rightarrow -\frac{4}{\pi} \left(2 - \frac{\pi}{2}\right) \frac{1}{Kz} + \mathcal{O}(1/z^3), \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{aligned} u_c^{intra(e)}(z \rightarrow \infty) &\rightarrow -\frac{2}{\pi} W'(0) \frac{1}{z^2}, \\ W(q) &= \int dp V_{11,11}(Kp) F_{\perp 1}^{1,1}(0, p, q). \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Aquí vemos que el término principal en la expansión asintótica de  $u_c^{intra}(z)$  proviene de la parte directa, de modo que  $u_c^{intra}(z \rightarrow \infty) \rightarrow u_c^{intra(d)}(z)$ . Tener en cuenta que a medida que se disminuye la densidad ( $K \rightarrow 0$ ), aumenta el valor de  $z$  a partir del cual el comportamiento asintótico de Ec.(A.14) es válido.

Usando el resultado de Ec.(A.12) podemos encontrar también El límite asintótico del potencial de intercambio de Ec.(6.25):

$$u_{x,1}(z) = -\frac{K}{\pi} \int_0^\infty dq V_{11}(Kq, z) J_{\underline{0} \underline{0}}^{1,1}(0, q, 0), \quad (\text{A.16})$$

podemos obtenerlo si reemplazamos  $V_{11}(Kq, z)$  por su valor asintótico dado por Ec.(A.12) y teniendo en cuenta que el área de intersección de dos círculos de radio unidad es  $J_{\underline{0} \underline{0}}^{1,1}(0, q = 0, 0) = \pi$ . Con estos reemplazos vemos que el término principal de la expansión asintótica de Ec.(A.16) es:

$$u_{x,1}(z \rightarrow \infty) \rightarrow -\frac{1}{z}. \quad (\text{A.17})$$

El estudio analítico del límite asintótico de las componentes no-*intra* del potencial de correlación es mucho más complicado que los presentados arriba, debido esencialmente a la presencia de sumas sobre estados de subbanda desocupados en las correspondientes funcionales de energía. Una posible alternativa sería aplicar las técnicas desarrolladas en ref.[90].



---

## APÉNDICE B

---

### INTEGRALES ÚTILES

---

En este apéndice presentamos varias expresiones analíticas útiles para algunas integrales de intersecciones de círculos que aparecen en Ecs.(6.20)-(6.24). Comenzamos con las integrales de intersección de dos círculos, que son las más simples. El área de intersección de dos círculos de radio unidad cuyos centros están separados por una distancia  $q$  es:

$$J(q) = \left[ 2 \cos^{-1} \left( \frac{q}{2} \right) - q \left( 1 - \frac{q^2}{4} \right)^{1/2} \right] \theta(2 - q). \quad (\text{B.1})$$

Con este resultado, tenemos, para las integrales de dos discos en Ecs.(6.20), (6.21) y (6.24):

$$J_{\underline{0}\underline{0}}^{11}(0, p, 0) = J(p), \quad (\text{B.2})$$

$$J_{\underline{0}\underline{1}}^{01}(\theta, p, q) = J(|\mathbf{p} - \mathbf{q}|). \quad (\text{B.3})$$

En la referencia [56] pueden encontrarse expresiones analíticas explícitas para las integrales correspondientes a intersecciones de tres discos  $J_{\underline{0}\underline{1}}^{11}(\theta, p, q)$  y de dos discos y un antídisco  $J_{\underline{0}\underline{1}}^{11}(\theta, p, q)$ . Para la intersección de cuatro discos en Ecs.(6.22) y (6.26) hemos obtenido la siguiente expresión en términos de integrales de intersección de dos y tres discos:

$$J_{\underline{1}\underline{1}}^{11}(\theta, p, q) = 2J_{\underline{0}\underline{1}}^{11}(\theta, p, q) - J_{\underline{0}\underline{1}}^{01}(\theta, p, q) + J_{\underline{1}\underline{0}}^{10}(\theta, p, q). \quad (\text{B.4})$$

Este resultado es válido para  $b^2 > 2a\sqrt{1-x^2}\sqrt{1-a^2x^2}-a^2(1-2x^2)$ , y para  $\theta < \cos^{-1}[(\sqrt{4-p^2}\sqrt{4-q^2}-pq)/2]$ , mientras que vale cero en caso contrario. Además  $b = |\mathbf{p} + \mathbf{q}|/2$ ,  $a = |\mathbf{p} - \mathbf{q}|/2$ ,  $x = (q^2 - p^2)/4ab$  y  $J_{\underline{1}\underline{0}}^{10}(\theta, p, q) = J(|\mathbf{p} + \mathbf{q}|)$ .

La parte directa de la energía por partícula de correlación *inter* en Ec.(6.24), puede escribirse como:

$$\varepsilon_c^{inter(d)} = -\frac{A}{(2\pi)^2} \sum_{l,m>1}^{\infty} \int_0^{\infty} dq \frac{2}{q} V_{11,lm}(Kq)^2 \int_0^{\infty} dp p F_{\underline{0}\underline{1}}^{01}\left(\frac{\varepsilon_{lm,11}}{K^2}, p, q\right).$$

Encontramos que la integral en  $p$  tiene la siguiente expresión analítica:

$$\int_0^{\infty} dp p F_{\underline{0}\underline{1}}^{01}(\varepsilon, p, q) = \frac{8\pi}{q} G\left(\frac{\varepsilon}{q} + q\right), \quad (\text{B.5})$$

con

$$G(x) = H_1(x/2) - H_2(x/2),$$

y

$$H_1(x) = x \left[ \frac{\pi}{2} - \mathbf{E} \left( \frac{1}{x^2} \right) \right],$$

$$H_2(x) = \frac{1}{3} \left\{ (2x^2 - 1) \mathbf{E} \left[ \sin^{-1} \left( \frac{1}{x} \right) |x^2| \right] + (1 - x^2) \mathbf{F} \left[ \sin^{-1} \left( \frac{1}{x} \right) |x^2| \right] \right\}.$$

En estas dos últimas ecuaciones,  $\mathbf{E}(\phi|m)$  es la integral elíptica del segundo tipo, con  $\mathbf{E}(m) = \mathbf{E}(\pi/2|m)$ , y  $\mathbf{F}(\phi, m)$  es la integral elíptica del primer tipo.[91]

Como referencia para trabajo futuro en el tema, listamos algunas propiedades obtenidas durante el desarrollo de la tesis, que fueron utilizadas para obtener límites asintóticos de potenciales orbitales correspondientes a funcionales de correlación no-*intra*:

$$J_{\underline{0}, \underline{0}}^{1, 1}(x \sim 0, 0, 0) = \pi - 2x, \quad (\text{B.6})$$

$$\int_0^2 dx J_{\underline{0}, \underline{0}}^{1, 1}(x, 0, 0) = \frac{8}{3}, \quad (\text{B.7})$$

$$\begin{aligned} \int d^2 p J_{\underline{0}, 1}^{1, 1}(p, q, \theta) &= \pi \left[ \pi - J_{\underline{0}, \underline{0}}^{1, 1}(q, 0, 0) \right] \\ &= \pi J_{\underline{0}, \underline{0}}^{1, 1}(q, 0, 0), \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

$$J_{\underline{0}, \underline{0}}^{1, 1}(p \sim 0, 0, 0) = 2p, \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{J_{\underline{0}, 1}^{1, 1}(p, q \sim 0, \theta)}{q} = \sin[\alpha_0(p, \theta)] - \sin[\alpha_1(p, \theta)], \quad (\text{B.10})$$

$$\alpha_0(p, \theta) = \text{Max} \left[ -\frac{\pi}{2}; \theta - \frac{1}{2} \cos^{-1} \left( \frac{p}{2} \right) \right],$$

$$\alpha_1(p, \theta) = \text{Min} \left[ \frac{\pi}{2}; \theta + \frac{1}{2} \cos^{-1} \left( \frac{p}{2} \right) \right],$$

$$\int_0^{2\pi} d\theta J_{\underline{0}, 1}^{1, 1}(p, q, \theta) = 4p \cos^{-1} \left( \frac{q}{2} \right) \theta(q - p) + 4q \cos^{-1} \left( \frac{p}{2} \right) \theta(p - q). \quad (\text{B.11})$$

La ultima igualdad es válida para  $q \ll p$  o  $p \ll q$ , pero no para ambos comparables; cuando  $p$  y  $q$  con pequeños y comparables es útil:

$$J_{\underline{0}, 1}^{1, 1}(p \sim 0, q \sim 0, \theta) = p + q - |\mathbf{p} - \mathbf{q}|. \quad (\text{B.12})$$

Las simetrias de la configuración geométrica de círculos y anticírculos [ver fig.(4.2)] se traducen en las siguientes simetrias respecto a los índices:

$$\begin{aligned} J_{c, d}^{a, b}(p, q, \theta) &= J_{c, b}^{a, d}(q, p, \theta) = J_{a, d}^{c, b}(q, p, \theta) = J_{a, b}^{c, d}(p, q, \theta) \\ &= J_{b, a}^{d, c}(p, q, \pi - \theta) = J_{b, c}^{d, a}(q, p, \pi - \theta) \\ &= J_{d, a}^{b, c}(q, p, \pi - \theta) = J_{d, c}^{b, a}(p, q, \pi - \theta). \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Notar que Ec.(B.13) es completamente general y no se restringe solamente a discos o antidiscos de radio unidad o cero, sino que  $a, b, c$  y  $d$  en Ec.(B.13) son radios arbitrarios (y pueden referirse tanto a discos como a antidiscos). Por último, notemos la siguiente propiedad de escaleo, que es muy útil para simplificar las expresiones que involucran discos y antidiscos de distinto radio:

$$J_{c,d}^{a,b}(p,q,\theta) = k^2 J_{c/k,d/k}^{a/k,b/k}(p/k,q/k,\theta). \quad (\text{B.14})$$



---

## APÉNDICE C

---

# MATERIAL SUPLEMENTARIO PARA EL CAPÍTULO 5

---

### C.1 Ecuación diferencial para los corrimientos

En la ecuación (4.65) del capítulo 4 definimos los corrimientos por:

$$\psi_{\mathcal{F},i\sigma}(z) = \int dz' \Delta V_{\mathcal{F},i\sigma}(z') G_{i\sigma}(z', z) \xi_{i\sigma}(z'). \quad (\text{C.1})$$

En esta sección obtendremos una ecuación diferencial para los corrimientos que nos servirá como una definición alternativa, equivalente a Ec.(C.1), con la cual podremos más abajo obtener el comportamiento asintótico de los mismos y nos será de utilidad también para obtener una expresión explícita para el potencial  $V_{\mathcal{F}}(z)$  en términos de los corrimientos.

Si aplicamos el operador diferencial  $U_{i\sigma}(z) = [H_{KS}(z) - \varepsilon_{i\sigma}]$  a Ec.(C.1), con

$$H_{KS}(z) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_{KS}(z),$$

obtenemos

$$U_{i\sigma}(z) \psi_{\mathcal{F},i\sigma}(z) = \int dz' \Delta V_{\mathcal{F},i\sigma}(z') [U_{i\sigma}(z) G_{i\sigma}(z', z)] \xi_{i\sigma}(z'). \quad (\text{C.2})$$

Utilizando la definición de  $G_{i\sigma}$  en Ec.(4.57), la ecuación de KS (4.5) y la propiedad de completitud de los orbitales de KS  $\sum_j \xi_{j\sigma}(z) \xi_{j\sigma}(z') = \delta(z - z')$ , se obtiene:

$$U_{i\sigma}(z) G_{i\sigma}(z', z) = \xi_{i\sigma}(z) \xi_{i\sigma}(z') - \delta(z - z'). \quad (\text{C.3})$$

Reemplazando este último resultado en Ec.(C.2), nos queda la siguiente ecuación diferencial:

$$[H_{KS}(z) - \varepsilon_{i\sigma}] \psi_{i\sigma}(z) = - [\Delta V_{\mathcal{F},i\sigma}(z) - \Delta \bar{V}_{\mathcal{F},i\sigma}] \xi_{i\sigma}(z). \quad (\text{C.4})$$

Esta ecuación diferencial define a los corrimientos y es equivalente a Ec.(C.1).

## C.2 Expresión del potencial $V_{\mathcal{F}}(z)$ en términos de los corrimientos

En esta sección obtendremos una expresión explícita para el potencial  $V_{\mathcal{F}}(z)$  en términos de los potenciales orbitales y los corrimientos, para funcionales  $\mathcal{F}$  que dependen únicamente de orbitales ocupados (como por ejemplo la funcional de intercambio en el capítulo 5). Sumando y restando  $u_{\mathcal{F}i\sigma}(z)$  y  $\Delta\bar{V}_{\mathcal{F}i\sigma}$  a  $V_{\mathcal{F}\sigma}(z)$  podemos escribir:

$$V_{\mathcal{F}\sigma}(z) = [V_{\mathcal{F}\sigma}(z) - u_{\mathcal{F}i\sigma}(z)] + u_{\mathcal{F}i\sigma}(z) + \Delta\bar{V}_{\mathcal{F}i\sigma} - \Delta\bar{V}_{\mathcal{F}i\sigma},$$

y teniendo en cuenta que  $\Delta V_{\mathcal{F}i\sigma}(z) = V_{\mathcal{F}\sigma}(z) - u_{\mathcal{F}i\sigma}(z)$ , reordenamos para obtener

$$V_{\mathcal{F}\sigma}(z) = [u_{\mathcal{F}i\sigma}(z) + \Delta\bar{V}_{\mathcal{F}i\sigma}] + [\Delta V_{\mathcal{F}i\sigma}(z) - \Delta\bar{V}_{\mathcal{F}i\sigma}].$$

Si ahora multiplicamos y dividimos por la densidad  $n_{\sigma}(z)$  esta última expresión, podemos escribir:

$$V_{\mathcal{F}\sigma}(z) = \frac{1}{n_{\sigma}(z)} \sum_{i < F} n_{i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2 \{ [u_{\mathcal{F}i\sigma}(z) + \Delta\bar{V}_{\mathcal{F}i\sigma}] + [\Delta V_{\mathcal{F}i\sigma}(z) - \Delta\bar{V}_{\mathcal{F}i\sigma}] \}. \quad (\text{C.5})$$

El término proveniente del primer corchete en esta última expresión, lo identificamos con la aproximación KLI [21], y queda definido por:

$$V_{\mathcal{F}1,\sigma}(z) = \frac{1}{n_{\sigma}(z)} \sum_{i < F} n_{i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2 [u_{\mathcal{F}i\sigma}(z) + \Delta\bar{V}_{\mathcal{F}i\sigma}]. \quad (\text{C.6})$$

Notar que hasta ahora no hemos hecho nada más que reescribir  $V_{\mathcal{F}}(z)$  sumando y restando los potenciales orbitales y corrimientos. El paso siguiente será introducir la definición de los corrimientos y utilizar la ecuación OEP para obtener una expresión no trivial para  $V_{\mathcal{F}\sigma}(z)$ . Para ello, comenzamos reescribiendo el término correspondiente al segundo corchete en Ec.(C.5) teniendo en cuenta la ecuación deferencial para los corrimientos Ec.(C.4), obtenemos

$$\sum_{i < F} n_{i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2 [\Delta V_{\mathcal{F}i\sigma}(z) - \Delta\bar{V}_{\mathcal{F}i\sigma}] = - \sum_{i < F} n_{i\sigma} \xi_{i\sigma}(z) [H_{KS}(z) - \varepsilon_{i\sigma}] \psi_{i\sigma}(z).$$

Utilizando la ecuación de KS (4.5), obtenemos fácilmente:

$$\xi_{i\sigma}(z) [H_{KS}(z) - \varepsilon_{i\sigma}] \psi_{i\sigma}(z) = -\frac{1}{2} [\xi_{i\sigma}(z) \psi''_{i\sigma}(z) - \psi_{i\sigma}(z) \xi''_{i\sigma}(z)],$$

donde la prima denota derivación respecto a la variable  $z$ . Reemplazando este resultado en la ecuación anterior nos queda:

$$\sum_{i < F} n_{i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2 [\Delta V_{\mathcal{F}i\sigma}(z) - \Delta\bar{V}_{\mathcal{F}i\sigma}] = \frac{1}{2} \sum_{i < F} n_{i\sigma} [\xi_{i\sigma}(z) \psi''_{i\sigma}(z) - \psi_{i\sigma}(z) \xi''_{i\sigma}(z)] \quad (\text{C.7})$$

De Ecs.(5.13) y (5.14), podemos escribir la ecuación OEP como

$$\sum_{i < F} n_{i\sigma} \psi_{\mathcal{F},i\sigma}(z) \xi_{i\sigma}(z) = \frac{1}{4\pi} \sum_{i < F} C_{\mathcal{F},i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2. \quad (\text{C.8})$$

Derivando respecto a  $z$  dos veces esta ecuación obtenemos:

$$\sum_{i < F} n_{i\sigma} \psi''_{\mathcal{F},i\sigma}(z) \xi_{i\sigma}(z) = \frac{1}{4\pi} \sum_{i < F} C_{\mathcal{F},i\sigma} [\xi'_{i\sigma}(z)^2 + \xi_{i\sigma}(z) \xi''_{i\sigma}(z)] - \sum_{i < F} n_{i\sigma} [2\psi'_{i\sigma}(z) \xi'_{i\sigma}(z) + \psi_{i\sigma}(z) \xi''_{i\sigma}(z)]. \quad (\text{C.9})$$

Reemplazando el resultado de Ec.(C.9) en Ec.(C.7), y agrupando por un lado los términos en los que aparece  $\xi''_{i\sigma}(z)$  y por otro lado aquellos que contienen  $\xi'_{i\sigma}(z)$ , nos queda:

$$\sum_{i < F} n_{i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2 [\Delta V_{\mathcal{F}i\sigma}(z) - \Delta \bar{V}_{\mathcal{F}i\sigma}] = - \sum_{i < F} \frac{1}{n_\sigma(z)} \left[ n_{i\sigma} \psi_{\mathcal{F},i\sigma}(z) \xi_{i\sigma}(z) - \frac{C_{\mathcal{F},i\sigma}}{4\pi} \xi_{i\sigma}(z)^2 \right] \frac{\xi''_{i\sigma}(z)}{\xi_{i\sigma}(z)} - \sum_{i < F} \frac{1}{n_\sigma(z)} \left[ n_{i\sigma} \psi'_{\mathcal{F},i\sigma}(z) \xi'_{i\sigma}(z) - \frac{C_{\mathcal{F},i\sigma}}{4\pi} \xi'_{i\sigma}(z)^2 \right] \quad (\text{C.10})$$

Haciendo uso de la ecuación de KS (4.5) y de la definición de las ocupaciones  $n_{i\sigma} = (\mu - \varepsilon_{i\sigma})/2\pi$ , obtenemos:

$$\frac{\xi''_{i\sigma}(z)}{\xi_{i\sigma}(z)} = 2[V_{KS}(z) - \mu] + 4\pi n_{i\sigma}.$$

Reemplazando este último resultado en Ec.(C.10) y teniendo en cuenta el cumplimiento de la ecuación OEP (C.8), obtenemos:

$$\sum_{i < F} n_{i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2 [\Delta V_{\mathcal{F}i\sigma}(z) - \Delta \bar{V}_{\mathcal{F}i\sigma}] = V_{\mathcal{F}2,\sigma}(z) + V_{\mathcal{F}3,\sigma}(z),$$

con

$$V_{\mathcal{F}2,\sigma}(z) = - \sum_{i < F} 4\pi n_{i\sigma} \frac{S_{i\sigma}(z)}{n_\sigma(z)}, \quad (\text{C.11})$$

$$V_{\mathcal{F}3,\sigma}(z) = - \sum_{i < F} \frac{T_{i\sigma}(z)}{n_\sigma(z)}, \quad (\text{C.12})$$

donde las cantidades  $S_{i\sigma}(z)$  y  $T_{i\sigma}(z)$  están definidas por:

$$S_{i\sigma}(z) = n_{i\sigma} \psi_{\mathcal{F},i\sigma}(z) \xi_{i\sigma}(z) - \frac{1}{4\pi} C_{\mathcal{F},i\sigma} \xi_{i\sigma}(z)^2, \quad (\text{C.13})$$

$$T_{i\sigma}(z) = n_{i\sigma} \psi'_{i\sigma}(z) \xi'_{i\sigma}(z) - \frac{1}{4\pi} C_{\mathcal{F},i\sigma} \xi'_{i\sigma}(z)^2. \quad (\text{C.14})$$

Tenemos finalmente la expresión buscada:

$$V_{\mathcal{F}\sigma}(z) = V_{\mathcal{F}1,\sigma}(z) + V_{\mathcal{F}2,\sigma}(z) + V_{\mathcal{F}3,\sigma}(z), \quad (\text{C.15})$$

con los potenciales  $V_{\mathcal{F}i,\sigma}$  con  $i = 1, 2, 3$  definidos en Ecs.(C.6), (C.11) y (C.12) respectivamente.

### C.3 Límite asintótico del potencial de intercambio exacto

#### C.3.1 Límite asintótico de los potenciales orbitales

A los efectos de obtener una expresión asintótica para el potencial de intercambio exacto, debemos obtener primero una expresión asintótica para los potenciales orbitales. Para el caso paramagnético tenemos, eliminando el índice de espín de Ec.(5.17) para el potencial orbital:

$$u_{x,i}(z) = \frac{1}{2An_i} \frac{1}{\xi_i(z)} \frac{\delta E_x}{\delta \xi_i(z)}. \quad (\text{C.16})$$

Particularizando la Ec.(4.42) para  $E_x$  para caso paramagnético, tenemos:

$$E_x = -\frac{A}{(2\pi)^2} \sum_{ij < F} \int dq V_{ij,ji}(q) J_{\underline{0}\underline{0}}^{k_F^i k_F^j}(0, q, 0). \quad (\text{C.17})$$

De aquí obtenemos el resultado:

$$\frac{\delta E_x}{\delta \xi_i(z)} = -\frac{A}{\pi^2} \sum_{j < F} \xi_j(z) \int dq V_{ij}(q, z) J_{\underline{0}\underline{0}}^{k_F^i k_F^j}(0, q, 0). \quad (\text{C.18})$$

En el límite asintótico, obtuvimos la siguiente expresión para  $V_{ij}(q, z)$  (ver Ecs.(A.8) y (A.9) cortando la serie en el término lineal en  $q$ ):

$$V_{ij}(q, z \rightarrow \infty) = \delta_{ij} e^{-qz} + c_{ij} q e^{-qz}, \quad (\text{C.19})$$

$$c_{ij} = \int dz \xi_i(z) \xi_j(z) z.$$

De Ec.(C.19) vemos que en el límite asintótico, debido a las exponenciales, solo contribuye el primer término de la expansión del integrando alrededor de  $q = 0$ . Para el integrando de Ec.(C.18), correspondiente al área de intersección de dos círculos con centros alejados una distancia  $q \sim 0$ , el término principal es:

$$J_{\underline{0}\underline{0}}^{k_F^i k_F^j}(0, q \sim 0, 0) \simeq \pi \min(k_F^i, k_F^j)^2, \quad (\text{C.20})$$

i.e., el área del círculo de menor radio. Reemplazando Ecs.(C.19) y (C.20) en Ec.(C.18) y efectuando la integral en  $q$ , obtenemos:

$$\frac{\delta E_x}{\delta \xi_i(z)} = -2An_i \frac{\xi_i(z)}{z} - 2An_i c_{im} \frac{\xi_m(z)}{z^2}, \quad (\text{C.21})$$

donde  $m$  es el orbital de KS ocupado más energético, y donde, para obtener el segundo sumando, hemos despreciado factores proporcionales a  $\xi_{j < m}(z)$ . Esto último podemos hacerlo ya que en el límite asintótico las funciones de onda de subbanda decaen exponencialmente como:

$$\xi_i(z \rightarrow \infty) \rightarrow e^{-\beta_i z},$$

donde los exponentes  $\beta_i$  son positivos y tales que  $\beta_i < \beta_j$  si  $\varepsilon_i > \varepsilon_j$ . Analizando Ec.(C.21) a la luz de estos resultados, podemos concluir que en el límite  $z \rightarrow \infty$ :

$$\xi_i(z)u_{x,i}(z) = -c_{im}\frac{\xi_m(z)}{z^2}; \quad \text{si } i < m \quad (\text{C.22})$$

$$u_{x,m}(z) = -\frac{1}{z}. \quad (\text{C.23})$$

Si en lugar de partir de Ec.(C.17) para  $E_x$  hubiésemos partido de Ec.(4.27) (la cual se obtiene haciendo primero la integral en el impulso paralelo), nos habríamos encontrado con el problema de analizar el límite asintótico  $z \rightarrow \infty$  de:

$$F(z) = \int dz' \xi_i(z') \xi_j(z') \int \frac{d\rho}{\rho} \frac{J_1(k_F^i \rho) J_1(k_F^j \rho)}{\sqrt{\rho^2 + (z - z')^2}}. \quad (\text{C.24})$$

El producto de las funciones de Bessel en Ec.(C.24) decae como  $1/\rho$  y el producto  $\xi_i(z') \xi_j(z')$  decae exponencialmente, por lo tanto, la contribución significativa en el integrando de Ec.(C.24) será para valores de  $z'$  y  $\rho$  cercanos a cero. Para  $z \rightarrow \infty$  podemos entonces hacer la siguiente aproximación en el denominador de Ec.(C.24)

$$\sqrt{\rho^2 + (z - z')^2} \rightarrow |z - z'|.$$

Teniendo en cuenta el desarrollo

$$\frac{1}{|z - z'|} \simeq \frac{1}{|z|} + \frac{z'}{z^2} + \dots$$

para  $|z'| \ll |z|$ , reemplazando en Ec.(C.24) y teniendo en cuenta

$$\int \frac{d\rho}{\rho} J_1(k_F^i \rho) J_1(k_F^j \rho) = \frac{\min(k_F^i, k_F^j)}{2 \max(k_F^i, k_F^j)},$$

se puede verificar fácilmente que se obtiene el mismo resultado que en Ecs.(C.22) y (C.23).

### C.3.2 Límite asintótico de los corrimientos

Basándonos en los resultados obtenidos para los potenciales orbitales en el límite  $z \rightarrow \infty$ , podemos ahora analizar el comportamiento asintótico de la ecuación diferencial de los corrimientos Ec.(C.4) para obtener la expansión asintótica de los mismos. Comenzamos reescribiendo Ec.(C.4) en la forma:

$$[H_{KS}(z) - \varepsilon_i] \psi_{x,i}(z) = -V_x(z) \xi_i(z) + u_{x,i}(z) \xi_i(z) + \Delta \bar{V}_{x,i} \xi_i(z). \quad (\text{C.25})$$

Suponemos de antemano que el potencial  $V_x(z)$  decae como alguna potencia negativa de  $z$  (luego vemos que el resultado sea consistente con esta suposición), por lo tanto el comportamiento asintótico de Ec.(C.25) vendrá controlado por los siguientes decaimientos exponenciales (para  $i < m$ ):

$$V_x(z) \xi_i(z) \longrightarrow V_x(z) e^{-\beta_i z},$$

$$\begin{aligned} u_{x,i}(z)\xi_i(z) &\longrightarrow -\frac{e^{-\beta_m z}}{z^2}, \\ \Delta\bar{V}_{x,i}\xi_i(z) &\longrightarrow e^{-\beta_i z}. \end{aligned}$$

Como  $i < m$ ,  $\beta_m < \beta_i$  y por lo tanto la ecuación diferencial asintótica es

$$[H_{KS}(z) - \varepsilon_i]\psi_{x,i}(z) \longrightarrow -\frac{e^{-\beta_m z}}{z^2},$$

cuya solución es

$$\psi_{x,i < m}(z \rightarrow \infty) \rightarrow \frac{e^{-\beta_m z}}{z^2}. \quad (\text{C.26})$$

Para obtener el corrimiento correspondiente al orbital  $i = m$ , recurrimos a la ecuación OEP escrita de la siguiente manera:

$$n_m\psi_{x,m}(z)\xi_m(z) = \sum_{i=1}^m \frac{C_{x,i}}{4\pi} \xi_i(z)^2 - \sum_{i=1}^{m-1} n_m\psi_{x,i}(z)\xi_i(z).$$

De donde vemos que en el límite asintótico, el único término que sobrevive en el lado derecho de la ecuación es  $C_{x,m}\xi_m(z)^2/4\pi$ , ya que todos los demás decaen con exponentes  $\beta_i > \beta_m$ . Nos queda entonces:

$$\psi_{x,m}(z \rightarrow \infty) = \frac{C_{x,m}}{4\pi n_m} \xi_m(z) \rightarrow e^{-\beta_m z}. \quad (\text{C.27})$$

De Ecs.(C.26) y (C.27) vemos por tanto que todos los corrimientos, para  $i \leq m$ , decaen exponencialmente con el mismo exponente:  $e^{-\beta_m z}$ .

### C.3.3 Límite asintótico de $V_x(z)$

Comenzamos analizando  $V_{x,1}(z \rightarrow \infty)$ . Para ello, observemos primero que en el límite asintótico  $n(z) \rightarrow n_m\xi_m(z)^2$ . Teniendo en cuenta además el comportamiento asintótico de los potenciales orbitales en Ecs.(C.22) y (C.23), reemplazamos en Ec.(C.6) para obtener:

$$V_{x,1}(z) = \sum_{i < m} \frac{n_i \xi_i(z)}{n_m \xi_m(z)} \left[ -\frac{1}{z^2} + \Delta\bar{V}_{x,i} \right] + [u_{x,m}(z) + \Delta\bar{V}_{x,m}].$$

Los cocientes  $\xi_{i < m}(z)/\xi_m(z)$  decaen exponencialmente mientras que  $u_{x,m}(z) \rightarrow -1/z$ , por lo tanto:

$$V_{x,1}(z \rightarrow \infty) = u_{x,m}(z) + \Delta\bar{V}_{x,m} \rightarrow -\frac{1}{z} + \Delta\bar{V}_{x,m}.$$

Por otro lado, de las expresiones para  $V_{x,2}(z)$  y  $V_{x3}(z)$ , [Ecs.(C.11), (C.12) con  $\mathcal{F} = E_x$ ] vemos que los términos de la suma con  $i < m$  decaen exponencialmente como  $\xi_{i < m}(z)/\xi_m(z)$ , mientras que el término  $i = m$  en la suma de Ecs.(C.11), (C.12) es exactamente cero debido a la relación de Ec.(C.27) para el límite asintótico del corrimiento con  $i = m$ . De este modo, el único término que sobrevive en la suma de Ec.(C.15) es  $V_{x,1}(z)$ , y por consiguiente tenemos el importante resultado:

$$V_x(z \rightarrow \infty) = V_{x,1}(z \rightarrow \infty) = u_{x,m}(z) + \Delta\bar{V}_{x,m} \rightarrow -\frac{1}{z} + \Delta\bar{V}_{x,m}. \quad (\text{C.28})$$

## C.4 Descripción del método numérico para el cálculo de $V_x(z)$

Si bien el potencial  $V_x(z)$  puede calcularse directamente de las expresiones explícitas para  $V_{x,1}(z)$ ,  $V_{x,2}(z)$  y  $V_{x,3}(z)$ , cuando se desea comprobar numéricamente límites asintóticos y obtener  $V_x(z)$  para valores de  $z$  donde las funciones de onda tienen muy poco peso, los términos que contienen derivadas de la función de onda y de los corrimientos se vuelven numéricamente inestables debido al error en el cálculo de las derivadas. Un método que converge mejor cuando se desea calcular el potencial para  $z$  grande, consiste en corregir iterativamente el potencial con la función

$$S(z) = \sum_{i < F} S_i(z). \quad (\text{C.29})$$

con  $S_i(z)$  dado por Ec.(C.13). Cuando se calcula  $S(z)$  con el potencial exacto, se cumple  $S(z) = 0$ , i.e., la ecuación OEP. Por lo tanto, cuando  $V_x(z)$  no es el correspondiente a los orbitales de KS dados,  $S(z) \neq 0$  y da una medida del error de potencial  $V_x(z)$ . Siguiendo en parte el método descripto en Ref.[73] para sistemas atómicos, en nuestro sistema C2D el algoritmo para obtener un sistema autoconsistente es como sigue:

1. Se comienza con un sistema convergido aproximado, por ejemplo, LDA.
2. Con las ecuaciones de KS obtenemos los orbitales  $\xi_i(z)$  y autoenergías de KS  $\varepsilon_i$ .
3. Resolvemos la ecuación diferencial de los corrimientos (Ec.(C.4)) mediante el método del gradiente conjugado [84] para determinar los corrimientos. El método requiere ingresar un estimación inicial del corrimiento, que se elige como un orbital que sea ortogonal al orbital para el cual se quiere calcular el corrimiento. En las iteraciones sucesivas del método del gradiente conjugado se conserva esta ortogonalidad (la ecuación diferencial de los corrimientos es invariante ante la adición de  $c\xi_i(z)$  a  $\psi_{x,i}(z)$ , con  $c$  una constante arbitraria).
4. Calculamos la función  $S(z)$  de Ec.(C.29) y corregimos el potencial de intercambio con  $V_x^{nuevo}(z) = V_x^{viejo}(z) + cS(z)/n(z)$ , donde  $c$  es una constante a determinar por prueba y error. Nosotros usamos la media del potencial de intercambio en la primera subbanda  $c = |\int dz V_x^{viejo}(z)\xi_1(z)^2|$  con buenos resultados. Iteramos entre 3 y 4 hasta que el corrimiento no se modifica mucho (2 a 4 iteraciones usualmente) y volvemos a 2.
5. Iteramos entre 2 y 4 hasta alcanzar la autoconsistencia.



---

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] P. Fulde, *Electron correlations in molecules and solids* (Springer-Verlag, Berlin, 1991).
- [2] M. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, y G. Rajagopal, Rev. Mod. Phys. **73**, 33 (2001).
- [3] E. Gross, E. Runge, y C. Heinonen, *Many-Prticle Theory* (Hilger, Bristol, 1991).
- [4] E. Schrödinger, Ann. Phys. (Leipzig) **79**, 361 (1926).
- [5] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [6] E. Fermi, Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend. **6**, 602 (1927).
- [7] D. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [8] P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [9] W. Kohn y L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [10] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1998).
- [11] R. G. Parr y W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989); R. M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springler-Verlag, Heidelberg, 1990).
- [12] Y.-H. Kim, I.-H. Lee, S. Nagaraja, J. P. Leburton, R. Q. Hood, and R. M. Martin, Phys. Rev. B **61**, 5202 (2000); P.García-González, Phys. Rev. B **62**, 2321 (2000); L. Pollak and J. P. Perdew, J. Phys.: Condens. Matter **12**, 1239 (2000); P. García-González and R. Godby, Phys. Rev. Lett. **88**, 056406 (2002).
- [13] T. Ando, A. B. Fowler, y F. Stern, Rev. Mod. Phys. **54**, 437 (1982).
- [14] E. Engel y R. M. Dreizler, Journal of Computational Chemistry **20**, 31 (1999).
- [15] T. Grabo, J. Kreibich, S. Kurth, y E. K. U. Gross, *Strong Coulomb Interactions in Electronic Structure Calculations: Beyond the Local Density Approximation* (Gordon and Breach, Amsterdam, 2000), p. 203, edited by V. I. Anisimov.
- [16] J. P. Perdew y A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

- [17] F. Della Sala and A. Görling, Phys. Rev. Lett. **89**, 33003 (2002); J. Chem. Phys. **116**, 5374 (2002).
- [18] D. M. Bylander and L. Kleimann, Phys. Rev. Lett. **74**, 3660 (1995); M. Städele et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 2089 (1997); Y.-H. Kim and A. Görling, Phys. Rev. Lett. **89**, 96402 (2002).
- [19] S. J. A. van Gisbergen, P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends, J. G. Snijders, B. Champagne, y B. Kirtman, Phys. Rev. Lett. **83**, 694 (1999).
- [20] T. Kreibich, S. Kurth, T. Grabo, y E. K. U. Gross, Adv. Quantum Chem. **33**, 31 (1998).
- [21] J. B. Krieger, Y. Li, y G. J. Iafrate, Phys. Rev. A **45**, 101 (1992).
- [22] J. P. Perdew and M. Levy, Phys. Rev. Lett. **51**, 1884 (1983); L. J. Sham and M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. **51**, 1888 (1983). Notar la similitud entre la Ec.(12) del último trabajo para la discontinuidad de la brecha semiconductor y nuestra ecuación para  $\Delta V_{xc}(z)$  en la transición  $1S \rightarrow 2S$ .
- [23] R. T. Sharp y G. K. Horton, Phys. Rev. **90**, 317 (1953).
- [24] J. D. Talman and W. F. Shadwick, Phys. Rev. A **14** 36 (1976); A. Görling and M. Levy, Phys. Rev. A **50**, 196 (1994); A. Görling and M. Levy, Int. J. Quantum Chem., Symp. **29**, 93 (1995).
- [25] A. Görling y M. Levy, Phys. Rev. A **50**, 196 (1994).
- [26] A. Görling y M. Levy, Phys. Rev. B **47**, 13105 (1993).
- [27] S. Rigamonti, F. A. Reboreda, y C. R. Proetto, Phys. Rev. B **68**, 235309 (2003).
- [28] S. Rigamonti, C. R. Proetto, y F. A. Reboreda, Europhys. Lett. **70**, 116 (2005).
- [29] S. Rigamonti y C. R. Proetto, Phys. Rev. B **73**, 235319 (2006).
- [30] S. Rigamonti y C. R. Proetto, Phys. Rev. Lett. **98**, 066806 (2007).
- [31] C. Horowitz, C. R. Proetto, y S. Rigamonti, Phys. Rev. Lett. **97**, 026802 (2006).
- [32] El uso de unidades atómicas efectivas viene definido por el uso del radio de Bohr efectivo  $a_0^* = \epsilon \hbar^2 / m^* e^2$  como unidad de longitud y el Hartree efectivo  $H^* = m^* e^4 / \epsilon^2 \hbar^2$  como unidad de energía. En estas definiciones,  $m^*$  y  $\epsilon$  son, respectivamente, la masa efectiva electrónica y la constante dieléctrica del medio (e.g. semiconductor) donde se encuentran los electrones que conforman el gas C2D. Por ejemplo para el semiconductor GaAs con los parámetros correspondientes  $m^* = 0.067 m_0$  y  $\epsilon = 12.5$ , obtenemos que  $a_0^* \simeq 100 \text{ \AA}$  y  $H^* \simeq 11.67 \text{ meV}$ .
- [33] M. O. Caceres, *Elementos de estadística de no equilibrio y sus aplicaciones al transporte en medios desordenados* (Reverte S.A., Barcelona, España, 2003).

- [34] J. H. V. Vleck, Phys. Rev. **49**, 232 (1936).
- [35] J. Perdew y S. Kurth, *Density Functionals for Non-Relativistic Coulomb Systems in Density Functionals: Theory and Applications* (D.P. Joubert, Lecture Notes in Physics, Vol 500, Berlin, 1998).
- [36] M. Cole, Rev. Mod. Phys. **46**, 451 (1974).
- [37] E. P. Wigner, Phys. Rev. **46** 1002 (1934); Trans. Faraday Soc. **34**, 678 (1938).
- [38] W. J. Carr, Phys. Rev. **122**, 1437 (1961).
- [39] M. Gell-Mann y K. A. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 364 (1957).
- [40] F. Bloch, Z. Phys. **57**, 549 (1929).
- [41] A. W. Overhauser, Phys. Rev. Lett. **3** 414 (1959); Phys. Rev. Lett. **4**, 462 (1960); Phys. Rev. **128**, 1437 (1962);
- [42] M. Gell-Mann y K. A. Brueckner, Phys. Rev. **106**, 364 (1957).
- [43] D. M. Ceperley y B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [44] G. Ortiz, M. Harris, y P. Ballone, Phys. Rev. Lett. **82**, 5317 (1999).
- [45] J. P. Perdew y Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [46] P. Gori-Giorgi, F. Sacchetti, y G. B. Bachelet, Phys. Rev. B **61**, 7353 (2000).
- [47] P. Gori-Giorgi y J. P. Perdew, Phys. Rev. B **69**, 041103 (2004).
- [48] C. Attaccalite, S. Moroni, P. G. Giorgi, y B. Bachelet, Phys. Rev. Lett. **88**, 256601 (2002).
- [49] A. K. Rajagopal and J. C. Kimball, Phys. Rev. B **15** 2819 (1977); A. Isihara and L. Ioriatti, Phys. Rev. B **22**, 214 (1980).
- [50] L. Bonsall y A. A. Maradudin, Phys. Rev. B **15**, 1959 (1977).
- [51] B. Tanatar y D. M. Ceperley, Phys. Rev. B **39**, 5005 (1989).
- [52] J. Yoon, C. C. Li, D. Shahar, D. C. Tsui, y M. Shayegan, Phys. Rev. Lett. **82**, 1744 (1999).
- [53] A. R. Goñi, U. Haboeck, C. Thomsen, K. Eberl, F. A. Reboredo, C. R. Proetto, and F. Guinea, Phys. Rev. B **65**, 121313(R) (2002); A. R. Goñi, P. Giudici, F. A. Reboredo, C. R. Proetto, C. Thomsen, K. Eberl, and M. Hauser, Phys. Rev. B **70**, 195331 (2004).
- [54] O. Prus, Y. Yaish, M. Reznikov, U. Sivan, y V. Pudalov, Phys. Rev. B **67**, 205407 (2003).

- [55] A. A. Shashkin, S. V. Kravchenko, V. T. Dolgopolov, y T. M. Klapwijk, Phys. Rev. Lett. **87**, 086801 (2001).
- [56] O. Betbeder-Matinet, M. Combescot, y M. Tanguy, Phys. Rev. B **53**, 12929 (1996).
- [57] O. Betbeder-Matinet y M. Combescot, Phys. Rev. B **54**, 11375 (1996).
- [58] F. A. Reboreda y C. R. Proetto, Phys. Rev. B **67**, 115325 (2003).
- [59] O. Gunnarsson y B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [60] D. C. Langreth, M. J. Mehl, Phys. Rev. B **28** 1809 (1983); J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986); A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988); Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988); J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996), ibid. **78**, 1396 (1997).
- [61] C. Filippi, C. J. Umrigar, y M. Taut, J. Chem. Phys. **100**, 1295 (1994).
- [62] J. A. Alonso, L. A. Girifalco, Phys. Rev. B **17** 3735 (1976); O. Gunnarsson, M. Jonson, B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B **20** 3136 (1979).
- [63] Y. Anderson, D. C. Langreth, y B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **76**, 102 (1996).
- [64] P. Mori-Sánchez y W. Y. Q. Wu, J. Chem. Phys. **119**, 11001 (2003).
- [65] Y. Zhang y W. Yang, J. Chem. Phys. **109**, 2604 (1998).
- [66] M. Levy y J. P. Perdew, *Single-Particle Density in Physics and Chemistry* editado por N.H. March y B. M. Deb (Academic, London, 1987), Secc. 2.11, pp. 54 y 55.
- [67] S. Ivanov, S. Hirata, I. Grabowski, y R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **118**, 461 (2003).
- [68] E. Engel, A. Hoeck, y R. M. Dreizler, Phys. Rev. A **61**, 032502 (2000).
- [69] A. Facco Bonetti, E. Engel, R. N. Schmidt, and R. M. Dreizler, Phys. Rev. Lett. **86**, 2241 (2001); Y. M. Niquet, M. Fuchs, and X. Gonze, Phys. Rev. Lett. **90**, 219301 (2003); A. Facco Bonetti, E. Engel, R. N. Schmidt, and R. M. Dreizler, Phys. Rev. Lett. **90**, 219302 (2003).
- [70] E. Engel, A. F. Bonetti, S. Keller, I. Andrejkovics, y R. M. Dreizler, Phys. Rev. A **58**, 964 (1998).
- [71] S. Ivanov y M. Levy, J. Chem. Phys. **116**, 6924 (2002).
- [72] J. D. Talman y W. F. Shadwick, Phys. Rev. A **14**, 36 (1976).
- [73] S. Kummel and J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. **90**, 043004 (2003); S. Kummel and J. P. Perdew, Phys. Rev. B **68**, 035103 (2003).
- [74] A. Görling, Phys. Rev. Lett. **83**, 5459 (1999).

- [75] G. Bastard, *Wave Mechanics Applied to semiconductor heterostructures* (Halsted Press, New York, 1988).
- [76] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics* (The Benjami/Cummings Publishing Company, Inc., 2727 Sand Hill Road, California 94025, 1985).
- [77] Eric W. Weisstein. "Circle-Circle Intersection." From MathWorld—A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/Circle-CircleIntersection.html>.
- [78] M. Nekovee, W. Foulkes, y R. Needs, Phys. Rev. Lett. **87**, 036401 (2001).
- [79] S. Phatisena, R. E. Amritkar, y P. V. Panat, Phys. Rev. A **34**, 5070 (1986).
- [80] P. Gori-Giorgi, C. Attaccalite, S. Moroni, y G. B. Bachelet, Int. J. Quantum Chem. **91**, 126 (2003).
- [81] E. Engel, H. Jiang and A. Facco Bonetti, Phys. Rev. A **72** 052503 (2005); H. Jiang and E. Engel, J. Chem. Phys. **123**, 224102 (2005).
- [82] C. O. Almbladh y A. C. Pedroza, Phys. Rev. A **29**, 2322 (1984).
- [83] W. Knorr y R. Goodby, Phys. Rev. B **50**, 1779 (1994).
- [84] W. H. Press, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, New York, 1992).
- [85] J. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, y J. Balduz, Phys. Rev. Lett **49**, 1691 (1982).
- [86] M. Gruening, A. Marini, y A. Rubio, J. Chem. Phys. **124**, 154108 (2006).
- [87] P.Giudici, in *On the spin instability and magnetic phases of the two-dimensional electron gas*, PhD. Thesis,(Verlag Dr. Koester,Berlin,2004).
- [88] P.Giudici, A. R. Goñi, P. Bolcatto, C. Proetto, C. Thomsen, K. Eberl, y M. Hauser, Europhys. Lett. **77**, 37003 (2007).
- [89] A. Graham, M. Pepper, M. Y. Simmons, y D. A. Ritchie, Phys. Rev. B **72**, 193305 (2005).
- [90] Y. M. Niquet, M. Fuchs, y X. Gonze, J. Chem. Phys. **118**, 9504 (2003).
- [91] M. Abramowitz y I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*, ninth dover printing, tenth gpo printing ed. (Dover, New York, 1964).



---

## AGRADECIMIENTOS

---

La elaboración de esta tesis requirió el esfuerzo de muchas personas e instituciones, a las cuales deseo expresar mi agradecimiento.

En primer lugar quisiera agradecer afectuosamente a mi director de doctorado, el Dr. César Proetto, quien con mucha paciencia y con su ejemplo me ha mostrado las múltiples habilidades requeridas para hacer investigación en física. Si bien he aprendido algunas de estas habilidades, confieso que me falta un largo camino por recorrer.

Gran parte de esta tesis fue construida sobre el excelente trabajo del Dr. Fernando Reboredo, en particular el modelado de los pozos cuánticos. Sus sugerencias técnicas para la construcción de modelos numéricos, además de haberme sido de mucha enseñanza, constituyeron un gran ahorro de tiempo.

Agradezco al Dr. Javier Fuhr por la atenta lectura y revisión de este trabajo y por sus valiosos comentarios.

Deseo también agradecer a las instituciones que financiaron la realización de este doctorado: el CONICET y la Comisión Nacional de Energía Atómica. También expreso mi agradecimiento al Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, por haberme brindado de un ambiente académico de primer nivel. En particular agradezco a todos los profesores que contribuyeron a mi formación.

Quiero agradecer también a todos los miembros del Grupo de Teoría de Sólidos, que, journals y tortas y por medio, han provisto de un ambiente de trabajo de gran calidad y calidez. En particular, agradezco a Alejandro Lobos, mi amigo y compañero de oficina durante estos años, del cual me nutré constantemente de sus ideas siempre frescas.

La paciencia y el amor de mi esposa y mi hija fueron fundamentales para la realización de este trabajo. Sin su protección y cuidado en épocas difíciles hubiese sido muy difícil llevarlo a cabo.

Por último, deseo tambien agradecer a mis hermanos de la iglesia Melipal, ellos me guiaron en el crecimiento espiritual sin el cual ningún trabajo que se haga, por bueno o malo que sea, tiene sentido. Gracias a ellos hoy puedo dar gracias a mi Dios.



---

## PUBLICACIONES

---

- **Exact-exchange density-functional theory applied to a strongly inhomogeneous electron gas**  
S. Rigamonti, F.A. Reboredo y C. R. Proetto, Physical Review B **68**, 235309, (2003).
- **Novel properties of the Kohn-Sham exchange potential for open systems: Application to the two-dimensional electron gas**  
S. Rigamonti, C. R. Proetto y F.A. Reboredo, Europhysics Letters **70**, 116-122, (2005).
- **Correlation Kohn-Sham potential for quasi-two-dimensional electron gases**  
S. Rigamonti y C. R. Proetto, Physical Review B **73**, 235319, (2006).
- **Kohn-Sham Exchange Potential for a metallic surface**  
C.M. Horowitz, C. R. Proetto y S. Rigamonti, Physical Review Letters **97**, 026802, (2006).
- **Signatures of Discontinuity in the Exchange-Correlation Energy Functional Derived from the Subband Electronic Structure of Semiconductor Quantum Wells**  
S. Rigamonti y C. R. Proetto, Physical Review Letters **98**, 066806, (2007).