

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 **Molier**¹ (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**² (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 $b=(3.2,0.9423,0.4029,0.216)$.

¹ G. Molier. *Z.f. Naturforsch*, A2:133, 1947

² 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 Bunge³. 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 $C_2 = \phi'(0) = -1.588$.

³ 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 Bunge³. ¿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 Bunge³ 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:

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

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 ϕ_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:

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

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

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