

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

17

DENSIDADES DE CARGA ATÔMICA VARIACIONAIS.
COM UM ÚNICO PARÂMETRO

MARCO AURELIO PINHEIRO LIMA

SBI-IFUSP



305M810T0499

Tese apresentada ao
Instituto de Física
da Universidade de
São Paulo, para ob-
tenção do título de
Mestre.



SÃO PAULO

1980

537.5

L732d

M

NO. 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279, 280, 281, 282, 283, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294, 295, 296, 297, 298, 299, 300, 301, 302, 303, 304, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313, 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339, 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350, 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357, 358, 359, 360, 361, 362, 363, 364, 365, 366, 367, 368, 369, 370, 371, 372, 373, 374, 375, 376, 377, 378, 379, 380, 381, 382, 383, 384, 385, 386, 387, 388, 389, 390, 391, 392, 393, 394, 395, 396, 397, 398, 399, 400, 401, 402, 403, 404, 405, 406, 407, 408, 409, 410, 411, 412, 413, 414, 415, 416, 417, 418, 419, 420, 421, 422, 423, 424, 425, 426, 427, 428, 429, 430, 431, 432, 433, 434, 435, 436, 437, 438, 439, 440, 441, 442, 443, 444, 445, 446, 447, 448, 449, 450, 451, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458, 459, 460, 461, 462, 463, 464, 465, 466, 467, 468, 469, 470, 471, 472, 473, 474, 475, 476, 477, 478, 479, 480, 481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490, 491, 492, 493, 494, 495, 496, 497, 498, 499, 500, 501, 502, 503, 504, 505, 506, 507, 508, 509, 510, 511, 512, 513, 514, 515, 516, 517, 518, 519, 520, 521, 522, 523, 524, 525, 526, 527, 528, 529, 530, 531, 532, 533, 534, 535, 536, 537, 538, 539, 540, 541, 542, 543, 544, 545, 546, 547, 548, 549, 550, 551, 552, 553, 554, 555, 556, 557, 558, 559, 560, 561, 562, 563, 564, 565, 566, 567, 568, 569, 570, 571, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 581, 582, 583, 584, 585, 586, 587, 588, 589, 590, 591, 592, 593, 594, 595, 596, 597, 598, 599, 600, 601, 602, 603, 604, 605, 606, 607, 608, 609, 610, 611, 612, 613, 614, 615, 616, 617, 618, 619, 620, 621, 622, 623, 624, 625, 626, 627, 628, 629, 630, 631, 632, 633, 634, 635, 636, 637, 638, 639, 640, 641, 642, 643, 644, 645, 646, 647, 648, 649, 650, 651, 652, 653, 654, 655, 656, 657, 658, 659, 660, 661, 662, 663, 664, 665, 666, 667, 668, 669, 670, 671, 672, 673, 674, 675, 676, 677, 678, 679, 680, 681, 682, 683, 684, 685, 686, 687, 688, 689, 690, 691, 692, 693, 694, 695, 696, 697, 698, 699, 700, 701, 702, 703, 704, 705, 706, 707, 708, 709, 710, 711, 712, 713, 714, 715, 716, 717, 718, 719, 720, 721, 722, 723, 724, 725, 726, 727, 728, 729, 730, 731, 732, 733, 734, 735, 736, 737, 738, 739, 740, 741, 742, 743, 744, 745, 746, 747, 748, 749, 750, 751, 752, 753, 754, 755, 756, 757, 758, 759, 760, 761, 762, 763, 764, 765, 766, 767, 768, 769, 770, 771, 772, 773, 774, 775, 776, 777, 778, 779, 780, 781, 782, 783, 784, 785, 786, 787, 788, 789, 790, 791, 792, 793, 794, 795, 796, 797, 798, 799, 800, 801, 802, 803, 804, 805, 806, 807, 808, 809, 810, 811, 812, 813, 814, 815, 816, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 823, 824, 825, 826, 827, 828, 829, 830, 831, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 839, 840, 841, 842, 843, 844, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851, 852, 853, 854, 855, 856, 857, 858, 859, 860, 861, 862, 863, 864, 865, 866, 867, 868, 869, 870, 871, 872, 873, 874, 875, 876, 877, 878, 879, 880, 881, 882, 883, 884, 885, 886, 887, 888, 889, 890, 891, 892, 893, 894, 895, 896, 897, 898, 899, 900, 901, 902, 903, 904, 905, 906, 907, 908, 909, 910, 911, 912, 913, 914, 915, 916, 917, 918, 919, 920, 921, 922, 923, 924, 925, 926, 927, 928, 929, 930, 931, 932, 933, 934, 935, 936, 937, 938, 939, 940, 941, 942, 943, 944, 945, 946, 947, 948, 949, 950, 951, 952, 953, 954, 955, 956, 957, 958, 959, 960, 961, 962, 963, 964, 965, 966, 967, 968, 969, 970, 971, 972, 973, 974, 975, 976, 977, 978, 979, 980, 981, 982, 983, 984, 985, 986, 987, 988, 989, 990, 991, 992, 993, 994, 995, 996, 997, 998, 999, 1000

A G R A D E C I M E N T O S

Expresso aqui os meus agradecimentos:

- Ao Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira, por sua orientação segura e objetiva na elaboração deste trabalho.

- Ao amigo Hêlio Meris Pinheiro Lima, por sua colaboração e interesse durante o período de estruturação do texto apresentado.

- À Dayse Duarte Caliô, pelo trabalho de datilografia.

- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro.

- À todos os colegas que, direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho.

I N D I C E

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1. INTRODUÇÃO	1
2. TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	3
3. FORMALISMO DE PARTÍCULA ÚNICA	8
4. ENERGIA DE EXCHANGE DE KOHN-SHAM	15
5. MÉTODO VARIACIONAL	22
6. ÁTOMO DE THOMAS-FERMI	26
7. CÁLCULOS E COMENTÁRIOS	34
CONCLUSÕES	42
REFERÊNCIAS	43

R E S U M O

Apresentamos neste trabalho um aproximante analítico da densidade eletrônica de átomos na forma de uma soma de dois termos de Yukawa $e^{-\delta r}/r$.

Os parâmetros da densidade eletrônica foram calculados através da teoria atômica de muitos elétrons de Thomas-Fermi, com exceção de um deles cujo valor foi obtido por um método variacional, proveniente da Teoria de Hohenberg-Kohn para sistemas eletrônicos.

Utilizando o aproximante, calculamos a energia dos \bar{a} tomos mais leves e, finalmente, concluímos ter alcançado resultados bastante satisfatórios.

A B S T R A C T

In this work we present an analytic approximant to the electronic density of atoms as a sum of two Yukawa terms $e^{-\delta r}/r$. We use the Thomas-Fermi theory of many-electron atoms to calculate all but one of the parameters of the electronic density. The value of the remaining parameter is obtained through a variational method, using the Hohenberg-Kohn theory for electronic systems. Finally, we use the approximant to calculate the energy of the lighter atoms. Our conclusion is that the results are very satisfactory.

1. INTRODUÇÃO

Expressões analíticas que descrevem aproximadamente a densidade eletrônica de átomos, são frequentemente utilizadas em cálculos de estruturas mais complicadas. Por exemplo, no caso de ligas, cristais ou moléculas, tais expressões podem fornecer o potencial de partida - como soma dos potenciais atômicos - para ser utilizado em métodos auto-consistentes.

A utilidade de um aproximante aumenta se ele é simples o suficiente para permitir integração de dois centros; se nos leva a resultados suficientemente precisos e se o número de parâmetros for mínimo.

Neste trabalho estudamos um aproximante da densidade eletrônica descrito pela soma de dois termos de Yukawa, dado pela equação:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^2 \frac{N_i \delta_i^2}{4\pi r} e^{-\delta_i r} \quad (1.1)$$

Cada termo tem uma carga total N_i e gera um potencial coulombiano da forma

$$-\frac{2N_i}{r} e^{-\delta_i r}, \quad (1.2)$$

o qual pode ser facilmente tratado por métodos analíticos. Isto é, potenciais deste tipo respeitam o primeiro critério de utilidade de um aproximante, acima mencionado, pois permitem integração de dois centros.

Na seção 2, provamos dois teoremas de Hohenberg e Kohn^(1,2), demonstrando que a energia de um sistema eletrônico no estado fundamental, sujeito a um potencial externo, é um funcional exclusivamente da densidade de carga.

Em seguida, na seção 3, desenvolvemos o formalismo de partícula única proveniente da Teoria de Hohenberg-Kohn, o qual fornece elementos que possibilitam calcular, exatamente, a densidade de carga eletrônica do sistema, desde que se conheça a forma exata do funcional de Exchange-Correlação.

Ocorre, no entanto, que a forma exata deste funcional não é conhecida. Em função disso, apresentamos, na seção 4, a energia de Exchange para um gás de elétrons livres, calculada por Kohn-Sham⁽³⁾, a qual serve de aproximante do funcional verdadeiro, possibilitando assim um cálculo aproximado da densidade eletrônica real, por métodos auto-consistentes.

Na seção 5, desenvolvemos um critério variacional⁽⁴⁾ que permite o ajuste dos parâmetros N_i e δ_i , tal que a densidade parametrizada se aproxima da melhor maneira possível da densidade de Kohn-Sham.

Em verdade, apenas um dos parâmetros é calculado por este critério; os outros três foram fixados de acordo com a teoria atômica⁽⁵⁾ de muitos elétrons de Thomas-Fermi como mostra a seção 6.

Finalmente, na seção 7, apresentamos o desenvolvimento dos cálculos, resultados e conclusões.

2. TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

Hohenberg e Kohn^(1,2) demonstraram que a energia global de um sistema eletrônico no estado fundamental é funcional, exclusivamente, da densidade de carga. Eles provaram, também, que para um sistema de elétrons sujeito a um potencial externo $v(\vec{r})$, existe um funcional universal da densidade $F[\rho(\vec{r})]$, independente de $v(\vec{r})$, tal que a energia

$$E_V = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (2.1)$$

é mínima e igual a energia do estado fundamental, quando $\rho(\vec{r})$ for a densidade do estado fundamental.

As afirmações acima podem ser expressas através de dois teoremas:

Teorema 1: O potencial externo $v(\vec{r})$, que atua sobre um sistema eletrônico no estado fundamental não degenerado, é funcional único da densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$.

Teorema 2: Existe o funcional $E_V[\rho(\vec{r})]$ - energia do estado fundamental - que é mínimo quando $\rho(\vec{r})$ for a densidade correta do estado fundamental do sistema eletrônico, sob a influência do potencial externo $v(\vec{r})$.

Com o propósito de demonstrar os teoremas 1 e 2 introduzimos os operadores de campo, assim como a Hamiltoniana de um sistema eletrônico sujeito a um potencial externo $v(\vec{r})$.

Os operadores de campo são definidos por:

$$\hat{\psi}(\vec{r}) = \sum_i \psi_i(\vec{r}) \hat{a}_i \quad \text{e} \quad \hat{\psi}^+(\vec{r}) = \sum_i \psi_i^*(\vec{r}) \hat{a}_i^+ \quad (2.2)$$

onde $\{\psi_i(\vec{r})\}$ é um conjunto ortonormal completo de funções de apenas uma partícula e \hat{a}_i e \hat{a}_i^+ são, respectivamente, operadores

res de aniquilação e criação de fêrmions, que satisfazem a seguinte regra de anti-comutação:

$$\left[\hat{a}_i, \hat{a}_p^+ \right]_+ = \delta_{ij} \quad (2.3)$$

A Hamiltoniana do sistema é:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} \quad (2.4)$$

onde \hat{T} , \hat{U} e \hat{V} são, nesta ordem, operador de energia cinética; de interação elétron-elétron e de interação elétron-campo externo, dados por:

$$\hat{T} = \int \nabla \hat{\psi}^+(\vec{r}) \nabla \hat{\psi}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.5)$$

$$\hat{U} = \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \hat{\psi}^+(\vec{r}) \hat{\psi}^+(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.6)$$

$$\hat{V} = \int v(\vec{r}) \hat{\psi}^+(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.7)$$

Se denominarmos $|\theta\rangle$, o estado fundamental do operador \hat{H} , do sistema de N partículas com auto-valor não degenerado, podemos expressar a densidade eletrônica do sistema por:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \theta | \hat{\rho} | \theta \rangle \quad (2.8)$$

onde $\hat{\rho}$ é o operador densidade eletrônica definido pelos operadores de campo, como se segue:

$$\hat{\rho}(\vec{r}) \equiv \hat{\psi}^+(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) \quad (2.9)$$

- Demonstração do Teorema 1

A prova será feita por redução ao absurdo.

Suponhamos que existam dois estados fundamentais diferentes $|\theta\rangle$ e $|\theta'\rangle$ correspondentes às Hamiltonianas \hat{H} e \hat{H}' e aos potenciais $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ (tais que $v(\vec{r}) \neq v'(\vec{r}) + \text{cte}$) de sistemas eletrônicos com a mesma densidade de carga $\rho(\vec{r})$. Devi-

do ao fato de se supor estados fundamentais das Hamiltonianas \hat{H} e \hat{H}' , com auto-valores não degenerados E e E' , vale a propriedade de mínimo do valor esperado, com relação a variações no estado do sistema. Assim, temos as desigualdades:

$$\langle \theta | \hat{H} | \theta \rangle < \langle \theta' | \hat{H} | \theta' \rangle = \langle \theta' | \hat{H}' | \theta' \rangle + \langle \theta' | \hat{V} - \hat{V}' | \theta' \rangle$$

e

(2.10)

$$\langle \theta' | \hat{H}' | \theta' \rangle < \langle \theta | \hat{H}' | \theta \rangle = \langle \theta | \hat{H} | \theta \rangle + \langle \theta | \hat{V}' - \hat{V} | \theta \rangle$$
(2.11)

A partir da equação (2.6) podemos escrever

$$\langle \theta' | \hat{V} - \hat{V}' | \theta' \rangle = \int \left[v(\vec{r}) - v'(\vec{r}) \right] \langle \theta' | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) | \theta' \rangle =$$

$$\int \left[v(\vec{r}) - v'(\vec{r}) \right] \rho'(\vec{r}) d\vec{r}$$
(2.12)

e

$$\langle \theta | \hat{V}' - \hat{V} | \theta \rangle = \int \left[v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) \right] \langle \theta | \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) | \theta \rangle =$$

$$= \int \left[v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) \right] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$
(2.13)

Como, por hipótese, E e E' são auto-valores, respectivamente, de \hat{H} e \hat{H}' , segue que

$$\langle \theta | \hat{H} | \theta \rangle = E \quad \text{e} \quad \langle \theta' | \hat{H}' | \theta' \rangle = E' \quad (2.14)$$

Substituindo (2.12), (2.13) e (2.14) em (2.10) e (2.11), temos

$$E < E' + \int \left[v(\vec{r}) - v'(\vec{r}) \right] \rho'(\vec{r}) d\vec{r}$$
(2.15)

$$E' < E + \int \left[v'(\vec{r}) - v(\vec{r}) \right] \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$
(2.16)

Somando as duas inequações e levando em conta a hipótese feita de que $\rho(\vec{r}) = \rho'(\vec{r})$, chegamos ao absurdo

$$E + E' < E' + E$$

que nos permite concluir que $v(\vec{r})$ é um funcional único da densidade de carga.

Uma consequência imediata deste teorema é que uma vez fixada a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ do sistema no estado fundamental, este estado fica automaticamente definido. Isto se deve ao fato da Hamiltoniana \hat{H} ficar totalmente conhecida, uma vez que o potencial $v(\vec{r})$ é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Consequentemente, o valor esperado da Hamiltoniana \hat{H} , também é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Isto é:

$$E_V[\rho] = \langle \theta | \hat{H} | \theta \rangle = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho] \quad (2.18)$$

onde $F[\rho] \equiv \langle \theta | \hat{T} + \hat{U} | \theta \rangle$

- Demonstração do Teorema 2

Suponhamos um funcional

$$E_V[\rho'] = \int v(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho'] \quad (2.19)$$

construído a partir de duas funções arbitrárias $v(\vec{r})$ e $\rho'(\vec{r})$. O funcional $F[\rho']$

$$F[\rho'] = \langle \theta' | \hat{T} + \hat{U} | \theta' \rangle \quad (2.20)$$

onde $|\theta'\rangle$ é o estado fundamental para a hamiltoniana $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}' + \hat{U}$. Nesta hamiltoniana

$$V' = \int v'(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) d\vec{r}$$

onde $v'(\vec{r})$ é definido pelo funcional $v[\rho']$ - potencial externo que age sobre um sistema eletrônico no estado fundamental $|\theta'\rangle$ com hamiltoniana $\hat{H}' = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}'$, isto é,

$$v'(\vec{r}) = v[\rho'] \quad (2.21)$$

Neste caso, provamos a seguir, que $E_V[\rho']$ é mínimo se $\rho' = \rho[v]$

$$\begin{aligned} E_V[\rho'] &= \int v(\vec{r}) \rho'(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho'] = \\ &= \langle \theta' | \hat{V} | \theta' \rangle + \langle \theta' | \hat{T} + \hat{U} | \theta' \rangle = \langle \theta' | \hat{H} | \theta' \rangle \end{aligned} \quad (2.22)$$

Como $|\theta\rangle$ é o estado fundamental para a Hamiltoniana \hat{H} , temos que

$$E_V[\rho'] = \langle \theta' | \hat{H} | \theta' \rangle > \langle \theta | \hat{H} | \theta \rangle = E_V[\rho]$$

ou ainda

$$E_V[\rho[v]] < E_V[\rho']$$

para qualquer $\rho' \neq \rho[v]$.

3. FORMALISMO DE PARTÍCULA ÚNICA

A fim de facilitar a compreensão dos próximos passos é conveniente ter em mente que o funcional $F[\rho]$ deve conter a energia cinética dos elétrons, assim como toda e qualquer energia de origem coulombiana, que exprima interação entre elétrons, visto que a interação destes com o campo externo está definida no termo

$$\int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.1)$$

Nesta seção, desenvolveremos um formalismo para calcular a densidade de carga de um sistema eletrônico no estado fundamental, sujeito a um potencial externo $v(\vec{r})$. Este procedimento baseia-se na possibilidade de separar o funcional $F[\rho]$ em três termos:

$$F[\rho] = T_0 + U_c + E_{xc} \quad (3.2)$$

A parcela T_0 exprime a energia cinética de um sistema de N partículas independentes, em um potencial externo $v_{ind}(\vec{r})$, com densidade de carga eletrônica igual a do sistema de N partículas interagentes. A parcela U_c é um funcional único da densidade de carga, definido pela energia de interação coulombiana clássica

$$U_c[\rho] = \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.3)$$

Finalmente temos a parcela E_{xc} , representando a energia de Exchange-correlação, que pode ser interpretada como correção nas parcelas T_0 e $U_c[\rho]$, para que continuemos a tratar o problema de partículas interagentes. Isto é, poderíamos escrever

$$F[\rho] = T + U \quad (3.4)$$

$$\text{onde} \quad T = T_0 + T_{xc} \quad (3.5)$$

$$U = U_c[\rho] + U_{xc} \quad (3.6)$$

$$E_{xc} = T_{xc} + U_{xc} \quad (3.7)$$

com T_{xc} significando a correção em T_0 para que T seja a energia cinética de partículas interagentes e U_{xc} exprimindo a correção em $U_c[\rho]$ para que U represente de maneira precisa a energia devido as interações coulombianas de um sistema de fêrmions.

Teorema: A energia cinética de um sistema de elétrons independentes, sob a influência de um potencial externo $v_{ind}(\vec{r})$, é um funcional único da densidade de carga eletrônica $\rho(\vec{r})$.

A Hamiltoniana de um sistema de elétrons independentes, sujeito a um potencial externo $v_{ind}(\vec{r})$ é

$$\hat{H}_{ind} = \hat{T}_0 + \hat{V}_{ind} \quad (3.8)$$

onde

$$\hat{T}_0 = \int \nabla \hat{\psi}^\dagger \nabla \hat{\psi} d\vec{r} \quad \text{e} \quad \hat{V}_{ind} = \int v_{ind}(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger \hat{\psi} d\vec{r} \quad (3.9)$$

De maneira análoga à demonstração do Teorema 1, da seção 2, pode-se provar que $v_{ind}(\vec{r})$ é funcional único da densidade de eletrônica $\rho(\vec{r})$ do sistema, no estado fundamental. Por conseguinte, a Hamiltoniana \hat{H}_{ind} fica devidamente definida, assim como o estado fundamental $|\theta\rangle_{ind}$. Consequentemente, podemos concluir que a energia cinética, definida por

$$T_0[\rho] \equiv \langle \theta_{ind} | \hat{T} | \theta_{ind} \rangle \quad (3.10)$$

é funcional único da densidade de carga eletrônica no estado fundamental.

Agora podemos concluir que sendo $F[\rho]$, $T_0[\rho]$ e $U_c[\rho]$, da equação (3.2), funcionais ÚNICOS da densidade de car-

ga eletrônica, o termo de Exchange-correlação também é um funcional deste tipo.

Até aqui, o conjunto completo de funções $\{\psi_i\}$ que define os operadores de campo $\hat{\psi}^+(\vec{r})$ e $\hat{\psi}(\vec{r})$ é absolutamente arbitrário. Em seguida, construiremos estes operadores de campo, com o conjunto completo das auto-funções da Hamiltoniana do sistema de partículas independentes. Segue que:

$$\hat{\psi}^+(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \hat{a}_i^\dagger \quad \text{e} \quad \hat{\psi}(\vec{r}) = \sum_i \phi_i \hat{a}_i \quad (3.11)$$

onde ϕ_i é solução da equação abaixo:

$$\left[-\nabla^2 + v_{\text{ind}}(\vec{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.12)$$

É conveniente lembrar que o sistema de N partículas independentes foi definido de modo que possua a mesma densidade de carga $\rho(\vec{r})$ que o sistema de N partículas interagentes. Este fato não contradiz o Teorema 1, porque as Hamiltonianas dos dois sistemas são diferentes. Isto é

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U} \quad \text{e} \quad \hat{H}_{\text{ind}} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.13)$$

A densidade de carga dos dois sistemas é descrita por

$$\rho(\vec{r}) = \langle \theta | \hat{\psi}(\vec{r})^\dagger \hat{\psi}(\vec{r}) | \theta \rangle = \langle \theta_{\text{ind}} | \hat{\psi}^+(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) | \theta_{\text{ind}} \rangle \quad (3.14)$$

onde $|\theta_{\text{ind}}\rangle$ é o estado fundamental da Hamiltoniana \hat{H}_{ind} e $|\theta\rangle$ é o estado fundamental de \hat{H} .

O estado $|\theta_{\text{ind}}\rangle$ é do tipo $|1, 1 \dots 1, 0 \dots\rangle$, onde se ocupa os N primeiros estados de uma partícula de energias mais baixas. Isto porque a energia total do sistema é a soma das energias de uma partícula.

Assim a densidade de carga $\rho(\vec{r})$ dos dois sistemas, em

seus respectivos estados fundamentais, fica definida pela expressão:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{ij} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \langle \theta_{ind} | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \theta_{ind} \rangle = \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (3.15)$$

onde $\langle \theta_{ind} | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \theta_{ind} \rangle = \delta_{ij} \eta(\epsilon_F - \epsilon_i)$

$$\eta(\epsilon_F - \epsilon_i) = \begin{cases} 1 & \text{se } \epsilon_i < \epsilon_F \\ 0 & \text{se } \epsilon_i > \epsilon_F \end{cases}$$

e ϵ_F é a energia de Fermi.

Além da densidade de carga podemos escrever o funcional $T_0[\rho]$ em termos das funções ϕ_i . Segue que

$$\begin{aligned} T_0[\rho] &= \langle \theta_{ind} | \hat{T} | \theta_{ind} \rangle = \sum_{ij} \int \nabla \phi_i^*(\vec{r}) \nabla \phi_j(\vec{r}) \langle \theta_{ind} | \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_j | \theta_{ind} \rangle = \\ &= \sum_{i=1}^N \int \nabla \phi_i^*(\vec{r}) \nabla \phi_i(\vec{r}) \quad (3.16) \end{aligned}$$

A partir das equações (3.2), (3.3) e (3.16) podemos escrever a equação (2.1) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} E_V[\rho] &= \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_{i=1}^N \int \nabla \phi_i^*(\vec{r}) \nabla \phi_i(\vec{r}) + \\ &+ \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad (3.17) \end{aligned}$$

A equação acima não está totalmente definida. Isto porque para determinar a energia global de um sistema eletrônico através dessa equação precisamos conhecer as funções $v(\vec{r})$, $\rho(\vec{r})$ e $\phi_i^*(\vec{r})$ e a forma do funcional $E_{xc}[\rho]$. Como se sabe, $v(\vec{r})$ é o potencial que atua sobre o sistema eletrônico. De modo geral, quando vamos calcular a energia de um sistema eletrônico já temos as informações necessárias sobre o potencial externo que age so-

bre ele. Por exemplo

$$v(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} \quad (Z \text{ é o número atômico})$$

é um potencial que age sobre os elétrons de um átomo, quando consideramos o núcleo uma carga pontual.

Com relação a densidade de carga, bastaria conhecer as funções ϕ_i , pois $\rho(\vec{r})$ está definida em função destas, na equação (3.15). As funções ϕ_i , por outro lado, são soluções da equação (3.12) que, por sua vez, só pode ser resolvida quando conhecemos o potencial $v_{ind}(\vec{r})$.

Em resumo, para calcular a energia global do sistema, precisamos conhecer o potencial $v_{ind}(\vec{r})$ e a forma do funcional $E_{xc}[\rho]$.

O potencial $v_{ind}(\vec{r})$ pode ser determinado com o auxílio do Teorema 2, da seção 4, onde demonstramos que existe um funcional $E_v[\rho]$ que é mínimo quando $\rho(\vec{r})$ é densidade eletrônica correta de um sistema de N partículas interagentes, sujeito a um potencial externo $v(\vec{r})$, quando este se encontra no estado fundamental. Assim sendo podemos afirmar que, mantendo $v(\vec{r})$ e N fixos, as variações em primeira ordem do funcional $E_v[\rho]$ em relação a $\rho(\vec{r})$ devem ser nulas. Isto é

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \Big|_{v(\vec{r}) \text{ e } N \text{ fixos}} = 0 \quad (3.18)$$

$$\text{onde} \quad N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.19)$$

Para garantir que o número de partículas seja mantido constante introduziremos um multiplicador de Lagrange ϵ , de modo que as variações se realizem sobre o seguinte funcional:

$$E_V[\rho] + \epsilon \left(N - \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right) \quad (3.20)$$

Assim, devemos impor a condição

$$\delta \left[E_V[\rho] - \epsilon \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right] = 0 \quad (3.21)$$

Substituindo nesta equação a expressão de $E_V[\rho]$, dada por (3.17), temos

$$\int d\vec{r} \left\{ \frac{\delta \left[- \sum_i \nabla \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \right]}{\delta \rho} + v(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \epsilon \right\} \delta \rho = 0 \quad (3.22)$$

Utilizando a equação (3.15) podemos variar $\rho(\vec{r})$ variando independentemente a parte real e a parte imaginária das funções ϕ_i . Uma opção melhor é variar independentemente ϕ_i e ϕ_i^* . Assim, escolhendo

$$\delta \rho = \delta \phi_j^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) \quad (3.23)$$

temos

$$\begin{aligned} \delta \left[\int - \sum_i \nabla \phi_i^*(\vec{r}) \nabla \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \right] &= \int d\vec{r} \nabla(\delta \phi_j^*) \nabla \phi_j = \\ &= \int d\vec{S} \delta \phi_j^* \nabla \phi_j - \int d\vec{r} \delta \phi_j^* \nabla^2 \phi_j \end{aligned} \quad (3.24)$$

O termo de superfície é nulo em todos os casos de interesse, isto é, sempre que ϕ_j for nulo no infinito ou respeitar condições periódicas de contorno.

Assim a minimização da energia leva a

$$\int d\vec{r} \delta \phi_j^* \left[- \nabla^2 + v(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} - \epsilon \right] \phi_j = 0 \quad (3.25)$$

Como as variações $\delta\phi_j^*$ são arbitrárias, as funções ϕ_j devem satisfazer a equação

$$\left[-\nabla^2 + v(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} \right] \phi_j = \epsilon \phi_j \quad (3.26)$$

As equações (3.12) e (3.26) são iguais quando fazemos

$$v_{ind}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho}$$

Tendo encontrado o potencial $v_{ind}(\vec{r})$, para calcular a energia global de um sistema eletrônico, basta determinar o funcional de Exchange-correlação. Entretanto, considerando que a forma exata deste funcional não é conhecida, trataremos na próxima seção, um aproximante deste termo, desenvolvido por Kohn-Sham e que foi utilizado neste trabalho.

4. ENERGIA DE EXCHANGE DE KOHN-SHAM

Kohn e Sham⁽³⁾ obtiveram uma expressão para o funcional $E_{xc}[\rho]$, cuja vantagem é a de ser simples, embora seja desprezada a energia de correlação. Eles assumiram uma forma aproximada para o termo $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, dada por

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (4.1)$$

onde $\epsilon_{xc}(\rho)$, função da densidade de carga, é a energia de exchange e correlação por elétron de um gás homogêneo e uniforme com densidade ρ .

Desta forma o termo $\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$, da equação (3.26), fica definido por um potencial local, dado por

$$\mu_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{d}{d\rho} \left(\rho \epsilon_{xc}(\rho) \right) \quad (4.2)$$

que é a contribuição do termo de Exchange-correlação para o potencial químico de um gás de densidade uniforme ρ .

Na seção 3, equação (3.6), o termo de energia U - valor esperado do operador de interação de elétron-elétron de um sistema de partículas interagentes - foi separado em duas partes. A primeira parcela representava a energia de interação coulombiana clássica e, a segunda, a energia de exchange-correlação definida naquela seção.

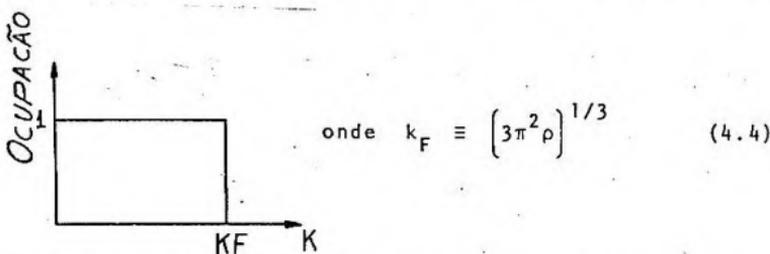
Em seguida, calcularemos o valor esperado do operador \hat{U} para um gás de elétrons, uniforme e homogêneo, no estado fundamental de Hartree-Fock, a fim de reconhecer as duas parcelas de U , mencionadas acima e definir o termo de exchange para o gás em questão.

Para isto, recorremos à teoria de Hartree-Fock⁽⁹⁾, que define os operadores de campo por

$$\hat{\psi}_m(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}, \lambda} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \delta_{\lambda, m} \hat{a}_{\vec{k}, \lambda} \quad (4.3)$$

onde λ é um auto-vetor do operador de spin $\hat{\sigma}_z$; m é a variável de spin e V é o volume ocupado pelo gás.

O estado fundamental nesta teoria é caracterizado pela seguinte população de estado de uma partícula, para um dado valor de spin:



Representaremos o estado de Hartree-Fock do mesmo modo como representamos, na seção 3, o estado fundamental de partículas independentes

$$|\theta_{HF}\rangle = |1, 1 \dots 1, 0 \dots\rangle \quad (4.5)$$

são que, neste caso, ocuparemos os N primeiros estados de uma partícula com $k < k_F$, tal que

$$\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ \hat{a}_{\vec{k}\lambda} |\theta_{HF}\rangle = \eta(k_F - k) \delta_{\lambda\lambda'} |\theta_{HF}\rangle \quad (4.6)$$

onde η é a função degrau.

Podemos agora iniciar o cálculo de U :

$$U = \langle \theta_{HF} | \int d\vec{r} d\vec{r}' \hat{\psi}^+(\vec{r}) \hat{\psi}^+(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \hat{\psi}(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}) | \theta_{HF} \rangle \quad (4.7)$$

ou ainda

$$V = \frac{1}{V^2} \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4 \\ \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4}} \sum_{m, m'} \delta_{\lambda_1, m} \delta_{\lambda_2, m'} \delta_{\lambda_3, m'} \delta_{\lambda_4, m} \int \frac{e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{k}_3 \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{k}_4 \cdot \vec{r}}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \cdot$$

$$\langle \theta_{HF} | \hat{a}_{\vec{k}_1, \sigma_1}^+ \hat{a}_{\vec{k}_2, \sigma_2}^+ \hat{a}_{\vec{k}_3, \sigma_3} \hat{a}_{\vec{k}_4, \sigma_4} | \theta_{HF} \rangle \quad (4.8)$$

Efetuada primeiro a soma de m e m' , e, posteriormente, a soma em λ_3 e λ_4 , obtemos

$$U = \frac{1}{V^2} \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \vec{k}_4 \\ \lambda_1, \lambda_2}} \int \frac{e^{-i\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{k}_2 \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{k}_3 \cdot \vec{r}'} e^{i\vec{k}_4 \cdot \vec{r}}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \cdot$$

$$\langle \theta_{HF} | \hat{a}_{\vec{k}_1, \lambda_1}^+ \hat{a}_{\vec{k}_3, \lambda_2}^+ \hat{a}_{\vec{k}_3, \lambda_2} \hat{a}_{\vec{k}_4, \lambda_1} | \theta_{HF} \rangle \quad (4.9)$$

Sabendo que $\hat{a}_{k\lambda}^+$ e $\hat{a}_{k\lambda}$ são, respectivamente, operadores de criação e aniquilação de férmions que se encontram em estados de uma partícula, caracterizados por (\vec{k}, λ) , e que os estados de Hartree-Fock são estados ortonormais, devemos concluir que o elemento de matriz acima só não será nulo quando:

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_4 \quad \text{e} \quad \vec{k}_2 = \vec{k}_3$$

$$\text{ou} \quad \vec{k}_1 = \vec{k}_3 \quad ; \quad \vec{k}_2 = \vec{k}_4 \quad \text{e} \quad \lambda_1 = \lambda_2$$

Assim

$$U = \frac{1}{V^2} \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2 \\ \lambda_1, \lambda_2}} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \langle \theta_{HF} | \hat{a}_{\vec{k}_1, \lambda_1}^+ \hat{a}_{\vec{k}_2, \lambda_2}^+ \hat{a}_{\vec{k}_2, \lambda_2} \hat{a}_{\vec{k}_1, \lambda_1} | \theta_{HF} \rangle +$$

$$+ \frac{1}{V^2} \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2 \\ \lambda_1}} \int \frac{e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \langle \theta_{HF} | \hat{a}_{\vec{k}_1, \lambda_1}^+ \hat{a}_{\vec{k}_2, \lambda_1}^+ \hat{a}_{\vec{k}_1, \lambda_1} \hat{a}_{\vec{k}_2, \lambda_1} | \theta_{HF} \rangle \quad (4.10)$$

Os operadores $\hat{a}_{k\lambda}$ e $\hat{a}_{k\lambda}^+$, utilizados acima, possuem

as seguintes regras de anti-comutação.

$$\left[\hat{a}_{\vec{k}\lambda}, \hat{a}_{\vec{k}'\lambda'}^+ \right]_+ = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{\lambda,\lambda'} \quad (4.11)$$

$$\left[\hat{a}_{\vec{k}\lambda}, \hat{a}_{\vec{k}'\lambda'} \right]_+ = 0 \quad (4.12)$$

$$\left[\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+, \hat{a}_{\vec{k}'\lambda'}^+ \right]_+ = 0 \quad (4.13)$$

Utilizando estas informações, podemos escrever:

$$U = \frac{1}{V^2} \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2 \\ \lambda_1, \lambda_2}} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \langle \theta_{HF} | \hat{a}_{\vec{k}_1\lambda_1}^+ \hat{a}_{\vec{k}_1\lambda_1} \hat{a}_{\vec{k}_2\lambda_2} \hat{a}_{\vec{k}_2\lambda_2} | \theta_{HF} \rangle - \frac{1}{V^2} \sum_{\substack{\vec{k}_1, \vec{k}_2 \\ \lambda_1}} \int \frac{e^{i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)(\vec{r} - \vec{r}')}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \langle \theta_{HF} | \hat{a}_{\vec{k}_1\lambda_1}^+ \hat{a}_{\vec{k}_1\lambda_1}^+ \hat{a}_{\vec{k}_2\lambda_2} \hat{a}_{\vec{k}_2\lambda_2} | \theta_{HF} \rangle \quad (4.14)$$

Das equações (4.6) e (4.14), temos

$$U = \frac{4}{V^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \int \frac{\eta(k_F - k) \eta(k_F - k_2)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \frac{2}{V^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \int \frac{e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)(\vec{r} - \vec{r}')}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \eta(k_F - k_1) \eta(k_F - k_2) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (4.15)$$

A primeira parcela do segundo membro corresponde ao termo coulombiano clássico, onde

$$\rho = \frac{2}{V} \sum_{\vec{k}} \eta(k_F - k) \quad (4.16)$$

Assim, a energia de exchange é o segundo termo, dado por

$$E_x = - \frac{2}{V^2} \sum_{\vec{k}_1, \vec{k}_2} \eta(k_F - k_1) \eta(k_F - k_2) \int \frac{e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)(\vec{r} - \vec{r}')}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (4.17)$$

Para calcular este termo vamos substituir as somató-

rias em k por integrais, respeitando a condição abaixo

$$\sum_k \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} \quad (4.18)$$

Desta forma, temos

$$E_x = - \frac{2}{(2\pi)^6} \int dk_1 dk_2 \eta(k_F - k_1) \eta(k_F - k_2) \int \frac{e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (4.19)$$

ou ainda

$$E_x = - \frac{2V}{(2\pi)^6} \int d\vec{k}_1 d\vec{k}_2 \eta(k_F - k_1) \eta(k_F - k_2) \int \frac{e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{r}}}{|\vec{r}|} d\vec{r} \quad (4.20)$$

Os resultados das integrais em \vec{r} , \vec{k}_2 e \vec{k}_1 são nesta ordem:

$$\int \frac{e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \cdot \vec{r}}}{|\vec{r}|} d\vec{r} = \frac{4\pi}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|^2}; \quad (4.21)$$

$$\int d\vec{k}_2 \eta(k_F - k_2) \frac{4\pi}{|\vec{k}_1 - \vec{k}_2|^2} = (4\pi)^2 k_F F(K) \quad (4.22)$$

onde $K = \frac{k_1}{k_F}$ e

$$F(K) = \frac{1}{2} + \frac{1 - K^2}{4K} \ln \frac{|1 + K|}{|1 - K|}; \quad (4.23)$$

e

$$\int d\vec{k}_1 \eta(k_F - k_2) (4\pi)^2 F(k_1/k_F) = 16\pi^3 k_F^4 \quad (4.24)$$

Finalmente, temos a equação (4.20) sob a forma

$$E_x = - \frac{V k_F^4}{2\pi^3} \quad (4.25)$$

Das equações (4.4) e (4.25) obtemos a energia de Exchange para o gás de elétrons em função da densidade. Segue que

$$E_x[\rho] = - 3V \rho \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (4.26)$$

Resta-nos agora definir a função $E_{xc}[\rho]$ - energia de

exchange por elétron de um gás homogêneo e uniforme com densidade ρ . Isto é

$$\epsilon_{xc}[\rho] = \frac{E_x[\rho]}{N} = -3 \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (4.27)$$

Assim sendo, a equação (4.1) fica reduzida a:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = -3 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (4.28)$$

e a equação (4.2), que define o potencial químico relativo ao termo de Exchange adquire a forma

$$\mu_{xc} = -4 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (4.29)$$

Tendo encontrado um aproximante para o funcional de exchange, as equações que definem a energia global e a densidade de carga de um sistema de elétrons interagentes no estado fundamental são, respectivamente:

$$E_v[\rho] = - \sum_i \int \nabla \phi_i^* \nabla \phi_i + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - 3 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (4.30)$$

$$e \quad \rho(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (4.31)$$

onde ϕ_i satisfaz a equação de uma partícula

$$\left[-\nabla^2 + v(\vec{r}) + 2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - 4 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (4.32)$$

cuja solução pode ser obtida por métodos auto-consistentes.

Neste trabalho, não temos interesse em resolver diretamente estas equações. Na próxima seção, desenvolveremos um método variacional que ajuste, da melhor maneira possível, a forma a-

nalítica da densidade eletrônica do sistema, descrita na introdução (seção 1), à densidade de Kohn-Sham, definida pelas equações (4.31) e (4.32).

O termo de Exchange de Kohn-Sham é uma aproximação muito boa da forma exata deste funcional. De modo que, em verdade, estaremos calculando um aproximante analítico da densidade real do sistema.

5. MÉTODO VARIACIONAL

Em um artigo recente⁽⁴⁾, Ferreira e colaboradores consideraram os efeitos de um aproximante da densidade de carga sobre a energia global de um sistema eletrônico. Eles definiram e assumiram uma densidade eletrônica $n(\vec{r})$ próxima à densidade verdadeira $\rho(\vec{r})$ definida pela equação (4.31) e obtiveram o seguinte funcional:

$$E[\phi_i^*, \phi_i, n, v_{ind}] = \sum_i \int \nabla \phi_i^* \nabla \phi_i + \int V[p] n(\vec{r}) d\vec{r} + \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n] + \int v_{ind} [\rho(\vec{r}) - n(\vec{r})] \quad \left(\begin{array}{l} \text{em unidades} \\ \text{atômicas} \end{array} \right) \quad (5.1)$$

onde $\{\phi_i\}$ é um conjunto de funções de uma partícula (elêtron), que define a densidade eletrônica real através da equação

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad (5.2)$$

$E_{xc}[n]$ é o funcional de Exchange-correlação; $n(\vec{r})$ é o aproximante da densidade; $V[p]$ é um funcional da densidade de prótons $p(\vec{r})$ que, no caso de átomos, define o potencial externo por

$$V[p] = -2 \int \frac{p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{em unidades atômicas}) \quad (5.3)$$

e $v_{ind}(\vec{r})$ é uma função multiplicadora de Lagrange para o vínculo:

$$n(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \quad (5.4)$$

É importante verificar que o funcional de energia proveniente da teoria de Hohenberg e Kohn, e o funcional de Ferreira et al. coincidem quando o vínculo acima (equação 5.4) é satisfeito.

Igualando a zero a derivada funcional com respeito a ψ_i ou ψ_i^* , com a condição

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (5.5)$$

obtemos uma equação de Schrodinger para o j -ésimo elétron, onde $v_{ind}(\vec{r})$ aparece como potencial. Isto é

$$\frac{\delta E \left[\psi_i^*, \psi_i, n, v \right]}{\delta \psi_j^*} \Bigg|_{N, n(\vec{r}), v_{ind}} = \frac{\delta \left(E \left[\psi_i^*, \psi_i, n, v \right] - \epsilon \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \right)}{\delta \psi_i^*} = 0 \quad (5.6)$$

implica na equação:

$$\int \delta \psi_j^* \left[-\nabla^2 + v_{ind}(\vec{r}) - \epsilon \right] \psi_j d\vec{r} = 0 \quad (5.7)$$

e como as variações em ψ^* são arbitrárias, as funções ϕ_j devem respeitar a equação:

$$\left[-\nabla^2 + v_{ind} \right] \phi_j = \epsilon_j \phi_j \quad (5.8)$$

Agora, se as variações em primeira ordem no funcional $E \left[\psi^*, \psi, n, v_{ind} \right]$ com respeito a $n(\vec{r})$ são nulas, obtemos uma equação para $v_{ind}(\vec{r})$. Segue abaixo que

$$\frac{\delta E \left[\psi^*, \psi, n, v_{ind} \right]}{\delta n} \Bigg|_{\phi, v_{ind}} = 0 \quad (5.9)$$

Implica

$$\int \delta n(\vec{r}) \left[v[p] + 2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_x[n]}{\delta n} - v_{ind}(\vec{r}) \right] = 0 \quad (5.10)$$

de maneira que $v_{ind}(\vec{r})$ fica definido por

$$v_{ind}(\vec{r}) = -2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + 2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_x[n]}{\delta n} \quad (5.11)$$

Portanto, podemos reescrever a equação (5.8) sob a forma:

$$\left(-\nabla^2 - 2 \int \frac{p(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + 2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (5.12)$$

Finalmente, temos que se igualássemos a zero a derivada funcional de $E[\psi_i^*, \psi, n, v_{ind}]$ em relação a $v_{ind}(\vec{r})$, obteríamos diretamente o vínculo descrito pela equação (5.4), que tornaria as equações (5.1), (5.2) e (5.12) idênticas àquelas provenientes da teoria de Hohenberg-Kohn, quando aplicada em átomos.

No entanto, com intuito de calcular os parâmetros da densidade de carga eletrônica descrita por (1.1), apresentaremos uma segunda maneira de satisfazer o vínculo dado por (5.4).

A idéia baseia-se no fato do funcional (5.1) descrever o estado fundamental de um átomo. Desta forma, variações em primeira ordem deste funcional, em relação a qualquer parâmetro ou função, devem ser nulas.

Assim sendo, se δ_i é um parâmetro da densidade analítica de carga, conseqüentemente é, também, um parâmetro da energia do sistema e portanto, deve valer a condição:

$$\frac{\partial E}{\partial \delta_i} = \int \frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} \frac{\partial \phi_i}{\partial \delta_i} + \int \frac{\delta E}{\delta n} \frac{\partial n}{\partial \delta_i} + \int \frac{\delta E}{\delta v_{ind}} \frac{\partial v_{ind}}{\partial \delta_i} = 0 \quad (5.13)$$

Ocorre que, considerando válidas as equações (5.8) e (5.11), automaticamente temos

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\delta E}{\delta n} = 0 \quad (5.14)$$

e, portanto, a equação (5.13) fica reduzida a

$$\int \frac{\delta E}{\delta v_{ind}} \frac{\partial v_{ind}}{\partial \delta_i} d\vec{r} = 0 \quad (5.15)$$

permitindo, desta forma, o cálculo dos parâmetros da densidade eletrônica (1.1).

De outra forma, igualando a zero a variação em $E[\phi_i^*, \phi, n, v_{ind}]$ com respeito a v_{ind} ,

$$\delta E = \int \frac{\delta E}{\delta v} \delta v = 0 \quad (5.16)$$

onde δv é a variação em $v(\vec{r})$ expressa por

$$\delta v = \frac{\partial v}{\partial \delta_i} d\delta_i \quad (5.17)$$

obtemos, pela substituição de (5.17) em (5.16), a condição (5.15).

Utilizamos a equação (5.15) para calcular apenas um dos parâmetros, os outros três foram fixados de acordo com a teoria de Thomas-Fermi para átomos com muitos elétrons.

Na próxima seção, apresentamos esta teoria e o método utilizado para calcular os parâmetros.



6. ATOMO DE THOMAS-FERMI

Thomas e Fermi desenvolveram um modelo atômico utilizando a teoria de gás de elétrons livres de Fermi-Dirac. Eles assumiram que o potencial efetivo - criado pelo núcleo e demais elétrons - que atua sobre um dado elétron, é um potencial central representado por $v(r)$, onde r é a distância entre o núcleo e o elétron em questão.

Além da hipótese de campo central, eles assumiram que o potencial $v(r)$ varia suficientemente pouco quando adicionamos ou subtraímos da distância r (elétron-núcleo) um comprimento de onda eletrônico. Isto é, consideraram que

$$v(r \pm \lambda) \approx v(r),$$

onde λ é o comprimento de onda.

Esta hipótese permite o uso local da estatística de gás de elétrons livres. Para isto, consideremos uma região do átomo, ao redor da posição \vec{r} , onde o potencial $v(r)$ varia muito lentamente. Desta forma o gás de elétrons que se encontra nesta região, no estado fundamental, respeita a estatística de Fermi e Dirac que passamos a descrever.

A estatística de elétrons livres prevê uma densidade eletrônica dada por

$$n = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (6.1)$$

onde k_F é o momento de Fermi, definido por uma superfície equipotencial esférica da função de energia

$$E(\vec{k}) = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (\text{unidades atômicas}) \quad (6.2)$$

Proveniente da solução da equação de Schroedinger, de uma partícula

la para o gás em questão.

As auto-funções da Hamiltoniana de elétron livre são ondas planas que, para efeito de contagem de estados de uma partícula, respeitam condições periódicas de contorno.

A equação (6.1) pode ser obtida através da hipótese de que todo estado de momento k , tal que $k < k_F$, é ocupado de acordo com o princípio de exclusão de Pauli.

Podemos definir o potencial químico da região do átomo de Thomas-Fermi que respeita a estatística de elétrons livres. Ele é a menor energia necessária para retirar um elétron da mencionada região.

A energia de um elétron, com momento \vec{k} , dessa região, é a soma da energia potencial com a energia cinética; ou seja,

$$\epsilon(k) = k^2 + v_{ef}(\vec{r}) \quad (6.3)$$

onde
$$v_{ef} = -\sqrt{2} v(\vec{r}) \quad (\text{unidades atômicas}) \quad (6.4)$$

Assim sendo, o potencial químico fica definido por

$$-\mu_0 = k_F^2 + v_{ef}(r) \quad (6.5)$$

Para que o átomo no estado fundamental permaneça em equilíbrio termodinâmico, é necessário que todas as regiões do átomo possuam o mesmo potencial químico ($\mu_0 = \text{constante}$).

A equação (6.4) relaciona o potencial $v(\vec{r})$ com o momento de Fermi k_F , em torno de cada posição \vec{r} . Admitindo que a distâncias muito grandes do núcleo não haja elétrons ($k_F = 0$) e que, nesse limite ($r \rightarrow \infty$), o potencial efetivo tenda a zero, concluímos, através de (6.5), que o potencial químico μ_0 , descrito anteriormente, é nulo em todo espaço.

A partir das equações (6.1) e (6.5) podemos escrever a

relação entre o potencial efetivo e a densidade eletrônica local, sob a forma:

$$v_{ef}(r) = - \left[3\pi^2 n(r) \right]^{2/3} \quad (6.6)$$

Além da equação (6.6) podemos utilizar uma outra relação - a conhecida equação de Poisson - que permite determinar uma equação diferencial para $v_{ef}(r)$.

A equação de Poisson, em unidades atômicas, tem a forma

$$\nabla^2 v(\vec{r}) = - 4\pi \rho(\vec{r}) \quad (6.7)$$

onde
$$\rho(\vec{r}) = - \sqrt{2} n(\vec{r}) \quad (6.8)$$

Aqui, $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga eletrônica.

Assim, combinando as equações (6.1), (6.6), (6.7) e (6.8) com a hipótese de campo central, temos:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} \left[r v_{ef}(r) \right] = - \frac{8}{3\pi} (-v_{ef})^{3/2} \quad (6.9)$$

Por conveniência, introduziremos uma função $\chi(x)$ definida por

$$v_{ef}(r) = - \frac{2Z}{r} \chi(x) \quad (6.10)$$

tal que
$$x = \frac{Z^{1/3} r}{b} ; \quad (6.11)$$

$$b = \frac{1}{2} \left[\frac{3\pi}{4} \right]^{2/3} \approx 0.885$$

e x é uma variável adimensional.

Conseqüentemente, a equação (6.9) adquire a forma

$$\frac{d^2 \chi}{dx^2} = x^{-1/2} \chi^{3/2}(x) \quad (6.12)$$

onde
$$\lim_{x \rightarrow \infty} \chi(x) = \text{constante} \quad (\text{Ions}) \quad (6.13)$$

e
$$\lim_{x \rightarrow \infty} \chi(x) = 0 \quad (\text{Átomos neutros}) \quad (6.14)$$

A hipótese de campo central implica (via equação 6.6) em uma distribuição eletrônica esfericamente simétrica. Desta forma, devemos esperar que um elétron, nas proximidades do núcleo, possua um potencial efetivo do tipo:

$$v_{ef}(r) = - \frac{2Z}{r} \quad (6.15)$$

Assim sendo, a função $\chi(x)$ deve respeitar a condição de contorno

$$\lim_{x \rightarrow 0} \chi(x) = 1 \quad (6.16)$$

A equação diferencial (6.12) pode ser resolvida por integração numérica. Landau e Lifchitz⁽⁵⁾ apresentaram uma tabela de valores para $\chi(x)$.

Devemos esperar que o modelo atômico de Thomas-Fermi a aproxime-se melhor da realidade, para átomos com muitos elétrons pois, só assim, em altas densidades, o uso da teoria de gás de elétrons livres de Fermi e Dirac é justificável.

Em seguida, apresentaremos um método variacional que permite encontrar os parâmetros da densidade eletrônica, dada pela equação (1.1), no contexto da Teoria de Thomas-Fermi.

Para isto admitiremos, como hipótese de trabalho, que a função $n(r)$ seja um aproximante da densidade eletrônica, de um átomo neutro.

A equação (1.1) da seção 1, define a densidade eletrônica sob a forma:

$$n(r) = \frac{N_1 \delta_1^2}{4\pi r} e^{-\delta_1 r} + \frac{N_2 \delta_2^2}{4\pi r} e^{-\delta_2 r} \quad (6.17)$$

onde N_1 , N_2 , δ_1 e δ_2 são parâmetros.

A condição de neutralidade de carga determina que

$$\int n(r) d^3r = N_1 + N_2 = Z \quad (\text{é o número atômico}) \quad (6.18)$$

Podemos agora definir o potencial efetivo $v_p(r)$, de um átomo com densidade eletrônica $n(r)$, através da equação de Poisson; ou seja, combinando as equações (6.4), (6.7) e (6.8) obtemos a equação diferencial

$$\frac{d^2}{dr^2} \left[r v_p(r) \right] = -8\pi n(r) \quad (6.19)$$

que por integração direta, resulta em

$$v_p(r) = A + \frac{B}{r} - \frac{2N_1}{r} e^{-\delta_1 r} - \frac{2N_2}{r} e^{-\delta_2 r} \quad (6.20)$$

Para determinar as constantes A e B, devemos impor condições de contorno. Utilizaremos, para esse fim, as relações:

$$\lim_{r \rightarrow 0} v_p(r) = -\frac{2Z}{r} \quad (6.21)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} v_p(r) = 0 \quad (6.22)$$

Desse modo temos o potencial efetivo $v_p(r)$ dado por:

$$v_p(r) = -\frac{2(Z - N_1 - N_2)}{r} - \frac{2N_1}{r} e^{-\delta_1 r} - \frac{2N_2}{r} e^{-\delta_2 r} \quad (6.23)$$

Recorrendo à condição (6.18) chegamos a:

$$v_p(r) = -\frac{2N_1}{r} e^{-\delta_1 r} - \frac{2N_2}{r} e^{-\delta_2 r} \quad (6.24)$$

$$e \quad N_1 + N_2 = Z \quad (6.25)$$

O próximo passo consiste em determinar a versão parametrizada do aproximante da função $\chi(x)$. Para isto, basta combinar as equações (6.10), (6.11), (6.24) e (6.25). Essa combinação resulta em

$$\chi_p(x) = \xi_1 e^{-j_1 x} + \xi_2 e^{-j_2 x} \quad (6.26)$$

$$\text{onde} \quad \xi_1 + \xi_2 = 1 \quad (6.27)$$

com as seguintes definições:

$$\xi_1 = \frac{N_1}{z} \quad (6.28)$$

$$\xi_2 = \frac{N_2}{z} \quad (6.29)$$

$$j_1 = b z^{-1/3} \delta_1 \quad (6.30)$$

$$j_2 = b z^{-1/3} \delta_2 \quad (6.31)$$

É óbvio que a função $\chi(x)$, definida por (6.26), não é solução da equação (6.12). No entanto, podemos determinar os parâmetros ξ_1, ξ_2, j_1 e j_2 , variacionalmente, de maneira que essa função fique próxima da solução real.

Seja $F[\bar{\chi}(x)]$ um funcional de $\bar{\chi}(x)$, definida por

$$F[\bar{\chi}] = \int_0^{\infty} \left\{ \left(\frac{d\bar{\chi}(x)}{dx} \right)^2 + \frac{4}{5} x^{-1/2} \bar{\chi}(x)^{5/2} \right\} dx \quad (6.32)$$

tal que $\bar{\chi}(x)$ respeite as seguintes condições de contorno:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \bar{\chi}(x) = 1 \quad (6.33)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \bar{\chi}(x) = 0 \quad (6.34)$$

Se $F[\bar{\chi}(x)]$ é extremo para uma certa função $\bar{\chi}(x) = \chi(x)$, então, é possível provar que $\chi(x)$ é solução da equação

$$\frac{d^2 \chi(x)}{dx^2} = x^{-1/2} \chi^{3/2}(x) \quad (6.35)$$

Para realizar essa prova, consideremos a função $\bar{\chi}(x)$ definida abaixo:

$$\bar{\chi}(x) = \chi(x) + \delta\chi(x) \quad (6.36)$$

onde $\chi(x)$ é a função que torna $F[\bar{\chi}(x)]$ extremo, e $\delta\chi(x)$ é um incremento nessa função.

Se $\bar{\chi}(x)$ e $\chi(x)$ satisfazem as condições de contorno

(6.33) e (6.34), então, devemos ter:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \delta\chi(x) = 0 \quad \text{e} \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \delta\chi(x) = 0 \quad (6.37)$$

Quando substituimos $\chi(x)$ por $\bar{\chi}(x)$ a variação em $F[\chi(x)]$ deve ser nula. Isto é

$$\delta F = F[\bar{\chi}(x)] - F[\chi(x)] = 0 \quad (6.38)$$

ou ainda

$$\int_0^{\infty} \left\{ 2 \frac{d\chi(x)}{dx} \frac{d\delta\chi(x)}{dx} + 2x^{-1/2} \chi^{3/2}(x) \delta\chi(x) \right\} dx = 0 \quad (6.39)$$

Integrando por partes, temos

$$\int_0^{\infty} 2 \left\{ \frac{d}{dx} \left(\frac{d\chi}{dx} \delta\chi(x) \right) - \delta\chi(x) \frac{d^2\chi(x)}{dx^2} + x^{-1/2} \chi^{3/2}(x) \delta\chi(x) \right\} dx = 0 \quad (6.40)$$

da qual tiramos

$$\frac{d\chi(x)}{dx} \delta\chi(x) \Big|_0^{\infty} + \int \delta\chi \left(-\frac{d^2\chi(x)}{dx^2} + x^{-1/2} \chi^{3/2}(x) \right) dx = 0 \quad (6.41)$$

Devido à condição (6.37) e ao fato de $\chi(x)$ ser uma variação arbitrária (longe dos extremos da integral), a função $\chi(x)$ é solução da equação (6.34) ((6.12)).

Em resumo, obtemos um método variacional que permite calcular os parâmetros da função $\chi_p(x)$.

Ocorre que, por definição, as funções $\chi_p(x)$ satisfazem as condições de contorno (6.33) e (6.34). Isso permite a variação do funcional através dos parâmetros, sem modificar os extremos (zero e infinito) da função $\chi_p(x)$.

Assim, a equação (6.38) é substituída por:

$$\frac{\partial F[\chi_p(x)]}{\partial p} = 0 \quad (6.42)$$

onde p é igual a um dos parâmetros $\{\xi_1, \xi_2, j_1$ ou $j_2\}$.

É importante frisar que a condição (6.42) não define a solução da equação diferencial (6.12); ela apenas permite calcular os parâmetros de maneira que a função $\chi_p(x)$ defina uma boa aproximação da solução real.

Aplicando a condição (6.42) para os parâmetros ξ_1, j_1 e j_2 - o parâmetro ξ_2 define a mesma equação que ξ_1 , devido a condição $\xi_1 + \xi_2 = 1$ - temos um sistema de três equações a três incógnitas que pode ser resolvido numericamente.

A técnica de resolução é bastante simples, não havendo, portanto, necessidade de detalhes.

Os resultados obtidos são:

$$\xi_1 = 0.333 \quad (6.43)$$

$$\xi_2 = 0.667 \quad (6.44)$$

$$j_1 = 2.854 \quad (6.45)$$

$$j_2 = 0.492 \quad (6.46)$$

Substituindo (6.43) - (6.46) em (6.28) - (6.31), temos:

$$N_1 = 0.333 Z \quad (6.47)$$

$$N_2 = 0.667 Z \quad (6.48)$$

$$\delta_1 = 3.223 Z^{1/3} \quad (6.49)$$

$$\delta_2 = 0.556 Z^{1/3} \quad (6.50)$$

Assim, tendo determinado os parâmetros, obtemos um aproximante da densidade eletrônica de Thomas-Fermi pela equação (6.17).

Na próxima seção, aplicaremos o método variacional desenvolvido na seção 5, sobre a densidade eletrônica parametrizada (6.17).

7. CÁLCULOS E COMENTÁRIOS

Na seção anterior, calculamos os parâmetros da função $n(r)$ visando encontrar um aproximante da densidade eletrônica prevista pelo modelo de Thomas-Fermi. Em verdade, efetuamos esse cálculo com intuito de avaliar as ordens de grandeza dos parâmetros envolvidos e, principalmente, para utilizar os resultados no cálculo do aproximante da densidade eletrônica de átomos com níveis quantizados.

As considerações, sobre os extremos (perto do núcleo e longe do átomo) do potencial clássico de origens coulombiana, efetuadas para o modelo de Thomas-Fermi também são válidas para o átomo quantizado com hipótese de núcleo pontual. Isto gera, como já vimos um vínculo entre os parâmetros N_1 e N_2 da densidade $n(r)$. Desta forma, a função $n(r)$ que possui quatro parâmetros tem apenas três variacionais.

Com objetivo de simplificar os cálculos computacionais reduzimos o número de parâmetros variacionais de três para um. Fixamos N_1 , N_2 e δ_1 com os valores obtidos na seção anterior e calculamos o parâmetro δ_2 através do formalismo desenvolvido na seção 6.

Escolhemos δ_2 como parâmetro livre porque ele define a exponencial de decaimento mais lento ($\delta_2 < \delta_1$). Essa escolha foi sugerida pelo fato da teoria de Thomas-Fermi ser eficiente nas regiões de grande densidade eletrônica do átomo. Desta forma, procuramos melhorar o parâmetro que está relacionado com os elétrons mais distantes (baixa densidade).

A equação que permite calcular δ_2 foi definida, na

seção 5, por

$$\int \left[\rho(r) - n(r) \right] \frac{\partial v_{ind}(r)}{\partial \delta_2} d\vec{r} = 0 \quad (7.1)$$

onde v_{ind} é um potencial local sob a forma

$$v_{ind}(r) = c(r) + \frac{\delta E_x[n(r)]}{\delta \eta} \quad (7.2)$$

tal que
$$c(r) = 2 \int \frac{n(r') - p(r')}{|r - r'|} d\vec{r}' \quad (7.3)$$

e
$$p(r') = Z \delta(r') \quad (7.4)$$

Utilizando o aproximante de Kohn-Sham para o funcional de Exchange (Equações (4.28) e (4.29)) e as hipóteses, já citadas, sobre o termo coulombiana, temos

$$v_{ind}(r) = - \frac{2(Z - N_1 - N_2)}{r} - \frac{2N_1}{r} e^{-\delta_1 r} - \frac{2N_2}{r} e^{-\delta_2 r} - \beta n(r)^{1/3} \quad (7.5)$$

onde
$$\beta = 4 \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \quad (7.6)$$

Assim, a condição de extremo do funcional de energia adquire a forma

$$\int \left[\rho(r) - n(r) \right] \left[2 N_2 e^{-\delta_2 r} - \frac{\beta}{3} n(r)^{-2/3} \frac{\partial n(r)}{\partial \delta_2} \right] \quad (7.7)$$

onde

$$\frac{\partial n(r)}{\partial \delta_2} = - \frac{N_2 \delta_2^2}{4\pi} e^{-\delta_2 r} + \frac{N_2 \delta_2}{2\pi r} e^{-\delta_2 r} \quad (7.8)$$

A densidade eletrônica $\rho(r)$ acima, é definida pelas funções ϕ_i que satisfazem a equação de uma partícula, dada por:

$$-\nabla^2 \phi_i + v_{ind}(r) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (7.9)$$

Para determinar o parâmetro δ_2 construímos um programa computacional com os seguintes passos:

- a) Leitura: número atômico, número de ocupação eletrônica, assim como os auto-valores de energia de entrada (em geral usamos o espectro do Hidrogênio).
- b) Define o valor de entrada δ_2 (Thomas-Fermi) e constrói o potencial (7.4).
- c) Resolve a equação (7.9), isto é, determina as funções $\phi_i(r)$ e os auto-valores ϵ_i .
- d) Constrói a densidade eletrônica $\rho(r)$ definida por
- $$\rho(r) = \sum_i \phi_i^*(r) \phi_i(r)$$
- e) Determina um novo valor para δ_2 através da equação (7.6) e repete o processo até que o parâmetro de entrada fique igual ao de saída.
- f) Calcula a energia global do sistema.
- g) Saída: δ_2 (valor final), ϵ_i (auto-valores de (7.9)), E (energia total).

A energia global do átomo foi calculada através da equação (5.1). A forma final dessa equação foi obtida através das relações (4.28), (5.1), (5.2), (5.3), (7.2), (7.3), (7.4) e (7.9). Isto é, a partir das equações (4.28), (5.1), (5.2) e (5.3) temos

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_i \int \phi_i^*(r) - \nabla^2 \phi_i(r) d\vec{r} - \iint \frac{\rho(r') n(r)}{|r - r'|} d\vec{r} d\vec{r}' + \\
 & + \iint \frac{n(r) [n(r') - \rho(r')]}{|r - r'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \frac{3}{4} \beta \int n(r)^{4/3} d\vec{r} \\
 & + \int \sum_i \phi_i^* v_{ind} \phi_i d\vec{r} - \int n(r) c(r) + \beta \int n^{4/3} d\vec{r}
 \end{aligned}$$

Utilizando (7.2) e agrupando os termos em comum

$$E = \sum_i \int \phi_i^*(r) \left[-\nabla^2 + v_{\text{ind}} \right] \phi_i(r) d\vec{r} - \int \frac{n(r) c(r)}{2} d\vec{r} - \iint \frac{p(r') n(r)}{|r - r'|} + \frac{\beta}{4} \int n^{4/3} d\vec{r} \quad (7.10)$$

Finalmente, utilizando as equações (7.4) e (7.9) temos a equação de energia sob a forma:

$$E = \sum_i \epsilon_i - \int \frac{n(r) c(r)}{2} d\vec{r} - \int \frac{Z n(r)}{r} d\vec{r} + \frac{\beta}{4} \int n^{4/3} d\vec{r} \quad (7.11)$$

A soma sobre os auto-valores ϵ_i é realizada sobre toda a população eletrônica. Como não consideramos interações de spin-órbita, os elétrons de mesma órbita contribuem com auto-valores iguais.

A tabela 7-1 apresenta os parâmetros δ_2 e as energias globais para os átomos com Z (número atômico) variando de 2 até 18. A título de comparação, colocamos a energia de Hartree-Fock⁽⁷⁾ e o valor do parâmetro na teoria de Thomas-Fermi. A energia calculada difere de poucos por cento da energia de Hartree-Fock e essa diferença diminui quando Z cresce. O parâmetro variacional δ_2 também se aproxima do valor obtido pela teoria de Thomas-Fermi quando Z cresce.

Na tabela 7-2 apresentamos as energias de cada elétron⁽⁸⁾ comparadas com os resultados obtidos nesta tese. Realizamos dois tipos de cálculos de energia de um elétron. A coluna com o título "auto-valores" refere-se aos auto-valores da equação de Schrodinger de uma partícula em átomos neutros. A coluna com o título "diferença" refere-se à diferença de energia entre o átomo neutro e o íon com buraco no estado selecionado. Devemos dizer

que para o fon utilizamos

$$N_1 = 0.333 (Z - 1) \quad (7.12)$$

$$N_2 = 0.667 (Z - 1) \quad (7.13)$$

e o valor de δ_1 de acordo com a equação (6.49).

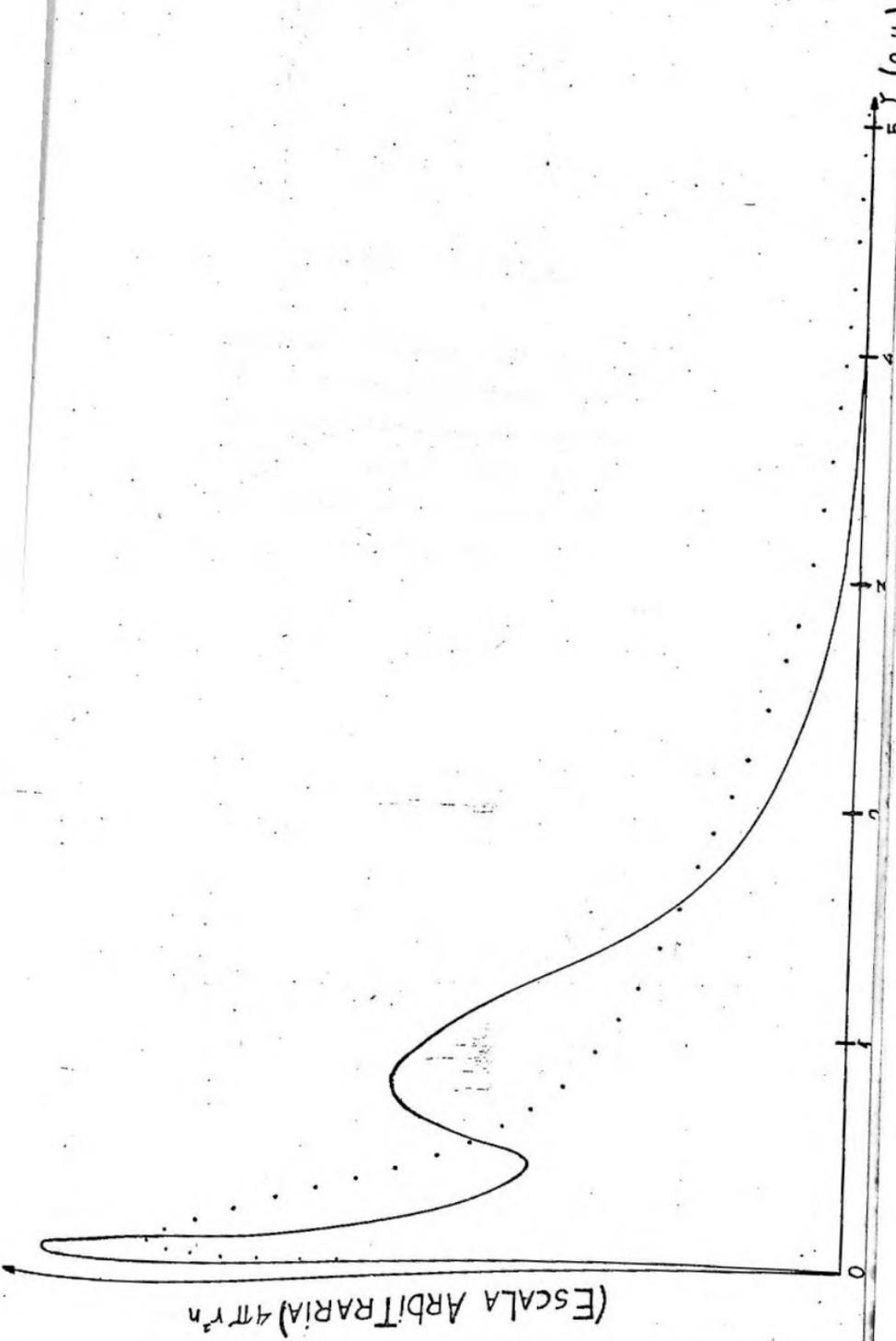
Na figura 7-1 comparamos a densidade eletrônica de Herman-Skillman⁽⁹⁾ do átomo de Oxigênio com a densidade calculada nesta tese.

TABELA 7-1. ENERGIAS ATÔMICAS E PARÂMETRO δ_2

ÁTOMO	δ_2		Energias Atômicas (Ry)	
	THOMAS-FERMI	VARIACIONAL	VARIACIONAL	HARTREE-FOCK
2 He	0.700	1.273	- 5.470	- 5.723
3 Li	0.802	1.107	-14.356	-14.865
4 Be	0.882	0.988	-28.454	-29.146
5 B	0.950	0.980	-48.091	-49.058
6 C	1.010	1.052	-74.113	-75.319
7 N	1.063	1.155	-107.229	-108.593
8 O	1.112	1.275	-148.114	-149.538
9 F	1.156	1.406	-197.431	-198.819
10 Ne	1.197	1.545	-255.830	-257.094
11 Na	1.236	1.567	-321.982	-323.718
12 Mg	1.272	1.576	-397.179	-399.229
13 Al	1.307	1.561	-481.416	-483.754
14 Si	1.339	1.549	-575.032	-577.669
15 P	1.371	1.544	-678.308	-681.298
16 S	1.400	1.550	-791.571	-794.957
17 Cl	1.429	1.567	-915.170	-918.964
18 Ar	1.456	1.591	-1049.457	-1053.635

TABELA 7-2. ENERGIAS DE ELÉTRON-ÚNICO (one-electron)

ÁTOMO	1s			2s			2p			3s			3p		
	AUTO-VALOR	DIFER.	EXPER.												
	2 He	15.8	25.4	24.6											
3 Li	48.8	66.0	54.8												
4 Be	104.9	124.8	111.0												
5 B	179.2	200.6	188.0												
6 C	269.5	293.1	283.8												
7 N	377.0	403.0	402.0												
8 O	502.3	530.9	532.0	27.5	32.4	23.7									
9 F	645.7	676.6	685.4	35.3	40.9	31.									
10 Ne	807.4	840.2	866.9	43.8	50.0	45.									
11 Na	1006.2	1046.0	1072.1	60.3	70.9	63.3									
12 Mg	1230.6	1275.5	1305.0	81.2	94.9	89.4									
13 Al	1483.5	1531.5	1559.6	108.1	124.3	117.7									
14 Si	1760.8	1810.0	1838.9	139.3	156.4	148.7									
15 P	2061.5	2110.6	2145.5	174.3	191.0	189.3									
16 S	2384.3	2433.1	2472.0	212.3	228.4	229.2									
17 Cl	2729.1	2777.9	2822.4	253.0	268.6	270.2									
18 Ar	3095.9	3145.0	3202.9	296.4	311.8	320.									
							18.0	25.3	17.5	6.4	13.2	6.8	22.9	28.8	25.3
							230.9	248.4	247.3	9.3	14.8	12.4	245.2		



C O N C L U S Õ E S

Considerando que os resultados, apresentados nas tabelas 7-1 e 7-2, foram obtidos com um único parâmetro variacional, acreditamos ter alcançado o propósito deste trabalho. Construimos uma densidade eletrônica simples, que pode ser tratada por métodos analíticos e, principalmente, define uma boa aproximação da solução real.

REFERENCIAS

1. P. HOHENBERG e W. KOHN,
Phys. Rev. 136, B864 (1964).
2. O. GUNNARSSON e B.I. LUNDQVIST,
Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
3. W. KOHN e L.J. SHAM,
Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
4. L.G. FERREIRA, A. FAZZIO, H. CLOSS e L.M. BRESCANSIN,
Int. J. Quant. Chem. XVI, 1021 (1979).
5. L. LANDAU e E. LIFCHITZ,
"Mecanique Quantique" (Ed. Mir - Moscou, p. 286 (1966)).
6. A.L. FETTER e J.D. WALECKA,
"Quantum Theory of Many-Particle Systems" (McGraw-Hill
Book Company - New York), p. 21 (1971).
7. J.C. SLATER,
"The Self-Consistent Field for Molecules and Solids"
(McGraw-Hill Book Co., New York), p. 29 (1974).
8. J.A. BEARDEN e A.F. BURR,
Rev. Mod. Phys. 39, 125 (1967).
9. F. HERMAN e S. SKILLMAN,
"Atomic Structure Calculations" (Prentice-Hall Inc. -
Englewood Cliffs, New Jersey), p. 6-8 (1963).

