



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

*Lucy V. C. Assali*

Instituto de Física  
Universidade de São Paulo



# Átomo de Thomas-Fermi



**Teoria de Thomas-Fermi (TF)**  $\Rightarrow$  cálculo da energia eletrônica de átomos (extrinsecamente aproximada)

1927 - trabalhando  
independentemente

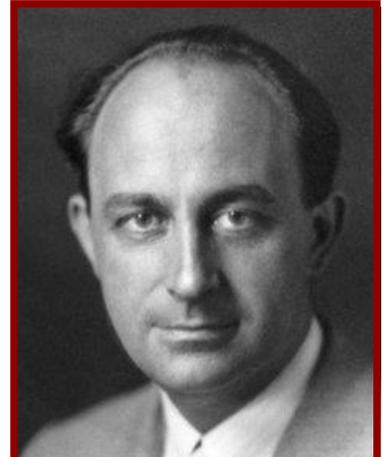


Llewellyn Hillel  
Thomas

- $\Rightarrow$  considera elétrons interagentes se movendo em um potencial externo/
- $\Rightarrow$  primeira teoria a utilizar a densidade eletrônica como variável básica: estabelece uma relação implícita entre o potencial externo e a densidade
- $\Rightarrow$  considerada a precursora da Teoria do Funcional da densidade

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

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



Enrico Fermi

**Teoria**  $\Rightarrow$  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.

$\Rightarrow$  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.



# 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:

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

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:

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

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:

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



# 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  $T = 0$  K). Então podemos definir a energia de Fermi  $\varepsilon_F$ , que é o nível de energia mais alto ocupado e que a  $T = 0$  coincide com o potencial químico  $\mu$  do sistema. Com isso, a energia cinética máxima de um elétron desse gás de Fermi é dada por

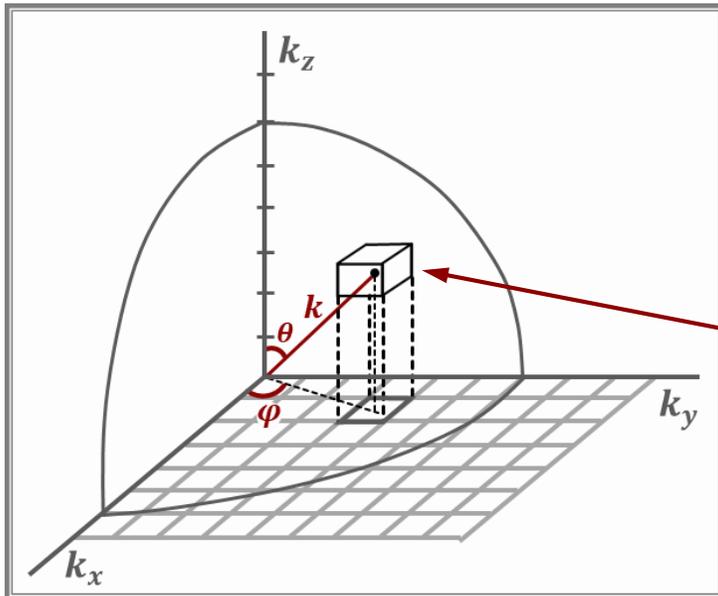
$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} \{k_{Fx}^2 + k_{Fy}^2 + k_{Fz}^2\},$$

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  $L \rightarrow \infty$ , 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).

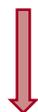


# Átomo de Thomas-Fermi

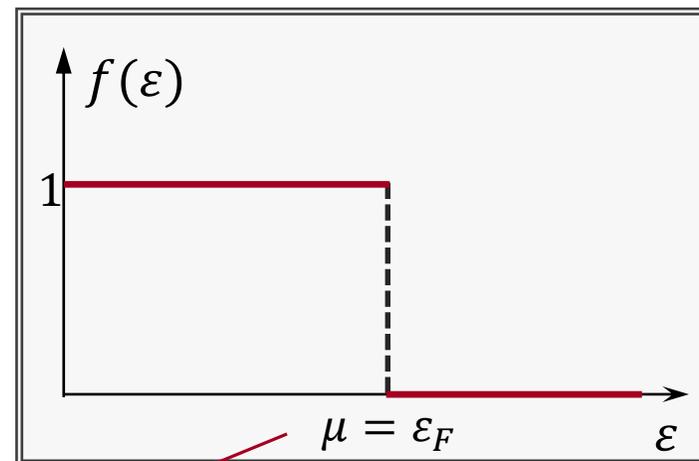
*Gás de elétrons livres de Fermi-Dirac:*

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

Para  $T = 0 \text{ K} \Rightarrow \mu = \mathcal{E}_F$



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



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



# Átomo de Thomas-Fermi

## Gás de elétrons livres de Fermi-Dirac:

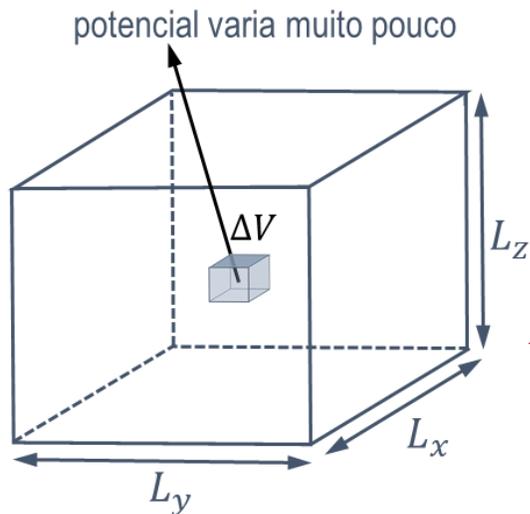
O número de vetores de onda, até o valor máximo  $k_F$ , é:

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

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

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

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