

Guía 4: 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 $a_{TF} = \frac{1}{2}\left(\frac{3}{4}\pi\right)^{2/3} Z^{-1/3} = 0.8853 Z^{-1/3}$ 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 hipótesis del modelo TF es que la densidad electrónica $n(r)$ se relaciona con el potencial $V(r)$ de la siguiente forma: $\frac{(3\pi^2 n(r))^{2/3}}{2} = -V(r) = \frac{Z}{r}\phi(r/a_{TF})$ (2)

La solución de la ecuación (1) es numérica. Hay distintas aproximaciones analíticas y hay tablas. Un parámetro importante del modelo es $\phi'(0)$, la pendiente de $\phi(x)$ en el origen. La integración numérica de la ecuación de TF da $\phi'(0) = -1.588558$ y $\int_0^\infty [\phi(x)] dx = 1.7971$ (cálculo exacto).

Una aproximación muy usada para $\phi(x)$ es la de **Molieré**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 en vez de 3, $\phi_{ZBL}(x) = \sum_{j=1}^4 a_j e^{-b_j x}$, con $a=(0.1818, 0.5099, 0.2802, 0.02817)$ y $b=(3.2, 0.9423, 0.4029, 0.216)$.

La **energía total** en TF es $E^{TF} = E_K + E_{eN} + E_{ee}$, donde

$$E_K = \int d\vec{r} k [n(r)]^{5/3} = C_7 Z^{7/3} \quad \text{es la energía cinética;} \quad (3)$$

$$E_{eN} = \int d\vec{r} n(r) \left(-\frac{Z}{r}\right) = -\frac{7}{3} C_7 Z^{7/3} \quad \text{es la energía potencial electrón-núcleo;} \quad (4)$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} n(r) \int d\vec{u} n(u) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{u}|} = \frac{1}{3} C_7 Z^{7/3} \quad \text{es la electrón-electrón.} \quad (5)$$

¹ G. Molieré. *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

donde $k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} = 2.87123$; $C_7 = -\frac{1}{7} \sqrt[3]{\frac{32^7}{\pi^2}} \phi'(0) = 0.76871$.

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

$$E_x = -C_x \int d\vec{r} [n(r)]^{4/3} = -C_5 Z^{5/3} \quad \text{es la energía de intercambio} \quad (6)$$

y $C_5 = 0.220815$; $C_x = \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} = 0.738559$.

Scott en 1952 propuso una corrección a la energía total de la forma $E_S = E_{TF} + Z^2/2$, que toma en cuenta el principio de incerteza a través de un radio mínimo $r_{\min} > 1/Z$. El cálculo detallado de esta corrección corresponde a Schwinger y von Weisäcker.

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 verifique las condiciones de contorno y el valor de $\phi'(0)$ para este potencial. Obtenga la expresión para la densidad de electrones a partir del potencial de Moliere y

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

2. Compare gráficamente los potenciales de Moliere y de Ziegler-Biersack-Littmark. Elija alguno de los gases nobles y compare gráficamente las densidades obtenidas con Moliere y Hartree-Fock (código de Johnson en <http://materias.df.uba.ar/e3a2016c1/guias/>).

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

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

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

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

5. 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

$$\phi(x) = 1 + C_2 x + \frac{4}{3} x^{3/2} + \frac{2}{5} C_2 x^{5/2} + \dots \quad \text{con } C_2 = \phi'(0) = -1.588.$$

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

6. Compare las energías de E_{TF} , E_{TFD} y de $E_{TFDW}=E_{TFD}+E_s$ para los gases nobles (He, Ne, Ar, Kr y Xe). Grafique $E/Z^{7/3}$ en función de Z e incluya en la comparación los valores de las energías Hartree-Fock obtenidas por Bunge³.

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 $\langle f(r) \rangle = \int f(r) n^0(r) d\vec{r}$. Demuestre que $\int n^0(r) d\vec{r} = \int_0^\infty \sqrt{x} [\phi(x)]^{3/2} dx$. Calcule los valores medios $\langle 1/r \rangle$, $\langle r \rangle$ considerando la densidad de TF.

8. (Optativo) La energía total en el modelo TF es función de la densidad, ecuaciones (3) a (5). El Teorema de Lenz Jensen dice que la $n(r)$ del estado fundamental es tal que $\partial E / \partial n = 0$. Haciendo un factor de escala artificial en las coordenadas $n(\vec{r}) \rightarrow s^3 n(s\vec{r})$ demuestre el Teorema del Virial. Ayuda: exprese la energía de TF en función de $n(sr)$. Nota: esta demostración fue publicada por Lieb en 1981³.

B. Density Functional Theory (DFT)

La **energía potencial** es $E = E_{eN} + E_{ee} + E_{xc}$, donde cada E_j es funcional de la densidad tal que $\partial E_j / \partial n = v_j(r)$ es el potencial correspondiente.

$$E_{eN} = \int d\vec{r} n(r) \left(-\frac{Z}{r}\right) = \int d\vec{r} n(r) v_{ext}(r), \quad \text{donde } v_{ext} = -Z/r \text{ es el potencial externo;}$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} n(r) \int d\vec{u} n(u) \frac{1}{|\vec{r}-\vec{u}|} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} n(r) v_{ee}(r) \quad \text{donde } v_{ee} \text{ es el potencial electrón-electrón.}$$

E_{xc} incluye intercambio y correlación, tal que $\partial E_{xc} / \partial n = v_{xc}(r)$.

El método Kohn-Sham parte de proponer una funcional $v_{xc}(n)$, obtener $v_s = v_{ext} + v_{ee} + v_{xc}$ y resolver la ecuación $\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s\right]\varphi_j = \varepsilon_j \varphi_j$ (hamiltoniano de un electrón en un potencial). Una aproximación para v_{xc} es usar el de TF Dirac o aproximación local LDA, es decir $v_{xc}(r) \cong v_x^{LDA} = -\frac{4}{3} C_x [n(r)]^{1/3}$, con C_x de la ecuación (6).

9. (Optativo) Si definimos el operador densidad $\hat{n} = \sum_\lambda |\varphi_\lambda\rangle\langle\varphi_\lambda|$, demuestre que es idempotente (es decir $\hat{n} = \hat{n}^2 = \hat{n}^3 = \dots$) y por lo tanto vale que $\sum_{\sigma=\uparrow\downarrow} \int d\vec{q}_1 n(\vec{q}, \vec{q}_1) n(\vec{q}_1, \vec{q}) = n(\vec{r})$.

³ Elliot Lieb, *Thomas Fermi and related theories*, Review of Modern Physics 53, 603 (1981)

10. Muestre que si la función de onda es siempre positiva, la energía cinética se puede escribir como (von Weizsäcker, 1935) $E_k = \int d\vec{r} t_w$, con $t_w = \frac{1}{8n(\vec{r})} |\vec{\nabla}n(\vec{r})|^2 - \frac{1}{4} \nabla^2 n(\vec{r})$. Considere el caso del estado fundamental 1s de un átomo hidrogenoide. Muestre que se verifica el teorema del Virial $T = -\langle V \rangle / 2$.

11. Dada t_w de von Weizsäcker

a) Pruebe que si la densidad tiende a cero a grandes distancias, entonces el término del laplaciano no contribuye: $\int d\vec{r} \nabla^2 n(\vec{r}) = 0$. Puede analizar como ejemplo el H(1s) y la densidad correspondiente.

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 $t_w^{Parr} = \frac{1}{8n(\vec{r})} |\vec{\nabla}n(\vec{r})|^2 - \frac{1}{8} \nabla^2 n(\vec{r}) = n u_t$. De esta manera si analizamos el estado fundamental 1s de un átomo hidrogenoide muestre que se verifica el teorema del Virial localmente $u_t(r) = -v_{ext}(r)/2$; con $v_{ext} = -Z/r$.

12. Se puede definir la temperatura local $T(r)$ relacionándola con la energía cinética como si se tratara de un gas de electrones libres, $t_w^{Parr}(r) = \frac{3}{2} n(r) k_B T(r)$, donde k_B es la constante de Boltzman ($k_B = 3.167 \cdot 10^{-6} \text{ a.u.} / K$). Considere el átomo de hidrógeno, cuya función de onda y densidad se conocen en forma exacta. Demuestre que la temperatura asociada es $T(r) = \frac{Z}{3k_B r}$, es decir diverge en el origen y tiende a 0 muy lejos. Tome un valor $r=1$ ¿qué valor de temperatura resulta?. Si definimos la presión como si fuese un gas ideal $P(r) = n(r) k_B T(r)$. Compárela con la atmosférica para $r=1$.

13. Definiendo la energía cinética en la aproximación de densidad local LDA como $t_{LDA} = C_k n^{5/3}(r)$, con $C_k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} = 2.87123$, repita el problema anterior. Revise límites límites $r=0$ y $r \rightarrow \infty$ y el valor en $r=1$ como indicador.

14. 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 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). Recuerde que $k_B T(r) = Z/(3r)$.

c) Calcule la densidad de momentos $n_{1s}(\vec{p}) = \int f(\vec{r}, \vec{p}) d\vec{r}$ 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

$$\varphi_{1s}(p) = \frac{2^{3/2} Z^{5/2}}{\pi(Z^2 + p^2)^2} \quad (\text{ver guía 1})$$

15. La energía cinética exacta está 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 ocurre para distancias mayores a 2 a.u.?

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

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

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

$$\begin{cases} E_K = E_K(n \uparrow, n \downarrow) = E_K(n \uparrow, 0) + E_K(0, n \downarrow) = D_k \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \int d\bar{r} [n_\sigma(r)]^{5/3} \\ E_x = E_x(n \uparrow, n \downarrow) = E_x(n \uparrow, 0) + E_x(0, n \downarrow) = -D_k \sum_{\sigma=\uparrow, \downarrow} \int d\bar{r} [n_\sigma(r)]^{4/3} \end{cases}$$

A la forma paramagnética se la conoce como LDA y a la ferromagnética como LSDA, S de spin.

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 . 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 .

17. 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.

18. Si se conociese exactamente la densidad electrónica $n(r)$ 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: Función Gamma

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

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

$$\Gamma(z)\Gamma\left(z + \frac{1}{2}\right) = 2^{1-2z} \sqrt{\pi} \Gamma(2z)$$

Integrales de interés:

$$\int d\vec{r} \frac{e^{-ar}}{|\vec{r} - \vec{u}|} = \frac{4\pi}{u a^3} \left\{ 2(1 - e^{-au}) - au e^{-au} \right\}$$

$$\int d\vec{r} d\vec{u} \frac{e^{-ar-bu}}{|\vec{r} - \vec{u}|} = 32 \pi^2 \frac{a^2 + 3ab + b^2}{a^2 b^2 (a+b)^3}$$