Teoria do Funcional da Densidade: Moléculas e Sólidos – PGF5360 e 4305360

Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo

Aula 7 – Átomo de Thomas-Fermi – 27 de abril – Parte 2

1º Semestre/2022

Átomo de Thomas-Fermi

Teoria de Thomas-Fermi (TF) $\Longrightarrow$ cálculo da energia eletrônica de átomos (extrinsicamente aproximada)

1927 - trabalhando independentemente

Llewellyn Hilleth Thomas

$\Longrightarrow$ considera elétrons interagentes se movendo em um potencial externo/

$\Longrightarrow$ primeira teoria a utilizar a densidade eletrônica como variável básica: estabelece uma relação implícita entre o potencial externo e a densidade

$\Longrightarrow$ considerada a percursora da Teoria do Funcional da densidade

Ponto de partida $\Longrightarrow$ aproximação de campo central e de partículas independentes para descrever o estado fundamental de átomos pesados

Modelo $\Longrightarrow$ assume que cada elétron se move em um potencial efetivo eletrostático central produzido pelos núcleos e por todos os outros elétrons

Enrico Fermi

Teoria $\Longrightarrow$ parte do fato de que os elétrons em átomos complexos possui número quântico principal grande, podendo ser considerados como um gás de elétrons livres (gás de Fermi), no estado fundamental, confinado em uma pequena região, em uma energia potencial eletrostática efetiva central que tende a zero no infinito.

$\Longrightarrow$ O potencial central é assumido variar muito pouco em um comprimento de onda eletrônico, ou seja, admite que elétrons possam estar localizados dentro de um volume no qual o potencial varia de uma pequena fração de si mesmo, justificando a utilização da estatística de elétrons livres.

Lucy V. C. Assali

Átomo de Thomas-Fermi

Gás de elétrons livres de Fermi-Dirac:

Consideremos um gás de elétrons livres confinado em uma região do espaço de volume $V = L_x L_y L_z$. Essa região contém N elétrons não interagentes. A função de onda que descreve o elétron, de massa m, obedece a equação, no sistema internacional (SI) de unidades:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) = \varepsilon\psi(\vec{r}) \text{ e impondo a condição } \int_V \psi^*(\vec{r})\psi(\vec{r})d^3r = 1\,,$$

encontramos os autovetores e os autovalores dados por, respectivamente,

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{e} \quad \varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\,.$$

As funções de onda devem respeitar condições periódicas de contorno, ou seja:

$$\psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r}+\vec{L}\,), \text{ onde } \vec{L} = L_x\hat{\imath} + L_y\hat{\jmath} + L_z\hat{k} \implies \psi(\vec{r}+\vec{L}\,) = \psi(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{L}}\,,$$

o que exige que $k_x L_x = 2\pi n_x$, $k_y L_y = 2\pi n_y$, $k_z L_z = 2\pi n_z$. Assim, determinamos os valores permitidos dos números de onda do elétron:

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x}n_x;\;\; k_y = \frac{2\pi}{L_y}n_y;\;\; k_z = \frac{2\pi}{L_z}n_z, \text{ com } n_x, n_y, n_z \text{ inteiros.}$$

Lucy V.C.Assali

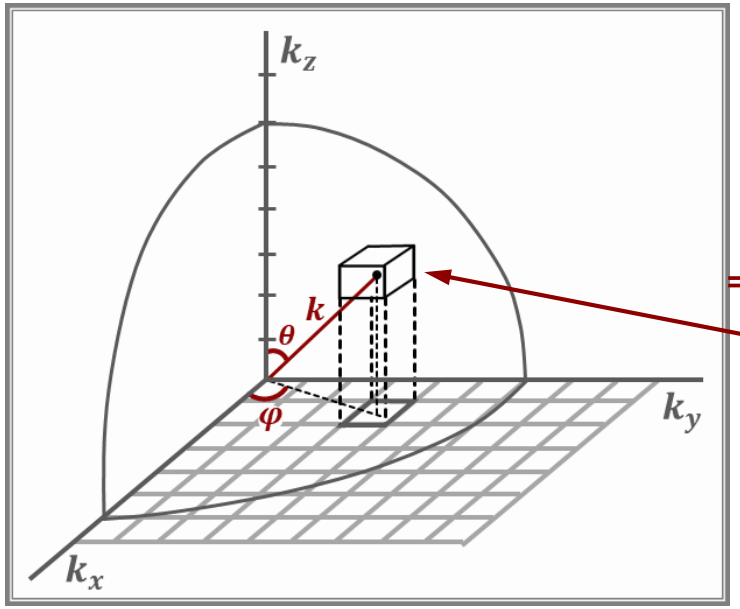
Átomo de Thomas-Fermi

Gás de elétrons livres de Fermi-Dirac:

Devemos, ainda, impor que os elétrons (férmions) devem obedecer o princípio de exclusão de Pauli, ou seja, devemos assumir que o conjunto de números quânticos é único para um elétron com dado spin, e assumimos ainda que o sistema se encontra no estado fundamental (gás de elétrons à temperatura $T = 0\,\mathrm{K}$). Então podemos definir a energia de Fermi ε_F, que é o nível de energia mais alto ocupado e que a $T = 0$ coincide com o potencial químico μ do sistema. Com isso, a energia cinética máxima de um elétron desse gás de Fermi é dada por

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left\{k_{Fx}^2 + k_{Fy}^2 + k_{Fz}^2\right\} ,$$

a qual define uma superfície equipotencial no espaço dos $k's$ (superfície de Fermi) que encerra um volume igual a $(4\pi k_F^3)/3$ (volume da esfera de Fermi).



Cada k, com $k \leq k_F$, ocupa um volume desse espaço dado por:

$$\Omega = \frac{1}{2}\left(\frac{2\pi}{L_x}\right)\left(\frac{2\pi}{L_y}\right)\left(\frac{2\pi}{L_z}\right) ,$$

devido aos dois spins por estado eletrônico

Em três dimensões, os pontos k estão uniformemente distribuídos, cada ponto ocupando um volume $8\pi^3/V$. À medida que $L \to \infty$, a distribuição de pontos é praticamente contínua, mas permanece contável. Estados permitidos, contidos numa esfera de raio k_F, em torno da origem, estarão ocupados e os demais vazios. O raio da esfera é obtido impondo-se que o volume da esfera contenha os $N/2$ estados (levando em consideração o princípio de exclusão de Pauli).

Lucy V.C. Assali

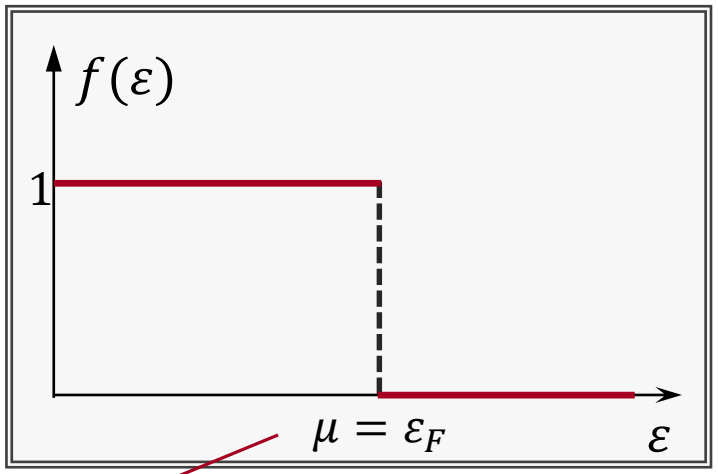
Átomo de Thomas-Fermi

Gás de elétrons livres de Fermi-Dirac:

Distribuição de Fermi-Dirac: $f(\mathcal{E}) = \dfrac{1}{1 + e^{-(\mathcal{E}-\mu)/k_B T}}$

Para $T = 0\ \mathrm{K} \Longrightarrow \ \mu = \mathcal{E}_F$

$$\begin{cases} f(\mathcal{E}) = 1 & \text{se } \mathcal{E} \leq \mathcal{E}_F \\ f(\mathcal{E}) = 0 & \text{se } \mathcal{E} > \mathcal{E}_F \end{cases}$$



O potencial químico é, geralmente, chamado de energia de Fermi

Átomo de Thomas-Fermi

Gás de elétrons livres de Fermi-Dirac:

O número de vetores de onda, até o valor máximo k_F, é:

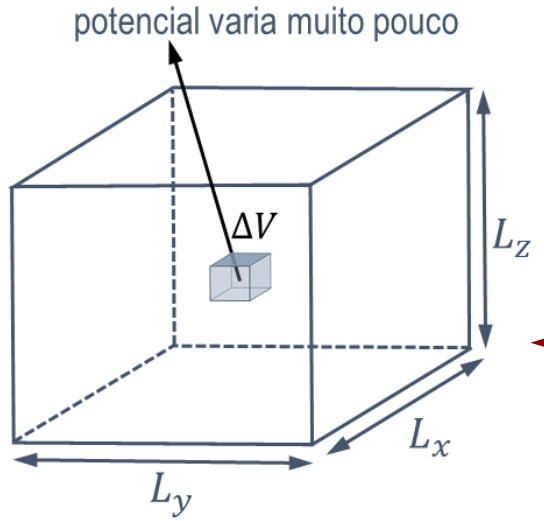
$$N_{k's} = \frac{\text{volume da esfera de Fermi}}{\text{volume ocupado por um } \vec{k}} = \frac{(4\pi k_F^3)/3}{[(2\pi)^3]/2V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}V$$

e, como todos os estados estão ocupados, a densidade de elétrons é

$$n(r) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \implies \text{onde encontramos } k_F = \left[3\pi^2 n(r)\right]^{1/3}.$$

$\implies$ expressão que relaciona a energia de Fermi com a densidade eletrônica:

$$\varepsilon_F(r) = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}[3\pi^2 n(r)]^{2/3}$$



válida localmente (ΔV) para a nuvem eletrônica do átomo se o potencial variar pouco dentro do comprimento de onda dos elétrons: elétrons distribuídos uniformemente em ΔV, mas $n(r)$ pode variar de um ΔV para o próximo

Átomo de Thomas-Fermi

Equações de Thomas-Fermi:

O modelo de TF foi formulado baseado nas seguintes hipóteses:

1. Sendo Ze a carga pontual do núcleo, o potencial obedece os seguintes limites:
$$\lim_{r\to\infty}\phi(r)=0 \quad \text{e} \quad \lim_{r\to 0}\phi(r)=\frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

2. A energia potencial efetiva eletrostática $U_{ef}(r)$ que um elétron, de carga $-e$, de um átomo no estado fundamental, está sujeito é
$$U_{ef}(r)=-e\phi(r).$$

3. Cada posição $\vec{r}$ é centro de uma caixa de volume infinitesimal ΔV dentro da qual o potencial médio é $\phi(r)$.

4. Os elétrons no interior de cada caixa se comportam de acordo com a teoria do gás de elétrons livres de Fermi-Dirac.

5. Para que o átomo permaneça em equilíbrio termodinâmico é necessário que todas as caixas se encontrem a um mesmo potencial químico μ, portanto constante e independente da posição.

Átomo de Thomas-Fermi

Equações de Thomas-Fermi:

A energia de um elétron do gás de elétrons livres, de momento $\hbar\vec{k}$, no volume da caixa, pode ser expressa por:

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U_{ef}(r)\,.$$

Como o potencial químico da caixa pode ser definido como a energia necessária para colocar (ou tirar) o elétron mais externo (mais energético) do sistema, então, o potencial químico pode ser identificado como a energia total máxima do sistema, ou seja,

$$\mu = \varepsilon_{_F} + U_{ef}(r) = \frac{\hbar^2 k_{_F}^2}{2m} + U_{ef}(r) \implies k_{_F} = \left\{ \frac{2m}{\hbar^2}\left[\mu - U_{ef}(r)\right]\right\}^{1/2}.$$

$$k_F = \left[3\pi^2 n(r)\right]^{1/3} \qquad U_{ef}(r) = -e\phi(r)$$

$$\boxed{n(r) = \frac{1}{3\pi^2}\left\{ \frac{2m}{\hbar^2}\left[\mu - U_{ef}(r)\right]\right\}^{3/2} = \frac{1}{3\pi^2}\left\{ \frac{2m}{\hbar^2}\left[\mu + e\phi(r)\right]\right\}^{3/2}}$$

Esta equação mostra a relação entre a densidade de elétrons do estado fundamental de um gás uniforme e degenerado, $n(r)$, e o potencial externo $\phi(r)$ em cada ponto r $\implies$ TF mostra implicitamente a existência de uma relação entre o potencial externo e a densidade eletrônica do sistema

Lucy V.C.Assali

Átomo de Thomas-Fermi

Equações de Thomas-Fermi:

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2}\left\{\frac{2m}{\hbar^2}\Big[\mu + e\phi(r)\Big]\right\}^{3/2}$$

$\Longrightarrow$ se anula para um dado valor $r = r_0$ definido pela equação $\mu = -e\phi(r_0)$

$\Longrightarrow$ se $n(r_0) = 0$, então r_0 é o *raio* do átomo e $\phi(r) = 0$ para $r \geq r_0 \longrightarrow \mu = 0$ em todo espaço

$\Longrightarrow$ generalizar a teoria para tratar átomos carregados $\longrightarrow \phi_0 = -\mu/e$, constante não negativa

$\Longrightarrow$ definir $\Phi(r) = \phi(r) - \phi_0$, tal que $\Phi(r) = 0$ determina a condição da existência de um *raio* atômico ou iônico

$\Longrightarrow$ átomo neutro, onde o número total de elétrons N é igual a $Z \longrightarrow \phi_0 = 0$ para $r \geq r_0$

$\Longrightarrow$ íon $\longrightarrow \phi_0 > 0$

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\Big[e\,\Phi(r)\Big]^{3/2} \qquad \Phi(r) \geq 0$$

$$n(r) = 0 \qquad \Phi(r) < 0$$

$$\Phi(r) = \phi(r) - \phi_0$$

Lucy V.C. Assali

Átomo de Thomas-Fermi

Equações de Thomas-Fermi:

Assumindo que $\rho(r) = -e\,n(r)$ seja contínua $\implies$ $\Phi(r)$ é solução da equação de Poisson:

$$\nabla^2\Phi(r) = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}\left[r\,\Phi(r)\right] = -\frac{\rho(r)}{\varepsilon_0} = \frac{e\,n(r)}{\varepsilon_0} \implies n(r) = \frac{\varepsilon_0}{e\,r}\frac{d^2}{dr^2}\left[r\,\Phi(r)\right]$$

$$\begin{cases} n(r) = \dfrac{1}{3\pi^2}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left[e\,\Phi(r)\right]^{3/2} & \Phi(r) \geq 0 \\ n(r) = 0 & \Phi(r) < 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dfrac{1}{r}\dfrac{d^2}{dr^2}\left[r\,\Phi(r)\right] = \dfrac{e}{3\pi^2\varepsilon_0}\left(\dfrac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\left[e\Phi(r)\right]^{3/2} & \Phi(r) \geq 0 \\ \dfrac{d^2}{dr^2}\left[r\,\Phi(r)\right] = 0 & \Phi(r) < 0 \end{cases}$$

Lucy V.C. Assali

Átomo de Thomas-Fermi

Equações de Thomas-Fermi:

Thomas e Fermi $\Longrightarrow$ introduziram uma variável adimensional x e uma função $\chi(x)$ tal que:

$$r = bx \qquad \text{e} \qquad r\,\Phi(r) = \frac{Ze}{4\pi\varepsilon_0}\chi(x)$$

$a_0 = (4\pi\varepsilon_0)\,\dfrac{\hbar^2}{me^2}$ é o raio de Bohr

$$\text{com} \quad b = \frac{(3\pi)^{2/3}}{2^{7/3}}\,a_0\,Z^{-1/3} \approx 0,8853\,a_0\,Z^{-1/3}$$

$$n(x) = \frac{Z}{4\pi b^3}\left[\frac{\chi(x)}{x}\right]^{3/2} \Longrightarrow \frac{d^2\chi(x)}{dx^2} = x^{-1/2}\,\chi^{3/2} \qquad \chi(x) \geq 0$$

$$n(x) = 0 \Longrightarrow \frac{d^2\chi(x)}{dx^2} = 0 \qquad \chi(x) < 0$$

como $\lim\limits_{r\to 0}\phi(r) = \dfrac{Ze}{4\pi\varepsilon_0 r}$, então temos que $\chi(0) = 1$

Lucy V.C.Assali

Átomo de Thomas-Fermi

Equações de Thomas-Fermi:

$$\frac{d^2\chi(x)}{dx^2} = x^{-1/2}\,\chi^{3/2} \qquad \chi(x) \geq 0$$

$$\frac{d^2\chi(x)}{dx^2} = 0 \qquad \chi(x) < 0$$

$\Longrightarrow$ $\chi(x)$ tem, pelo menos, um zero no intervalo $[0, \infty]$

$\Longrightarrow$ assumindo que o zero de $\chi(x)$ seja $x_0 = r_0/b$, então $\chi(x) > 0$ para $x < x_0$ e $\chi(x) < 0$ para $x > x_0$

$\Longrightarrow$ solução da equação para $\chi(x) < 0$ é $\chi(x) = C(x - x_0)$ com $C = \left.\frac{d\chi}{dx}\right|_{x=x_0} < 0$

$\Longrightarrow$ função $\chi(x)$ está totalmente determinada para $\chi \geq 0$

Equação Atômica de Thomas-Fermi: $\dfrac{d^2\chi(x)}{dx^2} = x^{-1/2}\chi^{3/2}$

$\Longrightarrow$ é uma equação *universal*, pois não depende de Z e nem de constantes físicas, tais como $\hbar$, m ou e. A solução desta equação permite escrever o potencial, para qualquer número atômico Z dos átomos, através da escolha da escala de distância b

Lucy V.C. Assali

Átomo de Thomas-Fermi

Equações de Thomas-Fermi:

Condição de contorno $\Longrightarrow$ família de soluções $\chi(x)$ que satisfaz a equação de Thomas-Fermi e a condição $\chi(0) = 1$

$\rightarrow$ diferem pela inclinação de $\chi'(0)$, mas todas soluções devem ter concavidade para cima

$\Longrightarrow$ *Três categorias de soluções:*

① solução assintótica ao eixo x;

② soluções que se anulam para um valor finito $x = x_0$;

③ soluções que nunca se anulam e divergem para valores grandes de x.

obtidas pela condição de normalização

Normalização

$$N = 4\pi \int_0^{r_0} n(r)\, r^2\, dr = Z \int_0^{x_0} \chi^{3/2}\, x^{1/2}\, dx = Z \int_0^{x_0} \frac{d^2\chi}{dx^2}\, x\, dx = Z \left[x\, \frac{d\chi}{dx} - \chi \right]_0^{x_0}$$

$\chi(x_0) = 0$ e $\chi(0) = 1$

$$x_0 \left. \frac{d\chi}{dx} \right|_{x=x_0} = \frac{N - Z}{Z}$$

Lucy V.C. Assali

Átomo de Thomas-Fermi

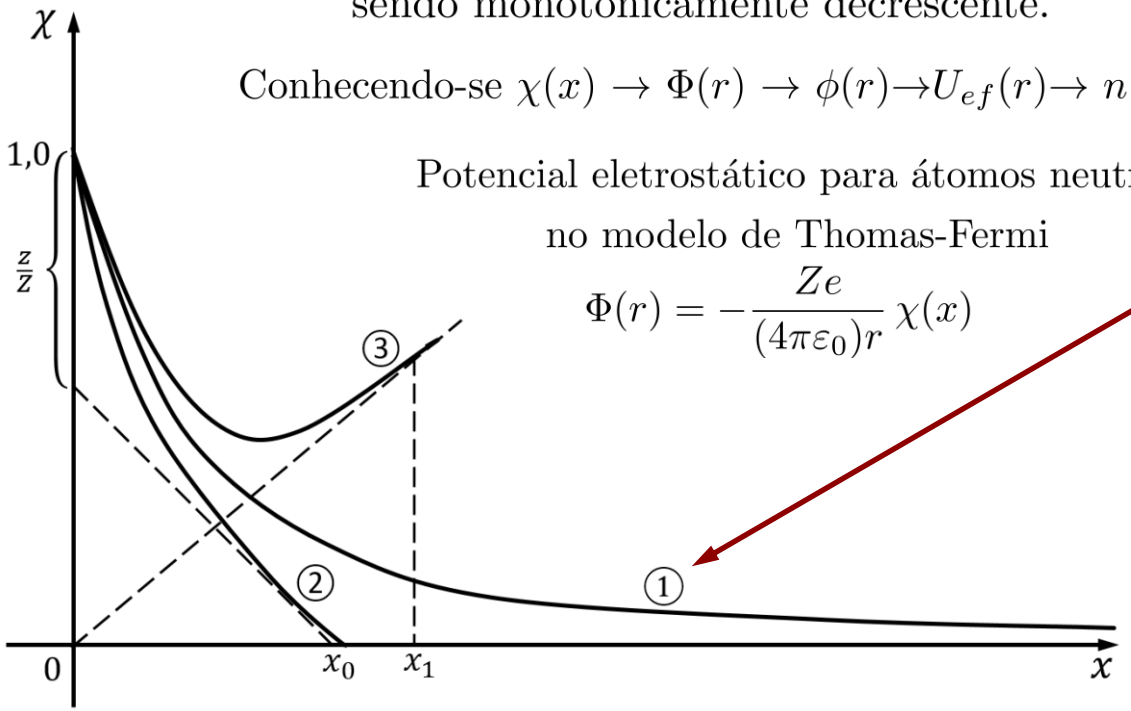
Equações de Thomas-Fermi:

① Solução para átomos neutros ($N = Z$): $[d\chi/dx]_{x=x_0} = 0$

$\Longrightarrow \chi$ e $d\chi/dx$ devem se anular no mesmo ponto: $\nexists$ valor finito de $x_0 \therefore$ solução $\chi(x)$ deve ser assintótica no eixo x: $\chi(\infty) = 0$

$\Longrightarrow$ equação de Thomas-Fermi para átomos neutros define uma função universal $\chi(x)$ para todos os átomos, sendo monotonicamente decrescente.

Conhecendo-se $\chi(x) \rightarrow \Phi(r) \rightarrow \phi(r) \rightarrow U_{ef}(r) \rightarrow n(r)$



Potencial eletrostático para átomos neutros no modelo de Thomas-Fermi

$$\Phi(r) = -\frac{Ze}{(4\pi\varepsilon_0)r}\,\chi(x)$$

Z = número atômico; N = número de elétrons $z = Z - N$

Valores de $\chi(x)$ para átomos neutros, obtidos por integração numérica

x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$
0,00	1,000	0,9	0,453	3,4	0,135	9,0	0,0295
0,02	0,972	1,0	0,425	3,6	0,125	9,5	0,0268
0,04	0,947	1,2	0,375	3,8	0,116	10	0,0244
0,06	0,924	1,4	0,333	4,0	0,108	11	0,0204
0,08	0,902	1,6	0,298	4,5	0,0918	12	0,0172
0,1	0,882	1,8	0,268	5,0	0,0787	13	0,0147
0,2	0,793	2,0	0,242	5,5	0,0679	14	0,0126
0,3	0,721	2,2	0,220	6,0	0,0592	15	0,0109
0,4	0,660	2,4	0,201	6,5	0,0521	20	0,0058
0,5	0,607	2,6	0,185	7,0	0,0461	25	0,0035
0,6	0,561	2,8	0,171	7,5	0,0409	30	0,0023
0,7	0,521	3,0	0,158	8,0	0,0365	40	0,0011
0,8	0,485	3,2	0,146	8,5	0,0327	50	0,00063

B. H. Bransden e C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*. John Willey and Sons, New york, (1983).

Lucy V.C. Assali

Átomo de Thomas-Fermi

Limitações da teoria de Thomas-Fermi

- Para um dado valor fixo de Z, o método de Thomas-Fermi apresenta deficiências, não sendo acurado para ambos, pequenos valores de r $(r < a_0/Z)$ e grandes valores de r $(r \gg a_0)$, onde a densidade eletrônica é superestimada. De fato, a densidade eletrônica de TF diverge na origem com comportamento assintótico $r^{-3/2}$, quando o correto seria permanecer finita, e para $r \to \infty$ ela tem um comportamento assintótico $\approx r^{-6}$, quando o correto seria decrescer exponencialmente. Portanto, a aplicação do método de TF é limitado a distâncias intermediárias, onde os valores de r estão entre a_0/Z e a_0.

- Espera-se que o modelo seja útil em cálculos de quantidades que dependem da média dos elétrons, como a energia total do átomo.

- O modelo pode e é utilizado como uma primeira aproximação, ou um ponto de partida, para determinar o potencial e a densidade de carga iniciais para modelos atômicos mais sofisticados, como por exemplo, os métodos DFT e Hartree-Fock.

Átomo de Thomas-Fermi

Dedução a partir da energia como funcional da densidade

No modelo de TF, o funcional energia total é escrito como

$$E[n(\vec{r})] = U_{ef}[n(\vec{r})] + T[n(\vec{r})]\,,$$

com $U_{ef}[n(\vec{r})]$ sendo o funcional energia potencial eletrostática (interação elétron-núcleo) e $T[n(\vec{r})]$ é o funcional energia cinética de um gás de elétrons de Fermi

$$U_{ef}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) V_{ef}(\vec{r})\, d\vec{r} \;\text{ e }\; T[n(\vec{r})] = \int t(n(\vec{r}))\, d\vec{r}$$

onde $t(n(\vec{r}))$ é uma função que representa a densidade de energia cinética para um sistema de elétrons não interagentes com densidade $n(\vec{r})$. A função $n(\vec{r})$ varia lentamente no espaço onde um elétron, num ponto $\vec{r}$, sente essencialmente um meio homogêneo com esta densidade. Podemos notar que o funcional energia total não incorpora os termos de interação elétron-elétron e nem o termo de exchange e correlação, já que a teoria assume que seja um gás de elétrons livres de Fermi-Dirac. Desse modo, a densidade de energia cinética é expressa por

$$t[n(\vec{r})] = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\, 4\pi k^2\, dk = \frac{3}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(3\pi^2\right)^{2/3} \left[n(\vec{r})\right]^{5/3}$$

O funcional energia total fica:

$$\boxed{E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\, V_{ef}(\vec{r})\, d\vec{r} + \frac{3}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \left(3\pi^2\right)^{2/3} \int \left[n(\vec{r})\right]^{5/3}\, d\vec{r}}$$

Lucy V.C. Assali

Átomo de Thomas-Fermi

Para determinar $n(\vec{r})$ devemos impor que o funcional energia total seja mínimo quando sujeito a condição de que o número de elétrons $N = \int n(\vec{r}) d\vec{r}$ seja constante, ou seja,

$$\delta \left\{ E\left[n(\vec{r})\right] - \mu \left[\int n(\vec{r})\, d\vec{r} - N \right] \right\} = 0$$

Assim,

$$\delta \left\{ \int n(\vec{r}) V_{ef}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{3}{5} \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left(3\pi^2\right)^{2/3} \int \left[n(\vec{r})\right]^{5/3} d\vec{r} - \mu \int n(\vec{r})\, d\vec{r} \right\} =$$

$$= \int d\vec{r} \left\{ V_{ef}(\vec{r}) + \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \left(3\pi^2\right)^{2/3} \left[n(\vec{r})\right]^{2/3} - \mu \right\} \delta n(\vec{r}) = 0\,,$$

levando à expressão para a distribuição de densidade

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{(3\pi^2)} \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} \left[\mu - V_{ef}(\vec{r}) \right] \right\}^{3/2} .$$

Idêntica à obtida anteriormente. Se na expressão do funcional energia total, o funcional energia potencial efetiva fosse escrito como a soma do funcional energia potencial eletrostática, da energia de interação elétron-elétron, e do funcional energia de exchange-correlação, além do funcional energia de interação elétron-núcleo, teríamos o funcional da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e chegaríamos nas equações de Kohn-Sham. Essa equação que mostra uma relação implícita entre a densidade e o potencial externo foi a percursora da DFT.

Lucy V.C. Assali