

## Guía 3:

### Modelos de muchos cuerpos: Thomas Fermi y Funcional Densidad

#### A. Thomas Fermi (TF)

**Recordemos:** En este modelo la energía potencial de un electrón ligado a un átomo neutro cuyo núcleo tiene carga  $Z$  se escribe como  $V(r) = -\frac{Z}{r} \phi(r/a_{TF})$ , donde  $a_{TF} = 0.8853 Z^{-1/3}$  el radio de TF.

La función  $\phi(x)$  obedece la siguiente ecuación diferencial  $\phi''(x) = \frac{1}{\sqrt{x}} [\phi(x)]^{3/2}$  (1)

conocida como ecuación de Thomas Fermi, y que tiene las condiciones de contorno  $\phi(0) = 1$  y  $\lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) = 0$ .

La solución de la ecuación (1) es numérica. Hay distintas aproximaciones analíticas y hay tablas.

La hipótesis del modelo TF es que la densidad electrónica  $n(r)$  se relaciona con el potencial  $V(r)$  de la siguiente forma:  $\frac{(3\pi^2 n(r))^{2/3}}{2} = -V(r)$  (2)

Un parámetro importante del modelo es  $\phi'(0)$ , la pendiente de  $\phi(x)$  en el origen. La integración numérica de la ecuación diferencial da  $\phi'(0) = -1.588558$  y  $\int_0^\infty [\phi(x)] dx = 1.7971$  (cálculo exacto).

La energía total en TF es  $E_{TF} = E_K + E_{eN} + E_{ee}$ , donde  $E_K = C_7 Z^{7/3}$  es la energía cinética;

$E_{eN} = -\frac{7}{3} C_7 Z^{7/3}$  es la energía potencial electrón-núcleo; y  $E_{ee} = \frac{1}{3} C_7 Z^{7/3}$  es la electrón-electrón. El valor de la constante es  $C_7 = 0.76871$ .

La corrección a TF para incluir exchange corresponde a Dirac:  $E_{TFD} = E_K + E_{eN} + E_{ee} + E_x$ , con

$E_x = C_x Z^{5/3}$  y  $C_x = -0.220815$ .

Una aproximación muy usada para  $\phi(x)$  es la de **Moliere**<sup>1</sup> (1947):  $\phi_M(x) = \sum_{j=1}^3 a_j e^{-b_j x}$ , con

$a=(0.35,0.55,0.10)$  y  $b=(0.3,1.2,6.0)$ , la cual concuerda razonablemente con las soluciones numéricas para  $0 \leq x \leq 10$ .

Otra aproximación mejor es la de **Ziegler-Biersack-Littmark**<sup>2</sup> (ZBL, 1985) con 4 sumandos,

$\phi_{ZBL}(x) = \sum_{j=1}^4 a_j e^{-b_j x}$ , con  $a=(0.1818,0.5099,0.2802,0.02817)$  y  $b=(3.2,0.9423,0.4029,0.216)$ .

<sup>1</sup> G. Moliere. *Z.f. Naturforsch*, A2:133, 1947

<sup>2</sup> J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark, *The stopping and range of ions in solids*. Pergamon Press, New York, 1985

Esta práctica tiene como objetivo estudiar algunas de las propiedades de  $\phi(x)$  y determinar características surgidas del modelo de Thomas Fermi.

---

1. A partir de la aproximación de Moliere

a) verifique las condiciones de contorno y el valor de  $\phi'(0)$  para este potencial

b) Obtenga la expresión para la densidad de electrones a partir del potencial de Moliere y verifique que

$$\int n(r) d\vec{r} = Z. \text{ Ayuda: hágalo a partir de la ecuación de Poisson, } \nabla^2 V = -4\pi n(r).$$

c) Compare gráficamente los potenciales de Moliere y de Ziegler-Biersack-Littmark. Elija algún átomo en particular y compare gráficamente las densidades obtenidas con Moliere, ZBL y Hartree-Fock obtenida por Bunge<sup>3</sup>. Sugerencia, hágalo con algún programa tipo matemática.

2. Dada la ecuación de Thomas-Fermi, ecuación diferencial (1), demuestre las siguientes propiedades:

$$a) \int_0^{\infty} \frac{[\phi(x)]^{3/2}}{\sqrt{x}} dx = -\phi'(0)$$

$$b) \int_0^{\infty} \sqrt{x} [\phi(x)]^{3/2} dx = 1$$

2'. Dada la ecuación de Thomas-Fermi, ecuación diferencial (1), demuestre las siguientes propiedades:

$$c) \int_0^{\infty} x^{3/2} [\phi(x)]^{3/2} dx = 2 \int_0^{\infty} [\phi(x)] dx$$

$$d) \int_0^{\infty} \frac{[\phi(x)]^{5/2}}{\sqrt{x}} dx = -\frac{5}{7} \phi'(0) = -\frac{5}{7} \int_0^{\infty} \phi''(x) dx$$

2''. Dada la relación de Thomas Fermi entre la densidad y el potencial, ec. (2), muestre que  $\int n(r) d\vec{r} = Z$

3. Expansiones de  $\phi(x)$  en serie de potencias: dada la ecuación de Thomas Fermi  $\phi''(x) = \frac{1}{\sqrt{x}} [\phi(x)]^{3/2}$ , con  $\phi(0) = 1$ , demuestre que

a) para  $x \rightarrow 0$  el potencial puede expandirse en serie de la siguiente forma

$$\phi(x) = 1 + C_2 x + \frac{4}{3} x^{3/2} + \frac{2}{5} C_2 x^{5/2} + \dots$$

con  $C_2 = \phi'(0) = -1.588$ .

---

<sup>3</sup> Bunge et al, Atomic Data and Nuclear Data Tables 53, 113-162 (1993). Puede consultarse la tabla para los átomos neutros en el estado fundamental en <http://users.df.uba.ar/mclaudia/e3/bunge.txt>. Nota, los resultados de Bunge son no relativistas y abarcan átomos desde He al Xe ( $Z \leq 54$ ).

b) para grandes  $x$  se comporta como  $\phi(x) \rightarrow 144/x^3$

4. Haciendo un factor de escala artificial en las coordenadas, la densidad puede escribirse como  $n(\vec{r}) \rightarrow s^3 n(s\vec{r})$ . Utilice a partir de esto el Teorema de Lenz Jensen para demostrar el Teorema del Virial (Lieb 1981). Ayuda: exprese la energía de TF en función de  $n(sr)$ .

5. Calcule la energía total TF y TFD para los gases nobles (He, Ne, Ar, Kr y Xe) y compárelos con los resultados por método Hartree-Fock de la tabla de Bunge<sup>3</sup>. ¿Qué conclusiones saca?

6. Scott en 1952 propuso una corrección a la energía de TF de la forma  $E_S = E_{TF} + Z^2/2$ . Compare las energías de TF, TFD y de Scott. Grafique  $E/Z^{7/3}$  en función de  $Z$  para los distintos modelos e incluya en la comparación los valores de las energías Hartree-Fock obtenidas por Bunge<sup>3</sup> para algunos átomos en particular. ¿Qué puede decir, mejora o empeora el resultado?

7. Se puede definir la función probabilidad  $n^0(r) = n_{TF}(r)/Z$ , que verifica  $\int n^0(r) d\vec{r} = 1$ . A partir de esta puede calcularse el valor medio como  $\langle f(r) \rangle = \int f(r) n^0(r) d\vec{r}$ . Calcule los valores medios  $\langle 1/r \rangle$ ,  $\langle r \rangle$  y  $\langle 1/r_{12} \rangle$  considerando la densidad de TF.

## B. Density Functional Theory (DFT)

8. Si definimos el operador densidad  $\hat{n} = \sum_{\lambda} |\varphi_{\lambda}\rangle\langle\varphi_{\lambda}|$ , demuestre que es idempotente (es decir

$$\hat{n} = \hat{n}^2 = \hat{n}^3 = \dots) \text{ y por lo tanto vale que } \sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \int d\vec{q}_1 n(\vec{q}, \vec{q}_1) n(\vec{q}_1, \vec{q}) = n(\vec{r}).$$

9. Muestre que si la función de onda es siempre positiva, la energía cinética se puede escribir como (von Weizsäcker, 1935)  $T = \int d\vec{r} t_W$ , con  $t_W = \frac{1}{8n(\vec{r})} |\vec{\nabla} n(\vec{r})|^2 - \frac{1}{4} \nabla^2 n(\vec{r})$

a) Pruebe que si la densidad tiende a cero a grandes distancias, entonces el término del laplaciano no contribuye.

b) A partir de la conclusión anterior puede afirmarse que el factor delante del laplaciano es irrelevante. Parr en 1986 propuso cambiar  $1/4$  por  $1/8$  quedando  $t_W^{Parr} = \frac{1}{8n(\vec{r})} |\vec{\nabla} n(\vec{r})|^2 - \frac{1}{8} \nabla^2 n(\vec{r})$ . Muestre que si partimos del estado fundamental  $1s$  de un átomo hidrogenoide se verifica el teorema del Virial localmente

$$\langle T \rangle = \int d\vec{r} t_W^{Parr} = -\frac{1}{2} \left\langle -\frac{Z}{r} \right\rangle$$

c) Si definimos la temperatura como si fuese un gas ideal de electrones libres y escribimos

$t_W^{Parr}(r) = \frac{3}{2} n(r) k_B T(r)$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Considere el átomo de hidrógeno, cuya función de onda y densidad se conocen en forma exacta, y demuestre que la temperatura resulta ser

$T(r) = \frac{Z}{3k_B r}$ , es decir diverge en el origen y tiende a 0 muy lejos. ¿Para  $r=1$  qué temperatura resulta?

compárela con la ambiente. Si definimos la presión como si fuese un gas ideal  $P(r) = n(r) k_B T(r)$ . Compárela con la atmosférica para  $r=1$ .

10. Alternativamente puedo definir la energía cinética en la aproximación de densidad local LDA como

$t_{LDA} = C_k n^{5/3}(r)$ , con  $C_k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} = 2.87123$ . ¿Se verifica el teorema del Virial? Considerando

nuevamente el átomo de hidrógeno, rehaga los puntos c) y d) del problema anterior y compárelos. Revise qué pasa en los límites  $r=0$  y  $r \rightarrow \infty$  y el valor en  $r=1$  como indicador.

11. La DFT nos asegura que conociendo la densidad electrónica  $n(r)$  podemos encontrar TODOS los observables (no nos especifica como). Podemos aproximar una función distribución maxwelliana en el espacio de las fases (aproximación a Wigner) como

$$f(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{(2\pi k_B T(r))^{3/2}} n(r) \exp\left(-\frac{p^2}{2k_B T(r)}\right).$$

De esta manera aprovechamos todo el bagaje termodinámico. Nótese que  $f(\vec{r}, \vec{p})$  es siempre positiva.

a) Muestre que  $\int f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{p} = n(r)$

b) Calcule  $f(\vec{r}, \vec{p})$  para el H(1s). Considere la expresión de la temperatura hallada en el problema 9

c) Calcule la densidad de momentos  $n(\vec{p}) = \int f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r}$  para el hidrógeno y compárela con la exacta

$|\tilde{\varphi}_{1s}(\vec{p})|^2$ , donde  $\tilde{\varphi}_{1s}(\vec{p})$  es la transformada de Fourier de la función 1s exacta del hidrógeno

$$\varphi_{1s}(p) = \frac{2^{3/2} Z^{5/2}}{\pi(Z^2 + p^2)^2}. \text{ ¿Qué puede concluir?}$$

12. La energía cinética exacta esta definida como  $T = \langle \varphi | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi \rangle$ , con lo cual uno está tentado de

definir a la energía cinética local como  $t(r) = \varphi^*(r) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \varphi(r)$ . Encuentre la expresión de la energía

cinética local para el estado fundamental del átomo de H. Compárelo con la predicción de LDA. ¿Qué puede concluir? ¿Qué ocurre para distancias mayores a 2 a.u.?

13. En la aproximación local para los casos **paramagnéticos** (*spin restricted*,  $n \uparrow = n \downarrow = n/2$ ) las energías están dadas por:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_K = C_k \int d\vec{r} [n(r)]^{5/3} \text{ con } C_k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} = 2.87123 \\ E_x = -C_x \int d\vec{r} [n(r)]^{4/3} \text{ con } C_x = \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} = 0.738559 \end{array} \right.$$

En cambio para los casos **ferromagnéticos** (*spin unrestricted*,  $n \uparrow \neq n \downarrow$ ) las energías son:

$$\left\{ \begin{array}{l} E_K = E_K(n \uparrow, n \downarrow) = E_K(n \uparrow, 0) + E_K(0, n \downarrow) = D_k \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \int d\vec{r} [n_\sigma(r)]^{5/3} \\ E_x = E_x(n \uparrow, n \downarrow) = E_x(n \uparrow, 0) + E_x(0, n \downarrow) = -D_x \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \int d\vec{r} [n_\sigma(r)]^{4/3} \end{array} \right.$$

a) ¿Qué valores deben tener  $D_k$  y  $-D_x$  en relación a  $C_k$  y  $-C_x$ ?

b) El átomo de hidrogeno es ciertamente ferromagnético. Usando la aproximación local determine la energía cinética  $E_K$  usando ambas expresiones. Compárela con la exacta.

c) Un horror de la DFT es que nos da una energía de *exchange*  $E_x$  para el hidrogeno! Usando la aproximación local determine  $E_x$  en ambas expresiones. ¿Cual es la peor? NOTA: a la forma paramagnética se la conoce como LDA y a la ferromagnética como LSDA, S de spin.

**14.** Demuestre que si los electrones se repeliesen vía una repulsión de contacto dado por  $V(r_{12}) = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$ , la energía de *exchange* Hartree-Fock es exactamente la obtenida por la DFT. Encuentre su expresión incluyendo su dependencia con el spin.

**15.** Para el oscilador armónico 3D calcule la energía cinética del estado fundamental en LDA

$E_K^{LDA} = C_k \int d\vec{r} n^{5/3}(r)$ . Parta de la densidad exacta del oscilador  $n(r) = |\varphi(r)|^2$ . Compare el resultado LDA y el exacto.

**16.** Si se conociese exactamente la densidad electrónica  $n(\vec{r})$  del átomo de Helio ¿cómo podría determinarse  $v_{xc}(\vec{r})$ ? Ayuda: parta de la ecuación de Kohn Sham para expresar  $n(r)$  en términos de  $\phi_j$  y luego obtenga  $v_s(\vec{r})$ . Recuerde que  $v_s(r) = v_{ext}(r) + v_{ee}(r) + v_{xc}(r)$ . **Nota:** en realidad durante algún tiempo ésta fue la forma utilizada ya que la densidad del helio puede calcularse con altísima precisión.

## Anexo 1:

### Función Gamma

La función Gamma se define como:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt, \text{ donde } z \in \mathbb{C} \text{ y } \Re(z) > 0$$

$$\Gamma(z+1) = z!$$

$$\text{Fórmula de duplicación: } \Gamma(z)\Gamma\left(z + \frac{1}{2}\right) = 2^{1-2z} \sqrt{\pi} \Gamma(2z)$$