

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Nueva funcional para el ^4He a bajas temperaturas

Tesis presentada para optar por el título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires
en el área Física

Ignacio Urrutia

Director de Tesis: Dr. Leszek Szybisz

Lugar de Trabajo: Departamento de Física, Centro Atómico Constituyentes,
Comisión Nacional de Energía Atómica

Buenos Aires, Abril de 2004

Certificación Final

Firma del Doctorando:

Lic. Urrutia Ignacio

Firma del Director de Tesis:

Dr. Leszek Szybisz

Buenos Aires, Abril de 2005

*A la vida,
que me ha dado tanto.*

Contenidos

Resumen	III
Abstract	v
1. Introducción	1
1.1. ¿Qué es el Helio?	1
1.2. ^4He a temperatura cero: Contexto físico	2
1.3. Estado actual de las herramientas teóricas principales	2
1.4. Generalidades sobre las Funcionales	3
2. La teoría de Primeros Principios	5
3. Antecedentes sobre Funcionales de la Densidad para ^4He	11
3.1. Generalidades sobre DF	11
3.2. Skyrme DF	12
3.3. Orsay-Paris DF	12
3.4. Catalonia DF	14
3.5. Orsay-Trento DF	14
3.6. Análisis de las DF para el ^4He	16
4. La nueva propuesta de Funcional de la Densidad	19
4.1. ¿Porqué una DF con dependencia en $g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$?	20
4.1.1. Ajuste de los parámetros libres	23
4.2. Cálculo de las propiedades del líquido isótropo	24
4.3. Equivalencias borrosas entre DF y CBF-HNC	26
4.3.1. Hyb- y OT-DF en términos de grafos	27
5. Sistema inhomogéneo plano	31
5.1. Termodinámica de las películas planas	32
5.2. Estabilidad del perfil y Condición de Mojado	33
5.3. Ecuaciones DF para el caso plano	36

5.4. Cálculo numérico	38
6. Resultados y Análisis	43
6.1. Films libres	45
6.2. Films adsorbidos sobre sustratos débiles	46
6.3. Films adsorbidos sobre un sustrato muy atractivo	56
6.4. Consideraciones finales	59
7. Conclusiones	61
A. Conceptos básicos de análisis funcional	63
B. Relación con Kohn-Sham	65
C. Equivalencia entre ligaduras ∇h y h	69
D. Termodinámica plana en $T=0$	71
D.1. Relaciones entre e , μ y σ_A	71
D.2. Análisis de la estabilidad	73
Lista de Publicaciones	75
Agradecimientos	77
Bibliografía	79

Resumen

En este trabajo presentamos una novedosa propuesta para la energía de un sistema de ^4He líquido, como funcional de la densidad. La funcional propuesta, que llamamos Funcional de la Densidad Híbrida (Hyb), esta sustentada por una relación más directa con la teoría de primeros principios de Base de Funciones Correlacionadas y Cadenas Interconectadas (CBF-HNC), debido en parte a que contiene en forma aproximada, una dependencia explícita en la función de distribución de pares $g(r, r')$. Hemos realizado el análisis del sistema homogéneo, hallando una buena reproducción de la ecuación de estado, y una descripción satisfactoria de la función de respuesta estática, aunque con ciertas discrepancias respecto de los resultados experimentales. Con la presente funcional se realizaron cálculos de películas libres planas de ^4He , y de películas adsorbidas sobre sustratos planos. En las películas libres hemos obtenido propiedades asintóticas en concordancia con todos los resultados conocidos. Al analizar la adsorción de ^4He sobre sustratos planos alcalinos, hemos hallado que el Cs no es mojado, mientras que el Na y el K si son mojados. Respecto del Rb, si bien hemos encontrado que no es mojado, el resultado hallado es compatible con diversos resultados que afirman que su comportamiento se sitúa en el límite del mojado. Hemos calculado las coberturas en la transición de premojado, obteniendo $n_c = 0.366 \text{ \AA}^{-2}$ para el K y $n_c = 0.130 \text{ \AA}^{-2}$ para el Na. Referido al cálculo en sustratos alcalinos, se ha realizado un análisis comparativo con resultados de la funcional de Orsay-Trento (OT) y con resultados de Monte Carlo (MC). Hemos hallado que con la presente funcional se obtienen energías más cercanas a los resultados de MC que con la funcional OT, mientras que por el contrario los perfiles de OT se ajustan con mayor precisión a los calculados con MC.

Hemos analizado también la adsorción sobre grafito, donde nos limitamos al crecimiento de la primera capa adsorbida. Este sistema, debido a la intensidad del potencial atractor del sustrato, ha sido considerado como límite al sistema cuasibidimensional. En oposición a las afirmaciones existentes en la literatura sobre la imposibilidad de que cálculos con DF reproduzcan este tipo de resultados, hemos obtenido correctamente el límite cuasibidimensional, nunca antes alcanzado con una DF.

La propuesta Hyb introduce una función de distribución pares $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ aproximada,

que constituye un aporte novedoso y original. Esta función juega un papel fundamental en Hyb-DF, que permite una descripción de las correlaciones localmente más precisas. Debido a su clara relación con CBF-HNC, Hyb-DF establece un marco para analizar la propuesta en término de aproximaciones a la teoría de primeros principios.

Palabras clave: *^4He , Fluidos Cuánticos, Funcionales de la Densidad*

Abstract

In this work we present a new proposal for the energy of the liquid ^4He system, as a density functional. The proposed functional, which we have called Hybrid Density Functional (Hyb-DF), is sustained by a much direct relation with the first principles theory of Correlated Basis Functions and Hypernetted Chain (CBF-HNC), in part because it contains in an approximate way, an explicit dependence on the pair distribution function $g(r, r')$. We have performed the analysis of the homogeneous system, obtaining a good representation for the equation of state and a satisfactory description of the static response function, although certain discrepancies can be found with respect to experimental results. With the present functional we have performed calculations for free plane films of ^4He , and for adsorbed films on plane substrates. In the case of free films we have obtained asymptotic properties in agree with all known results to the date. When analyzing the ^4He adsorption we have found the Cs is not wetted, while Na and K are. In the Rb case, although we have found that is not wetted, our result is compatible with several others which assert that its behavior is in the wetting limit. We have calculated the covering in the pre wetting transition, obtaining $n_c = 0.366 \text{ \AA}^{-2}$ for K and $n_c = 0.130 \text{ \AA}^{-2}$ for Na. We have performed a comparative analysis of the alkaline substrates calculus, with results obtained with the Orsay-Trento (OT) functional and also from Monte Carlo (MC) results. We have found that, with the present functional, the obtained energies are closer to the MC ones than the ones obtained using the OT functional, while on the contrary, the OT profiles fit better the MC results.

We have also analyzed the adsorption on graphite, where we have limited ourselves to the growth of the first adsorbed layer. This system, have been considered as a limit to the quasi-bidimensional case due to the intensity of the substrate's attracting potential.

In contradiction to some existing affirmation in the literature, about the impossibility of DF to reproduce the correct result in this type of confined systems, we have obtained correctly the quasi-bidimensional limit, with an accuracy never reached before with a density functional.

The Hyb proposal introduces an approximate pair distribution function $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ which constitutes a new and original contribution. This function plays a fundamental role on

Hyb-DF, which allows a locally much accurate description of the correlations. Due to its clear relation with CBF-HNC, Hyb-DF establishes a scenario where the proposal can be analyzed in terms of first principles theory approximation.

Keywords: *^4He , Quantum Fluids, Density Functional Theory*

Capítulo 1

Introducción

1.1. ¿Qué es el Helio?

El Helio (He) es uno de los elementos más livianos, siendo únicamente superado por el Hidrógeno (H). Fue descubierto inicialmente en el Sol en base al análisis de su espectro de radiación, durante un eclipse total en 1868, de ahí el origen de su nombre. Se trata del segundo elemento más abundante del universo, luego del hidrógeno, constituyendo aproximadamente el 25% (en masa) de la materia visible; y sin embargo es muy escaso en la Tierra, debido a que escapa continuamente de la atmósfera hacia el espacio exterior.

Es un elemento de características muy particulares. Químicamente es inerte, como lo son todos los gases nobles; tiene dos electrones que llenan la capa 1s, y no forma ningún compuesto estable conocido. Posee dos isótopos estables, el ^3He y el ^4He . El ^4He , con dos protones y dos neutrones en el núcleo posee spin total cero, siendo por lo tanto un bosón. Debido a que el ^4He es un bosón y el ^3He un fermión, sus comportamientos a bajas temperaturas son muy distintos, como lo describe la mecánica cuántica.

El ^4He constituye el 99,9998% del He natural. Una característica singular del ^4He es que forma dos tipos diferentes de líquidos: cuando se lo enfría por debajo de 4.22 °K (su punto de ebullición a presión atmosférica) condensa, formando un líquido de características ordinarias denominado He-I; si se continúa enfriando al He-I alcanzando temperaturas inferiores a 2.18 °K (a presión atmosférica), se forma He-II. El He-II es un líquido con propiedades extrañas: posee una viscosidad extremadamente baja recibiendo por ello el nombre de Superfluido, conduce el calor de manera extremadamente eficiente y se expande al ser enfriado. El ^4He es la única sustancia que se mantiene líquida a presión atmosférica, aún a muy bajas temperaturas, y es necesario elevar la presión hasta 25 atm. para que solidifique. Se sabe que mantiene su carácter líquido incluso a $T = 0$ °K.

El trabajo presentado en esta tesis, está enfocado sobre al estudio de la Física del ^4He a muy bajas temperaturas. En el planteo teórico se asume $T = 0$ °K, lo cual debe ser

interpretado como un límite debido a que no es físicamente posible alcanzar la temperatura nula. Para dar una idea sobre la posibilidad de acercarse a este límite, diremos que en los laboratorios de muy bajas temperaturas se alcanzan temperaturas del orden del mK, siendo 0.1 nK la menor temperatura alcanzada [1].

1.2. ^4He a temperatura cero: Contexto físico

La mecánica estadística aplicada a sistemas en contacto con una fuente a temperatura arbitrariamente cercana a $T = 0$ °K (a partir de aquí será simplemente $T = 0$), muestra que el único estado de equilibrio posible del sistema es el de menor energía, referido usualmente como el estado fundamental.

Consideraremos un sistema compuesto por una gran cantidad de átomos de ^4He , es decir, un problema de muchos bosones interactuantes, factible de ser analizado macroscópicamente a través de su termodinámica (termodinámica sin T , pues la temperatura desaparece como variable). Dado su carácter de partículas interactuantes y la alta densidad de partículas del ^4He líquido, estamos lejos de la condición de gas ideal de bosones [2]. Por otro lado, debido a la tercera ley de la termodinámica, la entropía es cero al situarnos en $T = 0$, y la energía libre se vuelve independiente de la entropía. Asumiremos que el sistema de átomos se encuentra en estado fluido, por lo tanto la teoría de fluidos cuánticos será clave para comprender el sistema.

En resumen, estamos en presencia de un problema de muchos cuerpos, siendo las herramientas teóricas principales para entenderlo: la Mecánica Cuántica, la Mecánica Estadística, la Termodinámica, y la Teoría de Fluidos, en un contexto donde $T = 0$.

1.3. Estado actual de las herramientas teóricas principales

La física del ^4He a $T = 0$ puede ser analizada, básicamente, en el contexto de tres esquemas teóricos distintos que permiten calcular las diversas propiedades del sistema. Considerando planteos de primeros principios, es posible tratar el problema empleando la teoría de Base de Funciones Correlacionadas (CBF), y la teoría de Cadenas Interconectadas (HNC) aplicada a líquidos cuánticos, las cuales describiremos muy brevemente en el Capítulo 2. Mediante métodos de Monte Carlo (MC) pueden realizarse cálculos muy precisos [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9], que suelen ser usados como datos de referencia junto a los resultados experimentales. Finalmente, la física del ^4He puede ser analizada en el marco de teorías fenomenológicas, en las que la energía libre se describe como una funcional de

la distribución espacial de partículas, a estas teorías se las conoce como Funcionales de la Densidad (DF).

En el presente trabajo nos centraremos en las teorías de funcionales de la densidad DF para el ^4He , y presentaremos una propuesta novedosa con claras ventajas respecto de las DF previamente existentes. Haremos especial hincapié sobre la relación entre, la funcional propuesta en la presente tesis, y la teoría de primeros principios CBF-HNC. También realizaremos unas comparaciones respecto de la funcional conocida como OT, que es considerada la más precisa de las funcionales previas a la presente propuesta.

1.4. Generalidades sobre las Funcionales

Dada la importancia de las teorías de funcionales de la densidad, para este trabajo, comentaremos brevemente su evolución histórica desde sus orígenes, fijaremos algunos fundamentos básicos, y haremos un breve resumen de la teoría en un marco general.

El tratamiento de la interfases inhomogénea líquido-gas presentado por van der Waals en 1894 [10], es probablemente el primer estudio con funcionales de la densidad. Los primeros modelos de funcionales de la densidad aplicados a sistemas cuánticos corresponden a Thomas [11], Fermi [12, 13], Dirac [14] y von Weizsacker [15]. En ellos se expresaba la energía del estado fundamental de un sistema de electrones en términos de su densidad. Estos modelos pueden pensarse como intentos de truncar la jerarquía de ecuaciones que involucra correlaciones de creciente cantidad de partículas, típica de problemas de muchos cuerpos.

En 1964 se formuló el teorema de Hohenberg-Kohn (H-K) [16, 17], que establece que para un sistema de partículas que interactúan entre sí a través de cierto potencial, la energía cinética y la energía debida a la interacción mutua son funcionales *universales* de la densidad. Si se escribe la energía del sistema como

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U[\rho] , \quad (1.1)$$

donde $U[\rho]$ es la energía debida al potencial externo, $T[\rho]$ es la energía cinética y $V[\rho]$ es la energía de interacción mutua entre átomos de ^4He , entonces $T[\rho]$ y $V[\rho]$ son funcionales *universales* de ρ . El teorema también afirma que la densidad del estado fundamental es la que minimiza la energía en la Ec. (1.1). Dada la funcional, puede entonces aplicarse un principio variacional para obtener la densidad del estado fundamental. En el caso de un sistema abierto, este principio puede expresarse como

$$\frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} (E - \mu N) = 0 , \quad (1.2)$$

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (1.3)$$

aquí N es la cantidad de partículas, y μ el potencial químico. El símbolo δ indica la derivación funcional, en este caso respecto de la función densidad. Un breve resumen de los conceptos principales y algunas propiedades de la derivación funcional pueden verse en el Apéndice A. El teorema H-K , válido tanto para fermiones como para bosones [17], ha sido ampliamente aplicado al cálculo de propiedades electrónicas utilizando principalmente el esquema orbital propuesto por Kohn y Sham (K-S)[18]. En el Apéndice B se realiza la comparación de las ecuaciones básicas de K-S para fermiones y las utilizadas en las funcionales para ^4He . Luego de la formulación del teorema de H-K, múltiples generalizaciones han sido realizadas [17], resultando particularmente importante su extensión a temperaturas finitas, desarrollada por a Mermin [19].

El teorema H-K nada afirma sobre cómo hallar la funcional universal, siendo ésta en principio desconocida. Sólo a través de la propuesta de una forma funcional para la energía, puede aplicarse el principio variacional, y así hallar μ y la función densidad $\rho(\mathbf{r})$ correspondientes al estado fundamental. Con ellos es posible hallar la energía, y demás variables relevantes. El problema radica entonces, en proponer una funcional y analizar qué tipo de aproximaciones o hipótesis intervienen en la funcional.

El resto de esta tesis se organiza de la siguiente manera, en el Capítulo 2 se describe la teoría de primeros principios CBF-HNC en su formulación variacional para un sistema de bosones; en el Capítulo 3 se presentan las diferentes funcionales de la densidad existentes para el cálculo de propiedades de ^4He , haciendo incapié en la evolución observada desde la primera propuesta. El Capítulo 4, está dedicado a la presentación de la funcional, que designamos como Funcional Híbrida (Hyb-DF), en él se realiza una fundamentación a priori de la propuesta, y se establecen relaciones comparativas entre CBF-HNC, Hyb-DF y OT-DF. En el Capítulo 5 se analizan las particularidades termodinámicas de los sistemas planos con $T = 0$, sus condiciones de estabilidad y transiciones de fase, en particular en los casos de: Films planos libres, Films adsorbidos en sustratos débiles y Films en sustratos fuertemente atractivos; se plantean las ecuaciones para realizar cálculos en simetría plana, y se presenta el algoritmo numérico utilizado para hallar la función densidad. En el Capítulo 6, presentamos resultados sobre Films libres y Films adsorbidos en sustratos alcalinos, realizando el análisis de las propiedades asintóticas y del mojado. También se muestran resultados en Films adsorbidos sobre grafito, donde se analizó el límite al sistema cuasibidimensional; y se realiza la comparación de resultados con técnicas de Monte Carlo y cálculos con OT-DF; quedando para el Capítulo 7 las conclusiones de esta tesis.

Capítulo 2

La teoría de Primeros Principios

Haremos una breve introducción a la teoría de Bases Correlacionadas CBF y la aproximación de Cadenas Interconectadas HNC. Para ello nos ajustaremos a la forma en que se trata el tema en las Refs. [20, 21, 22] donde el vínculo con las teorías de Funcionales de la Densidad es más directo, a través de las ecuaciones de Euler-Lagrange (EL).

Consideremos un conjunto de N partículas idénticas sujetas a un potencial externo U_{ext} , donde la interacción mutua entre las partículas i - j es a través de un potencial central $v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$, el hamiltoniano toma la forma

$$H = \sum \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_{ext}(\mathbf{r}_i) \right) + \sum v(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (2.1)$$

siendo m la masa de una partícula, \hbar el cociente de la constante de Planck con 2π , \mathbf{r}_i la posición de la partícula i -ésima, y ∇_i^2 el operador laplaciano aplicado a la coordenada \mathbf{r}_i . Los índices de la sumatoria los dejaremos implícitos. Siguiendo el *ansatz* de Feenberg [23], supongamos que para un sistema de N Bosones idénticos, la función de onda del estado fundamental Ψ_0 , puede escribirse como

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \exp\left[\frac{1}{2}\left(\sum u_1(\mathbf{r}_i) + \sum u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots\right)\right]. \quad (2.2)$$

En principio el desarrollo es completamente general (y exacto) si se lo continúa hasta u_N . La función de un cuerpo u_1 describe la estructura espacial del sistema, y la función de dos cuerpos u_2 describe las correlaciones de corto y largo alcance entre pares de partículas, las demás funciones u_i conforman las correlaciones entre cantidad creciente de partículas.

El valor de expectación de la energía E , del estado descrito por la función de onda Ψ_0 es

$$E = \frac{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi_0 H \Psi_0^*}{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi_0^2}. \quad (2.3)$$

A través de la ecuación de Euler-Lagrange (EL) (equivalente a buscar los extremos de E),

pueden determinarse las funciones de correlación u_n

$$\frac{\delta E[u]}{\delta u_n} = 0 . \quad (2.4)$$

A pesar de la importancia de u_3 y las funciones de correlación de mayor orden, con el fin de bosquejar la teoría tomaremos la aproximación mas sencilla, $u_i = 0$ para $i \geq 3$ en las Ecs. (2.2)-(2.4). Las ecuaciones de E-L para u_1 y u_2 (2.4) pueden ser reescritas introduciendo las funciones densidad de uno y dos cuerpos, $\rho(\mathbf{r}_1)$ y $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, y la función de distribución de dos cuerpos $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \frac{\int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \Psi_0^2}{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi_0^2} , \quad (2.5)$$

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = N(N-1) \frac{\int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N \Psi_0^2}{\int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \Psi_0^2} = \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) , \quad (2.6)$$

las funciones $\rho(\mathbf{r}_1)$ y $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, cumplen con las siguientes relaciones de normalización

$$\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = N , \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{N} \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2) \{1 - g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\} = 1 . \quad (2.8)$$

Puede establecerse una relación entre $\rho(\mathbf{r}_1)$, $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y las funciones u_1 y u_2 a través de la primera de las ecuaciones de Bogoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon (BBGKY) [24], donde se han despreciado los términos con u_3 y superiores

$$\nabla_1 u_1(\mathbf{r}_1) = \nabla_1 \ln(\rho(\mathbf{r}_1)) - \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \nabla_1 u_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) , \quad (2.9)$$

otra relación, en este caso entre la función de correlación de dos cuerpos u_2 y la función de distribución de dos cuerpos $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ esta dada por la jerarquía de ecuaciones acopladas en HNC. De allí proviene la ecuación de HNC

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp[u_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \mathcal{E}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] , \quad (2.10)$$

donde $\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ esta definida por la ecuación de cadena, o de Ornstein-Zernike [25]

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_3 \rho(\mathbf{r}_3) [g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) - 1] [g(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) - 1 - \mathcal{N}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2)] . \quad (2.11)$$

Introduciremos la función de correlación directa $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ para simplificar las ecuaciones

Figura 2.1: Primeros cuatro diagramas nodales (\mathcal{N}).

Figura 2.2: Diagramas elementales (\mathcal{E}) de cuatro y cinco vértices.

subsiguientes

$$h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1 - g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) . \quad (2.12)$$

En términos de h la Ec. (2.11) para $\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, toma la forma

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \int d\mathbf{r}_3 \rho(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) [\mathcal{N}(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2) + h(\mathbf{r}_3, \mathbf{r}_2)] . \quad (2.13)$$

Tanto $\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ como $E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ pueden ser expresados en términos de diagramas, algunos de ellos son mostrados en las Figs. 2.1 y 2.2, donde los puntos representan funciones $\rho(\mathbf{r})$ (negros si fueron integrados y blancos si no lo fueron) y las ligaduras funciones $h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. La función $\mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ representa la suma del conjunto de diagramas llamados nodales, cuyas características pueden ser apreciadas en la Figura 2.1; la suma de estos diagramas es considerada en forma exacta. La función $\mathcal{E}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ representa la suma de diagramas llamados elementales, los primeros diagramas de este tipo pueden ser apreciados en la Figura 2.2. Estos diagramas elementales son difíciles de sumar en HNC. Por lo tanto, la aproximación HNC considerada se caracteriza por el orden al que son sumados los diagramas elementales, que determina una aproximación en $\mathcal{E}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, y también el máximo orden considerado en las funciones de correlación u_n de la función de onda Ψ_0 (u_2 en estas líneas).

Utilizando las Ecs. (2.9) y (2.10) es posible expresar E en término de $\rho(\mathbf{r}_1)$ y $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ de la siguiente manera

$$E[\rho, g] = E_{sub}[\rho] + T^{(1)}[\rho] + E_v[\rho, g] + T^{(2)}[\rho, g] + T^{(3)}[\rho, g] \quad (2.14)$$

$$E_{sub}[\rho] = \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) U_{ext}(\mathbf{r}_1) \quad (2.15)$$

Figura 2.3: Primeros diagramas que representan el término $\nabla_1 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \nabla_1 \mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, la ligadura a trazos representa un factor $\nabla_1 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_i)$.

$$T^{(1)}[\rho] = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r}_1 |\nabla \sqrt{\rho(\mathbf{r}_1)}|^2 \quad (2.16)$$

$$E_v[\rho, g] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (2.17)$$

$$T^{(2)}[\rho, g] = \frac{\hbar^2}{4m} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \left[|\nabla_1 \sqrt{g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}|^2 + Idem_{1-2} \right] \quad (2.18)$$

$$T^{(3)}[\rho, g] = \frac{\hbar^2}{16m} \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \left[\nabla_1 h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot (\nabla_1 \mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \nabla_1 \mathcal{E}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)) + Idem_{1-2} \right] \quad (2.19)$$

donde $Idem_{1-2}$ representa al término previo en la ecuación, con la permutación de índices $1 \longleftrightarrow 2$. Es sencillo identificar en las Ecs. (2.14)-(2.19) la energía debida a la presencia del sustrato E_{sub} (2.15), la energía cinética del sistema no interactuante $T^{(1)}$ (2.16) y la energía de interacción mutua E_v (2.17). Es posible también identificar las correcciones a la energía cinética $T^{(2)}$ y $T^{(3)}$, debido a la presencia de los demás átomos del sistema. Es necesario aclarar que esta es una de las posibles formas de presentar la energía total E , pero de ningún modo es la única. Otras formas de expresar los terminos cinéticos $T^{(2)}$ y $T^{(3)}$ pueden verse, por ejemplo en [21].

Volviendo a las correcciones a la energía cinética, $T^{(2)}$ contiene la dependencia en dos cuerpos, mientras que en $T^{(3)}$ aparecen los aportes de los diagramas \mathcal{N} y \mathcal{E} , cuyo integrando puede expresarse utilizando diagramas. En la Figura 2.3 se muestran algunos diagramas que aparecen en el integrando de $T^{(3)}$.

En el marco de las teorías DF, suele denominarse energía de correlación o autocorrelación total E_c a

$$E_c[\rho, g] = E[\rho, g] - E_{sub}[\rho] - T^{(1)}[\rho] = E_v[\rho, g] + T^{(2)}[\rho, g] + T^{(3)}[\rho, g], \quad (2.20)$$

y a partir de ella se define la energía de correlación e_c

$$E_c[\rho, g] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e_c[\rho, g], \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned}
e_c[\rho, g] &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) v(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \\
&+ \frac{\hbar^2}{4m} \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) \left[|\nabla_1 \sqrt{g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}|^2 + Idem_{1-2} \right] \\
&+ \frac{\hbar^2}{16m} \int d\mathbf{r}_2 \rho(\mathbf{r}_2) [\nabla_1 h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot (\nabla_1 \mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \nabla_1 \mathcal{E}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)) + Idem_{1-2}] ,
\end{aligned} \tag{2.22}$$

Las funciones incógnita, que inicialmente eran $u_1(\mathbf{r}_1)$ y $u_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, pasaron ahora a ser $\rho(\mathbf{r}_1)$ y $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Por lo tanto las ecuaciones EL (2.4) se transforman en

$$\frac{\delta E[\rho, g]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 , \tag{2.23}$$

$$\frac{\delta E[\rho, g]}{\delta g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} = 0 . \tag{2.24}$$

Resolviendo este sistema de ecuaciones pueden hallarse ambas funciones incógnita, y con ellas la energía y otras magnitudes relevantes.

Si se quisiera calcular un sistema abierto con $T = 0$, en vez de la energía se debe considerar el gran potencial

$$\Omega = E - \mu N , \tag{2.25}$$

donde μ es el potencial químico y $N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$ la cantidad de partículas. Escribiendo la ecuación de EL para la densidad (equivalente a Ec. (2.23)) y realizando la derivación funcional, se obtiene

$$\frac{\delta \Omega[\rho, g]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = 0 , \tag{2.26}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \sqrt{\rho(\mathbf{r})} + (U_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[\rho, g]) \sqrt{\rho(\mathbf{r})} = \mu \sqrt{\rho(\mathbf{r})} , \tag{2.27}$$

donde el potencial de Hartree $V_H[\rho, g]$ es

$$V_H[\rho, g] = \frac{\delta E_c[\rho, g]}{\delta \rho(\mathbf{r})} . \tag{2.28}$$

Las Ecs. (2.22) y (2.26)-(2.28) resultarán útiles para comparar más adelante con expresiones similares correspondientes a DF.

Si bien hemos truncado las funciones u_n en $n = 2$, el planteo anterior es generalizable para considerar hasta $u_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ en la Ec. (2.2) [22]. El creciente grado de dificultad al considerar los diagramas elementales de mayor orden, implica que en la práctica sólo sean considerados los diagramas de hasta 5 vértices. El truncamiento de los diagramas elementales suele ir acompañado de alguna consideración para tener en cuenta el efecto global de los diagramas no calculados [26].

Capítulo 3

Antecedentes sobre Funcionales de la Densidad para ^4He

3.1. Generalidades sobre DF

Antes de presentar nuestra propuesta de funcional, daremos una breve descripción de las funcionales previamente existentes para el ^4He [27, 28, 29, 30]. En la notación subsiguiente distinguiremos en ciertas ocasiones entre las funcionales locales y las funcionales no locales (referidas usualmente en la bibliografía como NLDF), pero englobaremos a ambas con la sigla DF.

Todas las funcionales propuestas para el ^4He , parten de ecuaciones similares a Ecs. (2.14)-(2.22) pero con dependencia sólo en la función densidad

$$E_{gs}[\rho] = E_{sub}[\rho] + T^{(1)}[\rho] + E_c[\rho] , \quad (3.1)$$

$$E_{sub}[\rho] = \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) U_{ext}(\mathbf{r}_1) , \quad (3.2)$$

$$T^{(1)}[\rho] = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r}_1 |\nabla \sqrt{\rho(\mathbf{r}_1)}|^2 , \quad (3.3)$$

$$E_c[\rho] = \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) e_c[\rho] , \quad (3.4)$$

donde e_c responde a alguna forma funcional de la densidad $\rho(\mathbf{r})$, propia de cada DF.

La función densidad del estado fundamental, para un sistema abierto de N átomos, se encuentra resolviendo una ecuación de E-L (equivalente a Ec. (2.26)), que da lugar a una ecuación de Hartree

$$\frac{\delta(E_{gs}[\rho] - \mu N)}{\delta\rho(\mathbf{r})} = 0 , \quad (3.5)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\sqrt{\rho(\mathbf{r})} + (U_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})])\sqrt{\rho(\mathbf{r})} = \mu\sqrt{\rho(\mathbf{r})}, \quad (3.6)$$

$$V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_c[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta}{\delta\rho(\mathbf{r})} \int d\mathbf{r}_1 \rho(\mathbf{r}_1) e_c[\rho]. \quad (3.7)$$

la relación con las ecuaciones equivalentes (2.26)-(2.28) de CBF-HNC es obvia.

Las diversas DF contienen en e_c una cierta cantidad de parámetros, en principio libres, que son ajustados de manera de reproducir algunas propiedades físicas del sistema de ${}^4\text{He}$ líquido homogéneo a presión de vapor saturado (SVP). Más adelante, en el Capítulo 4 referido a nuestra propuesta para la funcional, se darán más detalles sobre la forma en que se realiza el ajuste de los parámetros libres.

3.2. Skyrme DF

La más simple de las funcionales exitosamente empleada para interpretar las propiedades del ${}^4\text{He}$, fue propuesta por Stringari y Treiner en 1987 [27]. Esta DF fue derivada utilizando una interacción fenomenológica de tipo Skyrme, ampliamente empleada para analizar las propiedades de los núcleos atómicos. La DF tipo Skyrme es una funcional de rango cero, lo cual significa que la densidad de energía depende sólo de la densidad local, $e_c(\mathbf{r}) = e_c[\rho(\mathbf{r})]$, siendo

$$e_c = \frac{b_4}{2}\rho(\mathbf{r}) + \frac{c_4}{2}\rho^{\gamma_4+1}(\mathbf{r}) + d_4\frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})}. \quad (3.8)$$

El término proporcional a b_4 corresponde a una fuerza de contacto entre dos cuerpos, y refleja el carácter atractivo del potencial interatómico a grandes distancias ($b_4 < 0$). El término con c_4 corresponde a una interacción repulsiva ($c_4 > 0$) que domina a altas energías. Finalmente el término proporcional a d_4 caracteriza la interacción también repulsiva ($d_4 > 0$), existente en la superficie de interfase líquido-vapor. El valor de los parámetros de esta y las demás funcionales puede hallarse en la Tabla I de la Ref. [31].

3.3. Orsay-Paris DF

La primer DF no local fue propuesta por Dupont-Roc y col. [28] en 1990, tomando e_c la forma

$$e_c = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_l(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \frac{c_4}{2} [\bar{\rho}(\mathbf{r})]^{\gamma_4+1}. \quad (3.9)$$

En ella, el término con b_4 se abre en una integral de interacción de dos cuerpos, con potencial de interacción V_l . Este potencial coincide con el de LJ para distancias mayores

que cierta distancia h_{OP} , y es apantallado para distancias menores, yendo a cero con una potencia cuarta en la distancia r

$$V_l^{\text{OP}}(r) = \begin{cases} V_{\text{LJ}}(r) & \text{si } r \geq h_{\text{OP}} , \\ V_{\text{LJ}}(h_{\text{OP}}) \cdot \left(\frac{r}{h_{\text{OP}}}\right)^4 & \text{si } r < h_{\text{OP}} , \end{cases} \quad (3.10)$$

$$V_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r}{\sigma}\right)^{-12} - \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{-6} \right] . \quad (3.11)$$

Siendo V_{LJ} el potencial de Lenard-Jones (LJ), con ϵ y σ los parámetros estándar de de Boer-Michaels [32] (profundidad del pozo $\epsilon = 10.22$ K y radio de exclusión $\sigma = 2.556$ Å), que asumiremos de aquí en adelante al referirnos a V_{LJ} , y $h_{\text{OP}} = 2.376728$ Å.

Se modifica también el término con c_4 , donde $\rho(\mathbf{r})$ se transforma en $\bar{\rho}(\mathbf{r})$, la densidad promediada en una esfera de radio h_{OP} . La dependencia en $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ había sido previamente introducida en funcionales para líquidos clásicos por Tarazona [33]. Ambas modificaciones la constituyen en una funcional no local. Finalmente, el término con dependencia en $\nabla\rho(\mathbf{r})$ proporcional a d_4 desaparece.

La magnitud $\bar{\rho}(\mathbf{r})$, ha sido nombrada en la literatura como una “densidad de grano grueso” definida como el promedio de $\rho(\mathbf{r})$ sobre una esfera centrada en \mathbf{r} , de radio igual a la distancia de apantallamiento h_{OP} (notar que $h_{\text{OP}} \simeq \sigma$)

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \mathcal{W}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) , \quad (3.12)$$

siendo $\mathcal{W}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ la función escalón normalizada

$$\mathcal{W}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{3}{4\pi h_{\text{OP}}^3} \Theta(h_{\text{OP}} - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) . \quad (3.13)$$

Esta funcional combina la simplicidad de la funcional de rango cero con la posibilidad de obtener un resultado razonable para la tensión superficial, sin la necesidad de la dependencia con $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Por otro lado, con esta funcional es interesante analizar la función de respuesta estática $\chi(q, \omega = 0)$ del líquido uniforme a presión nula, dada por

$$-\chi^{-1}(q) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \frac{\rho_0}{V} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2 E_c[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} e^{-i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} . \quad (3.14)$$

En la funcional de Skyrme esta función se reduce a su forma trivial, un polinomio cuadráti-

co en q , mientras que en la funcional OP toma la forma

$$-\chi^{-1}(q) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \rho_0 \widehat{V}_l(q) + (\gamma_4 + 1) c'_4 \rho_0^{(\gamma_4+1)} \left[\widehat{\mathcal{W}}(q) + \frac{\gamma_4}{2} \widehat{\mathcal{W}}^2(q) \right], \quad (3.15)$$

hallándose una buena concordancia cualitativa con los datos experimentales. Las $\widehat{f}(q)$ corresponden a transformadas de Fourier

$$\widehat{f}(q) = \int d\mathbf{r} f(r) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.16)$$

3.4. Catalonia DF

Una modificación a la funcional anterior fue propuesta por Barranco y col. [29] en 1993. En ella se propone el reemplazo, en el término del potencial de pares, de la longitud característica h_{OP} por σ , y la modificación en la forma en que se apantalla al potencial para \mathbf{r} pequeños. Esta modificación se realiza siguiendo la idea de los potenciales de polarización de Pines [34], el potencial es

$$V_l^{\text{C}}(r) = \begin{cases} V_{\text{LJ}}(r) & \text{si } r \geq \sigma, \\ b_c \cdot [1 - (\frac{r}{\sigma})^8] & \text{si } r < \sigma, \end{cases} \quad (3.17)$$

$$b_c = \frac{33}{8} \left[\frac{8}{9} \epsilon - \frac{b_4}{4\pi\sigma^3} \right].$$

Por otro lado se mantiene la definición de “densidad de grano grueso” según Ecs. (3.12) y (3.13). Los resultados obtenidos con esta funcional no difieren demasiado de los obtenidos con OP.

En la bibliografía [35] se afirma que funcionales como OP y C no reproducen la ecuación de estado bidimensional. Se atribuye a esta deficiencia que, sistemas con subestructuras bidimensionales, como películas adsorbidas, no puedan ser correctamente descriptos con estas teorías semifenomenológicas. Más aún, han argumentado que debido a esa falla, estas DF no pueden describir el crecimiento de inestabilidades como ha sido encontrado utilizando cálculos de CBF-HNC para películas de ^4He adsorbidas en substratos fuertemente atractivos [22].

3.5. Orsay-Trento DF

La última y más avanzada funcional propuesta apareció en 1995, como resultado del trabajo de Dalfovo y col. [30]. Analizaremos con mayor detalle a ésta, la más precisa de

las funcionales existentes.

La funcional de la densidad no local sugerida por la colaboración Orsay-Trento (OT), propone la siguiente expresión para la energía de correlación por partícula

$$e_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_l^{\text{OT}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \frac{c'_4}{2} [\bar{\rho}(\mathbf{r})]^2 + \frac{c''_4}{3} [\bar{\rho}(\mathbf{r})]^3 + e_{gg}[\nabla\rho], \quad (3.18)$$

$$e_{gg}[\nabla\rho] = -\frac{\hbar^2}{4m} \alpha_s \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') F(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left(\frac{\nabla\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right) \cdot \left(\frac{\nabla\rho(\mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r}')} \right) \times \left[1 - \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r})}{\rho_{0s}} \right] \left[1 - \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r}')}{\rho_{0s}} \right]. \quad (3.19)$$

Nuevamente se modifica la interacción de dos cuerpos para distancias pequeñas, en este caso el potencial apantallado es directamente cero para $r < h_{\text{OT}}$ (con $h_{\text{OT}} \simeq \sigma$)

$$V_l^{\text{OT}}(r) = \begin{cases} V_{\text{LJ}}(r) & \text{si } r \geq h_{\text{OT}}, \\ 0 & \text{si } r < h_{\text{OT}}. \end{cases} \quad (3.20)$$

La magnitud $\bar{\rho}(\mathbf{r})$, la “densidad de grano grueso”, mantiene la definición (3.12) y (3.13), pero reemplazando $h_{\text{OP}} \mapsto h_{\text{OT}}$. Se modifica también el término con c_4 , pasándose a una forma polinómica con monomios de orden 2 y 3.

Por último, la mayor innovación de esta funcional corresponde al término proporcional a α_s , conocido como término gradiente-gradiente o e_{gg} . El origen de este término puede rastrearse en la funcional tipo Skyrme.

El término no local gradiente-gradiente, depende de $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, otra densidad promedio, en este caso ponderada con una función de peso gaussiana centrada en \mathbf{r}

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') F(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (3.21)$$

$$F(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{1}{\pi^{3/2} \ell^3} e^{-|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 / \ell^2}. \quad (3.22)$$

Además de los parámetros ajustables con las propiedades del líquido homogéneo a SVP, hay en esta funcional tres parámetros libres extras α_s , ρ_{0s} y ℓ . Estos parámetros son fijados de manera de representar correctamente la función χ , que en OT toma la forma

$$-\chi^{-1}(q) = \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \rho_0 \widehat{V}_l(q) + c'_4 \rho_0^2 \left[2\widehat{\mathcal{W}}(q) + \widehat{\mathcal{W}}^2(q) \right] + c''_4 \rho_0^3 \left[2\widehat{\mathcal{W}}(q) + 2\widehat{\mathcal{W}}^2(q) \right] + \frac{\hbar^2}{2m} \alpha_s \rho_0 \left(1 - \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r})}{\rho_{0s}} \right)^2 q^2 e^{-q^2 \ell^2 / 4}, \quad (3.23)$$

σ	r_{min}	r_1	h_{OP}	h_C	h_{OT}
1	1.12	1.33	0.930	1 ^a 0.930 ^b	0.857

Tabla 3.1: Longitudes características, en unidades de σ . Recordemos que σ puede interpretarse como un radio de exclusión, r_{min} es la posición del mínimo de LJ, y r_1 es la distancia a primeros vecinos en el líquido uniforme (ver Fig. 4.1). ^{a, b} Valores de h_C utilizados en el potencial efectivo y la definición $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ respectivamente.

de esta manera, se obtiene muy buena concordancia cuantitativa con la función de respuesta estática χ .

La funcional OT aquí descrita, se complementa con una segunda parte que permite también describir la dinámica y las excitaciones. La propuesta completa puede hallarse en Ref. [30] pero no ahondaremos en ella, debido a que nuestro enfoque sólo abarca el estado fundamental.

3.6. Análisis de las DF para el ^4He

Luego del resumen anterior sobre las DF existentes para el cálculo propiedades del ^4He , realizaremos un breve análisis, destacando algunos aspectos de la evolución de las DF para el ^4He . También haremos incapié en ciertos aspectos antiintuitivos de las DF existentes.

En la Tabla 3.1 se muestran algunas longitudes características del ^4He , junto con otras longitudes relevantes propias de cada funcional no local. Nombraremos genéricamente h a la distancia característica $h_{OP} \simeq h_C \simeq h_{OT}$, presente en las DF tanto en el apantallamiento del potencial como en la definición de $\bar{\rho}(\mathbf{r})$. Resulta interesante resaltar que, en las tres funcionales no locales (OP, C y OT), la distancia h es menor que σ (en h_C se ha tomado el promedio), el radio de exclusión que caracteriza la distancia mínima permitida entre partículas.

Analicemos ahora la evolución de los distintos términos presentes en e_c . El término lineal en $\rho(r)$ fue ganando dependencia no local, desde OP-DF, a través de la aparición del potencial de interacción efectiva. La necesidad de un apantallamiento en V_l para distancias interatómicas pequeñas, esta ampliamente justificada, de no ser así, la integral de ese término daría lugar a una divergencia en la ecuación de estado. Sin embargo, no parece haber acuerdo respecto a la forma en que debe comportarse este potencial efectivo en el rango $r \lesssim h$, ni tampoco sobre el valor que debe tomar h . Podemos destacar que en C-DF, se rescata σ como longitud característica natural.

El término no lineal en $\rho(r)$, también fue ganando dependencia no local, desde la introducción en OP-DF, de la llamada “densidad de grano grueso” $\bar{\rho}(r)$. Como destacamos, el

rango de alcance de este promedio es $h \lesssim \sigma$. Podríamos decir con argumentos semiclásicos que es del orden “del tamaño” del átomo de ${}^4\text{He}$, por lo que su denominación podría dar lugar a equívocos. En su última evolución, en OT-DF, el término toma la forma de serie de potencias.

Corresponde a OT-DF, la unificación entre la forma de tratar los términos lineales y no lineales, no locales en $\rho(r)$. Para distancias cortas ($r \leq h$) no existe dependencia lineal, y si existe dependencia no lineal, mientras que para distancias largas ($r > h$) sucede lo contrario.

El término con dependencia cuadrática en $\nabla\rho(r)$ aparece en la propuesta original de Skyrme-DF, y luego desaparece, para resurgir en OT-DF, esta vez transformado en término no local. La importancia de este término es crucial, podemos interpretarlo como la introducción de la función $\chi(q)$ en la DF a través de un ajuste.

Capítulo 4

La nueva propuesta de Funcional de la Densidad

En este Capítulo presentaremos la nueva propuesta de funcional, relacionada con la teoría CBF-HNC. Considerando el análisis previo sobre las funcionales existentes para el ${}^4\text{He}$, destacamos los siguientes aspectos sobre la forma de e_c para la formulación de la nueva funcional:

1. La forma localmente correcta de tratar el término lineal en $\rho(r)$, es a través de la función de distribución de pares $g(r)$, como surge de la Ec. (2.22) en la teoría CBF-HNC.
2. Una forma unificada de tratar los términos lineales y no lineales en $\rho(r)$, no locales, puede también ser planteada en términos de la función $g(r)$. La forma polinómica del término no lineal, además de sencilla y adecuada, es fácilmente generalizable a órdenes mayores.

Debido a que la propuesta se fundamenta a través de una teoría exacta, sería fácil caer en la tentación de analizarla en término de aproximaciones sobre esta teoría. Este camino nos llevaría a un análisis erróneo. La teoría exacta sirve para darle sostén a la propuesta, es un argumento de plausibilidad *a priori*.

La funcional, fundamentada en la teoría CBF-HNC, debe ser evaluada considerando los resultados obtenidos, al comparar con otras teorías y datos experimentales. Su relación con CBF-HNC puede darnos una idea de las aproximaciones involucradas y del significado físico de la propuesta.

Presentaremos entonces la funcional, y mostraremos en primer término su relación con la teoría CBF-HNC, este análisis sustentará la propuesta. En una segunda instancia la relacionaremos con la funcional más avanzada para ${}^4\text{He}$, propuesta por la colaboración OT.

4.1. ¿Porqué una DF con dependencia en $g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$?

El origen de nuestra propuesta de funcional puede hallarse en la Ec. (2.22), consideremos en esta ecuación los diversos términos. Los términos correspondientes a Ecs. (2.17) y (2.18) serán en principio considerados en su forma original. La parte relacionada con los diagramas nodales y elementales (\mathcal{N} y \mathcal{E}) será reemplazada por algún tipo de función F expresable en términos de diagramas simples. Esta función dependerá en principio de la densidad local $\rho(\mathbf{r})$, de la ligadura $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 1 - g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, y para no perder generalidad también podría depender de los gradientes de $\rho(\mathbf{r})$ y de $h(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, y de funciones de distribución de más de dos cuerpos. La expresión inicial para la energía por partícula es

$$e_c[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \{g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V_l(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} + F[\rho, g], \quad (4.1)$$

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \left| \nabla_{\mathbf{r}} \sqrt{g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \right|^2 + \left| \nabla_{\mathbf{r}'} \sqrt{g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} \right|^2 \right\}. \quad (4.2)$$

El potencial de interacción mutua entre dos átomos de ${}^4\text{He}$, $V_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ será modelado utilizando el potencial de Lenard-Jones (LJ) dado en la Ec. (3.11), con los parámetros usuales [32]. Reemplazaremos a la función $F[\rho, g]$ por la una forma polinómica similar a la existente en OT, pero modificando la definición de $\bar{\rho}(\mathbf{r})$,

$$F[\bar{\rho}(\mathbf{r})] = \sum_{n=2}^4 \frac{c_4^{(n)}}{n} [\bar{\rho}(\mathbf{r})]^n, \quad (4.3)$$

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \rho_0 \{1 - g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\}, \quad (4.4)$$

$$\bar{\rho}(\mathbf{r})/\rho_0 = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') h(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (4.5)$$

Para completar la formulación, es necesario hacer algún tipo de propuesta para la función de distribución de pares $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, pues no la conocemos. Como primer paso, nos conformaremos con una descripción $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \sim g(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \rho_{eff})$ donde ρ_{eff} es una densidad efectiva relacionada con las densidades $\rho(\mathbf{r})$ y $\rho(\mathbf{r}')$. Más aún, siguiendo OT-DF supondremos un corte universal para $V_l(r)$, tomando simplemente $g(r, \rho_0)$, la distribución de pares del líquido homogéneo en condición de SVP. Como última hipótesis, supondremos que la parte principal de la fenomenología no local esta determinada por el entorno cercano, por lo tanto, trataremos con especial cuidado la forma de la función de pares desde $r = 0$ hasta una distancia que incluye a los primeros vecinos. Además, consideraremos muy relevante el cumplimiento de la condición de normalización para el líquido homogéneo.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, utilizaremos una propuesta analítica

aproximada para la distribución de pares del ^4He líquido homogéneo que llamaremos $\mathbf{g}(r)$. En definitiva, la funcional propuesta tiene la forma

$$e_c[\rho, \mathbf{r}] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \{ \mathbf{g}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) V_i(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \mathcal{G}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \} + \sum_{n=2}^4 \frac{c_4^{(n)}}{(n)} [\bar{\rho}(\mathbf{r})]^n, \quad (4.6)$$

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar^2}{m} \left| \nabla \sqrt{\mathbf{g}(\mathbf{r})} \right|^2, \quad (4.7)$$

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \rho_0 \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \{ 1 - \mathbf{g}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \}, \quad (4.8)$$

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \mathcal{W}_b(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (4.9)$$

donde se ha definido $\mathcal{W}_b(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \rho_0 \mathfrak{h}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. La aproximación analítica para la función de distribución de pares $\mathbf{g}(r)$, corresponde a una propuesta realizada por Massey [23, 36, 37, 38]

$$\mathbf{g}(r) = \mathbf{g}_0(r) + \Delta \mathbf{g}_1(r), \quad (4.10)$$

$$\mathbf{g}_0(r) = (C + 1) \exp[-(d/r)^{10}] - C \exp[-(1+z)(d/r)^{10}], \quad (4.11)$$

$$\Delta \mathbf{g}_1(r) = A \{ (d/r)^m \exp[-(1+y)(d/r)^{10}] - B (d/r)^n \exp[-(1+q)(d/r)^{10}] \}. \quad (4.12)$$

Los parámetros C y B son fijados, a través de la condición de normalización (2.8) para la función de pares exacta en el líquido homogéneo

$$\rho_0 \int d\mathbf{r} \{ 1 - g(r) \} = 1. \quad (4.13)$$

Reemplazando $g(r) \rightarrow \mathbf{g}(r)$, en Ec. (4.13) y separando en la forma

$$\rho_0 \int d\mathbf{r} \{ 1 - \mathbf{g}(r) \} = 1, \quad (4.14)$$

$$4\pi \rho_0 \int \{ 1 - \mathbf{g}_0(r) \} r^2 dr = 1, \quad (4.15)$$

$$\int \{ 1 - \Delta \mathbf{g}_1(r) \} r^2 dr = 0, \quad (4.16)$$

se obtienen

$$C = \frac{1}{1 - (1+z)^{3/10}} \left(\frac{3}{2\Gamma(7/10)\eta} - 1 \right), \quad (4.17)$$

$$B = \frac{\Gamma((m-3)/10) (1+q)^{(n-3)/10}}{\Gamma((n-3)/10) (1+y)^{(m-3)/10}}, \quad (4.18)$$

siendo $\eta = 2\pi d^3 \rho_0$. Los parámetros variacionales A , d , z , y , q , fueron determinados por

Figura 4.1: Función de distribución de pares para el ${}^4\text{He}$ homogéneo. Las cruces corresponden a los resultados de Green Functional Monte Carlo (GFMC) [3], los círculos y triángulos son datos experimentales, a $T = 1.00$ K [39], y $T = 1.38$ K [40]. En trazo continuo puede verse la aproximación analítica adoptada.

Massey como función de la densidad para $m = 6$ y $n = 8$. Una mirada a la Tabla II de la Ref. [36] muestra que d es prácticamente independiente de la densidad y su valor coincide con el del radio del carozo del potencial de LJ, σ . Para evaluar $\mathbf{g}(r)$ usaremos $d = \sigma$ y el resto de los parámetros correspondientes a la densidad de vapor saturado $\rho = \rho_0$ resumidos en la Tabla 4.1.

En la Figura 4.1 se muestra la función de pares aproximada $\mathbf{g}(r)$ comparada con datos experimentales [39, 40] ($T = 1.00$ K y $T = 1.38$ K respectivamente) y cálculos de Green Functional Monte Carlo [3] (GFMC). Como puede observarse, $\mathbf{g}(r)$ representa correctamente el incremento desde cero de la función de distribución de pares, y también el primer pico. A partir del primer valle $\mathbf{g}(r)$ converge rápidamente a uno. Podemos afirmar que $\mathbf{g}(r)$ describe de manera correcta a la función de distribución de pares hasta una distancia aproximada de 4.5 \AA .

La funcional tiene entonces tres parámetros libres $c^{(2)}$, $c^{(3)}$ y $c^{(4)}$; que son ajustados con las propiedades del sistema homogéneo. Los valores obtenidos para estas constantes pueden verse en la Tabla 4.2, junto con el valor de b , la integral del término lineal en la densidad

$$b = 4\pi \int r^2 dr \{ \mathbf{g}(r) V_l(r) + \mathcal{G}(r) \} . \quad (4.19)$$

m	n	$d(=\sigma)$	η	q	y	z	A	B	C
6	8	2.556 Å	2.2915	350	8	800	2.7	16.357	0.077051

Tabla 4.1: Parámetros utilizados en la función de distribución de pares propuesta por Massey [36].

	b	$c^{(2)}$	$c^{(3)}$	$c^{(4)}$
X	-701.629 KÅ	-26504.63 KÅ ⁶	2022403 KÅ ⁹	-3336121 KÅ ¹²
$X * \rho_0^i$	-15.3216 K	-12.6377 K	21.0565 K	-0.758463 K
$X * \rho_0^i/j_i$	-7.66081 K	-6.31885 K	7.01883 K	-0.189616 K

Tabla 4.2: Parámetros de la funcional propuesta. Los tres parámetros libres ajustados son $c^{(2)}$, $c^{(3)}$ y $c^{(4)}$, mientras que b está dado por Ec. (4.19). En la primer fila de números, se da el valor de cada coeficiente, en la segunda se los pasa a unidades de energía al multiplicarlos ρ_0^i ($i=1, 2, 3, 4$). La tercera fila es similar a la segunda, pero se los divide por un número entero ($j_i=2, 2, 3, 4$), en la forma en que aparecen en Ec. (4.20).

4.1.1. Ajuste de los parámetros libres

Los parámetros libres $c^{(i)}$ fueron fijados de manera de reproducir algunas propiedades del sistema homogéneo en equilibrio. Estas son, la energía e_u , la presión P y la compresibilidad isotérmica κ_v (o equivalentemente la velocidad del sonido c_s , pues $m c_s^2 = 1/(\kappa_v \rho_0)$) en la densidad ρ_0 correspondiente a SVP. Estas magnitudes están resumidas en la Tabla 4.3. Para la funcional propuesta, siguiendo la Ec. (4.6), estas magnitudes conforman el siguiente sistema de ecuaciones, de cuya resolución se obtienen los valores de $c^{(i)}$ de la Tabla 4.2

$$e_u(\rho_0) = \frac{E}{N} = \frac{b}{2} \rho_0 + \frac{c^{(2)}}{2} \rho_0^2 + \frac{c^{(3)}}{3} \rho_0^3 + \frac{c^{(4)}}{4} \rho_0^4, \quad (4.20)$$

$$P(\rho_0) = \rho^2 \left. \frac{\partial e_u}{\partial \rho} \right|_{\rho_0} = \frac{b}{2} \rho_0^2 + c^{(2)} \rho_0^3 + c^{(3)} \rho_0^4 + c^{(4)} \rho_0^5, \quad (4.21)$$

$$\frac{1}{\rho_0 \kappa_v} = m c_s^2 = \left. \frac{\partial P}{\partial \rho} \right|_{\rho_0} = b \rho_0 + 3 c^{(2)} \rho_0^2 + 4 c^{(3)} \rho_0^3 + 5 c^{(4)} \rho_0^4. \quad (4.22)$$

e_u	P	$m c_s^2 = 1/(\kappa_v \rho_0)$	ρ_0	σ_∞
-7.15 K	0	27.2 K	0.021836 Å ⁻³	0.272 KÅ ⁻²

Tabla 4.3: Propiedades del líquido homogéneo en condiciones de vapor saturado. e_u , P , c_s y ρ_0 son utilizadas para calcular el valor de las tres constantes $c^{(n)}$.

4.2. Cálculo de las propiedades del líquido isótropo

Un test inicial para cualquier funcional es reproducir de manera correcta las propiedades del sistema isótropo. El sistema de Ecs. (4.20)-(4.22) junto con la condición $P = 0$ (ver Tabla 4.3), puede ser analizada desde un punto de vista puramente matemático como un ajuste a las propiedades locales de la función de estado $e_u(\rho)$ en $\rho = \rho_0$, un desarrollo en serie de Taylor. Por ello la capacidad de reproducir la ecuación de estado con esta funcional, está necesariamente ligada a su comportamiento polinómico.

Debemos destacar que en esta funcional el coeficiente b no es ajustado, sino producto de una integral sin parámetros libres, por lo tanto el valor del primer coeficiente (lineal en la densidad) en la Ec. (4.20) ha sido fijado antes del ajuste de los parámetros. Esto no sucede en ninguna de las funcionales previamente existentes. Consecuentemente, al fijar tres condiciones, podemos utilizar un polinomio de orden cuatro para la energía.

Los resultados obtenidos para el sistema homogéneo serán comparados con los datos experimentales disponibles, con cálculos teóricos precisos, y con resultados de la funcional OT.

En la Figura 4.2 se muestran dos aspectos de la ecuación de estado del ^4He líquido homogéneo. En la parte inferior puede verse la curva densidad vs. presión, mientras que en la parte superior se muestra la relación entre la velocidad del tercer sonido y la presión. En trazo continuo se muestran los resultados obtenidos con Hyb-DF, los círculos corresponden a datos experimentales [41, 42] a $T < 0.1$ K, mientras que en trazo discontinuo se han dibujado los resultados de OT-DF. Se observa un buen ajuste con las mediciones, con un leve apartamiento para presiones crecientes. La coincidencia entre los resultados de Hyb-DF y OT-DF es tal que resulta difícil diferenciar ambas curvas en la escala de la figura.

Otra magnitud de interés en el sistema homogéneo es la función de respuesta χ definida en la Ec. (3.14), que en esta funcional toma la forma

$$\begin{aligned}
 -\chi^{-1}(q) = & \frac{\hbar^2 q^2}{2m} + \rho_0 \widehat{V}_l(q) + c_4^{(2)} \rho_0^2 \left[2\widehat{\mathcal{W}}(q) + \widehat{\mathcal{W}}^2(q) \right] \\
 & + c_4^{(3)} \rho_0^3 \left[2\widehat{\mathcal{W}}(q) + 2\widehat{\mathcal{W}}^2(q) \right] + c_4^{(4)} \rho_0^4 \left[2\widehat{\mathcal{W}}(q) + 3\widehat{\mathcal{W}}^2(q) \right] .
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

En la Figura 4.3 se muestra la función de respuesta estática, los círculos y cuadrados son los datos de referencia, obtenidos con cálculos de MC [43, 44]. Nuestros resultados reproducen los puntos mejor que los obtenidos con OP-DF, pero no permiten una descripción precisa del pico, como si lo permite OT-DF. La campana que hallamos tiene el máximo en un valor algo menor de q , es algo más alta de lo esperado, y también un poco más aguda. El máximo obtenido es $(1.88 \text{ \AA}^{-1}, 2.76 \text{ K}^{-1})$, comparado con el valor correcto $(2.00 \text{ \AA}^{-1},$

Figura 4.2: Representación de la ecuación de estado del ^4He homogéneo a $T = 0$. En la Figura superior (a), se presenta la velocidad del sonido en función de la presión, en la Figura inferior (b), puede verse a la densidad en función de la presión. En ambos casos los círculos representan datos experimentales, la curva continua corresponde a resultados de Hyb-DF, mientras que en línea a trazos aparecen los resultados de OT prácticamente superpuestos a la línea continua.

Figura 4.3: Función de respuesta estática. Los círculos llenos y los cuadrados son cálculos de MC [43, 44]. En en trazo continuo se muestra el resultado de la propuesta Hyb, en línea cortada resultados de OT, y en línea de puntos y trazos resultados de OP.

2.38 K⁻¹).

4.3. Equivalencias borrosas entre DF y CBF-HNC

Como punto final para la presentación de nuestra propuesta de funcional de la densidad, intentaremos establecer una comparación entre diversos términos de la energía de correlación de las teorías CBF-HNC, Hyb-DF y OT-DF. Para ello utilizaremos la interpretación de las integrales correspondientes a cada modelo en términos de esquemas simples. Como ya hemos visto en el Capítulo 2, las funciones \mathcal{N} y \mathcal{E} pueden ser visualizadas a través de esquemas sencillos de puntos y ligaduras. Esta forma de interpretación puede aplicarse a integrales e integrandos en las Ecs. (2.19) y (2.22), y también a ciertos términos presentes en Hyb-DF y OT-DF. La energía de correlación de las funcionales Hyb y OT es factible de ser analizada en términos de diagramas, lo que permite establecer una base común para relacionar las funcionales con CBF-HNC.

Las relaciones de equivalencia *borrosa*, que trataremos de establecer, apunta a establecer relaciones entre las distintas teorías, a fin de permitir algún tipo de análisis comparativo a nivel formal. Esta equivalencia *borrosa*, carece completamente de precisión pero no de significado físico. Con estas relaciones esperamos complementar la comparación usual, a nivel de resultados, de fundamentos teóricos, y de dificultad computacional.

4.3.1. Hyb- y OT-DF en términos de grafos

El siguiente análisis, entre términos de la energía de correlación en distintas teorías, esta enfocado a la dependencia espacial de los integrandos, como así también a su orden como potencia de $\rho(r)$. Para realizarlo analizaremos la interpretación en término de diagramas de la funcional OT y de la propuesta actual.

Tomando e_c en la funcional OT, Ec. (3.18), podemos separar la energía de correlación en los siguientes términos, energía potencial de interacción mutua e_V , energía polinómica e_P , y término gradiente-gradiente e_{gg}

$$e_c(\mathbf{r}) = e_V(\mathbf{r}) + e_P(\mathbf{r}) + e_{gg}(\mathbf{r}) , \quad (4.24)$$

$$e_V(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') V_l^{\text{OT}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) , \quad (4.25)$$

$$e_P(\mathbf{r}) = \frac{c'_4}{2} [\bar{\rho}(\mathbf{r})]^2 + \frac{c''_4}{3} [\bar{\rho}(\mathbf{r})]^3 , \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} e_{gg}(\mathbf{r}) &= -\frac{\hbar^2}{4m} \alpha_s \int d\mathbf{r}' \left(\frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \right) \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}') F(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\ &\times \left[1 - \frac{1}{\rho_{0s}} (\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}(\mathbf{r}')) + \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}')}{(\rho_{0s})^2} \right] . \end{aligned} \quad (4.27)$$

Comparando las Ecs. (4.24)-(4.27), con las Ecs. (2.17)-(2.22) de HNC, podemos establecer la siguientes relaciones. El potencial efectivo $V_l^{\text{OT}}(r)$, definido en Ec. (3.20), puede ser interpretado como

$$V_l^{\text{OT}}(r) = \left(1 - \frac{4}{3} \pi h_{\text{OT}}^3 \mathcal{W}(r) \right) \cdot V_{LJ}(r) , \quad (4.28)$$

el factor $(1 - \frac{4}{3} \pi h_{\text{OT}}^3 \mathcal{W}(r))$ hace las veces de función de pares $g(r)$ (ver Ec. (2.17)), por lo tanto la función $\frac{4}{3} \pi h_{\text{OT}}^3 \mathcal{W}(r)$ hace un papel similar a la función $h(r)$. Utilizando esta analogía, llamaremos

$$\mathfrak{h}_{\text{OT}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \equiv \frac{4}{3} \pi h_{\text{OT}}^3 \mathcal{W}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) , \quad (4.29)$$

$$\mathfrak{g}_{\text{OT}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \equiv 1 - \mathfrak{h}_{\text{OT}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) , \quad (4.30)$$

si calculáramos la integral en todo el espacio de $\mathfrak{h}_{\text{OT}}(r)$ notaríamos que no cumple con la condición de normalización de Ecs. (2.8) y (4.13). Esta asociación de $\mathfrak{h}_{\text{OT}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ con $\mathcal{W}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ sugiere también una forma novedosa de definir la distancia efectiva h . Es posible fijar su valor a través de la condición de normalización (4.13) sobre Ec. (4.29)

Figura 4.4: Diagramas tipo estrella que aparecen en la parte polinómica de la energía de correlación e_P de la funcional OT. Las ligaduras corresponden a las funciones $\mathfrak{h}_{OT}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$.

Figura 4.5: Interpretación en término de diagramas del término e_{gg} . Las ligaduras punteadas son funciones gaussianas F definidas en la Ec. (3.22), mientras que los nodos triangulares corresponden a $\nabla\rho(\mathbf{r})$.

reemplazando $h_{OT} \rightarrow h_{eff}$, hallándose

$$h_{eff} = \left(\frac{3}{4\pi}\rho_0\right)^{1/3} = 2.21945 \text{ \AA} = 0.8683 \sigma, \quad (4.31)$$

que cumple $h_C \geq h_{OP} > h_{eff} > h_{OT}$ y puede interpretarse como el radio de la esfera que contiene sólo una partícula. En e_V queda también absorbido el término cinético $T^{(2)}[\rho, g]$ de Ec. (2.18) aunque su dependencia espacial no es considerada con mayor detalle.

El término e_P puede describirse con los diagramas de la Figura 4.4.

Este término modela de alguna manera efectiva la correlación con los vecinos, logrando el ajuste correcto de la ecuación de estado del sistema homogéneo, y puede ser relacionado con $T^3[\rho, g]$ en Ec. (2.19).

El término e_{gg} no afecta de manera alguna la ecuación de estado del sistema homogéneo, ya que en ese caso $e_{gg} = 0$. Como vimos, la introducción de e_{gg} se sustenta en su poder para reproducir el máximo de $\chi(q)$ en $q \sim 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ correspondiente a los rotones, y a su capacidad de reproducir ciertas propiedades del sistema inhomogéneo. El integrando de este término puede separarse en el aporte de cuatro diagramas, que pueden verse en la figura 4.5

No nos resulta posible establecer una relación directa entre la ligadura gaussiana tipo F , y la función g (o \mathfrak{g}_{OT}). Aún así, debido a la presencia de los nodos gradiente, sólo es

Figura 4.6: Diagramas tipo estrella que aparecen en la parte polinómica de la energía de correlación e_P de la funcional Hyb. Las ligaduras corresponden a las funciones $\mathfrak{h}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$.

posible relacionarlos con las funciones \mathcal{N} y \mathcal{E} (ver Ec. (2.19)), de una manera general o efectiva.

En forma similar, realizaremos el análisis para la nueva funcional. Tomando e_c de la Ec. (4.6), podemos separar la energía de correlación e_c de la siguiente manera, en energía potencial de interacción mutua e_V , energía cinética de dos cuerpos e_K y energía polinómica e_P ,

$$\begin{aligned}
e_c(\mathbf{r}) &= e_V(\mathbf{r}) + e_K(\mathbf{r}) + e_P(\mathbf{r}) \\
e_V(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \mathfrak{g}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) V_l(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\
e_K(\mathbf{r}) &= \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \left| \nabla \sqrt{\mathfrak{g}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)} \right|^2 \\
e_P(\mathbf{r}) &= \frac{c_4^{(2)}}{2} [\bar{\rho}(\mathbf{r})]^2 + \frac{c_4^{(3)}}{3} [\bar{\rho}(\mathbf{r})]^3 + \frac{c_4^{(4)}}{4} [\bar{\rho}(\mathbf{r})]^4
\end{aligned}$$

Los términos e_V y e_K se relacionan en forma directa con Ecs. (2.17) y (2.18) respectivamente, donde la diferencia fundamental radica en el reemplazo de la función de distribución de pares $g(r, r') \rightarrow \mathfrak{g}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. Notar que en ambos términos no existe ningún parámetro de ajuste en la funcional. Finalmente el término polinómico, que corrige de manera efectiva las correlaciones en potencias mayores de la densidad llega hasta orden cinco, modelando en forma efectiva a $T^3[\rho, g]$. En la Fig. 2.3 puede apreciarse la existencia de ∇h -ligaduras en Ecs. (2.19) y (2.22), mientras que en las Figs. 4.4 y 4.6 no aparecen. Algunos argumentos que avalan, en el marco de las DF, el reemplazo de la dependencia en ∇h -ligaduras por h -ligaduras, se dan el Apéndice C.

Capítulo 5

Sistema inhomogéneo plano

En este capítulo analizaremos los sistemas inhomogéneos, restringiéndonos a aquellos que poseen simetría de traslación continua en un plano.

El primer sistema inhomogéneo plano que analizaremos, es el de los films libres, sistema plano formado únicamente por átomos de ^4He . También estudiaremos la adsorción de ^4He en diversos sustratos. Cuando un sustrato sólido plano está en contacto con una atmósfera de cierto gas en condiciones de vapor saturado (temperatura cercana al punto triple) puede suceder que se forme un film sobre el sustrato por condensación del gas. La formación o no de dicho film, su espesor, y sus características son parte del problema general del mojado que puede enunciarse de la siguiente manera: ¿bajo que condiciones un dado fluido moja a un sustrato?. La cuestión apunta a propiedades macroscópicas del sistema. Un fenómeno relacionado con el mojado es la formación de películas cuasibidimensionales sólidas o líquidas, este fenómeno aparece en sustratos muy atractivos, y se caracteriza por la aparición de transiciones de fase vinculadas con el llenado de capas [30].

En el siguiente estudio analizaremos, primeramente los films libres, en segundo término la adsorción de ^4He en sustratos planos poco atractivos formados por metales alcalinos, y finalmente la adsorción sobre sustratos fuertemente atractivos de Grafito. La interacción ^4He -sustrato alcalino es débilmente atractiva, con energías de pozo de potencial típicas en el rango de 5K a 20K, siendo el Cs, el material menos atractivo, y el Li el atractor más fuerte. El sustrato de Grafito, en cambio, tiene una energía de pozo de potencial de 192K. En lo que resta de este capítulo analizaremos los aspectos termodinámicos del sistema con simetría plana, la estabilidad del mismo, la capacidad de mojado del sistema adsorbido, y las características propias del planteo funcional para la geometría plana. Daremos al final un breve resumen del esquema de cálculo numérico utilizado.

5.1. Termodinámica de las películas planas

Analicemos entonces los aspectos termodinámicos de los sistemas de ${}^4\text{He}$ con simetría plana, ya sean films libres o adsorbidos en un sustrato. En general, el film de He condensado se halla en contacto con el ${}^4\text{He}$ gaseoso, estando ambas fases (de una única sustancia) en equilibrio. Para fijar ideas, podríamos pensar que la fase adsorbida constituye un film líquido, en contacto con el gas que puede cederle o no átomos de He. La energía del estado fundamental E_{gs} del sistema condensado de átomos de ${}^4\text{He}$ cumple la siguiente relación

$$dE_{gs} = -P dV + \sigma_A dA + \mu dN + T dS, \quad (5.1)$$

donde V , A , N , T y P , son el volumen, el área, la cantidad de partículas, la temperatura y la presión del film. Por estar en contacto térmico y equilibrio termodinámico, ambas fases, la adsorbida y la gaseosa tienen la misma temperatura T e idéntico potencial químico μ . Por otro lado, como $T=0$, se tiene que $P_{gas}=0$. Asumiendo plana la interfase adsorbato-vapor, la condición de equilibrio mecánico determina que $P=0$, obteniéndose entonces [45]

$$\left(\frac{\partial E_{gs}}{\partial V}\right)_{A,N} = P = 0, \\ dE_{gs} = \sigma_A dA + \mu dN. \quad (5.2)$$

Utilizando la relación de Gibbs-Duhem (equivalente a considerar en forma explícita la dependencia extensiva de la energía con las variables extensivas A y N)

$$0 = A d\sigma_A + N d\mu, \quad (5.3)$$

se tiene la expresión integrada para la energía y para el gran potencial

$$E = A \sigma_A + N \mu, \quad (5.4)$$

$$\Omega = E - N \mu = A \sigma_A, \quad (5.5)$$

e introduciendo la cobertura n_c o cantidad de partículas por unidad de área, y la energía por partícula e

$$n_c = \frac{N}{A}, \quad (5.6)$$

$$e(n_c) \equiv \frac{E_{gs}}{N}, \quad (5.7)$$

se obtiene

$$\sigma_A = \frac{\Omega}{A} = \frac{E - N \mu}{A} = n_c(e - \mu), \quad (5.8)$$

esta ecuación permitirá de ahora en más, utilizar en forma equivalente el gran potencial por unidad de área (a $T = 0$) y la tensión superficial. Utilizando las Ecs. (5.2) y (5.6)-(5.8), y las definiciones termodinámicas usuales, pueden deducirse las siguientes relaciones (ver Apéndice D)

$$\mu = \left(\frac{\partial E_{gs}}{\partial N} \right)_A = \left(\frac{\partial (E_{gs}/A)}{\partial (N/A)} \right)_A = \left(\frac{\partial (e n_c)}{\partial n_c} \right)_A = e + n_c \frac{\partial e}{\partial n_c}, \quad (5.9)$$

$$\sigma_A = \left(\frac{\partial E_{gs}}{\partial A} \right)_N = \left(\frac{\partial (E_{gs}/N)}{\partial (A/N)} \right)_N = \left(\frac{\partial e}{\partial (n_c^{-1})} \right)_N = -n_c^2 \frac{\partial e}{\partial n_c}. \quad (5.10)$$

El gran potencial Ω , es el potencial termodinámico relevante en este caso donde el sistema es abierto. Por otro lado, la relación (5.3) puede reescribirse como

$$\frac{d\sigma_A}{d\mu} = -\frac{N}{A} = -n_c, \quad (5.11)$$

(puede deducirse también de Eqs. (5.9) y (5.10)), o en la forma

$$\sigma_A = \int_0^{n_c} dn (\mu(n) - \mu(n_c)), \quad (5.12)$$

que utilizaremos más adelante. Para analizar los comportamientos asintóticos, cuando el film adsorbido tiene un espesor importante, es útil reescribir las Ecs. (5.9)-(5.11) en términos de la variable $\nu = 1/n_c$

$$\mu = e - \nu \frac{\partial e}{\partial \nu}, \quad (5.13)$$

$$\sigma_A = \frac{\partial e}{\partial \nu}, \quad (5.14)$$

$$\frac{d\sigma_A}{d\mu} = -\nu^{-1}. \quad (5.15)$$

Del análisis sobre la termodinámica de películas planas a $T = 0$, podemos destacar los siguientes aspectos; la tensión superficial σ_A juega el papel del gran potencial Ω , la cobertura n_c (o su inversa ν) puede tomarse como la única variable independiente del sistema.

5.2. Estabilidad del perfil y Condición de Mojado

Como resultado del cálculo con DF se obtiene el perfil de densidad que minimiza la energía y el potencial químico. Con ellos es posible calcular también la energía por partícula, la tensión superficial y el ancho de la interfase. Si bien el perfil $\rho(r)$ obtenido es óptimo desde el punto de vista variacional, no necesariamente corresponde a una situación

estable del sistema. Como la estabilidad del perfil hallado es una condición necesaria para que la solución encontrada sea físicamente aceptable, resulta necesario un análisis a posteriori. Considerando el comportamiento de las magnitudes relevantes del sistema, n_c , σ_A , e , y μ , es posible analizar la estabilidad del perfil $\rho(r)$ correspondiente al sistema adsorbido. La condición de estabilidad del sistema puede establecerse en términos del potencial químico μ , o en forma equivalente sobre la tensión superficial σ_A . Diremos que un perfil es estable si se cumplen estas condiciones equivalentes (ver Eqs. (5.9) y (5.10))

$$\frac{\partial \mu}{\partial n_c} > 0 \iff \frac{\partial \sigma_A}{\partial n_c} < 0. \quad (5.16)$$

De las Ecs. (5.16), (5.8), y (5.9) puede verse que en la condición límite de estabilidad resulta válido

$$\frac{\partial \mu}{\partial n_c} = 0, \quad \frac{\partial \sigma_A}{\partial n_c} = 0, \quad \text{y } e = \mu, \quad (5.17)$$

más aún, resulta fácilmente demostrable que la condición de mínimo de energía E implica, en el caso de simetría plana, que e también deba alcanzar un mínimo.

El perfil de densidad puede entonces, corresponder a alguna de las siguientes tres situaciones

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial \mu}{\partial n_c} > 0 & \text{estable} \\ \frac{\partial \mu}{\partial n_c} = 0 & \text{límite, punto spinodal} \\ \frac{\partial \mu}{\partial n_c} < 0 & \text{inestable.} \end{array} \right. \quad (5.18)$$

La condición de estabilidad (5.16) puede plantearse en términos de la compresibilidad isotérmica superficial κ_s

$$\frac{1}{\kappa_s} = A \left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial A} \right)_N = \frac{A}{N} \left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial (A/N)} \right)_N = n_c^{-1} \left(\frac{\partial \sigma_A}{\partial (n_c^{-1})} \right)_N = -n_c \frac{\partial \sigma_A}{\partial n_c} > 0, \quad (5.19)$$

relacionada a su vez con la velocidad del tercer sonido c_3 , correspondiente a ondas que se propagan en la superficie de la interfase liquido-gas

$$\frac{1}{n_c \kappa_s} = -\frac{\partial \sigma_A}{\partial n_c} = n_c \frac{\partial \mu}{\partial n_c} = m c_3^2 > 0. \quad (5.20)$$

El punto spinodal coincide con la condición $c_3 = 0$, situación en la que el perfil es inestable ante pequeñas perturbaciones de la interfase que romperían la simetría plana. La condición de estabilidad, es necesaria para que un estado sea físicamente posible.

Los estados de equilibrio (estable) del sistema abierto serán aquellos que minimicen el gran potencial por unidad de área σ_A . Cualquier estado estable del sistema que no

corresponda a un mínimo local evolucionará hacia él yendo en el sentido en que decrece σ_A (el mismo en que crece μ). Más aún, los estados de equilibrio correspondientes a mínimos locales, decaen también, alcanzándose finalmente, luego de un tiempo característico [46, 47] el estado de equilibrio “verdadero” correspondiente al ínfimo de σ_A .

Estabilidad de los films libres

Las propiedades de los films libres pueden ser calculadas, pero ¿pueden existir realmente los films libres? O reformulando la pregunta en forma más precisa, ¿existe algún rango de valores de cobertura para el cuál las películas libres correspondan a estados de equilibrio, o que sean estables?.

Al analizar el gran potencial por unidad de área σ_A , puede verse que la tensión superficial va a cero si el sistema adsorbido tiende a desaparecer $\sigma_A(n_c = 0) = 0$, lo mismo sucede en cualquier situación del sistema homogéneo. Por otro lado, cuando el film se vuelve muy grande, naturalmente se tiene $\sigma_A(n_c \rightarrow \infty) = 2\sigma_w > 0$. Por lo tanto, del análisis para sistemas planos resulta favorable al sistema mantenerse en estado homogéneo, ya sea líquido o gaseoso, sin formar un film condensado. Sin embargo podrían existir films metaestables, para ello es necesario que se cumpla la Ec. (5.16). En este trabajo no nos ocuparemos del análisis de la estabilidad de los films libres, asumiendo que estos son inestables como ha sido establecido [48].

Otro aspecto de los films libres es que alcanzan las propiedades asintóticas más rápidamente que las gotas esféricas, que si son estables. Siendo estas propiedades asintóticas independientes de la forma del sistema. Por lo tanto será un sistema poco realista pero útil, y su condición de estado no estable no invalidará nuestros resultados.

No mojado, premojado y mojado completo

Al considerar la adsorción en sustratos planos aparece el fenómeno de mojado. El mojado consiste en que el estado de equilibrio del sistema sea una película adsorbida de espesor infinito. Podemos definir que un sustrato es mojado por cierto fluido, si el gran potencial (a $T = 0$ en nuestro caso) por unidad de área σ_A alcanza su mínimo absoluto cuando n_c tiende a infinito [49, 50, 51].

Al igual que en las películas libres, cuando no hay sistema adsorbido $n_c = 0$ y $\sigma_A(n_c \rightarrow 0) = 0$, la condición de mojado requiere entonces que $\sigma_A(n_c \rightarrow \infty) < 0$ y que además sea ínfimo. Ligado al mojado, aparece el llamado pre-mojado (*pre-wetting*), con la formación de la película adsorbida estable más pequeña, cuya tensión superficial cumpla con $\sigma_A(n_c = n_{PW}) = \sigma_A(0) = 0$. La transición entre la situación de $n_c = 0$ y $n_c = n_{PW}$ es de primer orden, existiendo un rango de coberturas en que coexisten las dos fases con $\sigma_A = 0$ y n_c debe ser interpretado en forma promediada. Esto significa que algunas zonas del sustrato

no presentan fase adsorbida, mientras que otras presentan fase adsorbida con cobertura n_{PW} , lo que resulta compatible con la existencia de gotas adsorbidas que pueden extenderse creciendo eventualmente hasta formar un film continuo [51]. Por lo tanto resulta necesario realizar una construcción de Maxwell, reemplazando $\sigma_A = 0$ y $n_c = n_{PW}$ en la Ec. (5.12) se obtiene la condición de “áreas iguales” para $\mu(n_c)$

$$0 = \int_0^{n_{PW}} dn (\mu(n) - \mu(n_{PW})) , \quad (5.21)$$

Debido a las Ecs. (5.8)-(5.10) las siguientes condiciones se dan en la transición de pre-mojado

$$\sigma_A = 0 = \frac{\partial e}{\partial n_c} , \text{ y } \mu_{PW} = \mu(n_{PW}) = e(n_{PW}) , \quad (5.22)$$

Más transiciones de 1er orden

Otro tipo de transiciones de primer orden, pueden aparecer. Estas transiciones se dan entre dos valores de n_c distintos de cero y se caracterizan por la aparición de oscilaciones en las funciones termodinámicas $\mu(n_c)$ y $\sigma(n_c)$, que deben ser resueltas mediante una construcción de Maxwell. Haciendo un planteo similar al correspondiente a PW, tomando en la Ec. (5.12) la variación de la tensión superficial entre dos valores de cobertura con igual tensión superficial, se obtiene la condición de *áreas iguales* para la función $\mu(n_c)$

$$\Delta\sigma_A = 0 = \int_{n_{c1}}^{n_{c2}} dn (\mu(n) - \mu(n_c)) . \quad (5.23)$$

En esta forma se determina el rango de coberturas donde se da la coexistencia. Estas transiciones están frecuentemente vinculadas al llenado de las primeras capas adsorbidas a sustratos muy atractivos. Suelen corresponder a films donde la intensidad del potencial del sustrato hace que el ^4He se encuentre confinado en capas consistentes en sistemas cuasi bidimensionales. En estos casos, existen múltiples transiciones, que coinciden con el llenado de las sucesivas capas [52].

5.3. Ecuaciones DF para el caso plano

El planteo de las ecuaciones se centrará en el caso de adsorción por un sustrato, dejando para el párrafo final las modificaciones menores necesarias para el planteo de los films libres.

En el caso de adsorción en sustratos planos, asumiremos que el sustrato tiene superficie plana, evitando los problemas relacionados con su rugosidad. De igual manera, asumiremos

	Li	Na	K	Rb	Cs	Gr
C_3 [K Å ³]	1360	1070	812	754	673	2088
D [K]	17.1	10.4	6.26	4.99	4.41	192.6
z_{min} [Å]	3.76	4.09	4.42	4.65	4.67	1.93
V_0 [K]	7670.5	4711.4	2471.7	2007.6	1636.2	–
α [Å]	0.6237	0.5861	0.5253	0.5063	0.4957	–
C_{vdW} [K Å ³]	1422.4	1197.4	1044.5	1027.3	651.1	–
z_{vdW} [Å]	0.3243	0.2867	0.2328	0.2111	0.1915	–
D [K]	17.9	12.5	8.11	7.32	6.97	–
z_{min} [Å]	3.95	4.131	4.47	4.57	4.55	–

Tabla 5.1: Valores de los parámetros del potencial He-sustrato, tanto del potencial CCZ como del (9,3).

que el perfil de densidad depende sólo de la distancia al plano adsorbente, $\rho(\mathbf{r}) = \rho(z)$, de manera que la Ec. (5.6) puede escribirse de la forma

$$n_c = \frac{N}{A} = \int_0^\infty dz \rho(z). \quad (5.24)$$

Las Ecs. (3.1)-(3.4) escritas para el sistema con simetría traslacional en el plano \hat{x}, \hat{y} pueden expresarse, en términos de la distancia al sustrato z como

$$\frac{E_{gs}}{A} = \frac{E_{sub} + E_{kin0} + E_c}{A} = \left[\int_0^\infty dz \rho(z) U_{ext}(z) + \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty dz |\nabla \sqrt{\rho(z)}|^2 + \int_0^\infty dz \rho(z) e_c[\rho] \right], \quad (5.25)$$

siendo $e_c[\rho]$ la energía de correlación correspondiente a la Ec. (4.6). El potencial debido al sustrato U_{ext} fue modelado con el potencial de Chizmesha-Cole-Zaremba CCZ [53] en los metales alcalinos y el potencial simple conocido como (9,3) en el Grafito,

$$U_{ext}(z) = U_{9,3}(z) = \left(\frac{4C_3^3}{27D^2} \right) \frac{1}{z^9} - \frac{C_3}{z^3}, \quad (5.26)$$

$$U_{ext}(z) = U_{CCZ}(z) = V_0(1 + \alpha z) \text{Exp}(-\alpha z) - f_2[\beta(z)(z - z_{vdW})] \frac{C_{vdW}}{(z - z_{vdW})^3}, \quad (5.27)$$

$$f_2(x) = 1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) \text{exp}(-x), \quad \beta(z) = \frac{\alpha^2 z}{1 + \alpha z},$$

los parámetros de ambos potenciales correspondientes a los diferentes metales alcalinos fueron extraídos de [6, 53, 54], y pueden verse en la Tabla 5.1. Ambos potenciales presuponen un sustrato perfectamente plano. En realidad, todos los sustratos están formados por átomos distribuidos en algún tipo de arreglo, en general periódico; que confieren al sustrato cierto grado de rugosidad. En los metales alcalinos (sustratos débiles), es posi-

ble argumentar a favor de un modelo de potencial sin rugosidad, debido a la poca agudeza y profundidad del potencial, y a la existencia de electrones delocalizados en la superficie del sustrato. Una idea similar es muy difícil de argumentar al analizar la rugosidad del potencial debido al Gr (ver Tabla 5.1), en este caso el potencial es profundo y agudo, y existen electrones fuertemente localizados en la superficie del sustrato. El potencial plano para el Gr es poco realista, por ello consideraremos al Gr plano como un sistema ideal (experimentalmente inaccesible). Su relevancia como sistema físico se fundamenta, en las particularidades de su fenomenología, y en la abundante bibliografía existente sobre el sistema ${}^4\text{He-Gr}$ plano [55, 54, 56, 57].

La ecuación de E-L a resolver para hallar el perfil de densidad y el potencial químico del estado fundamental es similar a la Ec. (3.6)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} \sqrt{\rho(z)} + (U_{ext}(z) + V_H[\rho(z)]) \sqrt{\rho(z)} = \mu \sqrt{\rho(z)}, \quad (5.28)$$

siendo el potencial de Hartree

$$V_H(z) = 2\pi \int_0^\infty dz' \rho(z') Q(|z - z'|) + \sum_{n=2}^4 \frac{c_4^{(n)}}{(n)} [\bar{\rho}(z)]^n + 2\pi \int_0^\infty dz' \rho(z') \left[\int_{|z-z'|}^\infty \eta d\eta (1 - \mathfrak{g}(\eta)) \right] \sum_{n=2}^4 c_4^{(n)} [\bar{\rho}(z')]^{n-1}, \quad (5.29)$$

$$Q(|z - z'|) = \int_{|z-z'|}^\infty \eta d\eta \left\{ \mathfrak{g}(\eta) V_l(\eta) + \frac{\hbar^2}{m} \left| \frac{d}{d\eta} \sqrt{\mathfrak{g}(\eta)} \right|^2 \right\}. \quad (5.30)$$

V_l es el potencial de interacción entre átomos de ${}^4\text{He}$. El potencial utilizado es el LJ, cuya precisión es suficiente para este trabajo. Cabe destacar que existen otros potenciales que describen la interacción ${}^4\text{He-}{}^4\text{He}$ de manera más precisa, como los potenciales de Azíz [58, 59].

Para estudiar el sistema libre, algunas modificaciones menores deben realizarse sobre el planteo anterior. Básicamente, debe anularse el potencial debido al sustrato $U_{ext} \rightarrow 0$, y modificar los intervalos de integración $(0, +\infty) \rightarrow (-\infty, +\infty)$.

5.4. Cálculo numérico

Los cálculos en sistemas planos de ${}^4\text{He}$ se realizaron con programas en Fortran77, previamente utilizados para el cálculo con otras funcionales, y adaptados a la funcional propuesta.

El algoritmo de cálculo del perfil de densidad del estado fundamental y sus propiedades físicas, consiste en la búsqueda de la solución autoconsistente de la Ec. (5.29), aplicando el método de Newton-Rapson [60]. El algoritmo resuelve el problema discretizado, con

$\Delta z = 0.04 \text{ \AA}$. Las derivadas se calcularon usando el método de siete puntos, mientras que las integrales se calcularon con el método de Simpson. La siguiente es una versión resumida del algoritmo, enfocado al caso de adsorción.

1. Se propone un perfil de densidad inicial $\rho_1(z)$ y se lo discretiza transformándolo en un vector de n componentes, procediendo de igual manera con la raíz de la densidad inicial. Se propone un valor inicial para μ_1 , completando el conjunto de valores iniciales para las $n + 1$ incógnitas, que conforman el vector \mathbf{I}_1

$$\mathbf{I}_1 = (\sqrt{\rho_1(z_1)}, \dots, \sqrt{\rho_1(z_n)}, \mu_1) . \quad (5.31)$$

2. Considerando el sistema de ecuaciones definido por

$$f[\rho] \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + U_{ext}(z) + V_H[\rho(z)] - \mu \right) \sqrt{\rho(z)} , \quad (5.32)$$

$$\Delta n_c[\rho] \equiv \int \left(\sqrt{\rho(z)} \right)^2 dz - n_c . \quad (5.33)$$

$$f[\rho_1] = 0 \quad \text{y} \quad \Delta n_c[\rho_1] = 0 , \quad (5.34)$$

se lo discretiza, conformando el sistema matricial

$$\mathbf{M}(\mathbf{I}_1) \cdot \mathbf{I} - \mathbf{n}_c = \mathbf{0} , \quad (5.35)$$

$$\mathbf{n}_c = (0, \dots, 0, n_c) , \quad (5.36)$$

donde \mathbf{I} es el vector incógnita, y \mathbf{M} es una matriz de $(n+1) \times (n+1)$ que contiene a la submatriz \mathbf{M}' de $n \times n$. La diagonal de \mathbf{M}' contiene en su elemento i -ésimo el aporte de $U_{ext}(z_i) + V_H[\rho_1(z_i)] - \mu_1$, mientras que el operador de derivación tiene aportes diagonales y extra diagonales. La fila $(n+1)$ corresponde al operador de integración de la Ec. (5.33) evaluado en \mathbf{I}_1 aplicado al vector \mathbf{I} . La columna $(n+1)$ es nula. El tratamiento de $V_H[\rho_1(z_i)]$ puede ser modificado ligeramente, separando en un aporte diagonal y otro extradiagonal que considera en forma explícita su dependencia en $\rho_1(z_i)$. Variando la porción de $V_H[\rho_1(z_i)]$ en que se considerada explícitamente la dependencia en $\rho_1(z_i)$, puede obtenerse una mejora en la eficiencia computacional del cálculo.

3. Se calculan las derivadas respecto de las incógnitas para hallar la matriz jacobiana, estas se descomponen en tres ecuaciones

$$\frac{df[\rho(z)]}{d\mu} = -\sqrt{\rho(z)} , \quad (5.37)$$

$$\frac{\delta f[\rho(z)]}{\delta \sqrt{\rho(z')}} \cong \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + U_{ext}(z) + V_H[\rho(z)] - \mu \right\} \delta(z - z') + \sqrt{\rho(z)} \frac{\delta V_H^e[\rho(z)]}{\delta \sqrt{\rho(z')}} , \quad (5.38)$$

$$\frac{\delta \Delta n_c[\rho(z)]}{\delta \sqrt{\rho(z')}} = 2 \sqrt{\rho(z')} . \quad (5.39)$$

En la ecuación (5.38) V_H^e debiera coincidir con el potencial de Hartree para que la igualdad sea cierta, para nuestro cálculo V_H^e será la parte del V_H que consideramos explícitamente como no local. Se construye la matriz correspondiente a la discretización de las Ecs. (5.37)-(5.39), $\mathbf{JM}[\mathbf{I}_1]$.

$$\mathbf{JM}' = \mathbf{M}' + \sqrt{\rho(z)} \frac{\delta V_H^e[\rho(z)]}{\delta \sqrt{\rho(z')}} \Big|_{(z,z')=(z_i,z_j)} ,$$

$$\mathbf{JM} = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ \cdots & \mathbf{JM}' & \cdots \\ \vdots \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} \vdots \\ -\sqrt{\rho(z_i)} \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \\ \cdots & 2 \sqrt{\rho(z_j)} & \cdots \end{bmatrix} .$$

4. Se aplica el método de Newton-Rapson para hallar \mathbf{I}

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_2 = \mathbf{I}_1 + Inc_1 , \quad (5.40)$$

donde Inc_1 es el incremento de Newton-Rapson (en el paso 1), al que se le aplica algún coeficiente de frenado $\alpha > 1$. Este coeficiente contenía cierta dependencia espacial, por lo cual consistía un vector con coordenadas $i = 1, \dots, n + 1$, siendo entonces

$$Inc_{1i} = -\alpha_i^{-1} (\mathbf{JM}(\mathbf{I}_1)^{-1} \mathbf{M}(\mathbf{I}_1) \cdot \mathbf{I}_1)_i . \quad (5.41)$$

5. Se vuelve al punto 2 y se itera hasta alcanzar los criterios de convergencia.

Los criterios de convergencia utilizados fueron:

Invariancia del potencial químico en no menos de 80 iteraciones.

Invariancia de la solución hallada, considerando la distancia d_j entre soluciones sucesivas $j - 1$ y j $d_j = [\sum_{i=1}^n (\rho_j(z_i) - \rho_{j-1}(z_i))^2]^{1/2}$ menor a $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, e invariante en no menos de 80 iteraciones.

Consistencia termodinámica, a través del cálculo de $n_c d\mu/dn_c$ con dos métodos distintos; aceptándose una diferencia entre ambos de no más de 10^{-5} K .

Aceptación del cero de $f[\rho] = \varepsilon$, si $\varepsilon < 0,5 \cdot 10^{-5}$.

Los cálculos se realizaron en máquinas de escritorio tipo Pentium I y II, el tiempo

de ejecución del programa dependía fuertemente de la cantidad de partículas adsorbidas por unidad de área y de la intensidad del potencial atractor. Para dar una idea, podemos decir que tardaba entre 2 minutos y 5 horas.

Capítulo 6

Resultados y Análisis

En esta sección presentamos los resultados del cálculo de películas de ^4He planas libres, de films adsorbidos sobre metales alcalinos, y sobre grafito.

Las películas libres de ^4He son el equivalente a las películas de agua jabonosa con que los niños juegan a formar burbujas. Es sabido que estas películas planas de ^4He no son estables mientras que sí lo son sus equivalentes en simetría esférica, las gotas [48]. A pesar de ello, los films libres permiten el cálculo de propiedades relevantes del ^4He líquido a $T=0$, siendo uno de los sistemas apropiados para obtener las características asintóticas.

A principios de la década de 1990, Cheng y col. [54, 56, 57] sugirieron una propiedad extraña, que a $T=0$ K algunos sustratos débilmente atractivos constituidos por metales alcalinos, no eran mojados por el ^4He . Luego de esa predicción una gran cantidad de trabajos teóricos y experimentales aparecieron, dedicados al estudio de las propiedades de los films adsorbidos. La situación quedó finalmente esclarecida de la siguiente manera, el Cs (el más débil de los sustratos alcalinos) no es mojado, mientras que el K y los demás sustratos aún más atractivos (Na y Li) son claramente mojados. El Rb constituye un caso límite, pues la observación o no del mojado depende muy detalladamente del modelo utilizado, y experimentalmente su situación no es clara [61]. De los diversos sustratos alcalinos Cs, Rb, K, Na y Li, nos hemos concentrado en los más relevantes en lo referente al mojado, por lo cual no presentaremos resultados sobre Li, el sustrato más atractivo que es más claramente mojado.

El estudio de las propiedades asintóticas cuando $n_c \rightarrow \infty$, de los films libres y los adsorbidos en sustratos alcalinos, se realizará asumiendo un comportamiento polinomial de la energía por unidad de área con $\nu = n_c^{-1}$ [31, 62, 63]

$$e = e_\infty + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \nu^k, \quad (6.1)$$

donde el límite $e(n_c \rightarrow \infty) = e_\infty$ puede ser identificado con el valor de equilibrio de la

energía en el sistema uniforme $e_B = -7.15$ K. Utilizando las Ecs. (5.13) y (5.14), puede establecerse que $a_1 = \sigma_\infty$, siendo $\sigma_\infty = \sigma_A(n_c \rightarrow \infty)$. Renombrando además los coeficientes $a_2 = \delta$ y $a_3 = \gamma_c$, se obtiene para la energía

$$e = e_\infty + \sigma_\infty \nu + \delta \nu^2 + \gamma_c \nu^3 + \sum_{k=4}^{\infty} a_k \nu^k . \quad (6.2)$$

Al considerar films suficientemente grandes muchos detalles del potencial pierden importancia, resultando que la única parte relevante del mismo es la correspondiente a la repulsión de van der Waals. Puede demostrarse (ver Ref. [62, 64]) que debido a ello $\delta = 0$, existiendo una relación entre γ_c y la repulsión de van der Waals en los potenciales ${}^4\text{He}$ -Sustrato y ${}^4\text{He}$ - ${}^4\text{He}$. La energía se reduce entonces a

$$e = e_\infty + \sigma_\infty \nu + \gamma_c \nu^3 + \sum_{k=4}^{\infty} a_k \nu^k . \quad (6.3)$$

Utilizando las Ecs. (5.13), (5.14), y (6.3) pueden obtenerse expresiones que describen el comportamiento del potencial químico, la tensión superficial y la incompresibilidad isotérmica

$$\mu = e_\infty - 2 \gamma_c \nu^3 - \sum_{k=4}^{\infty} (k-1) a_k \nu^k , \quad (6.4)$$

$$\sigma_A = \sigma_\infty + 3 \gamma_c \nu^2 + \sum_{k=4}^{\infty} k a_k \nu^{k-1} , \quad (6.5)$$

$$\frac{1}{n_c \kappa_s} = 6 \gamma_c \nu^3 + \sum_{k=4}^{\infty} k(k-1) a_k \nu^k . \quad (6.6)$$

Realizaremos el ajuste de la energía por partícula cuando el sistema se vuelve muy grande ($\nu \rightarrow 0$) siguiendo la Ec. (6.3), y considerando hasta el orden cuatro ($a_k = 0$ si $k \geq 5$). Para el ajuste se asigna $e(\nu = 0) = e_\infty = e_B = -7.15$ K, el valor de la energía para el sistema con cobertura infinita; y se toma un error de 0.01 K para cada punto (igual al que corresponde a la determinación experimental de e_B). Con los parámetros obtenidos ajustando la energía por partícula, se analizarán los comportamientos asintóticos de μ y σ_A .

El valor de la tensión superficial para el sistema infinitamente grande, resulta particularmente interesante, pues puede relacionarse fácilmente con datos experimentales. Utilizando la tensión superficial del sistema de films libres puede hallarse la tensión superficial líquido-vapor σ_{lv}

$$\sigma_{lv} = \frac{\sigma_A(n_c \rightarrow \infty)}{2} = \frac{\sigma_\infty^{(libre)}}{2} , \quad (6.7)$$

mientras que con la tensión superficial obtenida de los films adsorbidos en substratos puede hallarse la tensión superficial substrato- ^4He líquido σ_{sl}

$$\sigma_{sl} = \sigma_A(n_c \rightarrow \infty) - \sigma_{lv} = \sigma_{\infty}^{(sub)} - \sigma_{lv} . \quad (6.8)$$

Cuando la condición de mojado no llega a satisfacerse, puede analizarse el ángulo de contacto θ , entre las gotas macroscópicas de ^4He y la superficie sólida. Este ángulo θ se determina considerando el balance de fuerzas en la dirección de la línea de contacto, obteniéndose la relación de Young-Dupre que lo vincula con las tensiones σ_{ij} entre pares de sistemas en contacto

$$\cos(\theta) = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} , \quad (6.9)$$

donde la densidad del vapor y σ_{sv} son nulas, debido a que todo está a $T=0$.

Por último, realizaremos el análisis de la adsorción en Grafito, limitándonos a estudiar la adsorción en la primera monocapa. De los resultados surge que utilizando Hyb-DF se obtiene en forma correcta el límite cuasibidimensional.

6.1. Films libres

En la Fig. 6.1 pueden verse algunos perfiles del sistema de películas planas libres de ^4He , correspondientes a n_c en el rango (0.10 \AA^{-2} , 0.60 \AA^{-2}). Hemos hallado que la forma de la interfase líquido vapor definitiva es alcanzada para $n_c \simeq 0.20 \text{ \AA}^{-2}$, manteniéndose de allí en más para n_c crecientes. La forma de la caída del perfil, desde una densidad similar a la del líquido homogéneo en SVP, a la del vacío, se produce en dos pasos y es coincidente con los resultados de OT-DF (ver Fig. 6.2, también Figura 4 en [30] para la comparación con otras DF). Esta forma también ha sido observada en gotas utilizando OT-DF y Monte Carlo difusivo (DMC) (Fig. 6 en [30]). En la parte superior de la figura se muestra en detalle el comportamiento oscilante del perfil, en concordancia con lo hallado mediante cálculos con HNC [65], OT-DF y DMC [30]. Si bien los resultados obtenidos se corresponden con lo hallado con otro tipo de cálculos, la estructura detallada de $\rho(r)$ no es aún observable experimentalmente con suficiente precisión para distinguir entre un perfil suave o con oscilaciones. Hemos calculado la distancia entre máximos sucesivos de estas oscilaciones, encontrando una fuerte concordancia con el vector de onda correspondiente al máximo de χ en la Fig. 4.3, cuyo valor aproximado es 1.85 \AA . En la Fig. 6.2 se comparan, el perfil hallado con nuestro cálculo y el proveniente del cálculo con OT-DF, para una cobertura de 0.60 \AA^{-2} cuyas características morfológicas consideramos similares a las del film infinito. La concordancia de ambos es notable, aunque podemos ver una diferencia en la densidad central, donde nuestros cálculos dan una densidad algo menor $\rho_{HYB} = 0.021495$

\AA^{-3} a $\rho_{OT} = 0.021715 \text{\AA}^{-3}$. Como se dijo, la forma de la caída desde $\rho \simeq 0.02 \text{\AA}^{-3}$ hasta cero, corresponde a la hallada con otras técnicas de cálculo. En la Fig. 6.3 se muestra la evolución de la energía y el potencial químico en las películas planas libres. Se observa un comportamiento similar al obtenido con GFMC y VMC [4]. Nuevamente se observa concordancia respecto de OT-DF, en la energía y en el potencial químico. No se muestran resultados de GFMC ni VMC para el potencial químico, pues estas técnicas producen resultados directos sólo para la energía, y resultados indirectos y menos precisos (a través de la Ec. (5.9)) para μ . El análisis de e y μ correspondiente a films libres muy grandes puede observarse en la Fig. 6.4. En la energía se observa gran concordancia de los resultados Hyb-DF, OT-DF y los obtenidos con las técnicas de MC (VMC y GFMC). La curva para el potencial químico resulta en general más sensible, allí pueden apreciarse algunas diferencias menores respecto de OT-DF. Los valores de μ y de e tienden a un valor asintótico que coincide con e_B . Los coeficientes principales del ajuste asintótico han sido resumidos en la Tabla 6.1.

En la Figura 6.5, se analiza el comportamiento asintótico de la tensión superficial en los films libres, el eje vertical corresponde a la mitad de la tensión superficial total. Los triángulos muestran nuestros resultados, siendo la línea delgada el ajuste polinómico. Los resultados de OT-DF se muestran con cruces. Cerca del eje de las ordenadas están representados los resultados experimentales, que corresponden a $\sigma_{lv} = 0.274 \pm 0.003 \text{ K\AA}^{-2}$, $\sigma_{lv} = 0.2570 \pm 0.0004 \text{ K\AA}^{-2}$, $\sigma_{lv} = 0.272 \pm 0.002 \text{ K\AA}^{-2}$ (Refs. [66, 67, 68] respectivamente). El ajuste polinómico reproduce en forma correcta el valor asintótico, obteniéndose $\sigma_{lv} = 0.2727 \pm 0.0014 \text{ K\AA}^{-2}$. En cuadrados y círculos se muestran resultados de VMC y GFMC respectivamente, para un estimador de $\sigma_A/2$ [4], la línea punteada corresponde a nuestros resultados. Puede observarse una buena concordancia entre ambos resultados similar a la hallada con OT-DF (ver Fig. 3 en [31]).

6.2. Films adsorbidos sobre sustratos débiles

Presentaremos ahora los resultados de adsorción sobre sustratos de Na, K, Rb y Cs. En la Fig. 6.6 se muestran algunos perfiles de densidad de ^4He adsorbido sobre Na, y en la Fig. 6.7 los correspondientes a la adsorción sobre K. Debido a que el potencial $^4\text{He}/\text{Na}$ tiene un pozo más profundo que el potencial $^4\text{He}/\text{K}$, los perfiles correspondientes al Na se caracterizan por máximos que alcanzan mayor densidad y mínimos más profundos. En todos los sustratos analizados, se observa la formación de una estructura de capas sucesivas con separación incompleta, a mayor intensidad del potencial $^4\text{He}/\text{Sustrato}$, mejor diferenciadas. Nos referiremos a capas en este sentido *débil* (en oposición al sentido más *fuerte*, propio de la separación completa de capas existente en sustratos fuertemente atractivos

Figura 6.1: Perfiles de densidad en películas planas libres de ^4He . Se presentan las curvas con valores de cobertura desde 0.10 \AA^{-2} hasta 0.60 \AA^{-2} con un paso de 0.05 \AA^{-2} , la línea horizontal marca la densidad ρ_0 . En la parte superior puede verse en detalle la oscilación de los perfiles al acercarse a ρ_0 .

Figura 6.2: Perfil de densidad en películas planas libres de ^4He , $n_c = 0.60 \text{ \AA}^{-2}$. En línea continua se muestra el perfil calculado con Hyb-DF, mientras que la línea a trazos corresponde a OT-DF. La línea horizontal marca la densidad de equilibrio del sistema homogéneo ρ_0 .

Figura 6.3: Energía por partícula y potencial químico en películas planas libres de ^4He . Los cuadrados llenos corresponden a la energía por partícula, mientras que los círculos llenos corresponden al potencial químico, ambos calculados con Hyb-DF. Los resultados obtenidos con OT-DF se muestran con cruces. Los cuadrados y círculos vacíos son cálculos VMC y GFMC [4].

Figura 6.4: Tendencia asintótica de la energía por partícula y el potencial químico en películas planas libres de ^4He . La descripción de la figura es similar a la Fig 6.3. En línea de trazo continuo se muestran los ajustes asintóticos a los resultados de Hyb-DF.

Figura 6.5: Comportamiento asintótico de la tensión superficial en películas planas libres de ^4He . Los triángulos muestran resultados de Hyb-DF, en línea delgada se muestra el ajuste polinomial, mientras que las cruces son resultados provenientes de OT-DF. En cuadrados y círculos se muestran resultados de VMC y GFMC, para un estimador de $\sigma_A/2$ [4]. Cerca del eje se muestran los valores experimentales de σ_{lv} con su error.

[69]) en el resto del análisis referido a la adsorción sobre sustratos alcalinos. En la Fig. 6.8 se muestra la energía y el potencial químico de las películas adsorbidas sobre los sustratos alcalinos estudiados. En el sustrato Na, se ha trazado una línea horizontal que muestra el salto de pre-mojado, que hemos ubicado en $n_c = 0.130 \text{ \AA}^{-2}$, cubriendo aproximadamente dos capas. El máximo local en μ para $n_c = 0.072 \text{ \AA}^{-2}$ no ha sido observado con otro tipo de cálculos, aunque como se analizará más adelante, cálculos VPIMC podrían sugerir su existencia. Con algo de dificultad, puede verse también el premojado del K en este caso para un valor de cobertura de $n_c = 0.366 \text{ \AA}^{-2}$, que coincide en forma aproximada con el llenado de las primeras cuatro capas (ver Fig. 6.7). En ambos sustratos, como puede verse en las Figs. 6.6 y 6.7, la transición de pre-mojado no está relacionada con el llenado completo de ninguna capa. Por el contrario, para el Na, el máximo de μ en $n_c = 0.072 \text{ \AA}^{-2}$, está vinculado con el llenado completo de la primera capa adsorbida y corresponde a un estado metaestable [46, 47]. Los otros dos sustratos alcalinos analizados, Rb y Cs, no presentan premojado hasta la cobertura calculada, $n_c = 0.400 \text{ \AA}^{-2}$, resultando necesario un análisis asintótico. Hemos analizado el crecimiento de los perfiles de densidad, notando que la situación de capa llena se produce para valores de cobertura similares en los cuatro sustratos alcalinos analizados. Estos valores son aproximadamente $n_c = 0.07, 0.15, 0.23, 0.31 \text{ \AA}^{-2}$, y a mayor intensidad del potencial debido al sustrato, mayor orden observable en la formación de estas capas. En coincidencia con las coberturas anteriores,

Figura 6.6: Perfiles de densidad de ${}^4\text{He}$ adsorbido sobre Na, para valores de cobertura $n_c = 0.01, 0.02, 0.04, \dots, 0.32 \text{ \AA}^{-2}$. Los perfiles con n_c múltiplo de 0.10 \AA^{-2} se muestran en trazo grueso.

Figura 6.7: Perfiles de densidad de ${}^4\text{He}$ adsorbido sobre K, para valores de cobertura $n_c = 0.01, 0.02, 0.04, \dots, 0.40 \text{ \AA}^{-2}$. Los perfiles con n_c múltiplo de 0.10 \AA^{-2} se muestran en trazo grueso.

Figura 6.8: Energía por partícula y potencial químico de películas de ^4He adsorbidas sobre sustratos alcalinos (Na, K, Rb, Cs). Se presenta en trazo discontinuo a la energía y en continuo al potencial químico. Las flechas muestran la transición de premojado del Na (flecha corta) y del K (flecha larga).

encontramos máximos del comportamiento oscilante de μ . En la Fig. 6.9 puede observarse el análisis asintótico de la energía y el potencial químico de las películas adsorbidas sobre sustratos alcalinos. La tendencia asintótica muestra que el Rb no alcanza a ser mojado, y la misma situación se presenta sobre el Cs. Los coeficientes obtenidos pueden verse en la Tabla 6.1, donde se muestran también los valores para σ_{sl} y el ángulo de contacto para Rb y Cs. En todos los sustratos es notable el comportamiento oscilatorio de μ en torno de la curva polinómica de ajuste, mientras que en la curva de energía las oscilaciones son apenas apreciables. Este tipo de comportamiento ha sido también hallado utilizando OT-DF, por ejemplo al analizar la adsorción de ^4He sobre K (ver Fig. 3 en [62]). En la Fig. 6.10 puede observarse la evolución de la tensión superficial de las películas adsorbidas sobre los sustratos alcalinos calculados, donde nuevamente aparece el comportamiento oscilante, y las coberturas de capa llena hallamos mínimos del comportamiento oscilatorio de σ_A . El premojado de Na y K se observa claramente, al cruzar las curvas al eje $\sigma_A = 0$. Puede verse también que el mínimo en σ_A (0.07 \AA^{-2}) de la curva correspondiente al Na, no cruza el eje, describiendo estados metaestables. En la Fig. 6.11 se muestra la tendencia asintótica de la tensión superficial, en $\nu = 0$ se muestra el valor de σ_∞ .

Resulta notable la similitud de las oscilaciones encontradas en $\sigma_A(n_c)$ y $\mu(n_c)$, con las transiciones de capas propias de sustratos fuertemente atractivos, como Gr. Podríamos decir que las oscilaciones halladas corresponden a transiciones de fase frustradas, y una

Figura 6.9: Comportamiento asintótico de la energía por partícula y potencial químico de películas de ^4He adsorbidas sobre sustratos de alcalinos (Na, K, Rb, Cs). En trazo discontinuo grueso se muestran las energías, en trazo continuo grueso μ , mientras que los ajustes se dan en líneas delgadas.

Figura 6.10: Tensión superficial como función de la cobertura de películas de ^4He adsorbidas en sustratos de alcalinos (K, Rb, Cs, Na). Se observa con claridad el comportamiento oscilante.

Figura 6.11: Tendencia asintótica de la tensión superficial en películas de ^4He adsorbidas sobre sustratos de alcalinos (Na K, Rb, Cs). Los resultados asintóticos σ_∞ mantienen el mismo orden de las curvas.

	e_∞ [K]	σ_∞ [K Å ⁻²]	σ^* [K Å ⁻²]	$\gamma_c \times 10^{-3}$ [K Å ⁻⁶]	θ
Libre	-7.143 (0.007)	0.545 (0.003)	0.2727 (0.0015)	-1.638 (0.07)	-
Cs	-7.15 (0.01)	0.031 (0.004)	-0.242 (0.005)	2.6 (0.2)	28
Rb	-7.15 (0.01)	0.009 (0.004)	-0.264 (0.005)	2.7 (0.2)	15
K	-7.15 (0.01)	-0.039 (0.004)	-0.312 (0.005)	2.9 (0.3)	-
Na	-7.15 (0.01)	-0.346 (0.004)	-0.619 (0.005)	5.4 (0.4)	-

Tabla 6.1: Resultados del análisis asintótico de los films, tanto libres como adsorbidos en sustratos alcalinos. La columna de σ^* corresponde a σ_{lv} en el caso de los films libres, y a σ_{sl} en los films sobre sustratos.

Figura 6.12: Energía de las películas adsorbidas sobre K y Na. En línea continua se muestran los resultados de Hyb-DF, en trazos discontinuos los obtenidos con OT-DF, y con cuadrados los cálculos utilizando VPIMC [9].

envolvente suave con una oscilación superpuesta es la característica general que involucra el comportamiento de las curvas $\sigma_A(n_c)$ y $\mu(n_c)$, en sustratos de cualquier intensidad. El valor característico de la *longitud de onda* de estas oscilaciones coincide perfectamente con el comienzo de la formación de la segunda capa en la adsorción sobre Li [70, 8], la transición sólida del ^4He bidimensional y con la transición sólida en la primera capa adsorbida en Gr [69, 71]. Más aún los mismos valores de cobertura mencionados se han encontrado en la transición de capas llenas sobre Gr utilizando HNC [52] al analizar las capas fluidas.

Pasaremos ahora al análisis comparativo de los resultados obtenidos mediante Hyb-DF, OT-DF y VPIMC, sobre sustratos Na y K (ambos mojados por el ^4He). En la Figura 6.12 se muestran resultados para la energía. Debemos aclarar antes de cualquier evaluación, que se considera como muy buena la concordancia entre los resultados de VPIMC y OT-DF [9]. En la figura es posible notar que nuestros resultados se comparan aún más ventajosamente con los de VPIMC, que pueden ser considerados como referencia. En el Na, hemos realizado ajustes polinomiales de los resultados de VPIMC [9] para hallar el potencial químico, y hemos obtenido en μ un máximo similar al hallado con la presente funcional, pero su posición dependía fuertemente del grado del polinomio utilizado. Debemos aclarar, que con los mismos puntos y un procedimiento equivalente, los autores de Ref. [9] hallan

Figura 6.13: Comparación de perfiles de densidad de ${}^4\text{He}$ adsorbidos sobre Na y K. Se muestran, para el sustrato Na, perfiles con $n_c = 0.11 \text{ \AA}^{-2}$ (0.112 \AA^{-2} para la curva de VPIMC), mientras que para el caso del sustrato K, $n_c = 0.24 \text{ \AA}^{-2}$. En el dibujo aparecen, con trazos continuos los cálculos con Hyb-DF, en trazos discontinuos los cálculos con OT-DF, y los puntos para resultados de VPIMC.

un comportamiento de μ distinto. Finalizaremos el análisis comparativo con la forma de los perfiles de densidad. En la Figura 6.13 se muestra la forma de dos perfiles hallados con Hyb-DF, OT-DF y VPIMC. Como ha sido documentado [8, 9], la coincidencia de resultados entre VPIMC y OT-DF es realmente notable, en particular para los sustratos Na y K, obteniéndose alguna diferencia para Li. Nuestros resultados, si bien concuerdan en general con VPIMC, muestran algunas diferencias. Por ejemplo, no reproducen la altura del pico en la primer capa, ni alcanzan la profundidad adecuada en el primer mínimo. En la adsorción sobre K se observa también un pequeño corrimiento de los máximos y mínimos, donde nuestros cálculos dan una mayor separación que concuerda con una no del todo satisfactoria reproducción de la función de respuesta estática en Fig. 4.3. En la Figura 6.14 se realiza una comparación algo más sistemática, con el propósito de completar el análisis anterior, considerando el crecimiento de los perfiles de ${}^4\text{He}$ adsorbido en Na. En este caso, ante la ausencia de datos VPIMC, y considerando el análisis anterior, hemos tomado a OT-DF como datos de referencia. Hemos notado que la altura del primer pico crece en nuestros resultados más lentamente, aunque llega a un valor similar de saturación, y que las oscilaciones subsiguientes decrecen su amplitud en OT-DF más rápidamente que en nuestros cálculos. Este análisis, que podría estar sugiriendo una exagerada tendencia a la formación de capas, requiere más resultados de VPIMC para llegar a conclusiones definitivas.

Figura 6.14: Comparación de perfiles de densidad de ${}^4\text{He}$ adsorbidos sobre Na. Se muestran perfiles con $n_c = 0.10, 0.20, 0.25, 0.30 \text{ \AA}^{-2}$. En trazos continuos pueden verse los obtenidos con Hyb-DF, mientras que en trazos discontinuos aparecen los obtenidos con OT-DF.

6.3. Films adsorbidos sobre un sustrato muy atractivo

El estudio con funcionales de la densidad de sustratos fuertemente atractivos es un problema abierto. En este tipo de sustratos planos, se producen estados cuasi-bidimensionales, debido a la profundidad y estrechez del potencial. Se ha discutido en la literatura que las teorías DF no pueden recuperar en forma correcta el límite cuasi-bidimensional, y que por ello no son adecuadas para analizar situaciones de confinamiento como la existente en la adsorción sobre sustratos fuertemente atractivos como Gr [35], llegando a poner en duda la validez del esquema de cálculo DF. La crítica contra las DF se apoya, en parte, en que ninguna DF ha logrado reproducir correctamente este límite [35].

Por esta razón hemos realizado cálculos de adsorción de ${}^4\text{He}$ sobre Gr. Se estudió sólo el crecimiento de la primera capa adsorbida, con el objeto de concentrarnos en el límite cuasi-bidimensional. Debido a la intensidad del potencial, la primera capa llena corresponde a ${}^4\text{He}$ sólido, nuestros resultados se limitarán a densidades bajas de manera de concentrarnos en el ${}^4\text{He}$ en estado líquido. Analizaremos entonces el límite cuasi-bidimensional con la nueva funcional.

Algunos autores [35, 72] han considerado el límite 2D en fluidos clásicos y cuánticos, asumiendo la distribución en densidad estrictamente bidimensional

$$\rho(z) = \rho_{2D} \cdot \delta(z) . \tag{6.10}$$

Sin embargo, nosotros proponemos que el límite cuasibidimensional debe analizarse observando las propiedades de los films delgados o monocapas, adsorbidos en sustratos muy atractivos. En el límite $n_c \rightarrow 0$, la energía de correlación e_c tiende a cero, y la energía total por partícula ϵ_{sa} , se reduce a la energía de ligadura de un átomo de ^4He en la superficie de Gr

$$\epsilon_{sa} = \lim_{N \rightarrow 0} \frac{E_{gs}(n_c \rightarrow 0)}{N} = \lim_{n_c \rightarrow 0} \frac{E_{gs}(n_c)}{A} n_c^{-1} = \lim_{n_c \rightarrow 0} n_c^{-1} \left(\frac{E_{sub}(n_c)}{A} + \frac{T^{(1)}(n_c)}{A} \right). \quad (6.11)$$

Cuando n_c aumenta desde cero, la monocapa empieza a formarse, y el perfil de densidad crece manteniendo su forma. Cuando el sustrato es muy atractivo, el rango de n_c en que se mantiene la forma de $\rho(z)$ es mayor. Podemos pensar que el potencial es a primer orden cuadrático, y la función de onda del estado fundamental de una partícula tiene la conocida forma gaussiana. Al crecer n_c sólo se modifica el área debajo de $\rho(z)$, pero ϵ_{sa} se mantiene constante

$$\epsilon_{sa} = n_c^{-1} \left(\frac{E_{sub}(n_c)}{A} + \frac{T^{(1)}(n_c)}{A} \right). \quad (6.12)$$

Por lo tanto, para films delgados, la energía de correlación por partícula puede ser evaluada en función de la cobertura de la siguiente manera

$$\epsilon_{gs} = \frac{E_{gs}(n_c)}{N} - \epsilon_{sa} = \frac{E_{gs}(n_c)}{A} n_c^{-1} - \epsilon_{sa}. \quad (6.13)$$

En la Fig. 6.15 se muestran perfiles de densidad de ^4He adsorbido sobre Gr. Como es de esperar, tienen una forma gaussiana, levemente asimétrica. Esto se debe a que el potencial, con su agudo mínimo, presenta para el estado fundamental una forma que no difiere mayormente del potencial cuadrático. En el caso del Gr, esta afirmación puede extenderse hasta valores de n_c del orden de 0.08 \AA^{-2} , mientras que para potenciales más débiles alcanza a valores mucho menores de cobertura.

En la Fig. 6.16 puede observarse la evolución de la energía por partícula ϵ_c (definida en Ec. (6.12)) en la primera capa adsorbida sobre Gr, en la parte superior se describe el espacio de fase del sistema 2D a $T = 0$ [71]. Las letras mayúsculas marcan las zonas propias, del gas, de la coexistencia líquido gaseosa, del líquido, del superfluido, y del sólido, se ha dejado sin marcar la zona de coexistencia superfluido con sólido. En círculos se muestran cálculos de adsorción sobre Gr utilizando GFMC [69], y se comparan con resultados del sistema 2D utilizando GFMC y VPIMC ($T = 0.25 \text{ K}$) [5, 69, 71] que aparecen en rombos y cuadrados. Los cálculos con Hyb-DF muestran una clara tendencia general que acompaña tanto a los cálculos para adsorción en Gr, como a los referidos al sistema 2D, obteniendo así el límite cuasibidimensional. Por el contrario, los resultados de OT-DF no

Figura 6.15: Comparación de perfiles de densidad de ${}^4\text{He}$ adsorbidos sobre Gr. Se muestran perfiles con $n_c = 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 \AA^{-2} . En trazos continuos pueden verse los obtenidos con Hyb-DF, mientras que en trazos discontinuos aparecen los obtenidos con OT-DF.

Figura 6.16: Adsorción de ${}^4\text{He}$ sobre Gr y límite cuasi-bidimensional. El eje de las ordenadas corresponde a la energía de correlación por partícula ϵ_c definida en Ec. (6.12). En trazos continuos se muestran los resultados de Hyb-DF, mientras que en trazos discontinuos aparecen los obtenidos con OT-DF. Los símbolos se explican en el texto.

describen el comportamiento correcto en el mismo límite. Hasta donde tenemos noticias, es la primera vez que se logra reproducir en forma tan ajustada el comportamiento en el límite cuasibidimensional del ^4He con una DF.

6.4. Consideraciones finales

En todos los cálculos presentados, hemos asumido siempre que los films poseen simetría de traslación plana. En particular, en los cálculos referidos a films adsorbidos, se han supuesto soluciones planas debido a que en todos los casos los potenciales de interacción con el sustrato se han supuesto también planos.

Aún suponiendo que los sustratos son realmente planos, la función de onda del estado fundamental no es necesariamente plana. El hecho de que el estado fundamental de un sistema, ante la presencia de un potencial externo con simetría plana, tome esta misma simetría es esperable, pero de ningún modo una condición necesaria, como lo muestran la existencia de gotas de ^4He adsorbidas en sustratos alcalinos [51, 73, 74, 75]. La búsqueda de solución con simetría plana, sólo permite hallar el estado *plano* de menor energía. La estabilidad de dicha solución debe ser analizada; y la existencia de estados con energía menor o igual a la del estado plano, pero que no respetan dicha simetría, no puede ser descartada.

Capítulo 7

Conclusiones

- Hemos presentado una propuesta novedosa de funcional de la densidad Hyb-DF, para el ^4He fluido. Con esta propuesta se ha mostrado la plausibilidad de una DF explícitamente vinculada con la teoría de primeros principios CBF-HNC.
- La base de la propuesta es la introducción de una función de distribución de pares $g(r, r')$ aproximada. Esto permite adoptar en Hyb-DF un término de interacción mutua apantallado por esta función, en forma similar al tratamiento exacto de este término en CBF-HNC. Además, permite la separación, a primer orden, de los términos potencial y cinético de la energía.
- Utilizando la funcional Hyb-DF, se han calculado las películas planas de ^4He libre (sin sustrato), obteniéndose completa concordancia con todos los resultados conocidos, tanto los obtenidos con la funcional más avanzada hasta hoy OT-DF, como resultados de Monte Carlo y experimentales.
- Se ha calculado también, la adsorción sobre sustratos débilmente atractivos, analizando los sistemas ^4He -sustrato alcalino. En ellos hemos obtenido que los sustratos Na y K son mojados, mientras que Cs no lo es. En el caso del Rb hemos encontrado que no es mojado por el ^4He , aunque su situación no es completamente definida.
- Por último, se ha estudiado la adsorción sobre sustratos fuertemente atractivos, analizando el caso ^4He -Gr. En este tipo de sustratos, debido a la profundidad y estrechez del potencial pueden hallarse soluciones similares a las del sistema bidimensional. En la literatura, había sido fuertemente cuestionada la capacidad de las DF para reproducir situaciones de alto confinamiento. Buscando reproducir el límite cuasibidimensional, se ha analizado el crecimiento de la primera capa adsorbida. Se

han analizado los resultados considerando una nueva forma de considerar el límite cuasibidimensional, obteniendo una muy buena reproducción de los resultados del sistema bidimensional.

- Con la presente propuesta, formulada en términos de aproximaciones a CBF-HNC, queda demostrada la importancia de relacionar la propuesta de funcional con la teoría de primeros principios. Sólo a través de esta relación resultan posibles gran parte de los análisis que permitirían, que una próxima propuesta bajo el mismo espíritu que Hyb-DF, no sea una nueva búsqueda a ciegas.
- El objetivo de la propuesta Hyb-DF, se ha enfocado hacia una funcional para el estado fundamental. Aún así, es posible utilizarla sin modificación ni agregado alguno para el cálculo de estados excitados [28] y de las propiedades dinámicas. Sin embargo, si se quisiera optar por un estudio de los estados excitados y las propiedades dinámicas, siguiendo la idea general de OT-DF [30], resultaría necesario complementar la funcional hasta aquí expuesta con una propuesta para su dependencia en velocidad. La segunda opción posiblemente permita realizar predicciones cuantitativas, como sucede con OT-DF. Sin dudas resultaría interesante lograr tal extensión manteniendo el espíritu de la actual propuesta.

Apéndice A

Conceptos básicos de análisis funcional

Daremos una versión resumida de los aspectos más relevantes del análisis funcional, para ello seguiremos un camino heurístico basándonos en Ref. [76]. Una funcional es una regla que relaciona una función con un número, un ejemplo de ello es la relación entre la cantidad de partículas N y la densidad $\rho(\mathbf{r}')$

$$N[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' . \quad (\text{A.1})$$

Analizaremos un caso algo más general y trataremos de mostrar como se calcula una derivación funcional. Sea una funcional $P[\rho]$, definida por

$$P[\rho] = \int Q[\rho(\mathbf{r}'), \nabla' \rho(\mathbf{r}'), \mathbf{r}'] d\mathbf{r}' . \quad (\text{A.2})$$

Consideremos un pequeño cambio de $\rho(\mathbf{r})$ a $\rho(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r})$, y diferenciamos la expresión anterior, se obtiene

$$\frac{\delta P[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) = \int (Q[\rho(\mathbf{r}') + \delta \rho(\mathbf{r}'), \nabla'(\rho(\mathbf{r}') + \delta \rho(\mathbf{r}')), \mathbf{r}'] - Q[\rho(\mathbf{r}'), \nabla' \rho(\mathbf{r}'), \mathbf{r}']) d\mathbf{r}' , \quad (\text{A.3})$$

expandiendo luego a primer orden en términos de $\delta\rho(\mathbf{r})$ queda

$$\frac{\delta P[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \delta \rho(\mathbf{r}) = \int \left(\frac{\partial Q}{\partial \rho(\mathbf{r}')} \delta \rho(\mathbf{r}') + \frac{\partial Q}{\partial (\nabla' \rho(\mathbf{r}'))} \nabla' \delta \rho(\mathbf{r}') \right) d\mathbf{r}' , \quad (\text{A.4})$$

e integrando por partes, se transforma en

$$\frac{\delta P[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \left(\frac{\partial Q}{\partial \rho(\mathbf{r}')} - \nabla' \frac{\partial Q}{\partial (\nabla' \rho(\mathbf{r}'))} \right) \frac{\delta \rho(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r}' . \quad (\text{A.5})$$

Considerando la ecuación

$$\frac{\delta\rho(\mathbf{r}')}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') , \quad (\text{A.6})$$

se obtiene finalmente

$$\frac{\delta P[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial Q}{\partial\rho(\mathbf{r})} - \nabla \frac{\partial Q}{\partial(\nabla\rho(\mathbf{r}))} . \quad (\text{A.7})$$

Esta expresión será suficiente para nuestros propósitos de mostrar la forma en que opera la derivación funcional.

Apéndice B

Relación con Kohn-Sham

Debido a la popularidad del uso de funcionales de la densidad para el cálculo de propiedades electrónicas, utilizando el esquema de Kohn-Sham (K-S), haremos un breve resumen de las ecuaciones de KS planteadas para fermiones (siguiendo el planteo de Ref. [17] pag. 44), y compararemos con el planteo para bosones.

A fin de mantener la notación utilizada en este trabajo, llamaremos ρ a la función densidad, aunque es usual llamarla n cuando de cálculo electrónico se trata, y plantearemos las ecuaciones básicas en el espacio coordenado $\mathbf{r} = (x, y, z)$. La función densidad para un sistema de fermiones puede escribirse

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{B.1})$$

donde, como veremos luego, $\varphi_i(\mathbf{r})$ son funciones de onda de una partícula, más precisamente autofunciones de cierto Hamiltoniano efectivo. Las condiciones de normalización para ρ son

$$\gamma_i / \begin{cases} \gamma_i = 1 & \text{si } \varepsilon_i < \mu \\ 0 < \gamma_i < 1 & \text{si } \varepsilon_i = \mu \\ \gamma_i = 0 & \text{si } \varepsilon_i > \mu \end{cases}, \quad (\text{B.2})$$

$$\int d\mathbf{r}^3 |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 = 1, \quad \sum_{i=1}^{\infty} \gamma_i = N. \quad (\text{B.3})$$

La energía del sistema de fermiones interactuantes se suele escribir de la forma

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r}^3 \left(\sum_{i=1}^{\infty} \gamma_i |\nabla \varphi_i(\mathbf{r})|^2 \right) + \int d\mathbf{r}^3 \rho(\mathbf{r}) U_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 \rho(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + E_{xc}[\rho], \quad (\text{B.4})$$

donde $w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es el potencial de interacción entre partículas y $U_{ext}(\mathbf{r})$ el potencial externo. La energía de intercambio-correlación $E_{xc}[\rho]$ es una funcional universal de $\rho(\mathbf{r})$ y $w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$,

y puede interpretarse simplemente como el conjunto de términos necesarios en Ec. (B.4) para que la igualdad sea cierta. De la Ec. (B.4) se deriva la ecuación de E-L

$$\frac{\delta E_0}{\delta \varphi_i} = 0 , \quad (\text{B.5})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'^3 w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') + v_{xc}([\rho]; \mathbf{r})\right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) , \quad (\text{B.6})$$

con la definición

$$v_{xc}([\rho]; \mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} . \quad (\text{B.7})$$

Hallar la función densidad del estado fundamental, equivale a resolver la Ec. (B.6) de forma de hallar las autofunciones de este Hamiltoniano efectivo (deben hallarse del orden de N autofunciones). Las energías ε_i no tienen mayor relevancia, ya que la energía del estado fundamental puede hallarse de Ec. (B.4) por integración. Si bien la Ec. (B.4) suele ser reescrita para dejar explícita cierta dependencia en las energías ε_i , esa forma resulta poco útil para nuestro propósito. La funcional en sí está escondida en la forma explícita que se propone para E_{XC} , que afecta a v_{XC} . En general, en estos términos aparecen dependencias cruzadas entre las distintas autofunciones $\varphi_i(\mathbf{r})$.

Para un sistema de bosones la función densidad del estado fundamental, puede escribirse en forma más simple

$$\rho(\mathbf{r}) = N |\varphi_0(\mathbf{r})|^2 , \quad (\text{B.8})$$

debido a que es el estado fundamental, es de esperar que la función de onda no tome valores negativos, por lo tanto $\varphi_0(\mathbf{r}) \propto \sqrt{\rho(\mathbf{r})}$, siendo la condición de normalización

$$\int d\mathbf{r}^3 \rho(\mathbf{r}) = N . \quad (\text{B.9})$$

La energía se suele escribir en la forma

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r}^3 \left| \nabla \sqrt{\rho(\mathbf{r})} \right|^2 + \int d\mathbf{r}^3 \rho(\mathbf{r}) U_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 \rho(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + E_{xc}[\rho] , \quad (\text{B.10})$$

obteniéndose la ecuación de EL

$$\frac{\delta E_0}{\delta \sqrt{\rho(\mathbf{r})}} = 0 , \quad (\text{B.11})$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'^3 w(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}') + v_{xc}([\rho]; \mathbf{r})\right) \sqrt{\rho(\mathbf{r})} = \varepsilon \sqrt{\rho(\mathbf{r})} , \quad (\text{B.12})$$

con la definición

$$v_{xc}([\rho]; \mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} . \quad (\text{B.13})$$

Para comparar con las Ecs. (3.1)-(3.7), sólo debemos notar que la energía de correlación $E_c[\rho]$ es

$$E_c[\rho] = \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 \rho(\mathbf{r}) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + E_{xc}. \quad (\text{B.14})$$

Debido a que los átomos de helio sufren una fuerte repulsión a distancias pequeñas ($V_{LJ}(r) \simeq r^{-12}$), el primer término de la Ec. (B.14) diverge. Por ello E_{xc} debe compensar ese efecto, para dar una energía finita en las Ecs. (B.10) y (B.14). La energía de correlación e intercambio es entonces un término también divergente. Por ello, para bosones se prefiere tomar la energía de correlación E_c , y sobre ella realizar las propuestas, pues no tiene problema de divergencias. Por otro lado, el término de interacción en bosones, corresponde a algún modelo aproximado de interacción, a diferencia del caso electrónico donde se conoce perfectamente el potencial.

En realidad, en una descripción microscópica, la repulsión a distancias muy cortas es apantallada por las correlaciones. La función de distribución de pares $g(r, r')$ apantalla al potencial. Una forma de evitar el problema de las divergencias es entonces reescribir la Ec. (B.10) como

$$E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{r}^3 \left| \nabla \sqrt{\rho(\mathbf{r})} \right|^2 + \int d\mathbf{r}^3 \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}^3 d\mathbf{r}'^3 \rho(\mathbf{r}) w_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') + E_{xc-2}[\rho], \quad (\text{B.15})$$

donde $w_{eff}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ es una interacción efectiva, que tiene en cuenta de alguna manera el efecto del apantallamiento, quedando entonces una energía de correlación e intercambio E_{xc-2} numéricamente más controlable. En nuestra propuesta de funcional, el apantallamiento es realizado directamente por una función que aproxima a $g(r, r')$.

Apéndice C

Equivalencia entre ligaduras ∇h y h

En las siguientes líneas daremos algunos argumentos para avalar la siguiente hipótesis: se puede reemplazar la dependencia en ∇h -ligaduras por h -ligaduras en Ecs. (2.19) y (2.22). Analizaremos para ello el término $\nabla_1 h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \nabla_1 \mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, el término con $\mathcal{E}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ resulta similar. Trataremos el caso del líquido homogéneo. Por razones de claridad utilizaremos la siguiente notación reducida

$$h_{12} = h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) , \quad (\text{C.1})$$

$$e^\pm = e^\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \text{Exp}[\pm\lambda|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|] , \quad (\text{C.2})$$

donde λ es algún número real. Las funciones e^+ y e^- tienen las siguientes propiedades

$$e^+ * e^- = 1 , \quad (\text{C.3})$$

$$\nabla_1 e^\pm = \nabla_1 e^\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pm\lambda \hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot e^\pm(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) , \quad \text{y} \quad \nabla_2 e^\pm = -\nabla_1 e^\pm , \quad (\text{C.4})$$

cualquier problema relacionado con la no derivabilidad de e^\pm en $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, desaparece al considerar el comportamiento de ∇h_{12} en el mismo punto.

Podemos transformar la expresión de la siguiente forma

$$\begin{aligned}
\nabla_1 h_{12} \cdot \nabla_1 \mathcal{N}_{12} &= \nabla_1 \{e^- e^+ h_{12}\} \cdot \nabla_1 \{e^+ e^- \mathcal{N}_{12}\} \\
&= (-\lambda \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot e^- e^+ h_{12} + e^- \nabla_1 \{e^+ h_{12}\}) \cdot \\
&\quad (\lambda \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot e^+ e^- \mathcal{N}_{12} + e^+ \nabla_1 \{e^- \mathcal{N}_{12}\}) \\
&= -\lambda^2 h_{12} \cdot \mathcal{N}_{12} - \lambda \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot h_{12} e^+ \nabla_1 \{e^- \mathcal{N}_{12}\} \\
&\quad + \lambda \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot \mathcal{N}_{12} e^- \nabla_1 \{e^+ h_{12}\} + e^- e^+ \nabla_1 \{e^+ h_{12}\} \nabla_1 \{e^- \mathcal{N}_{12}\} \\
&= \lambda^2 (-1 + 1 + 1) h_{12} \cdot \mathcal{N}_{12} + \lambda \cdot \hat{\mathbf{r}}_{12} \cdot (\mathcal{N}_{12} \nabla_1 h_{12} - h_{12} \nabla_1 \mathcal{N}_{12}) \\
&\quad + \nabla_1 \{e^+ h_{12}\} \nabla_1 \{e^- \mathcal{N}_{12}\} \quad ,
\end{aligned} \tag{C.5}$$

Si consideramos el segundo término de Ec. (C.5) realizando su promedio en todas las direcciones posibles, se llega a la siguiente expresión, válida para cualquier valor de λ

$$\nabla_1 h_{12} \cdot \nabla_1 \mathcal{N}_{12} = \lambda^2 \cdot h_{12} \cdot \mathcal{N}_{12} + \lambda \cdot \mathcal{N}_{12} |\nabla_1 h_{12}| + \nabla_1 \{e^+ h_{12}\} \nabla_1 \{e^- \mathcal{N}_{12}\} . \tag{C.6}$$

Restringiéndonos a partir de aquí al caso homogéneo, es de esperar que para algún valor de λ la integral del último término se anule. Este valor dependerá de la densidad $\lambda = \lambda(\rho)$. Obtenemos así una expresión donde uno de los gradientes ha desaparecido, transformando en forma efectiva una ∇h -ligadura en h -ligadura

$$\nabla_1 h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \nabla_1 \mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \lambda^2 \cdot h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \cdot \mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \lambda \cdot \mathcal{N}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\nabla_1 h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)| . \tag{C.7}$$

Como ejemplo, utilizando $\mathbf{g}(r)$, hemos calculado que un valor de λ que anula el último término para densidad ρ_0 es $\lambda = 0,842 \text{ \AA}^{-3}$.

Apéndice D

Termodinámica plana en $T = 0$

D.1. Relaciones entre e , μ y σ_A

En este apéndice daremos en detalle la deducción de las Ecs. (5.8)-(5.10) basándonos en Ref. [49]. Para ello imaginaremos un subsistema, del sistema total con simetría de traslación infinita en el plano xy , consideremos por ejemplo un cuadrado en el plano xy de área A finita. Para simplificar la notación escribimos E en vez de E_{gs} , y σ en vez de σ_A . Si se realiza una transformación de un estado de equilibrio a otro cercano, la energía del subsistema cumple

$$dE(A, N) = \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_N dA + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_A dN = \sigma dA + \mu dN, \quad (\text{D.1})$$

y de allí se deducen las relaciones termodinámicas usuales

$$\sigma = \left(\frac{\partial E}{\partial A} \right)_N, \quad \mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_A. \quad (\text{D.2})$$

Si tomamos a la energía como función de A y n_c se obtiene

$$\begin{aligned}
de(A, n_c) &= \left(\frac{\partial e}{\partial A}\right)_{n_c} dA + \left(\frac{\partial e}{\partial n_c}\right)_A dn_c, \\
&= \left(\frac{\partial(E n_c^{-1} A^{-1})}{\partial A}\right)_{n_c} dA + \left(\frac{\partial(E n_c^{-1} A^{-1})}{\partial n_c}\right)_A dn_c, \\
&= A^{-1} n_c^{-1} \left(-E A^{-1} + \left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)_{n_c}\right) dA + A^{-1} n_c^{-1} \left(-E n_c^{-1} + \left(\frac{\partial E}{\partial n_c}\right)_A\right) dn_c, \\
&= \left(-e + n_c^{-1} \left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)_N + n_c^{-1} \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_A \left(\frac{\partial N}{\partial A}\right)_{n_c}\right) A^{-1} dA + \\
&\quad n_c^{-1} \left(-e + A^{-1} \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_A \left(\frac{\partial N}{\partial n_c}\right)_A\right) dn_c, \\
&= (\mu - e + n_c^{-1} \sigma) A^{-1} dA + n_c^{-1} (\mu - e) dn_c,
\end{aligned} \tag{D.3}$$

y utilizando las Ecs. (5.8) y (D.3) se desprende

$$\left(\frac{de}{dn_c}\right)_A = \frac{de}{dn_c} = n_c^{-1} (\mu - e). \tag{D.4}$$

De manera similar, tomando a la energía como función de n_c y N se obtiene

$$\begin{aligned}
de(n_c, N) &= \left(\frac{\partial e}{\partial n_c}\right)_N dn_c + \left(\frac{\partial e}{\partial N}\right)_{n_c} dN, \\
&= \left(\frac{\partial(E N^{-1})}{\partial n_c}\right)_N dn_c + \left(\frac{\partial(E N^{-1})}{\partial N}\right)_{n_c} dN, \\
&= N^{-1} \left(\frac{\partial E}{\partial n_c}\right)_N dn_c + N^{-1} \left(-E N^{-1} + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{n_c}\right) dN, \\
&= N^{-1} \left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)_N \left(\frac{\partial A}{\partial n_c}\right)_N dn_c + \left(-e + \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_A + \left(\frac{\partial E}{\partial A}\right)_N \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{n_c}\right) N^{-1} dN, \\
&= -\sigma n_c^{-2} dn_c + (\mu - e + \sigma n_c^{-1}) N^{-1} dN,
\end{aligned} \tag{D.5}$$

y utilizando las Ecs. (5.8) y (D.5) se desprende que

$$\left(\frac{de}{dn_c}\right)_N = \frac{de}{dn_c} = -\sigma n_c^{-2}. \tag{D.6}$$

Las Ecs. (D.4) y (D.6) son similares a las Ecs. (5.9) y (5.10). Como corolario, podemos afirmar que la energía por partícula e , es función únicamente de la cobertura n_c , y debido

a las Ecs. (D.4) y (D.6) también lo son σ y μ .

D.2. Análisis de la estabilidad

Debido a la posibilidad de que el perfil obtenido con el cálculo DF no sea estable, resulta relevante el siguiente análisis. Consideraremos inicialmente a las variables A y N como independientes. La condición de estabilidad requiere, que el trabajo mínimo necesario para llevar el estado de equilibrio a otro estado cercano sea positivo [49]. Si llamamos δX a la variación de la magnitud X al realizar dicha transformación, la condición de estabilidad toma la forma

$$\delta E - \sigma \delta A - \mu \delta N > 0, \quad (\text{D.7})$$

desarrollando δE a segundo orden se obtiene

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial A} \delta A + \frac{\partial E}{\partial N} \delta N + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 E}{\partial A^2} (\delta A)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial A \partial N} \delta A \delta N + \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} (\delta N)^2 \right]. \quad (\text{D.8})$$

Reemplazando esta expresión en (D.7) y considerando (D.2) los términos de primer orden en δX se anulan, y la Ec. (D.7) se transforma en

$$\frac{\partial^2 E}{\partial A^2} (\delta A)^2 + 2 \frac{\partial^2 E}{\partial A \partial N} \delta A \delta N + \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} (\delta N)^2 > 0, \quad (\text{D.9})$$

la Ec. (D.9) es válida para valores arbitrarios (aunque pequeños) de δA y δN , y por lo tanto es equivalente a las condiciones

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_A > 0, \quad \text{y} \quad \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial^2 E}{\partial A^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial A \partial N} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial N \partial A} & \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \end{array} \right| > 0, \quad (\text{D.10})$$

estas condiciones pueden reescribirse utilizando nuevamente la Ec. (D.2), en forma

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_A > 0, \quad \text{y} \quad \left| \begin{array}{cc} \frac{\partial \sigma}{\partial A} & \frac{\partial \sigma}{\partial N} \\ \frac{\partial \mu}{\partial A} & \frac{\partial \mu}{\partial N} \end{array} \right| > 0. \quad (\text{D.11})$$

La segunda de estas inecuaciones (D.11) puede todavía transformarse en

$$\frac{\partial(\sigma, \mu)}{\partial(A, N)} = \frac{\partial(\sigma, \mu)}{\partial(A, N)} \frac{\partial(A, \mu)}{\partial(A, \mu)} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_\mu \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_A > 0, \quad (\text{D.12})$$

por lo tanto, reuniendo nuevamente ambas condiciones tenemos

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_A > 0, \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_N > 0. \quad (\text{D.13})$$

Ambas condiciones resultan necesarias para asegurar una situación termodinámicamente estable. Las condiciones de estabilidad pueden ahora analizarse dentro de la simetría plana. En este caso pueden reescribirse, introduciendo la variable n_c y considerando el análisis previo como

$$A^{-1} \frac{\partial \mu}{\partial n_c} > 0, \quad \text{y} \quad N^{-1} \frac{\partial \sigma}{\partial n_c^{-1}} > 0, \quad (\text{D.14})$$

o simplemente

$$\frac{\partial \mu}{\partial n_c} > 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \sigma}{\partial n_c} < 0. \quad (\text{D.15})$$

Es necesario destacar que ambas condiciones son equivalentes en la simetría plana, debido a la Ec. (5.11). La relación de estabilidad en el caso de simetría plana, puede ser expresada en términos de la incompresibilidad o de la velocidad del tercer sonido, como se muestra en Ecs. (5.19) y (5.20).

Lista de publicaciones

La siguiente es una lista de las publicaciones realizadas vinculadas con el trabajo doctoral.

- [1] Simple model of capillary condensation in cylindrical pores,
Leszek Szybisz e Ignacio Urrutia, Phys. Rev. E **66**, 051201 (2002).
- [2] Curvature effects on the surface thickness and tension at the freeinterface of ^4He systems,
Leszek Szybisz e Ignacio Urrutia, Phys. Rev. B **68**, 054518 (2003).
- [3] Adsorption of ^4He on a single C60,
Leszek Szybisz e Ignacio Urrutia, J. Low Temp. Phys. **134**, 179 (2004).
- [4] Capillary condensation of ^4He in cylindrical pores,
Ignacio Urrutia y Leszek Szybisz, Physica A **342**, 410 (2004).
- [5] Hybrid density functional for liquid ^4He ,
Leszek Szybisz e Ignacio Urrutia, J. Low Temp. Phys. **138**, 337 (2005).
- [6] A density functional for liquid ^4He including the pair distribution function,
Leszek Szybisz e Ignacio Urrutia, Phys. Lett. A **338**, 155 (2005).

Agradecimientos

Quisiera agradecer a todos los que me ayudaron a realizar este trabajo.

Gracias Leszek S., por aceptarme como doctorando, en condiciones inesperadas. Por guiarme en el sinuoso camino de los líquidos cuánticos y de la investigación científica. Gracias por preocuparte por, y ocuparte de, mi futuro profesional. Gracias por la paciencia.

Gracias Jorge H., por prestarme una computadora, aún después de decidir repentinamente ya no ser mi director.

Gracias CIC, por darme una beca, aunque me pagaste un año atrasado.

Gracias CNEA por darme un lugar para trabajar, aún cuando no me concediste la beca que me correspondía.

Gracias Gabi por todo, gracias Fidel por la paciencia, gracias Gaspar por llegar.

Gracias 1. A Vero por darme tu tesis como guía. A Joaquín por pasar el resumen al Inglés. A Inés por corregir la intro. A Solange por asesorarme en temas idiomáticos y darme soporte.

Gracias 2. A Yanil por la buena letra. A Julian por los posters. A Claudio por ser mi guía OpenSource. A Daniel por la interconsulta en Mathematica. A Mariano, Leticia, Florencia, Flavio, David y Marina, y todos los demás, por hacer mis días de trabajo tan agradables. Gracias también a la gente del pasillo de sólidos.

Gracias Ma, Pa, Caro, Marie, Marta y Alberto, por darnos tantas manos.

Gracias mil !

Bibliografía

- [1] T.A. Knuuttila, *Ph.D. thesis* (www.hut.fi/Yksikot/Kirjasto/Diss/2000/isbn9512252147/, 2000).
- [2] K. Huang, *Statistical Mechanics, 2nd Ed.* (John Wiley & Sons, 1987).
- [3] P.A. Whitlock, D.M. Ceperley, G.V. Chester, and M.H. Kalos, *Phys. Rev. B* **19**, 5598 (1979).
- [4] J.L. Vallés, and K.E. Schmidt, *Phys. Rev. B* **38**, 2879 (1988).
- [5] P.A. Whitlock, G.V. Chester, and M.H. Kalos, *Phys. Rev. B* **38**, 2418 (1988).
- [6] M. Boninsegni and M.W. Cole, *J. Low Temp. Phys.* **110**, 685 (1998).
- [7] M. Boninsegni and M.W. Cole, *J. Low Temp. Phys.* **113**, 393 (1998).
- [8] M. Boninsegni, M.W. Cole, and F. Toigo, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2002 (1999).
- [9] M. Boninsegni and L. Szybisz, *Phys. Rev. B* **70**, 024512 (2004).
- [10] J.D. van del Waals, *Z. Phys. Chem.* **13**, 657 (1894).
- [11] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [12] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Linzei* **6**, 602 (1927).
- [13] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**, 73 (1928).
- [14] P.A.M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [15] C.F. von Weizsacker, *Z. Phys.* **96**, 431 (1935).
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [17] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density Functional Theory, An approach to the Many-Body Problem* (Springer, 1990).

- [18] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [19] N.D. Mermin, Phys. Rev. **137**, A1441 (1965).
- [20] J.G. Zabolitzky, Adv. in Nucl. Phys. **12**, 1 (1968).
- [21] L. Szybisz and M.L. Ristig, Phys. Rev. B **40**, 4391 (1989).
- [22] B.E. Clements, J.L. Epstein, E. Krotschek, and M. Saarela, Phys. Rev. B **48**, 7450 (1993).
- [23] E. Feenberg, *Theory of Quantum Fluids* (Academic Press, New York, 1969).
- [24] Y.M. Shih and C.-W. Woo, Phys. Rev. Lett. **30**, 478 (1973).
- [25] L.S. Ornstein and F. Zernike, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **17**, 793 (1914).
- [26] E. Krotschek and M. Saarela, Phys. Rep. **1**, 232 (1993).
- [27] S. Stringari and J. Treiner, Phys. Rev. B **36**, 8369 (1987).
- [28] J. Dupont-Roc, M. Himbert, N. Pabloff, and J. Treiner, J. Low Temp. Phys. **81**, 31 (1990).
- [29] M. Barranco, D. M. Jezek, E. S. Hernandez, J. Navarro, and Ll. Zerra, Z. Phys. D **28**, 257 (1993).
- [30] F. Dalfovo, A. Latri, L. Pricauptenko, S. Stringari, and J. Treiner, Phys. Rev. B **52**, 1193 (1995).
- [31] L. Szybisz, Eur. Phys. J. B **14**, 733 (2000).
- [32] J. de Boer and A. Michels, Physica **6**, 945 (1938).
- [33] P. Tarazona, Phys. Rev. A **31**, 2672 (1983).
- [34] D. Pines, Can. J. Phys. **65**, 1357 (1987).
- [35] B.E. Clements, H. Forbert, E. Krotschek, and M. Saarela, J. Low Temp. Phys. **95**, 849 (1994).
- [36] W.E. Massey and C-W. Woo, Phys. Rev. **151**, 153 (1966).
- [37] W.E. Massey, Phys. Rev. **157**, 190 (1967).
- [38] W.E. Massey and C-W. Woo, Phys. Rev. **164**, 256 (1967).

- [39] E.C. Svensson, V.F. Sears, A.D.B. Woods, and P. Martel, Phys. Rev. B **21**, 3638 (1980).
- [40] H.N. Robkoff and R.B. Hallock, Phys. Rev. B **24**, 159 (1981).
- [41] B.M Abraham, Y. Eckstein, J.B. Ketterson, M. Kuchnir, and P.R. Roach, Phys. Rev. A **1**, 250 (1970).
- [42] B.M Abraham, Y. Eckstein, J.B. Ketterson, M. Kuchnir, and P.R. Roach, Phys. Rev. A **2**, 550 (1970).
- [43] R.A. Cowley and A.D.B. Woods, Can. J. Phys. **49**, 177 (1971).
- [44] A.D.B. Woods and R.A. Cowley, Rep. Prog. Phys. **36**, 1135 (1994).
- [45] J.S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity* (Clarendon Oxford, 1982).
- [46] R. Blossey, J. Low Temp. Phys. **126**, 355 (2002).
- [47] S.N. Burmistrov, L.B. Dubovskii, and Y. Okuda, J. Low Temp. Phys. **138**, 55 (2005).
- [48] L. Szybisz, Phys. Rev. B **58**, 109 (1998).
- [49] E. L.D. Landau and L.P. Pitaevskii, *Statistical Physics, part 1* (Pergamon Press-Clarendon Oxford, 3ed edition, 1980).
- [50] E. Cheng, M.W. Cole, J. Dupont-Roc, W.F. Saam, and J. Treiner, Rev. Mod. Phys. **65**, 557 (1993).
- [51] M. Barranco, M. Guilleumas, E. S. Hernandez, R. Mayol, M. Pi, and L. Szybisz, Phys. Rev. B **68**, 024515 (2003).
- [52] W.M. Saslow, G. Agnolet, C.E. Campbell, B.E. Clements, and E. Krotscheck, Phys. Rev. B **54**, 6532 (1996).
- [53] A. Chizmeshya, M.W. Cole, and E. Zaremba, J. Low Temp. Phys. **110**, 677 (1998).
- [54] E. Cheng, M.W. Cole, W.F. Saam, and J. Treiner, Phys. Rev. Lett. **67**, 1007 (1991).
- [55] B.E. Clements, E. Krotschek, and H.J. Lauter, Phys. Rev. Lett. **70**, 1287 (1993).
- [56] E. Cheng, M.W. Cole, W.F. Saam, and J. Treiner, Phys. Rev. B **46**, 13967 (1992).
- [57] E. Cheng, M.W. Cole, W.F. Saam, and J. Treiner, Phys. Rev. B **47**, 14661err (1993).

- [58] R.A. Aziz, V.P.S. Nain, J.S. Carley, W.L. Taylor, and G.T. McConville, *J. Chem. Phys.* **70**, 4330 (1979).
- [59] R.A. Aziz, F.R.W. McCourt, and C.C.K. Wong, *Mol. Phys.* **61**, 1487 (1987).
- [60] W.H. Press, S. A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 77, 2nd Ed.* (Cambridge University Press, 1996).
- [61] L. Szybisz, *Phys. Rev. B* **62**, 12381 (2000).
- [62] L. Szybisz, *Phys. Rev. B* **62**, 3986 (2000).
- [63] L. Szybisz, *J. Low Temp. Phys.* **116**, 215 (1999).
- [64] E. Cheng, and M.W. Cole, *Phys. Rev. B* **38**, 987 (1989).
- [65] S.A. Chin and E. Krotschek, *Phys. Rev. B* **45**, 852 (1992).
- [66] H.M. Guo, D.O. Edwards, R.E. Sarwinski, and J.T. Tough, *Phys. Rev. Lett* **27**, 1259 (1971).
- [67] M. Iino, M. Suzuki, and A.J. Ikushima, *J. Low Temp. Phys.* **61**, 155 (1985).
- [68] P. Roche, G. Deville, N.J. Appleyard, and F.I.B. Williams, *J. Low Temp. Phys.* **106**, 565 (1997).
- [69] P.A. Whitlock, G.V. Chester, and B. Krishnamachari, *Phys. Rev. B* **58**, 8704 (1998).
- [70] E. Cheng and M.W. Cole, *J. Low Temp. Phys.* **74**, 519 (1989).
- [71] M.C. Gordillo and D.M. Ceperley, *Phys. Rev. B* **58**, 6447 (1998).
- [72] Y. Rosenfeld, M. Schmidt, H. Lowen, and P. Tarazona, *Phys. Rev. E* **55**, 4245 (1997).
- [73] F.M. Ancilotto, A.M. Sartori, and F. Toigo, *Phys. Rev. B* **58**, 5085 (1998).
- [74] D. Ross, J.E. Rutledge, and P. Taborek, *Science* **274**, 664 (1997).
- [75] E. Rolley and C. Guthmann, *J. Low Temp. Phys.* **108**, 1 (1997).
- [76] R. Balescu, *Equilibrium and nonequilibrium Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons, 1975).