

# APPLIED LATTICE BOLTZMANN FOR DENSITY FUNCTIONAL THEORY

C. Nicolás Cruz C. y José D. Muñoz C.

Universidad Nacional de Colombia  
Sede Bogotá

## Abstract

En el presente trabajo se realiza la simulación del átomo de hidrógeno basada en los desarrollos teóricos del artículo titulado *"Kinetic Formulation of the Kohn-Sham Equations for ab initio Electronic Structure Calculations"* autoría de M. Mendoza, S. Succi y H.J. Herrmann [1]. En este artículo se construye un modelo de Lattice Boltzmann para el cálculo del estado base de un sistema cuántico mediante la Teoría Funcional de la Densidad. La ecuación de Kohn-Sham, base de la formulación DFT, permite hallar la energía del estado base de una configuración electrónica sometida a un potencial arbitrario. Esta tarea es de vital importancia para la caracterización de sistemas tanto en la física del estado sólido como en la química cuántica. La ecuación de Kohn Sham se transforman en una ecuación de difusión mediante la rotación de Wick. El método propuesto por Mendoza *et al* es la simulación de esta ecuación de difusión mediante el método de Lattice Boltzmann. La dinámica de la densidad del átomo de hidrógeno simulada en este trabajo coincide con el comportamiento esperado. Además se obtuvo el valor  $E_x = -0,31854$  para la Energía de Intercambio, el cual difiere en un 2,7% relativo al valor encontrado en la literatura. Lo anterior implica que el modelo de Lattice-Boltzmann es una alternativa interesante y promisoría para el cálculo del estado base de sistemas cuánticos mediante la Teoría Funcional de la Densidad.

**Palabras clave:** Teoría Funcional de la Densidad, Lattice Boltzmann, Energía de Intercambio, Energía de Correlación, ecuación de difusión.

## Introducción

El mundo físico material de la vida cotidiana puede ser explicado *grosso modo* mediante las interacciones Coulombianas de electrones y núcleos. Los electrones, dado su tamaño, requieren ser tratados mediante la mecánica cuántica. En principio, para  $N$  partículas interactuantes sería necesario solucionar  $3N$  ecuaciones de Schrödinger para las variables espaciales, y  $N$  ecuaciones para la componente del espín. Dado que usualmente el número de moléculas en un sistema real es del orden del número de Avogadro, la solución del sistema es imposible de hallar analíticamente. Por ende, el uso de aproximaciones y la resolución numérica se hacen necesarios, estos temas han sido y siguen siendo un reto tanto físico como computacional de gran relevancia. Un método de aproximación post Hartree Fock muy popular en la actualidad es la Teoría Funcional de la Densidad (DFT, abreviado en inglés), la cual en vez de enfocarse en la función de onda del sistema utiliza la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$  como su variable principal. Los fundamentos de la teoría DFT fueron desarrollados en los años 70 por Hohenberg, Kohn y Sham [2,3]. Esta teoría reduce el problema electrónico a un conjunto de  $N$  ecuaciones tipo Schrödinger en un potencial efectivo ligadas por medio de la densidad.

Por otra parte, el método de Lattice-Boltzmann es utilizado para simular la dinámica de fluidos regidos por la ecuación de Navier Stokes, mediante la resolución de la ecuación discreta de Boltzmann. No obstante, este método se ha extendido más allá de su propósito original siendo de utilidad en la resolución de la dinámica en una variedad de sistemas complejos, descritos por ecuaciones diferenciales parciales lineales y no lineales. En un reciente artículo publicado por Mendoza *et al.* titulado *"Kinetic Formulation of the Kohn-Sham Equations for ab initio Electronic Structure Calculations"*, el método de Lattice-Boltzmann es usado para formular una versión discreta de la ecuación de Boltzmann que en el límite macroscópico, mediante la rotación de Wick, recupera las ecuaciones de la Teoría Funcional de la Densidad.

## Método de simulación

Como se mencionó anteriormente el problema a solucionar es el cálculo de la energía de Intercambio y Correlación para el átomo de hidrógeno. Mediante la aproximación de Born-Oppenheimer se desacopla el problema de muchos cuerpos en dos partes: la evolución iónica y la evolución electrónica. En el presente trabajo se trató la solución de la segunda parte mediante Lattice-Boltzmann aplicado a DFT. La ecuación de Kohn-Sham es

$$i\hbar\frac{\partial\psi_i}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i + V\psi_i,$$

donde

$$V = v(\mathbf{r}) + u([n];\mathbf{r}) + v_x([n];\mathbf{r}) + v_c([n];\mathbf{r}).$$

donde el potencial de Intercambio es calculado mediante el funcion de Becke y el potencial de correlación mediante el funcional de Cole-Salvetti. La densidad electrónica es calculada mediante

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_o} g_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2,$$

donde  $g_i$  es el número de ocupación, el cuál es igual a uno para una capa abierta y dos para una capa cerrada. El valor  $N_o$  es igual a  $N/2$  si hay un número par de electrones o  $N/2 + 1$  si hay un número impar de éstos. La energía total del  $i$ -ésimo orbital electrónico es calculada mediante

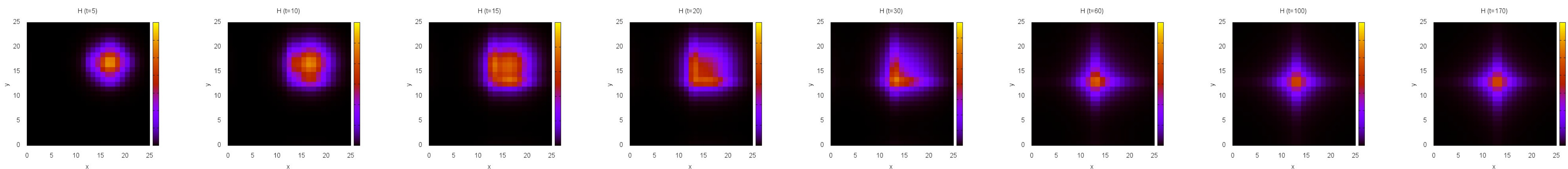
$$E_i = -\frac{\hbar}{2}\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi_i|\psi_i\rangle.$$

Es posible notar que mediante la rotación de Wick ( $t \rightarrow t' - it$ ) la ecuación tipo Schrödinger (1) se transforma en

$$\frac{\partial\psi_i}{\partial t'} = \frac{\hbar}{2m}\nabla^2\psi_i - \frac{V}{\hbar}\psi_i,$$

la cual es una ecuación de difusión con una fuente en un tiempo imaginario para el  $i$ -ésimo orbital electrónico. Esta ecuación es recuperada y simulada mediante el método de Lattice Boltzmann, el cual soluciona una versión discreta de la ecuación de Boltzmann que converge en el límite macroscópico a la ecuación diferencial deseada.

## Evolución de la densidad electrónica



La prueba realizada al método fue la simulación del átomo de Hidrógeno. En este caso se tiene un solo electrón, por lo que sólo hay una función de onda electrónica real  $\psi_i \rightarrow \psi$ . Por otra parte, como hay un sólo nucleón el potencial externo es

$$v = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|},$$

donde  $\mathbf{R}$  es la posición del núcleo. La densidad electrónica a usar es  $n_{\uparrow} = n$ ,  $n_{\downarrow} = 0$ , con lo que se obtiene  $\gamma = 0$  lo que implica que  $E_c = 0$ . La ecuación de evolución es

$$f_j(\mathbf{r} + \mathbf{v}_j, t + 1) = (1 - \omega)f_j(\mathbf{r}, t) + \omega\xi_j\psi - \chi_j\frac{v}{\hbar}\psi. \quad (6)$$

Utilizando la anterior ecuación junto con la forma canónica de resolución de la ecuación de Boltzmann discreta se obtienen las Figuras presentadas en este trabajo.

## Conclusiones

En el presente trabajo se desglosaron y revisaron los desarrollos teóricos hechos en [1] confirmando así el vínculo establecido entre el método de Lattice Boltzmann y su aplicación a la Teoría Funcional de la Densidad. Para la verificación numérica del vínculo, se implementó la simulación del átomo de hidrógeno. Es de importancia resaltar que en este trabajo se utilizó una representación simplificada y equivalente al potencial usado en [1]. Con este potencial (ver (2)) se redujo la complejidad del código, eliminando así el esquema de Lattice Boltzmann utilizado para hallar el potencial eléctrico.

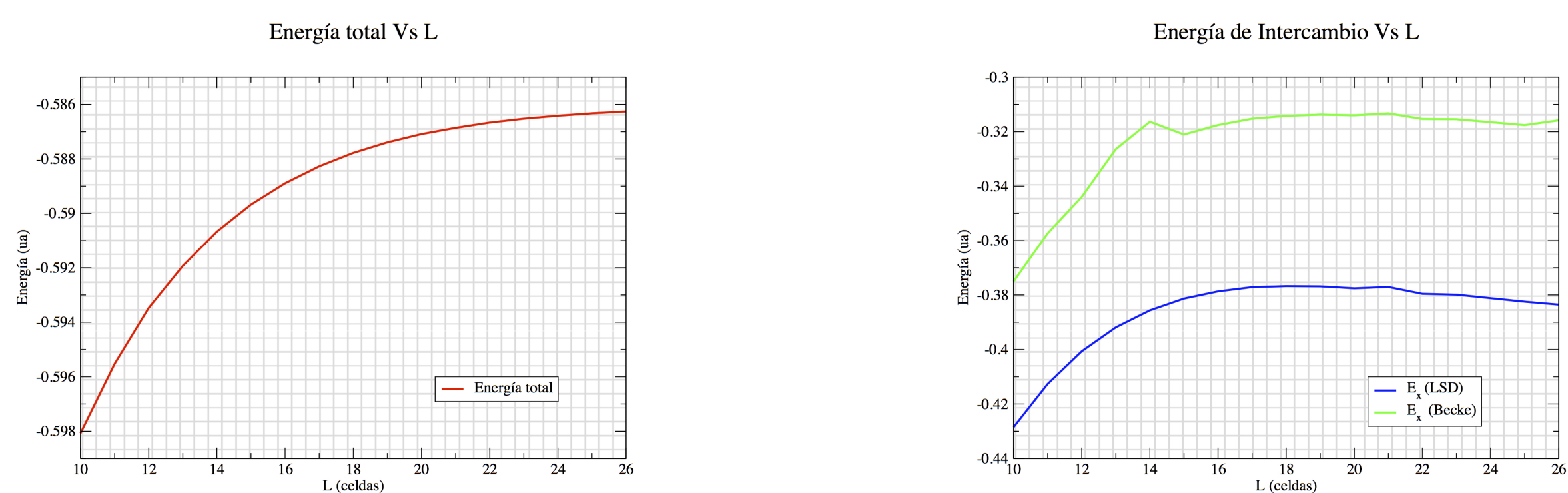
Para un cubo de 26 celdas de longitud se obtuvieron los valores  $E = -0,58626$  y  $E_x = -0,31854$  con errores de 17,2% y 2,7% relativo a los valores hallados en la literatura. Por otra parte, se comprobó que por medio del funcional de Becke se obtiene un valor más exacto de la Energía de Intercambio que el valor obtenido con la aproximación LSD. Se obtuvo que el error de la energía total como el error de la Energía de Intercambio se reduce al aumentar la longitud del cubo de simulación. Por ende, es altamente recomendable aumentar la cantidad de celdas del espacio de simulación. Dado que las condiciones impuestas en [4] al segundo y tercer momento de la función de distribución no son suficientes para asegurar la conservación del número de electrones y se hace necesario el uso de una función de renormalización.

La contribución de este estudio es la confirmación teórica y numérica del vínculo realizado entre la Teoría Funcional de la Densidad y el método de Lattice Boltzmann. La implementación se realizó mediante un potencial simplificado similar al usado en [1,4] junto con el uso de una adecuada función de renormalización.

## Bibliografía

- [ 1 ] Mendoza, M, Succi, S., and Herrmann, H J, "Kinetic Formulation of the Kohn-Sham Equations for ab initio Electronic Structure Calculations," Physical Review Letters, volume 113, no. 9, p. 096402, ISSN 10797114, 2014.
- [ 2 ] Hohenberg, P. and Kohn, W., "Inhomogeneous Electron Gas," Physical Review B, volume 136, no. 3, pp. 864-871, ISSN 0031-899X, nov 1964.
- [ 3 ] Kohn, W. and Sham, L.J J., "Self-consistent equations including exchange and correlation ef- fects," Physical Review A, volume 140, no. 4, pp. 1133-1138, ISSN 0031-899X, nov 1965.
- [ 4 ] Mendoza, M, Herrmann, H J, and Succi, S, "Lattice Boltzmann Model for Electronic Structure Simulations,".

## Energía versus longitud



Efectivamente, en la Figura izquierda se percibe que el valor de la energía total depende de la longitud del cubo de simulación y se aproxima más al valor teórico a medida que aumenta. En la Figura derecha se aprecia que la Energía de Intercambio calculada mediante la aproximación LSD es mas suave que la obtenida mediante el funcional de Becke. Las leves variaciones del funcional de Becke son debidas a su término extra de corrección.