

# UTILIZAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA: TRABALHOS PIONEIROS (4)

A UTILIZAÇÃO DA DENSIDADE ELETRÔNICA COMO VARIÁVEL FUNDAMENTAL PARA A DESCRIÇÃO DE SISTEMAS NO LUGAR DA FUNÇÃO DE ONDA FOI INTRODUZIDA DE FORMA INTUITIVA ATRAVÉS DOS TRABALHOS DE THOMAS-FERMI E SLATER.

## 1) MODELO DE THOMAS-FERMI (1927)

NESTE MODELO:

1) A ENERGIA CINÉTICA É EXPRESSA POR MEIO DE UMA EXPRESSÃO BASEADA NO MODELO DO GÁS DE ELÉTRONS  $j$ .

2) CONSIDERA-SE TAMBÉM AS EXPRESSÕES CLÁSSICAS PARA AS INTERAÇÕES ELÉTRON-NUCLEO E ELÉTRON-ELÉTRON.

$$E_{TF}[\rho(\vec{r}^0)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 + \int v(\vec{r}^0) \rho(\vec{r}^0) d\vec{r}^0 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1^0) \rho(\vec{r}_2^0)}{r_{12}} d\vec{r}_1^0 d\vec{r}_2^0$$

$v(\vec{r}^0)$  ⇒ POTENCIAL EXTERNO

ATRAÇÃO ELÉTRON-NUCLEO ⇒

$$v(\vec{r}_i^0) = - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

O MÉTODO TF DEPENDE SOMENTE DA DENSIDADE ELETRÔNICA  $\rho(\vec{r}^D)$  E UTILIZA O PRINCÍPIO VARIACIONAL PARA A RESOLUÇÃO DESTES PROBLEMA. É NECESSÁRIO TAMBÉM CONSIDERAR A RESTRIÇÃO  $\int \rho(\vec{r}^D) d\vec{r}^D = N$ . ISTO É RESOLVIDO COM O MÉTODO DOS MULTIPLICADORES DE LAGRANGE:

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r}^D)} \left\{ E_{TF}[\rho(\vec{r}^D)] - \mu \left( \int \rho(\vec{r}^D) d\vec{r}^D - N \right) \right\} = 0$$

QUANDO  $\int \rho(\vec{r}^D) d\vec{r}^D = N$

$\mu \Rightarrow$  MULTIPLICADOR DE LAGRANGE (CONSTANTE)

**DERIVADA FUNCIONAL:**

CONSIDERE O FUNCIONAL:

$$F(\rho) = \int_a^b \int_c^d \int_e^f g(x, y, z, \rho_x, \rho_y, \rho_z) dx dy dz$$

$\rho$  SE TORNA NULA NOS LIMITES DE INTEGRAÇÃO

$$\rho_x = \left( \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)_{y,z} \quad \rho_y = \left( \frac{\partial \rho}{\partial y} \right)_{x,z} \quad \rho_z = \left( \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{x,y} \quad \leftarrow \text{GRADIENTES DA DENSIDADE}$$

ENTÃO A DERIVADA FUNCIONAL É DEFINIDA POR:

$$\frac{\delta F(\rho)}{\delta \rho} = \frac{\partial g}{\partial \rho} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial \rho_x} - \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial g}{\partial \rho_y} - \frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial g}{\partial \rho_z}$$

VEJA QUE:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} [c_1 F_1 + c_2 F_2] = c_1 \frac{\delta F_1}{\delta \rho} + c_2 \frac{\delta F_2}{\delta \rho} \quad c_1, c_2 \Rightarrow \text{CTES} \quad (2)$$

RESOLVENDO A EXPRESSÃO DE THOMAS-FERMI (ETF SO DEPENDE DA DENSIDADE):

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \{ E_{TF} - \mu (\int \rho d\vec{r} - N) \} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} + v(\vec{r}) \rho + \frac{1}{2} \frac{\partial \rho(\vec{r}_1)}{\partial \rho(\vec{r}_1)} \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial \rho(\vec{r}_2)}{\partial \rho(\vec{r}_2)} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{12}} d\vec{r}_1 - \mu \frac{\partial \rho}{\partial \rho} = 0$$

$$\frac{5}{3} \cdot C_k \rho^{2/3} + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 = \mu$$

CONDIÇÃO FINAL: ESTE POTENCIAL QUÍMICO DEVE SER CONSTANTE INDEPENDENTEMENTE DE  $\vec{r}$

$\mu = \mu$  MULTIPLICADOR DE LAGRANGE (POTENCIAL QUÍMICO ELETRÔNICO)

• PARA ÁTOMOS NEUTROS  $\Rightarrow \mu = 0$   
 $E_{TF} = -0,7687 Z^{7/3}$

PROBLEMAS:

- ① A APROXIMAÇÃO PARA A ENERGIA CINÉTICA É RUIM (ÁTOMOS NÃO APRESENTAM A ESTRUTURA EM CAMADAS ELETRÔNICAS).
- ② ESTE MÉTODO NÃO INCLUI TROCA E CORRELAÇÃO.
- ③ NÃO HAVIA PROVAS QUE PODEMOS ESCREVER A ENERGIA COMO UM FUNCIONAL DA DENSIDADE E QUE PODEMOS UTILIZAR O TEOREMA VARIACIONAL EM TERMOS DA DENSIDADE.

## 2) APROXIMAÇÃO DE SLATER PARA O TERMO DE TROCA HARTREE-FOCK (1951)

ESTA APROXIMAÇÃO FOI SUGERIDA PARA SUBSTITUIR O TERMO DE TROCA DO MÉTODO HARTREE-FOCK, QUE É DO TIPO NÃO-LOCAL (TERMO COMPLICADO) POR UM OPERADOR LOCAL.

• CONSIDERE A ENERGIA DE TROCA:

$$E_x = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) h_x(\vec{r}_1; \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

- PODE SER INTERPRETADA COMO A INTERAÇÃO ENTRE A DENSIDADE ELETRÔNICA E O BURACO DE TROCA.

• SLATER ASSUMIU QUE O BURACO DE TROCA É ESFÉRICO E CENTRADO NO ELÉTRON DE REFERÊNCIA. ASSUME-SE TAMBÉM QUE A DENSIDADE DE CARGA DEN- DO BURACO É CONSTANTE.

• VAMOS ESTIMAR O RAIO DO BURACO DE TROCA:

$$\rho = \frac{q}{V} \quad V = \frac{q}{\rho} = \frac{4\pi r^3}{3} \quad r^3 = \frac{3q}{4\pi\rho} \quad r = \sqrt[3]{\frac{3q}{4\pi\rho}}$$

MAS O BURACO DE TROCA CONTÉM EXATAMENTE UMA CARGA UNITÁRIA POSITIVA ( $\int h_x(\vec{r}_1; \vec{r}_2) d\vec{r}_2 = -1$ ) OU SEJA,  $q = 1 e$ . ASSIM, O RAIO DO BURACO DE TROCA É:

$$r_{ws} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \rho^{-1/3}(\vec{r}_1)$$

RAIO DE WIGNER-SEITZ

ISTO LEVA A EXPRESSÃO:

$$E_X[\rho] \cong C_X \int \rho(\vec{r}_1)^{4/3} d\vec{r}_1$$

$$C_X = \text{CONSTANTE}$$

FINALMENTE, INCLUIU-SE UM CERTO PARÂMETRO AJUSTÁVEL,  $\alpha$ , PARA MELHORAR O DESEMPENHO DESTA APROXIMAÇÃO. ASSIM, TEM-SE O MÉTODO  $X_\alpha$  OU HFS:

$$E_{X_\alpha}[\rho] = -\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \alpha \int \rho(\vec{r}_1)^{4/3} d\vec{r}_1$$

POR SUA VEZ, O POTENCIAL DE TROCA É:

$$V_{X_\alpha} = \frac{SE_{X_\alpha}}{S\rho} = -\frac{4}{3} \left(\frac{9}{8}\right) \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \alpha \rho^{1/3}$$

$$V_{X_\alpha} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \alpha \rho^{1/3}$$

O POTENCIAL DE TROCA É PROPORCIONAL A  $1/r_{WIS}$  OU  $\rho^{1/3}$ .

EXPRESSÃO BÁSICA DE HF:  $\hat{\rho} x_i = \epsilon_i x_i$

ONDE  $\alpha$  GERALMENTE TEM VALORES ENTRE  $2/3$  E  $1$ .

• ESTE FATOR  $\alpha$  TENTA CORRIGIR, EM PARTE, A NÃO-CONSIDERAÇÃO DE UM FUNCIONAL DE CORRELAÇÃO.

• O MÉTODO  $X_\alpha$  CONSTITUI UMA ALTERNATIVA MAIS SIMPLES QUE O MÉTODO HARTREE-FOCK, ESPECIALMENTE PARA SÓLIDOS