

## Estructura de la materia 3

### NOTAS DE CLASE 4. THOMAS FERMI.

J. Miraglia

*Departamento de Física. Facultad de Ciencias Exactas  
y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Argentina.*

(Dated: October 18, 2013)

#### Abstract

#### TEMAS

**REPASO. GAS DE ELECTRONES LIBRES EN UNA CAJA.** Densidad de estados y energía de Fermi. Energía Total. Radio de Seitz

**MODELO DE THOMAS FERMI.** Ecuación del potencial. Solución de la ecuación de Thomas Fermi. Propiedades. Comportamiento a pequeñas y grandes distancias de la densidad y el potencial. Norma de la densidad.

#### ENERGIAS.

Energía cinética total. potencial y de repulsión electrónica total. Conexión con HF: Energía cinética local. Conexión con HF: energía local y total de intercambio de Dirac. El funcional de Lenz-Jensen.

#### MATERIAL ADICIONAL

##### **Apantallamiento de una partícula en un gas de electrones libres.**

Modelo de Thomas Fermi. Respuesta dieléctrica de Thomas Fermi. Apantallamiento de Debye. Ecuación de la densidad

**Miscelaneas.** Algunos valores medios. Ecuación de la densidad.

**Falta** incluir figuras. ver al susto de los nodos. Poner temperatura. Feynmann Teller Metropolis?. Corregir español, acentos, etc. Además referencias. incluir tablas de energías totales ver influencia de la correlación

PACS numbers:

## I. REPASO. GAS DE ELECTRONES LIBRES (FEG) EN UNA CAJA

En esta capitulo usaremos unidades atomicas  $\hbar = e = m_e = 1$ . La ecuacion de Schroedinger estacionaria en una caja en una dimension es

$$H_x \psi = E_x \psi,$$

$$H_x = -\frac{d^2}{dx^2} + V_b(x), \quad V_b(x) = \begin{cases} 0 & x \in \{0, L\} \\ \infty & x > L, \quad y \quad x < 0 \end{cases},$$

$$\psi(x) = \psi_{k_x}(x) = \psi_{j_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{j_x \pi}{L} x\right), \quad k_x = k_{j_x} = \frac{\pi}{L} j_x, \quad y$$

$$E_x = \frac{k_{j_x}^2}{2} = \frac{\pi^2}{2L^2} j_x^2.$$

En 3 dimensiones tenemos  $\vec{j} = (j_x, j_y, j_z)$

$$E = \frac{k_j^2}{2} = \frac{\pi^2}{2L^2} (j_x^2 + j_y^2 + j_z^2) = \frac{\pi^2}{2L^2} j^2, \quad \circ \quad (1)$$

$$j = \frac{L}{\pi} \sqrt{2E}. \quad (2)$$

### A. La densidad de estados y energia de Fermi

Supongamos un espacio cartesiano en el octante positivo ( $j_x, j_y, j_z > 0$ ). Pongamos en cada valor ( $j_x, j_y, j_z$ ) dos electrones: uno con spin up y otro con spin down. Nos preguntamos cuantos estados hay hasta un cierto valor de  $J$ . Matematicamente lo podemos pasar al continuo y el numero de electrones  $N$ , simplemente sera

$$N = 2 \int d\vec{j} \Theta(J - j). \quad (3)$$

El 2 corresponde a los 2 estados de spin (up y down) y  $\Theta$  es la step function de Heaviside. La integral es simplemente

$$N = 2 \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} J^3 = \frac{\pi}{3} J^3 = \frac{\pi}{3} \overbrace{\left( \frac{L}{\pi} \sqrt{2E} \right)^3}^{J^3} = L^3 \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} E^{3/2}, \quad \text{definiendo} \quad (4)$$

$$n = \frac{N}{L^3} = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} E^{3/2} = \quad \text{densidad electronica, y ademas,} \quad (5)$$

$$\frac{dn}{dE} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} E^{1/2} = \quad \text{densidad de estados.} \quad (6)$$

La densidad de estados representa la cantidad de estados que hay entre  $E$  y  $E + dE$ . Es muy utilizada en Fisica del estado solido; generalmente en conexion con las bandas de conduccion.

Supongamos ahora que los estados se acumulen hasta un valor maximo que llamamos **energia de Fermi**,  $E = E_F$ , entonces la densidad sera

$$n = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} E_F^{3/2} = 0.09553 E_F^{3/2}, \quad \text{o la inversa} \quad (7)$$

$$E_F = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} n^{2/3} = 4.7854 n^{2/3}. \quad (8)$$

Otras dos cantidades de interes son la **velocidad de Fermi**  $k_F = \sqrt{2E_F}$ , la **energia del plasmon**  $\omega_p = \sqrt{4\pi n}$ , y la **temperatura de Fermi**  $T_F = E_F/k_B$ , donde  $k_B = 3.1671 \times 10^{-6} \text{ } ^0K^{-1}$  (Constante de Boltzman en a.u. por grado Kelvin)

$$k_F = \sqrt{2E_F}^{1/2} = (3\pi^2)^{1/3} n^{1/3} = 3.0936 n^{1/3}, \quad \text{o la inversa} \quad (9)$$

$$n = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3 = 0.03377 k_F^3, \quad (10)$$

$$\omega_p = \sqrt{4\pi n}^{1/2} = 3.5449 n^{1/2}, \quad \text{o la inversa} \quad (11)$$

$$n = \frac{1}{4\pi} \omega_p^2 = 0.07957 \omega_p^2, \quad (12)$$

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{(3\pi^2)^{3/2}}{2k_B} n^{2/3} = 1.511 \times 10^6 n^{2/3} \text{ } (^0K), \quad \text{o la inversa} \quad (13)$$

$$n = 5.384 \times 10^{10} T_F^{3/2}. \quad (14)$$

## B. Energia total

Ahora estamos en condiciones de calcular la **energia total** (cinetica en nuestro caso) que llamaremos  $E_K$  que hay en la caja integrando sobre todas las energias, hasta la maxima que es la de Fermi. De la Eq.(6) podemos poner

$$E_K = \int_0^{E_F} dE \frac{dn}{dE} E = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \int_0^{E_F} dE E^{1/2} E = \frac{2^{3/2}}{5\pi^2} E_F^{5/2} = 0.057316 E_F^{5/2}, \quad (15)$$

$$= \frac{2^{3/2}}{5\pi^2} \overbrace{\left( \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} n^{2/3} \right)^{5/2}}^{E_F} = k n^{5/3}, \quad \text{con} \quad (16)$$

$$k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} = 2.87123, \quad \text{en terminos de la densidad} \quad (17)$$

$$E_F = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} n^{2/3} = \frac{53}{35} \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} n^{2/3} = \frac{5}{3} k n^{2/3}. \quad (18)$$

### C. Radio de Seitz

Resulta muy util definir el radio de la esfera que ocuparia el electron, se define asi

$$n = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} r_S^3} = \frac{0.2387}{r_S^3}, \quad (19)$$

$r_S$  es llamado radio de Seitz. Cuando

|                             |  |
|-----------------------------|--|
| $r_S \lesssim 1,$           | alta densidad (densidades de electrones en atomos) |
| $10 \gtrsim r_S \gtrsim 1,$ | densidades intermedias (electrones en solidos)     |
| $r_S \gtrsim 10$            | bajas densidades (plasmas astrofisicos diluidos)   |

En terminos de  $r_S$  las cantidades anteriores son

$$E_F = \frac{1}{2} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_S^2} = \frac{1.8416}{r_S^2}, \quad (20)$$

$$k_F = \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r_S} = \frac{1.9192}{r_S}, \quad (21)$$

$$\omega_p = \sqrt{3} \frac{1}{r_S^{3/2}} = \frac{1.7320}{r_S^{3/2}}, \quad (22)$$

$$T_F = \frac{1}{2k_B} \left( \frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_S^2} = \frac{5.8147 \times 10^5}{r_S^2}, \quad (23)$$

(si Feynmann Teller Metropolis. Las temperaturas son altas, Por ejemplo (Ascroft y Mermin): Be( $r_S = 1.8$ ),  $T_F = 166\,000 \text{ } ^\circ K$ ; Cesio ( $r_S = 5.62$ )  $T_F = 18\,400 \text{ } ^\circ K$ ).

## II. MODELO DE THOMAS FERMI

Consideremos un átomo que tiene un núcleo de carga positiva  $Z$  y una cierta densidad electrónica  $n(r)$  donde  $r$  es la distancia al núcleo. Según Coulomb, el potencial a una cierta distancia  $r$  es entonces

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (24)$$

La ecuación de Poisson nos dice

$$\nabla_{\vec{r}}^2 V(r) = -Z \nabla_{\vec{r}}^2 \frac{1}{r} + \int d\vec{r}' n(r') \nabla_{\vec{r}}^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (25)$$

sabiendo que  $\nabla_{\vec{r}}^2(1/r) = -4\pi\delta(r)$  tenemos

$$\begin{aligned} \nabla_{\vec{r}}^2 V(r) &= +Z 4\pi\delta(r) - \int d\vec{r}' n(r') 4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ &= 4\pi[Z \delta(r) - n(r)], \end{aligned} \quad (26)$$

donde  $Z \delta(r) - n(r)$  es la densidad de carga. Lo que es correcto ya que tenemos una carga puntual  $+Z$  (positiva) en el origen (el núcleo) y una distribución electrónica (negativa) despararrada  $n(r)$ .

Supongamos que haya electrones hasta una cierta  $E_{\max} < 0$  (no es posible tener  $E_{\max} > 0$  ya que los electrones se escaparían). Este modelo considera que en cada volumen del átomo el potencial no cambia drásticamente, con lo que se puede considerar una caja electrónica con un FEG caracterizado por una cierta energía de Fermi  $E_F$ . La relación fundamental del modelo de Thomas Fermi es (ver dibujo)

$$E_{\max} = E_F + V(r). \quad (27)$$

Recordemos que siempre será  $E_{\max} < 0$ ,  $V(r) < 0$ , y obviamente  $E_F > 0$ . En el caso de tener átomos neutros tendremos  $E_{\max} = 0$ . Llamemos, como es usual en el tema  $\Phi(r) = E_{\max} - V(r)$ , esta magnitud será siempre positiva, por la sencilla razón que  $|V(r)| > |E_{\max}|$  y ambos son negativos. Todos los casos que veremos son átomos neutros de modo tal que

$$E_{\max} = 0. \quad (28)$$

Volveremos sobre este tema. Reemplazando en la ecuacion fundamental de TF, resulta que

$$-V(r) = \Phi(r) = E_F = \frac{5}{3}k n(r)^{2/3}, \quad (29)$$

o sea

$$\frac{5}{3}k n^{2/3}(r) + \left( -\frac{Z}{r} + \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) = 0 = E_{\max} \quad (30)$$

No conocemos la densidad. De aqui sacaremos todas las ecuaciones. Antes de continuar, hay otra forma mas popular de escribir la Eq.(30)

$$\boxed{\underbrace{\frac{1}{2}k_F^2(r)}_{E_F(r)} + V(r) = 0,} \quad (31)$$

que puede llevar a interpretaciones incorrectas (Spruch y el teorema del Virial).

### A. Ecuacion del potencial

Partiendo de Eq.(29), podemos escribir

$$n(r) = \left( \frac{3}{5k} \Phi(r) \right)^{3/2}. \quad (32)$$

Despejando  $n(r)$  de la Eq.(26), la de Poisson,

$$n(r) = \frac{1}{4\pi} \nabla_{\vec{r}}^2 \Phi(r) + Z\delta(r), \quad (33)$$

e igualando Eqs.(32) y (33) resulta

$$\frac{1}{4\pi} \nabla_{\vec{r}}^2 \Phi(r) + Z\delta(r) = \left( \frac{3}{5k} \Phi(r) \right)^{3/2}, \quad (34)$$

o mejor

$$\nabla_{\vec{r}}^2 \Phi(r) = 4\pi \left( \frac{3}{5k} \Phi(r) \right)^{3/2} - 4\pi Z\delta(r), \quad (35)$$

y aqui **no** interviene la densidad, por esa razon se llama **ecuacion del potencial** y es la que vamos a resolver (hay otra para la densidad que no veremos, esta en el apendice). Resolveremos la ec. (35) siguiendo la siguiente estrategia. Primero solucionaremos la ecuacion homogenia

$$\nabla_{\vec{r}}^2 \Phi(r) = 4\pi \left( \frac{3}{5k} \Phi(r) \right)^{3/2}, \quad (36)$$

imponiendole a  $\Phi(r)$  una condicion de contorno en  $r = 0$  para que nos dara la  $\delta(r)$  en el origen y asi nos daremos cuenta que es la solucion general. Suponiendo simetria esferica, entonces  $\Phi(r) = \Phi(|r|)$ , el termino LHS se reduce a

$$\begin{aligned} \nabla_{\vec{r}}^2 \Phi(r) &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Phi(r)), \quad \text{y el RHS} \\ 4\pi \left( \frac{3}{5k} \Phi(r) \right)^{3/2} &= \frac{4\pi 3^{3/2}}{5k^{3/2}} \Phi^{3/2}(r), \quad \text{reemplazando } k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10}, \\ &= \frac{4\pi 3^{3/2}}{5} \left( \frac{10}{3^{5/3} \pi^{4/3}} \right)^{3/2} \Phi^{3/2}(r), \end{aligned} \quad (37)$$

$$= \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{1}{r^{3/2}} [r\Phi(r)]^{3/2}, \quad (38)$$

con lo que llegamos a una ecuacion mas tratable

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Phi(r)) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{1}{r^{1/2}} [r\Phi(r)]^{3/2}. \quad (39)$$

## B. Solucion de la ecuacion de Thomas Fermi

Encontramos una ecuacion no lineal. Pero antes vamos a hacer un scaling que resulta casi magico. Este scaling tiene un gran impacto en una serie de teorias que la usan y con ellas pueden hacer graficos universales. Hagamos la siguiente sustitucion

$$r = bx, \quad (40)$$

$$b = b_0 Z^{-1/3}, \quad (41)$$

$$b_0 = \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} = 0.8853, \quad \text{y llamamos} \quad (42)$$

$$\Phi(r) = \frac{Z}{r} \phi(x), \quad (43)$$

Notar que  $Z/r$  es el potencial Culombiano. Haciendo el cambio de coordenadas

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} = \left( \frac{\partial x}{\partial r} \right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{1}{b^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}. \quad (44)$$

La Eq.(39) queda

$$\frac{Z}{b^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{bx}} \phi^{3/2}(x) = \frac{Z}{b^2} \left\{ \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} b^{3/2} Z^{1/2} \right\} \frac{1}{\sqrt{x}} \phi^{3/2}(x), \quad (45)$$

trabajemos el termino{}

$$\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} b^{3/2} Z^{1/2} = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} b_0^{3/2} (Z^{-1/3})^{3/2} Z^{1/2} = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \right]^{3/2} Z^{-1/2} Z^{1/2} = 1, \quad (46)$$

con lo que nos queda una expresion muy compacta

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) = \frac{1}{\sqrt{x}} \phi^{3/2}(x), \quad (47)$$

$\phi(x)$  requiere de una solucion numerica, aunque hay muchisimas aproximaciones analiticas muy faciles de usar. Hay tablas muy exactas con muchas cifras. Hay tambien un sinumero de expresiones aproximadas. A modo de ejemplo escribimos una expresion muy popular debido a Moliere (hay miles!)

$$\phi(x) \simeq \phi_{Moliere}(x) = 0.35 \exp(-0.3x) + 0.55 \exp(-1.2x) + 0.1 \exp(-6x). \quad (48)$$

Una vez conocida  $\phi(x)$  el **potencial** se obtiene simplemente de las Eq (43), o sea  $\Phi(r) = -V(r) = Z/r \phi(x)$ ,

$$V(r) = -\frac{Z}{r} \phi(r/b). \quad (49)$$

La densidad la sacamos de la Eq.(32)

La **densidad** es entonces

$$n(r) = \left( \frac{3}{5k} \Phi(r) \right)^{3/2} = \left( \frac{3}{5k} \right)^{3/2} \left( \frac{Z}{r} \phi(r/b) \right)^{3/2}, \quad (50)$$

$$= \left( \frac{3}{5k} \right)^{3/2} \left( \frac{Z}{r} \right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b), \text{ reemplazando } k \text{ resulta,} \quad (51)$$

$$n(r) = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left( \frac{Z}{r} \right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b). \quad (52)$$

Y obviamente  $n(r) \geq 0$ , con lo que requiere que  $\phi^{3/2}(r/b) \geq 0$ . Entonces, conocida  $\phi(x)$  uno puede calcular el potencial segun la Eq.(49) y la densidad segun la Eq.(52)

Nos resta comprobar que al ponerle la condicion culombiana  $Z/r$  en la Eq.(43) automaticamente reproduce el termino extra  $-4\pi Z\delta(r)$  de (35). En efecto, en la practica se pide demostrar que  $\lim_{x \rightarrow 0} \phi(x) \rightarrow 1 + \phi'(0)x$ . entonces apliquemos el laplaciano a la solucion

$$\begin{aligned}
\nabla_{\vec{r}}^2 \Phi(r) &= \nabla_{\vec{r}}^2 \left[ \frac{Z}{r} \phi(x) \right] = \nabla_{\vec{r}}^2 \left[ \frac{Z}{r} (1 + \phi'(0)x + \dots) \right], \\
&= \nabla_{\vec{r}}^2 \left[ \frac{Z}{r} \left( 1 + \phi'(0) \frac{r}{b} + \dots \right) \right] = \nabla_{\vec{r}}^2 \frac{Z}{r} + \nabla_{\vec{r}}^2 \frac{Z}{b} \phi'(0) + \dots, \\
&= -4\pi Z\delta(r) + O(r^0),
\end{aligned} \tag{53}$$

que es la condicion requerida al origen. Con lo cual estamos en presencia de la solucion final del problema,

### C. Propiedades

#### 1. Potencial a grandes distancias

En la practica se pide demostrar que  $\lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) \rightarrow 144/x^3$ . Entonces el limite del potencial es

$$\begin{aligned}
V(r) &= -\Phi(r) = -\frac{Z}{r} \phi(x), \\
&\rightarrow -\frac{Z}{r} \frac{144}{x^3} = -\frac{Z}{r} 144 \left( \frac{b_0 Z^{-1/3}}{r} \right)^3 = -\frac{1}{r^4} 144 b_0^3, \\
&\rightarrow -\frac{1}{r^4} (12)^2 \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \right]^3 = -\frac{1}{r^4} \frac{9\pi^2}{8}, \\
&\rightarrow -\frac{99.9}{r^4} \simeq -\frac{100}{r^4}, \quad \text{cuando } r \rightarrow \infty.
\end{aligned} \tag{54}$$

Este **NO** es el limite correcto: generalmente decae en forma exponencial. El potencial  $-1/r^4$  es el potencial de polarizacion inducida por una carga culombiana sobre un atomo Pero lo que es extranio es que es igual para todos los atomos no importa la carga nuclear  $Z!$ .

## 2. Potencial a pequenas distancias

En la practica se pide demostrar que  $\lim_{x \rightarrow 0} \phi(x) \rightarrow 1 - \phi'(0)x$ , por lo que entonces el potencial se comporta segun

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{Z}{r}\phi(x) \rightarrow -\frac{Z}{r} [1 + \phi'(0)x + ..], & \text{con } \phi'(0) \cong -1.588, \\ &\rightarrow -\frac{Z}{r} + 1.588\frac{Z}{r} \frac{r}{b_0 Z^{-1/3}}, & \text{con } b_0 = 0.8853, \\ &\rightarrow -\frac{Z}{r} + 1.794Z^{4/3}, & r \rightarrow 0, \end{aligned}$$

donde ahora  $-Z/r$  es obviamente el potencial nuclear y  $1.794Z^{4/3}$  es debido al apantallamiento de los electrones.

## 3. Densidad a pequenas distancias

En la practica se pide demostrar que  $\lim_{x \rightarrow 0} \phi(x) \rightarrow 1 + O(x)$ , por lo que entonces la densidad se comporta segun Eq.(52)

$$n(r) = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r}\right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b) \rightarrow \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r}\right)^{3/2}, \quad \text{cuando } r \rightarrow 0, \quad (55)$$

Lo cual esta **MAL**: TF predice que la densidad diverge en el origen (aunque es una divergencia integrable como veremos en el proximo item). Sabemos que, como (vimos en el capitulo 1, para atomos hidrogenoides, y vale en general), la densidad tiende a un valor determinado (recordar la regla de Oppenheimer). Este tema preocupo mucho a Schwinger, quien en 1980 ataco el problema. Hay muchos trabajos sobre este tema (otro de Parr, por ejemplo)

## 4. Densidad a grandes distancias

En la practica se pide demostrar que  $\lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) \rightarrow 144/x^3$  Entonces el limite de la densidad es

$$\begin{aligned}
n(r) &= \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r}\right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b) \rightarrow \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r}\right)^{3/2} \frac{144}{x^3}, \quad \text{cuando } r \rightarrow \infty, \\
&\rightarrow \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r}\right)^{3/2} 144 \left(\frac{b_0 Z^{-1/3}}{r}\right)^4, \\
&\rightarrow \frac{Z^{1/2}}{r^{9/2}},
\end{aligned} \tag{56}$$

que ciertamente **NO** es correcto ya que la densidad cae exponencialmente.

### 5. La norma de la densidad

Calculemos ahora

$$\begin{aligned}
\int d\vec{r} n(r) &= \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \int d\vec{r} \left(\frac{Z}{r}\right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b) = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} 4\pi Z^{3/2} \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{r^{3/2}} \phi^{3/2}(r/b), \quad x = r/b, \\
&= \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} 4\pi Z^{3/2} b^{3/2} \underbrace{\int_0^\infty dx \sqrt{x} \phi^{3/2}(x)}_1 = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} 4\pi Z^{3/2} \left[ \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} Z^{-1/3} \right]^{3/2}, \\
&= Z.
\end{aligned} \tag{57}$$

Con lo cual cancela exactamente la carga nuclear dando un atomo neutro. Recordemos que hasta aqui hemos hecho  $E_{\max} = 0$ .

**Que ocurre si tenemos un ion positivo?** por ejemplo de carga  $+q$ , entonces debemos imponer un radio a la densidad digamos  $r_j$  de modo tal que

$$\int d\vec{r} \Theta(r_j - r) n(r) = Z - q. \tag{58}$$

Nos queda hacer una observacion respecto a  $E_{\max}$ . Si  $E_{\max} = 0$ , estamos en el caso de **atomo neutro** ( $j = 0$ ) entonces  $\Phi(r) = -V(r)$  es siempre positiva, con lo cual de la Eq.(52) no hay problema con la densidad electronica  $n(r)$  que se puede extender hasta infinito.

Si Si  $E_{\max} < 0$ , estamos en presencia de un **ion positivo**, entonces entonces  $\Phi(r) = E_{\max} - V(r)$ , sera positivo hasta un valor  $r_j$ , tal que  $E_{\max} - V(r_j) = 0$ . Para  $r > r_j$ ,  $\Phi(r) < 0$ , con lo cual es incompatible con la Eq.(52) que requiere un valor positivo. Se resuelve el problema haciendo  $n(r) = 0$ , para  $r > r_j$ , por lo que el ion positivo tiene un radio definido y en consecuencia se determina  $E_{\max}$ . Por supuesto Thomas Fermi **no** puede describir **iones negativos**

## D. Energias

### 1. Energia cinetica total

En la Eq.(17) vimos que la energia cinetica **total** en un elemento de volumen era  $E_K = E_K(n) = E_K(r) = k n^{5/3}(r)$ . Ahora estamos en condiciones de calcular la energia cinetica **total** integrando sobre todo el espacio

$$\begin{aligned} E_K &= \int d\vec{r} E_K(r) = k \int d\vec{r} n^{5/3}(r) , \\ &= k \int d\vec{r} \left[ \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left( \frac{Z}{r} \right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b) \right]^{5/3} , \end{aligned} \quad (59)$$

sustituyendo  $r = bx = b_0 Z^{-1/3} x$ , + algebra tediosa,

$$E_K = \frac{3^{1/3} 2^{7/3}}{\pi^{2/3} 5} Z^{7/3} \int_0^\infty dx \frac{1}{\sqrt{x}} \phi^{5/2}(x),$$

En la practica se muestra que ,

$$\int_0^\infty dx \frac{1}{\sqrt{x}} \phi^{5/2}(x) = -\frac{5}{7} \phi'(0) > 0, \text{ entonces}$$

$$E_K = \frac{3^{1/3} 2^{7/3}}{\pi^{2/3} 7} |\phi'(0)| Z^{7/3} \quad (60)$$

Sacando de las tablas que  $\phi'(0) \cong -1.588$  entonces concluimos que

$$\boxed{E_K = C_7 Z^{7/3} \quad \text{con} \quad C_7 = 0.7687.} \quad (61)$$

## E. Energia Potencial Total

Como vimos en Eq.(24)

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (62)$$

por lo tanto en analogia con Eq.(59) que la podemos reescribir como

$$E_K = \int d\vec{r} n(r) e_K(r), \quad \text{con} \quad e_K(r) = kn^{2/3}(r), \quad (63)$$

la energia potencial la escribimos como

$$E_{eN} = \int d\vec{r} n(r) \left( -\frac{Z}{r} \right), \quad y \quad (64)$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} n(r) \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (65)$$

La primera integral es simple

$$\begin{aligned} E_{eN} &= \int d\vec{r} \left( -\frac{Z}{r} \right) \overbrace{\left[ \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left( \frac{Z}{r} \right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b) \right]}^{n(r)}, \\ &= -Z \frac{(2Z)^{3/2}}{3\pi^2} 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{r^{5/2}} \phi^{3/2}(r/b), \\ &\quad \text{sustituyendo } r = bx = b_0 Z^{-1/3} x, \text{ + algebra tediosa,} \\ E_{eN} &= -Z \frac{(2Z)^{3/2}}{3\pi^2} 4\pi \sqrt{b_0 Z^{-1/3}} \int_0^\infty dx \frac{1}{\sqrt{x}} \phi^{3/2}(x), \end{aligned}$$

En la practica se prueba que

$$\begin{aligned} &\int_0^\infty dx \frac{1}{\sqrt{x}} \phi^{3/2}(x) = -\phi'(0) = |\phi'(0)| > 0, \\ &= -\frac{2^{7/3}}{(3\pi)^{2/3}} |\phi'(0)| Z^{7/3}, \end{aligned} \quad (66)$$

o lo que es lo mismo

$$\boxed{E_{eN} = -\frac{7}{3} C_7 Z^{7/3} = -\frac{7}{3} E_K} \quad (67)$$

En cuanto a  $E_{ee}$  tambien puede calcularse de la misma manera, pero hagamos algo creativo. Vamos a usar el teorema del Virial (en la practica se demuestra que el teorema es valido en TF). Repasemos. Este teorema dice: Sea un sistema de particulas sujetas a potenciales  $V(r)$ , el hamiltoniano se puede poner como  $H = K + V$ , entonces se puede probar que, los valores medios satisfacen que

$$2\langle K \rangle = \langle \vec{r} \cdot \nabla_r V \rangle \quad (68)$$

En general, si los potenciales son del tipo  $V = V_0 r^s$ , entonces  $\vec{r} \cdot \nabla_r V = sV$ , con lo que tenemos  $\langle V \rangle = \frac{2}{s} \langle K \rangle$ , y  $\langle H \rangle = \langle K \rangle + \langle V \rangle = (1 + 2/s) \langle K \rangle$ . En nuestra caso  $s = -1$ , por lo que  $\langle V \rangle = -2\langle K \rangle$ , o sea

$$\begin{aligned}
E_{eN} + E_{ee} &= -2E_K, \\
E_{ee} &= -2E_K - E_{eN} = -2C_7 Z^{7/3} + \frac{7}{3} C_7 Z^{7/3} \\
E_{ee} &= \frac{1}{3} C_7 Z^{7/3}
\end{aligned} \tag{69}$$

Resumamos

$$E_K = C_7 Z^{7/3} \tag{70}$$

$$E_{eN} = -\frac{7}{3} C_7 Z^{7/3} \tag{71}$$

$$E_{ee} = \frac{1}{3} C_7 Z^{7/3} \tag{72}$$

$$E_T = E_K + E_{eN} + E_{ee} = -C_7 Z^{7/3} \tag{73}$$

con  $C_7 = 0.7687$ . A esta altura resulta interesante anticipar que podremos calcular el termino de exchange dentro de Thomas Fermi (Dirac) y su resultado sera

$$E_x = -C_5 Z^{5/3} \quad \text{con} \quad C_5 = 0.220815. \tag{74}$$

Con lo que va a quedar

$$E_T = -C_7 Z^{7/3} - C_5 Z^{5/3}.$$

Un calculo mas preciso incluye el termino de Scott

$$\boxed{E_T = -C_7 Z^{7/3} + C_6 Z^{6/3} - C_5 Z^{5/3}}, \tag{75}$$

con  $C_6 = -1/2$ . (no lo veremos). En su honor, tomemos el caso tomado por Schwinger (PRA 22, 1827)  $Z = 80$  (habria que hacer correcciones relativistas)

$$\text{experimental} = -18.13 \times 10^3 \text{ (a.u.)} \tag{76}$$

$$-C_7 Z^{7/3} = -21.2 \times 10^3 \text{ (a.u.)} \tag{77}$$

$$-C_7 Z^{7/3} + C_6 Z^{6/3} = -18.0 \times 10^3 \text{ (a.u.)} \tag{78}$$

$$-C_7 Z^{7/3} + C_6 Z^{6/3} - C_5 Z^{5/3} = -19.5 \times 10^3 \text{ (a.u.)} \tag{79}$$

## F. Conexión con HF. Energía cinética local

La energía cinética total, según Hartree Fock es

$$E_K = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \int d\vec{r} \psi_{\lambda}^* \nabla^2 \psi_{\lambda} = \int d\vec{r} \sum_{\lambda} \frac{1}{2} |\nabla \psi_{\lambda}(\vec{r})|^2 = \int d\vec{r} E_k(r). \quad (80)$$

Ahora consideremos que en cada caja en  $r$ , tenemos un conjunto de ondas plana: la equivalencia es

$$\psi_{\lambda} \equiv \psi_{\vec{k}}(r) = \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} \chi, \quad (81)$$

$\chi$  es el estado de spin y la suma sobre  $\lambda$  queda

$$\sum_{\lambda} \equiv 2 \int d\vec{k} \Theta(k_F - k), \quad \text{con } k_F = k_F(r), \quad \text{aproximación local}$$

La energía local queda entonces

$$\begin{aligned} E_k(r) &= \sum_{\lambda} \frac{1}{2} |\nabla \psi_{\lambda}(\vec{r})|^2 \equiv \underbrace{2 \int d\vec{k} \Theta(k_F - k)}_{\Sigma_{\lambda}} \underbrace{\frac{k^2}{2} \frac{1}{(2\pi)^3}}_{\frac{1}{2} |\nabla \psi_{\lambda}(\vec{r})|^2}, \quad (82) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{k_F^5}{5} = \frac{1}{10\pi^5} k_F^5 = \frac{1}{10\pi^5} \overbrace{[(3\pi^2)^{1/3} n^{1/3}(r)]^5}^{k_F^5}, \\ &= k n^{5/3}(r), \quad \text{con } k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} = 2.87123, \quad (83) \end{aligned}$$

que es exactamente el integrando de la energía cinética de la Eq.(94).

## III. CONEXIÓN CON HF. ENERGÍA LOCAL Y TOTAL DE EXCHANGE

Lo que resulta muy interesante es que el término exchange se puede calcular si consideramos ondas planas como en la sección anterior. Partamos de la expresión integral encontrada en HF

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} \left( \delta_{m_{\lambda} m_{\lambda'}} \delta_{m_{\lambda} m_{\lambda'}} \right) \int d\vec{r} \psi_{\lambda}^*(\vec{r}) \psi_{\lambda'}(\vec{r}) \times \int d\vec{r}' \psi_{\lambda'}^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{\lambda}(\vec{r}') \quad (84)$$

$$= \int d\vec{r} E_x(r) \quad (85)$$

El termino  $\delta_{m_s^\lambda m_s^{\lambda'}} \delta_{m_s^\lambda m_s^{\lambda'}}$  sera 2, en la que todos coincidan (todos up y todos down). Como antes situemosnos en una cierta caja en la posicion  $\vec{r}$ , tenemos que calcular el integrando

$$\begin{aligned}
E_x(r) &= -\frac{1}{2} 2 \overbrace{\int d\vec{k} \Theta(k_F - k)}^{\Sigma_\lambda} \overbrace{\int d\vec{k} \Theta(k_F - k')}^{\Sigma_{\lambda'}} \\
&\quad \times \overbrace{\frac{\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_\lambda^*} \overbrace{\frac{\exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}} \\
&\quad \times \int d\vec{r}' \underbrace{\frac{\exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}')}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}^*} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \underbrace{\frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}')}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_\lambda}.
\end{aligned} \tag{86}$$

La integral sobre  $\vec{r}'$  resulta

$$\int d\vec{r}' \frac{\exp \left[ i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \right]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{4\pi}{(\vec{k} - \vec{k}')^2}, \tag{87}$$

entonces

$$E_x(r) = -\frac{4\pi}{(2\pi)^6} \int d\vec{k} \Theta(k_F - k) \int d\vec{k}' \Theta(k_F - k') \frac{1}{(\vec{k} - \vec{k}')^2}. \tag{88}$$

Nos conviene normalizar  $\vec{y} = \vec{k}/k_F$  y  $\vec{y}' = \vec{k}'/k_F$  entonces

$$\begin{aligned}
E_x(r) &= -\frac{4\pi}{(2\pi)^6} k_F^4 I_x, \quad \text{donde,} \\
I_x &= \int d\vec{y} \Theta(1 - y) \int d\vec{y}' \Theta(1 - y') \frac{1}{(\vec{y} - \vec{y}')^2} = 4\pi^2, \\
E_x(r) &= -\frac{1}{4\pi^3} k_F^4 = -\frac{1}{4\pi^3} \underbrace{[(3\pi^2)^{1/3} n^{1/3}]^4}_{k_F(n)} = -\frac{3^{4/3}}{\pi^{1/3}} n^{4/3}(r).
\end{aligned} \tag{89}$$

Entonces

$$\boxed{E_x(r) = -x n^{4/3}(r), \quad \text{con } x = \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} = 0.738559.} \tag{90}$$

El numero  $x$  es al exchange como  $k$  lo es al termino cinetico (no confundir con el valor homonimo  $r = bx$ ). El termino  $E_x(r)$  es la energia **local** de exchange. Ahora estamos en condicion de calcular la energia **total** de exchange integrando en todo el espacio

$$E_x = -x \int d\vec{r} n^{4/3}(r) = -\frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} \int d\vec{r} \underbrace{\left[ \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left( \frac{Z}{r} \right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b) \right]}_{n(r)^{4/3}}, \quad (91)$$

$$= -\frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} \left( \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \right)^{4/3} Z^2 \int d\vec{r} \frac{1}{r^2} \phi^2(r/b),$$

sustituyendo  $r = bx = b_0 Z^{-1/3} x$ , + algebra tediosa,

$$= -\frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} \left( \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \right)^{4/3} Z^2 \left( \underbrace{4\pi b_0 Z^{-1/3}}_b \right) \underbrace{\int_0^\infty dx \phi^2(x)}_{0.6154}, \quad (92)$$

Haciendo los numeros da

$$\boxed{E_x = -C_5 Z^{5/3} \quad \text{con} \quad C_5 = 0.220815} \quad (93)$$

que es valor que habiamos anticipado en la Eq.(74)

#### IV. FUNCIONAL DE LENZ-JENSEN (O LENZ, O THOMAS-FERMI-DIRAC)

Escribamos la energia total  $E_T = E_K + E_{eN} + E_{ee}$  segun sus expresiones integrales en terminos de la densidad (Eqs.(59)) es

$$E_T = k \int d\vec{r} n^{5/3}(r) + \int d\vec{r} n(r) \left( -\frac{Z}{r} \right) \quad (94)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(r)n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + x \int d\vec{r} n^{4/3}(r), \quad (95)$$

$$= E_K[n] + E_{eN}[n] + E_{ee}[n] + E_x[n] \equiv E_{LJ}[n]. \quad (96)$$

La idea del funcional de Lenz-Jensen es considerar a  $E_T$  como un **funcional** de la densidad  $n(r)$ .(anticipo de la DFT!). O sea una funcion de funcion, con la condicion obviamente que

$$\int d\vec{r} n(r) = N. \quad (97)$$

Los considerandos que hace importante a este funcional son dos, se encuentra que

- 1-  $E_{LJ}[n]$  es extremal alrededor de  $n = n_0$ ,
- 2-  $E_{LJ}[n_0]$  reproduce la ecuacion de Thomas Fermi.

La palabra **extremal** aqui no debe entenderse como necesariamente estacionario. Hay mucho escrito en la literatura que no vale la pena discutir aca (Ej  $x^2$  es minimo y **estacionario** alrededor de  $x = 0$ ; pero  $|x|$  es minimo y **extremal** alrededor de  $x = 0$ ). Cuando tratemos DFT daremos un apendice que resume las formulas de como trabajar con funcionales (en realidad el apendice de Parr y Yang). Se encuentra que

$$\frac{\delta}{\delta n} \int d\vec{r} n^\alpha(r) = \alpha n(r)^{\alpha-1}, \quad (98)$$

$$\frac{\delta}{\delta n} \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \int d\vec{r}' n(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|}, \quad (99)$$

con lo que resulta (considerando que es estacionario (ver Spruch)),

$$\frac{dE_{LJ}[n]}{dn} = \left[ \frac{5}{3}kn^{2/3}(r) - \frac{Z}{r} + \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{4}{3}xn^{1/3}(r) \right] = 0. \quad (100)$$

que es justamente la ecuacion fundamental de Thomas Fermi Dirac (ya que consideramos el exchange tambien)

$$\frac{5}{3}kn^{2/3}(r) - \frac{Z}{r} + \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{4}{3}xn^{1/3}(r) = 0, \quad (101)$$

Mas aun la forma en que remueve el 1/2 que a veces lleva a confusion, queda aca aclarada. Este modelo se llama de **Thomas-Fermi-Dirac** ya que este ultimo fue el que incluyo el termino adicional. Su calculo **no es mas simple**, (no hay mas formulas universales simples). Se debe incluir un cut off en forma similar al caso de iones positivos. Una observacion, la derivacion formal llega a

$$\frac{dE_{LJ}[n]}{dn} = \int d\vec{r} [...] dn = 0 \quad (102)$$

donde [...] es el de la ecuacion (100).

El ultimo termino del la ecuacion (101) es muy usado en Quimica cuantica y es llamado la aproximacion Local. En lugar de escribirlo de esta manera se lo escribe como

$$\boxed{\frac{4}{3}x n^{1/3}(r) = \left[\frac{3}{\pi}n(r)\right]^{1/3} = V_{x, local}(r)}, \quad (103)$$

y esta es la forma que anticipamos cuando vimos Hartree Fock (Slater). Hay variaciones llamadas las teorias  $X\alpha$ ,  $X\alpha\beta$ ,  $X\alpha\beta\gamma$  que terminan con Becke). Otra forma muy popular, es escribirlo en terminos de el radio de Seitz, haciendo  $n = 3/(4\pi r_S^3)$  queda

$$V_{x, local} = \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{2/3} \frac{1}{r_S}. \quad (104)$$

Si lo comparamos con la energia cinetica localmente

$$\frac{5}{3}k n^{2/3} = \frac{5}{3}k \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{1}{r_S^2}. \quad (105)$$

indica la importancia del exchange cuando  $r_S$  es grande, o sea bajas densidades.

Estas formulas tienen gran importancia en la actualidad y son el punto de partida de potenciales mas sofisticados tanto en Fisica del estado solido como en Quimica Cuantica. La Eq.(103) fue muy usada. (Kohn dice que el exito de la DFT se debe a la de la Eq.(103). Otros usan la palabra *serendipity*)

=====

## V. MATERIAL ADICIONAL.

=====

## VI. APANTALLAMIENTO DE UNA PARTICULA CARGADA EN GAS DE ELECTRONES LIBRES

Supongamos el siguiente problema muy comun en Fisica del estado solido, cuando se pone una particula cargada en un conductor que pueda ser aproximado por un FEG. Otros temas equivalentes son cargas intrusas en plasmas astrofisicos y de laboratorio.

Primero tratemos de describir el conductor de una manera sencilla. El modelo mas elemental es considerar que los iones positivos de los nucleos del solido (que son positivos porque cedieron electrones al medio) estan desparramados en una suerte de **jellium** (gel) o eter rigido. De modo que perdieron su identidad y se desparramaron generando una densidad de cargas positivas constantes que llamaremos  $n_+$ . Los electrones no son rigidos, pero estadisticamente estan caracterizados por una densidad que llamaremos  $n_0$ . Por razones de neutralidad  $n_0 = n_+ = cte$ . El potencial en todo lugar es

$$\begin{aligned}
V_0(r) &= - \int d\vec{r}' \frac{n_+}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r}' \frac{n_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - V_{box}, \\
&= -V_0 = cte, \quad V_0 > 0.
\end{aligned} \tag{106}$$

En esta seccion no pasaremos por  $\Phi \equiv -V$  (no es necesario). La ecuacion de Poisson resulta ser

$$\nabla^2 V_0(r) = - \int d\vec{r}' n_+ \nabla^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r}' n_0 \nabla^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - 0, \tag{107}$$

$$\begin{aligned}
&= \int d\vec{r}' (n_0 - n_+) [-4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}')], \\
&= 4\pi(n_+ - n_0) \quad \text{por neutralidad} \quad n_0 = n_+, \tag{108}
\end{aligned}$$

$$= 0. \tag{109}$$

La ecuacion fundamental de Thomas Fermi nos dice aqui que

$$\frac{5}{3}k n_0^{2/3} = E_{F0} = V_0. \tag{110}$$

### A. Modelo de Thomas Fermi

Ahora introducimos una carga Culombiana de carga  $Z$  en la posicion  $r = 0$ , tendremos un potencial  $V(r)$  y una densidad  $n(r)$ . Las ecuaciones que debemos resolver es

$$\nabla^2 V(r) = 4\pi(n_+ - n) + 4\pi Z\delta(r), \tag{111}$$

la ecuacion de Thomas Fermi nos dice que

$$\frac{5}{3}k n^{2/3} = -V(r). \tag{112}$$

Desconocemos  $n$ . Deberiamos resolver la ecuacion usando las condiciones de contorno. Pero hagamos un desarrollo perturbativo. Supongamos que la carga introduce una perturbacion

$$V = V_0 + V_1 \quad / \quad V_1 = V_1(r), \tag{113}$$

$$n = n_0 + n_1 \quad / \quad n_1 = n_1(r), \tag{114}$$

con lo cual la ecuacion de Poisson nos queda

$$\nabla^2 V_0 + \nabla^2 V_1 = 4\pi(n_+ - n_0) - 4\pi n_1 + 4\pi Z\delta(r), \quad (115)$$

usando Eq.(108) resulta ,

$$\nabla^2 V_1(r) = -4\pi n_1 + 4\pi Z\delta(r), \quad (116)$$

De la ecuacion de Thomas Fermi (112) sacamos

$$\frac{5}{3}k n^{2/3} = -V \quad (117)$$

$$\frac{5}{3}k (n_0 + n_1)^{2/3} = -(V_0 + V_1), \quad (118)$$

desarrollando a primer orden,

$$\underbrace{\frac{5}{3}k n_0^{3/2}}_{E_{F0}} \left(1 + \frac{2n_1}{3n_0} + \dots\right) = -V_0 - V_1,$$

$$E_{F0} + \frac{2n_1}{3n_0} E_{F0} = -V_0 - V_1,$$

Usando Eq.(110) resulta,

$$\frac{2n_1}{3n_0} E_{F0} = -V_1, \quad \text{despejando } n_1, \quad (119)$$

$$n_1 = -V_1 \frac{3n_0}{2E_{F0}}. \quad (120)$$

Reemplazando Eq.(120) en (116) tenemos

$$\begin{aligned} \nabla^2 V_1(r) &= -4\pi n_1 + 4\pi Z\delta(r) = +V_1 \frac{6\pi n_0}{E_{F0}} + 4\pi Z\delta(r) \\ (\nabla^2 - \lambda^2) V_1(r) &= +4\pi Z\delta(r), \end{aligned} \quad (121)$$

donde hemos llamado

$$\lambda^2 = \frac{6\pi n_0}{E_{F0}}, \quad (122)$$

Vamos a resolver la ecuacion diferencial en el espacio Fourier

$$V_1(\vec{r}) = \int d\vec{u} \frac{\exp(i \vec{u} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}_1(u), \quad (123)$$

$$\delta(\vec{r}) = \int d\vec{u} \frac{\exp(i \vec{u} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^3}, \quad (124)$$

reemplazando

$$\int d\vec{u} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}_1(u) (\nabla^2 - \lambda^2) \exp(i \vec{u} \cdot \vec{r}) = 4\pi Z \int d\vec{u} \frac{\exp(i \vec{u} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^3},$$

$$\int d\vec{u} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}_1(u) (-u^2 - \lambda^2) \exp(i \vec{u} \cdot \vec{r}) = 4\pi Z \int du \frac{\exp(i \vec{u} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^3}. \quad (125)$$

Deberia valer para cualquier valor de  $Z$  (pequeno!), luego igualando los integrandos tenemos

$$-\tilde{V}_1(u) (u^2 + \lambda^2) = 4\pi Z / (2\pi)^{3/2},$$

$$\tilde{V}_1(u) = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{(u^2 + \lambda^2)}, \quad (126)$$

Usando la antitransformada de la Eq.(123) resulta

$$V_1(r) = - \int d\vec{u} \frac{\exp(i \vec{u} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{(u^2 + \lambda^2)}, \quad (127)$$

cuya integral es simple (ver apendice) y da (recordar que  $V = -V_0 - V_1$ )

$$\boxed{V(r) = -\frac{Z}{r} \exp(-\lambda r)} \quad (128)$$

Y esta es la famosa expresion de Debye muy utilizada en quimica tambien. El parametro de Debye  $\lambda$  se escribe en varias formas, por ejemplo

$$\lambda = \sqrt{\frac{6\pi n_0}{E_{F0}}} = \sqrt{3} \frac{\omega_p}{k_F} = \frac{2^{5z4}}{\sqrt{\pi}} E_F^{1/4}, \quad (129)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{k_F} = \left(\frac{12}{\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{r_S^{1/2}}. \quad (130)$$

A todo esto la carga no se mueve, si se moviese con (alta) velocidad  $v$ , el potencial de Yukawa sigue siendo una buena aproximacion pero ahora  $\lambda \simeq \omega_p/v$  y se llama dynamic screening

## B. Respuesta dielectrica de Thomas Fermi

En electrostatica vimos que el potencial en un determinado medio lineal isotropo y homogenio resulta (en MKS ahora)

$$V(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q}{r} = \frac{1}{\chi} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} = \frac{1}{\chi} V_{cul}(r),$$

$$\chi V(r) = V_{cul}(r),$$

que en el espacio Fourier se lee  $\chi \tilde{V}(u) = \tilde{V}_{cul}(u)$ . De la Eq.(126) resulta que

$$\tilde{V}(u) = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{(u^2 + \lambda^2)} = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{u^2} \frac{1}{1 + (\lambda/u)^2}, \quad \text{y obviamente}$$

$$\tilde{V}_{cul}(u) = -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{u^2}, \quad \text{con lo que}$$

$$\boxed{\chi = \chi(u) = 1 + (\lambda/u)^2} \quad (131)$$

### C. Algunos valores medios (a la practica)

Es notables las cantidades de propiedades que se pueden calcular exactamente en el modelo de Thomas Fermi. Presentaremos algunas introducidas por Spruch. Si definimos

$$n^0(r) = \frac{n(r)}{Z}, \quad \text{entonces} \quad \int d\vec{r} n^0(r) = 1, \quad (132)$$

ocurre que  $n^0(r)$  se transforma en una funcion probabilidad que la particula este en  $r$ . Entonces de

$$\int d\vec{r} n(r) \left( -\frac{Z}{r} \right) = -\frac{7}{3} C_7 Z^{7/3} = E_{eN}, \quad \text{resulta,}$$

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle = \frac{7}{3} C_7 Z^{1/3}. \quad (133)$$

En forma analogo, de

$$\int d\vec{r} n(r) \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1}{3} C_7 Z^{7/3} = E_{ee}, \quad \text{resulta,}$$

$$\left\langle \frac{1}{r_{12}} \right\rangle = \frac{2}{3} C_7 Z^{1/3}. \quad (134)$$

Mas aun podemos encontrar una propiedad muy interesante

$$\frac{\langle \frac{1}{r} \rangle}{\langle \frac{1}{r_{12}} \rangle} = \frac{\frac{7}{3}C_7 Z^{1/3}}{\frac{2}{3}C_7 Z^{1/3}} = \frac{21}{6} = \frac{7}{2}. \quad (135)$$

Faltaria hacer el valor  $\langle r \rangle$ ,

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \int d\vec{r} n^0(r)r = \frac{1}{Z} \int d\vec{r} \overbrace{\left( k \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \frac{Z^{3/2}}{r^{3/2}} \phi^{3/2}(r/b) \right)}^{n(r)} r, \\ &\text{sustituyendo } r = bx = b_0 Z^{-1/3} x, \text{ + algebra tediosa} \\ &= \frac{1}{Z^{1/3}} \frac{k 2^{7/2} b_0^{5/2}}{3\pi} \int_0^\infty dx x^{3/2} \phi^{3/2}(x), \\ &\propto \left( \frac{r_0}{Z} \right)^{1/3}, \end{aligned} \quad (136)$$

con lo cual nos dice  $\langle r \rangle \propto Z^{-1/3}$ . y de alli sale siempre el termino  $Z^{\#/3}$ . El atomo de TF no presenta estructura de capas!

## VII. ECUACION DE LA DENSIDAD.

Partamos de

$$\frac{5}{3}k n^{2/3}(r) = -V(r) = \frac{Z}{r} - \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (137)$$

y tomamos el Laplaciano a ambos miembros

$$-\nabla_{\vec{r}}^2 V(r) = -4\pi[Z \delta(r) - n(r)], \quad (138)$$

$$\nabla_{\vec{r}}^2 \frac{5}{3}k n(r)^{2/3} = \frac{5}{3}k \nabla_{\vec{r}}^2 n(r)^{2/3}, \quad (139)$$

e igualando, tenemos

$$\nabla_{\vec{r}}^2 \frac{5}{3}k n(r)^{2/3} = -4\pi[Z \delta(r) - n(r)]. \quad (140)$$

En esta ecuacion no interviene el potencial, por esa razon se llama **ecuacion de la densidad**. Es una ecuacion diferencial que deberiamos resolverla con condiciones de contornos adecuada. No es apropiada.