

Estructura de la materia 3

TEMA 5. THOMAS FERMI.

J. Miraglia

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

(Dated: April 13, 2015)

Abstract

TEMAS

REPASO. GAS DE ELECTRONES LIBRES EN UNA CAJA. Densidad de estados y energía de Fermi. Radio de Seitz. Energía Total. **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,. Energía potencial y de repulsión electrónica total. **THOMAS FERMI PARTIENDO DE HARTREE FOCK.** Energía cinética local. Conexión con HF. energía local y total de *exchange* de Dirac. El funcional de Lenz-Jensen.

MATERIAL ADICIONAL (no lo revise)

APANTALLAMIENTO DE UNA PARTICULA CARGADA EN UN FEG. El jellium. Modelo de Thomas Fermi. Respuesta dieléctrica de Thomas Fermi. Apantallamiento de Debye.

ECUACION DE LA DENSIDAD

Falta incluir figuras. ver al asunto de los nodos. ?Poner temperatura. Feynman 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 capítulo usaremos unidades atómicas $\hbar = e = m_e = 1$. La ecuación de Schrödinger estacionaria en una caja en 1 dimensión es

$$\begin{aligned}
 H_x \psi &= E_x \psi, \\
 H_x &= -\frac{d^2}{dx^2} + V_b(x), \quad V_b(x) = \begin{cases} 0 & x \in \{0, L\} \\ \infty & x > L, \text{ y } x < 0 \end{cases}, \\
 \psi_x(x) &= \psi_{j_x}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{j_x \pi}{L} x\right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin(k_x x), \quad \text{con} \\
 k_x &= k_{j_x} = \frac{\pi}{L} j_x, \text{ y} \\
 E_x &= \frac{k_{j_x}^2}{2} = \frac{\pi^2}{2L^2} j_x^2.
 \end{aligned} \tag{1}$$

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

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

$$j = \frac{L}{\pi} \sqrt{2E}. \tag{3}$$

A. La densidad de estados y energía 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 . Matemáticamente lo podemos pasar al continuo y el número de electrones N , simplemente sera

$$N_J = 2 \sum_{j_x, j_y, j_z \geq 0} \Theta\left(J - \sqrt{j_x^2 + j_y^2 + j_z^2}\right) = 2 \frac{1}{8} \int d\vec{j} \Theta(J - j). \tag{4}$$

El 2 corresponde a los 2 estados de spin (up y down) y Θ es la step function de Heaviside.

La integral es simplemente

$$N_J = 2 \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} J^3 = \frac{\pi}{3} J^3 = \frac{\pi}{3} \left(\frac{L}{\pi} \sqrt{2E_J}\right)^3 = L^3 \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} E_J^{3/2}, \quad \text{definiendo} \tag{5}$$

$$n = \frac{N_J}{L^3} = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} E_J^{3/2} = \text{densidad electrónica, y además,} \tag{6}$$

$$\frac{dn}{dE} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} E^{1/2} = \text{densidad de estados, tal que } n = \int_0^{E_J} \frac{dn}{dE} dE \tag{7}$$

La densidad de estados representa la cantidad de estados que hay entre E y $E + dE$. Es muy utilizada en Física del estado sólido; generalmente en conexión con las bandas de conducción. Supongamos ahora que los estados se acumulen hasta un valor máximo que llamamos **energía de Fermi**, $E_J = E_F$, entonces la densidad será

$$n = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} E_F^{3/2} = 0.09553 E_F^{3/2}, \quad \text{o la inversa} \quad (8)$$

$$E_F = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} n^{2/3} = 4.7854 n^{2/3}. \quad (9)$$

Otras tres cantidades de interés son la velocidad de Fermi, la energía del plasmón, y la temperatura de Fermi

$$k_F = \sqrt{2} E_F^{1/2} = (3\pi^2)^{1/3} n^{1/3} = 3.0936 n^{1/3}, \quad \text{velocidad de Fermi} \quad \text{ó la inversa} \quad (10)$$

$$n = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3 = 0.03377 k_F^3, \quad (11)$$

$$\omega_p = \sqrt{4\pi} n^{1/2} = 3.5449 n^{1/2}, \quad \text{energía del plasmón} \quad \text{ó la inversa} \quad (12)$$

$$n = \frac{1}{4\pi} \omega_p^2 = 0.07957 \omega_p^2, \quad (13)$$

$$T_F = \frac{E_F}{k_B} = \frac{(3\pi^2)^{3/2}}{2k_B} n^{2/3} = 1.511 \times 10^6 n^{2/3} \text{ (} ^\circ\text{K)}, \quad \text{temperatura de Fermi} \quad \text{ó} \quad (14)$$

$$n = 5.384 \times 10^{10} T_F^{3/2}. \quad (15)$$

donde k_B es la constante de Boltzman $k_B = 3.1671 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ (Constante de Boltzman en a.u. por grado Kelvin).

B. Radio de Seitz

Resulta muy util definir el radio de la esfera que le correspondería a cada electrón, y se define así

$$n = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} r_S^3} = \frac{0.2387}{r_S^3}, \quad (16)$$

r_S es llamado radio de Seitz. Cuando

$$\left\{ \begin{array}{lll} r_S < 1, & \text{alta densidad,} & \text{electrones en átomos} \\ 10 \gtrsim r_S \gtrsim 1, & \text{densidades intermedias,} & \text{electrones en sólidos} \\ r_S > 10 & \text{bajas densidades,} & \text{plasmas diluidos} \end{array} \right.$$

En términos de r_S las cantidades anteriores son

$$E_F = \frac{1}{2} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_S^2} = \frac{1.8416}{r_S^2}, \quad (17)$$

$$k_F = \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} \frac{1}{r_S} = \frac{1.9192}{r_S}, \quad (18)$$

$$\omega_p = \sqrt{3} \frac{1}{r_S^{3/2}} = \frac{1.7320}{r_S^{3/2}}, \quad (19)$$

$$T_F = \frac{1}{2k_B} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3} \frac{1}{r_S^2} = \frac{5.8147 \times 10^5}{r_S^2}, \quad (20)$$

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

C. Energía cinética total

Ahora estamos en condiciones de calcular la **energía total** (cinética en nuestro caso) que llamaremos E_K que hay en la caja integrando sobre todas las energías, hasta la máxima, que es la de Fermi. De la Eq.(7) podemos poner

$$E_K = \int_0^{E_F} dE \frac{dn}{dE} E = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \int_0^{E_F} dE E^{1/2} E = \frac{2^{3/2}}{5\pi^2} E_F^{5/2} = 0.057316 E_F^{5/2}, \quad (21)$$

$$= \frac{2^{3/2}}{5\pi^2} \overbrace{\left(\frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} n^{2/3} \right)^{5/2}}^{E_F} = C_k n^{5/3}, \quad \text{con} \quad (22)$$

$$C_k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} = 2.87123, \quad (23)$$

y E_F se relaciona a C_k y así

$$E_F = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} n^{2/3} = \frac{5}{3} C_k n^{2/3}. \quad (24)$$

Notar que $E_F = dE_K/dn$.

II. MODELO DE THOMAS FERMI

Consideremos un átomo no relativista que tiene un núcleo de carga positiva Z y una cierta densidad electrónica $n(r)$ donde r es la distancia al núcleo. Se puede generalizar a cualquier sistema. Según Coulomb, el potencial a una cierta distancia r es entonces (Física

3)

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (25)$$

La ecuación de Poisson nos dice

$$\nabla_{\vec{r}}^2 V(r) = -Z \nabla_{\vec{r}}^2 \frac{1}{r} + \int d\vec{r}' n(r') \nabla_{\vec{r}}^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (26)$$

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

$$\begin{aligned} \nabla_{\vec{r}}^2 V(r) &= +Z 4\pi\delta(r) - \int d\vec{r}' n(r') 4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ &= 4\pi[Z \delta(r) - n(r)], \end{aligned} \quad (27)$$

donde $Z \delta(r) - n(r)$ es la densidad de carga, compuesta por una carga puntual $+Z$ (positiva) en el origen (el núcleo) y una distribución electrónica (negativa) desparramada $n(r)$.

Supongamos que haya electrones hasta una cierta cantidad $\mu < 0$ (no es posible tener $\mu > 0$ ya que los electrones tendrían carga positiva y 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 , **localmente**. La relación fundamental del modelo de Thomas Fermi es considerar localmente (ver dibujo)

$$-E_F + \mu = +V(r). \quad (28)$$

Recordemos que siempre sera $\mu < 0$, $V(r) < 0$, y obviamente $E_F > 0$. Llamemos, como es usual en el tema

$$\Phi(r) = \mu - V(r) > 0, \quad (29)$$

Esta magnitud sera siempre positiva, por la sencilla razón que $|V(r)| > |\mu|$ y ambos son negativos. Todos los casos que veremos son átomos neutros de modo tal que consideraremos solamente el caso en que

$$\mu = 0. \quad (30)$$

En realidad el coeficiente μ se introduce como un multiplicador de Lagrange para normalizar el número de electrones, y es conocido como el potencial químico. Volveremos sobre este tema. Reemplazando en la ecuación fundamental de TF, resulta que

$$0 - V(r) = \Phi(r) = E_F = \frac{5}{3}k n(r)^{2/3}, \quad (31)$$

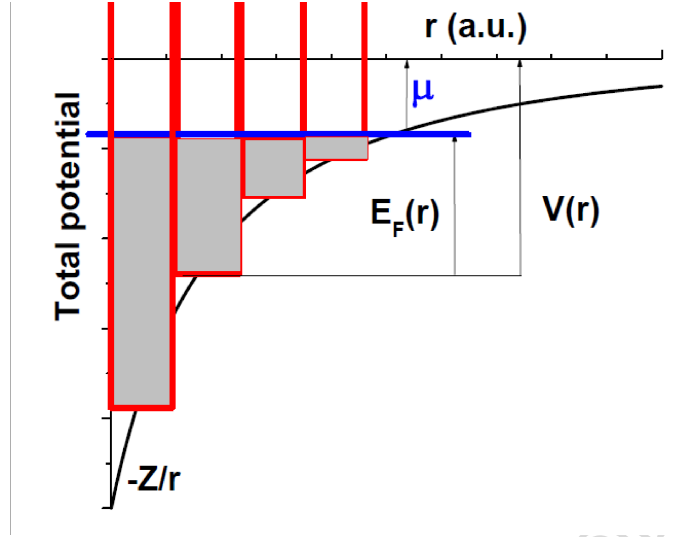


FIG. 1:

y de (25),

$$\frac{5}{3}C_k n^{2/3}(r) = - \left(-\frac{Z}{r} + \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) = -V(r) = \Phi(r) \quad (32)$$

que nos lleva a la ecuación de la densidad (ver apéndice). Nos conviene trabajar con el potencial.

A. Ecuación del potencial

Partiendo de Eq.(31), podemos escribir

$$n(r) = \left(\frac{3}{5C_k} \Phi(r) \right)^{3/2}. \quad (33)$$

Despejando $n(r)$ de la Eq.(27), la de Poisson,

$$n(r) = \frac{1}{4\pi} \nabla_{\vec{r}}^2 \Phi(r) + Z\delta(r), \quad (34)$$

e igualando Eqs.(33) y (34) resulta

$$\frac{1}{4\pi} \nabla_{\vec{r}}^2 \Phi(r) + Z\delta(r) = \left(\frac{3}{5C_k} \Phi(r) \right)^{3/2}, \quad (35)$$

o mejor

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

y aqui **no** interviene la densidad, por esa razón se llama **ecuación del potencial** y es la que vamos a resolver (hay otra para la densidad que no veremos, está en el apéndice). Resolveremos la ec. (36) con la siguiente estrategia. Primero solucionaremos la ecuación homogénea

$$\nabla_r^2 \Phi(r) = 4\pi \left(\frac{3}{5C_k} \Phi(r) \right)^{3/2}, \quad (37)$$

imponiéndole a $\Phi(r)$ una condición de contorno: específicamente que $\lim_{r \rightarrow 0} \Phi(r) = Z/r$. De esta forma veremos que nos reproducirá la $\delta(r)$ en el origen de la ec.(36) en forma automática.

Suponiendo simetría esférica, entonces $\Phi(r) = \Phi(|r|)$, el término LHS se reduce a

$$\begin{aligned} \nabla_r^2 \Phi(r) &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Phi(r)), \quad \text{y el RHS,} \\ 4\pi \left(\frac{3}{5C_k} \Phi(r) \right)^{3/2} &= \frac{4\pi 3^{3/2}}{5^{3/2} C_k^{3/2}} \Phi^{3/2}(r), \quad \text{reemplazando } C_k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10}, \\ &= \frac{4\pi 3^{3/2}}{5^{3/2}} \left(\frac{10}{3^{5/3} \pi^{4/3}} \right)^{3/2} \Phi^{3/2}(r), \end{aligned} \quad (38)$$

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

con lo que llegamos a una ecuación mas tratable

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Phi(r)) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{1}{r^{1/2}} [r\Phi(r)]^{3/2}. \quad (40)$$

B. Solución de la ecuación de Thomas Fermi

Encontramos una ecuación no lineal. Pero antes vamos a hacer un *scaling* que resulta casi mágico que permite obtener gráficos universales para cualquier Z . Hagamos la siguiente sustitución

$$r = bx, \quad (41)$$

$$b = b_0 Z^{-1/3}, \quad (42)$$

$$b_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} = 0.8853, \quad \text{y llamamos} \quad (43)$$

$$\Phi(r) = \frac{Z}{r} \phi(x), \quad (44)$$

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

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} = \left(\frac{\partial x}{\partial r} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} = \frac{1}{b^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2}. \quad (45)$$

La Eq.(40) queda

$$\frac{Z}{b^2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \frac{Z^{3/2}}{\sqrt{bx}} \phi^{3/2}(x) = \frac{Z}{b^2} \left\{ \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} b^{3/2} Z^{1/2} \right\} \frac{1}{\sqrt{x}} \phi^{3/2}(x), \quad (46)$$

trabajemos el termino{}

$$\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} b^{3/2} Z^{1/2} = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} b_0^{3/2} (Z^{-1/3})^{3/2} Z^{1/2} = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \right]^{3/2} Z^{-1/2} Z^{1/2} = 1, \quad (47)$$

y así llegamos a una expresión muy compacta

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi(x) = \frac{1}{\sqrt{x}} \phi^{3/2}(x), \quad (48)$$

$\phi(x)$ requiere de una solución numérica, aunque hay muchísimas aproximaciones analíticas muy fáciles de usar. Hay tablas exactas con muchas cifras. Hay también un sinnúmero de expresiones aproximadas del tipo

$$\phi(x) \simeq \sum_j a_j \exp(-b_j x). \quad (49)$$

En la práctica trabajaremos con 2 debidas a Molieré y a ZBL.

Una vez conocida $\phi(x)$ el **potencial** se obtiene simplemente de las Eq (44), o sea $\Phi(r) = -V(r) = Z/r \phi(x)$,

$$V(r) = -\frac{Z}{r} \phi(r/b). \quad (50)$$

La **densidad** la sacamos de la Eq.(33)

$$n(r) = \left(\frac{3}{5C_k} \Phi(r) \right)^{3/2} = \left(\frac{3}{5C_k} \right)^{3/2} \left(\frac{Z}{r} \phi(r/b) \right)^{3/2}, \quad (51)$$

$$= \left(\frac{3}{5C_k} \right)^{3/2} \left(\frac{Z}{r} \right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b), \text{ reemplazando } C_k \text{ resulta,} \quad (52)$$

$$n(r) = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r} \right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b). \quad (53)$$

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 según la Eq.(50) y la densidad según la Eq.(53). Y esto es para todos los átomos!

Nos resta comprobar que al ponerle la condición culombiana Z/r en la Eq.(44) automáticamente reproduce el término extra $-4\pi Z\delta(r)$ de (36). En efecto, en la práctica se pide demostrar que

$$\lim_{x \rightarrow 0} \phi(x) \rightarrow 1 + \phi'(0)x \quad (54)$$

entonces apliquemos el laplaciano a la solución

$$\begin{aligned} \nabla_{\vec{r}}^2 \Phi(r) &= \nabla_{\vec{r}}^2 \left[\frac{Z}{r} \phi(x) \right] = \nabla_{\vec{r}}^2 \left[\frac{Z}{r} (1 + \phi'(0)x + \dots) \right], \\ &= \nabla_{\vec{r}}^2 \left[\frac{Z}{r} \left(1 + \phi'(0) \frac{r}{b} + \dots \right) \right] = \nabla_{\vec{r}}^2 \frac{Z}{r} + \nabla_{\vec{r}}^2 \frac{Z}{b} \phi'(0) + \dots, \\ &= -4\pi Z \delta(r) + O(r^0), \end{aligned} \quad (55)$$

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

C. Propiedades

1. Potencial a grandes distancias

En la práctica se pide demostrar que

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) \rightarrow 144/x^3, \quad (56)$$

Entonces el límite del potencial es

$$\begin{aligned} V(r) &= -\Phi(r) = -\frac{Z}{r} \phi(x), \\ &\rightarrow -\frac{Z}{r} \frac{144}{x^3} = -\frac{Z}{r} 144 \left(\frac{b_0 Z^{-1/3}}{r} \right)^3 = -\frac{1}{r^4} 144 b_0^3, \\ &\rightarrow -\frac{1}{r^4} (12)^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \right]^3 = -\frac{1}{r^4} \frac{9\pi^2}{8}, \\ &\rightarrow -\frac{99.9}{r^4} \simeq -\frac{100}{r^4}, \quad \text{cuando } r \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (57)$$

Este **NO** es el límite correcto que generalmente decae en forma exponencial o Culombiano si deja un agujero en el átomo. El límite $-1/r^4$ sería el potencial de polarización inducida por una carga culombiana sobre un átomo Pero lo que es bizarro ya que sería igual para todos los átomos no importa la carga nuclear Z !

2. Potencial a pequeñas distancias

En la práctica se pide demostrar la ec.(54), $\lim_{x \rightarrow 0} \phi(x) \rightarrow 1 + \phi'(0)x$, por lo que entonces el potencial se comporta según

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

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

3. Densidad a pequeñas distancias

Nuevamente de la ecuación (53), la densidad se comporta según Eq.(53)

$$n(r) = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r}\right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b) \rightarrow \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r}\right)^{3/2}, \quad \text{cuando } r \rightarrow 0, \quad (58)$$

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

4. Densidad a grandes distancias

Siguiendo con la Eq.(53) y usando nuevamente $\lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) \rightarrow 144/x^3$, el límite de la densidad es

$$\begin{aligned} n(r) &= \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r}\right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b) \rightarrow \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r} \frac{144}{x^3}\right)^{3/2}, \quad \text{cuando } r \rightarrow \infty, \\ &\rightarrow \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(144 \frac{Z}{r} \left(\frac{b_0 Z^{-1/3}}{r}\right)^3\right)^{3/2} \rightarrow \frac{1}{r^6}, \end{aligned} \quad (59)$$

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

5. La norma de la densidad

Calculemos ahora

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

$$\text{en la practica se demostrará que } \int_0^\infty dx \sqrt{x} \phi^{3/2}(x) = 1, \text{ por lo que} \quad (60)$$

$$= \frac{2^{3/2}}{3\pi^2} 4\pi Z^{3/2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} Z^{-1/3} \right]^{3/2}, \quad (61)$$

$$= Z. \quad (62)$$

Con lo cual cancela exactamente la carga nuclear dando un átomo neutro.

Recordemos que hemos hecho $\mu = 0$.. **Que ocurre si tenemos un ión positivo?** por ejemplo de carga $+q$, entonces debemos imponer un radio a la densidad digamos r_q de modo tal que

$$\int d\vec{r} \Theta(r_q - r) n(r) = Z - q. \quad (63)$$

Nos queda hacer una observación. Si estamos en el caso de **átomo neutro** entonces $\Phi(r) = -V(r)$ es siempre positiva, con lo cual de la Eq.(53) no hay problema con la densidad electrónica $n(r)$ que se puede extender hasta infinito.

Si $\mu < 0$, estamos en presencia de un **ión positivo**, entonces entonces $\Phi(r) = \mu - V(r)$, sera positivo hasta un valor r_q , tal que $\mu - V(r_q) = 0$. Para $r > r_q$, $\Phi(r) < 0$, con lo cual es incompatible con la Eq.(53) que requiere un valor positivo. Se resuelve el problema haciendo $n(r) = 0$, para $r > r_q$, por lo que el ion positivo tiene un radio definido y en consecuencia se determina μ . Por supuesto Thomas Fermi **no** puede describir **iones negativos**.

III. ENERGIAS

A. Energía cinetica total de un átomo

En la Eq.(23) vimos que la energía cinética **total** en un elemento de volumen era $e_K = e_K(n(r)) = e_K(r) = C_k n^{5/3}(r)$. Calcularemos la energia cinética de un átomo con densidad

variable $n(r)$. Consideremos ahora una **aproximación local**, esto es consideramos que la energía cinética de un FEG **homogeneo** representa posición a posición la energía cinética de una densidad variable. Por **no local** entendemos, por ejemplo (lo veremos luego en conexión con DFT) podría ser descripto por una expansión del tipo

$$e_K(n) = C_k n^{5/3}(\vec{r}) + \frac{1/9}{8} \frac{|\vec{\nabla} n(\vec{r})|^2}{n(\vec{r})} - \frac{1}{12} \nabla^2 n(r) + \dots \quad (64)$$

Si $n(\vec{r}) = cte = n_0$ (FEG homogeneo), entonces $e_K(n) = C_k n^{5/3}(\vec{r})$. En la aproximación local podemos entonces calcular la energía cinética **total** integrando sobre todo el espacio

$$\begin{aligned} E_K &= \int d\vec{r} e_K(r) = C_k \int d\vec{r} n^{5/3}(r), \\ &= C_k \int d\vec{r} \left[\frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r} \right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b) \right]^{5/3}, \end{aligned} \quad (65)$$

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 práctica se muestra que ,

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

$$E_K = \frac{3^{1/3} 2^{7/3}}{\pi^{2/3} 7} |\phi'(0)| Z^{7/3} \quad (66)$$

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

$$\boxed{E_K = C_7 Z^{7/3} \quad \text{con} \quad C_7 = 0.7687.} \quad (67)$$

B. Energía Potencial Total de una átomo

Como vimos en Eq.(25)

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (68)$$

La energía potencial la escribimos como

$$E_{eN} = \int d\vec{r} n(r) \left(-\frac{Z}{r} \right), \quad y \quad (69)$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int d\vec{r} n(r) \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (70)$$

La primera integral es simple

$$\begin{aligned}
 E_{eN} &= \int d\vec{r} \left(-\frac{Z}{r} \right) \overbrace{\left[\frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r} \right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b) \right]}^{n(r)}, \\
 &= -Z \frac{(2Z)^{3/2}}{3\pi^2} 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \frac{1}{r^{5/2}} \phi^{3/2}(r/b), \\
 &\quad \text{sustituyendo } r = bx = b_0 Z^{-1/3} x, \quad + \text{ algebra tediosa,} \\
 E_{eN} &= -Z \frac{(2Z)^{3/2}}{3\pi^2} 4\pi \sqrt{b_0 Z^{-1/3}} \int_0^\infty dx \frac{1}{\sqrt{x}} \phi^{3/2}(x), \\
 &\quad \text{En la práctica se prueba que} \\
 &\quad \int_0^\infty dx \frac{1}{\sqrt{x}} \phi^{3/2}(x) = -\phi'(0) = |\phi'(0)| > 0, \\
 &= -\frac{2^{7/3}}{(3\pi)^{2/3}} |\phi'(0)| Z^{7/3}, \tag{71}
 \end{aligned}$$

o lo que es lo mismo

$$\boxed{E_{eN} = -\frac{7}{3} C_7 Z^{7/3} = -\frac{7}{3} E_K} \tag{72}$$

En cuanto a E_{ee} también puede calcularse de la misma manera, pero hagamos algo distinto. Vamos a usar el teorema del Virial (en la práctica se demuestra que el teorema es válido en T con un ansatz creativo). Repasemos. Este teorema dice: Sea un sistema de partículas sujetas a potenciales $V(r)$, el hamiltoniano se puede poner como $H = K + V$, entonces se puede probar que, para el caso Coulombiano vale $\langle V \rangle = -2\langle K \rangle$. Entonces

$$\begin{aligned}
 E_{eN} + E_{ee} &= -2E_K, \\
 E_{ee} &= -2E_K - E_{eN} = -2C_7 Z^{7/3} + \frac{7}{3} C_7 Z^{7/3}, \\
 \boxed{E_{ee} = \frac{1}{3} C_7 Z^{7/3}}. \tag{73}
 \end{aligned}$$

Resumamos

$$E_K = C_7 Z^{7/3}, \tag{74}$$

$$E_{eN} = -\frac{7}{3} C_7 Z^{7/3}, \tag{75}$$

$$E_{ee} = \frac{1}{3} C_7 Z^{7/3}, \tag{76}$$

$$E_T = E_K + E_{eN} + E_{ee} = -C_7 Z^{7/3}, \tag{77}$$

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

$$E_x = -C_5 Z^{5/3} \quad \text{con} \quad C_5 = 0.220815. \tag{78}$$

Con lo que va a quedar

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

Un cálculo mas preciso incluye el término de Scott

$$\boxed{E_T = -C_7 Z^{7/3} + C_6 Z^{6/3} - C_5 Z^{5/3}}, \quad (79)$$

con $C_6 = -1/2$. (no lo veremos). Consideremos el caso testigo tomado por Schwinger (PRA 22, 1827) $Z = 80$ (habría que hacer correcciones relativistas)

$$\text{experimental} = -18.13 \times 10^3 \quad (\text{a.u.}) \quad (80)$$

$$-C_7 Z^{7/3} = -21.2 \times 10^3 \quad (\text{a.u.}) \quad (81)$$

$$-C_7 Z^{7/3} + C_6 Z^{6/3} = -18.0 \times 10^3 \quad (\text{a.u.}) \quad (82)$$

$$-C_7 Z^{7/3} + C_6 Z^{6/3} - C_5 Z^{5/3} = -19.5 \times 10^3 \quad (\text{a.u.}) \quad (83)$$

No esta mal!

IV. THOMAS FERMI PARTIENDO DE HARTREE FOCK

En esta sección vamos a determinar las energías basadas en la estrategia de Spruch (1991). la idea como siempre es representar las funciones de onda con ondas planas Consideremos que en cada r , tenemos un conjunto de ondas plana infinitas (no mas en una caja)

$$\psi_\lambda \equiv \psi_{\vec{k}}(r) = \frac{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} \sigma_\lambda, \quad (84)$$

σ_λ es el estado de spin y la suma sobre λ queda

$$\sum_\lambda \equiv 2 \int d\vec{k} \Theta(k_F - k), \quad \text{con} \quad k_F = k_F(r) = (3\pi^2)^{1/3} n^{1/3}(r), \quad (85)$$

donde $n(r)$ es la densidad local, que llegado el caso puede ser calculada con otra aproximación (por ejemplo Hartree Fock en lugar de la Thomas Fermi). Lo interesante es que partiendo de Hartree Fock chequearemos la energía cinética, y luego calcularemos la energía de exchange. Esta estrategia implica definir una función distribución, llamada de Thomas Fermi (una aproximación a la de Wigner) tal que

$$f_{TF}(\vec{r}, \vec{k}) = n(r) \Theta(k_f(r) - k) = \frac{2}{(2\pi)^3} \Theta(k_f(r) - k), \quad (86)$$

$$\text{donde hemos usado (??), o sea} \quad (87)$$

$$n(r) = \sum_{\sigma_\lambda=\uparrow,\downarrow} |\psi_{\vec{k}}(r) \sigma_\lambda|^2 = \frac{2}{(2\pi)^3}, \quad (88)$$

de modo que

$$\int d\vec{k} f_{TF}(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_f^3(r) = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} \overbrace{[(3\pi^2)^{1/3} n^{1/3}(r)]^3}^{k_F} = n(r),$$

que es lo que uno esperaría de una función distribución.

A. Energía cinética local

La energía cinética total, segun Hartree Fock es

$$E_K = \sum_{\lambda} \int d\vec{r} \psi_{\lambda}^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \psi_{\lambda} = \int d\vec{r} \sum_{\lambda} \frac{1}{2} |\nabla \psi_{\lambda}(\vec{r})|^2 = \int d\vec{r} e_k(r). \quad (89)$$

donde hemos usado el teorema de la divergencia (válido para sistemas localizados, no para infinitamente extendidos!, en la práctica aclararemos esto). Ahora calcularemos la ec.(89) dentro del modelo de Thomas Fermi, siguiendo a Spruch (1991). Consideremos que en cada r , tenemos un conjunto de ondas plana infinitas dada por 84

$$|\nabla \psi_{\lambda}(\vec{r})|^2 = \frac{k^2}{(2\pi)^3} \quad (90)$$

Usando (85) la energía local queda entonces

$$\begin{aligned} e_k(r) &= \sum_{\lambda} \frac{1}{2} |\nabla \psi_{\lambda}(\vec{r})|^2 \equiv \underbrace{2 \int d\vec{k} \Theta(k_F - k)}_{\Sigma_{\lambda}} \underbrace{\frac{k^2}{2} \frac{1}{(2\pi)^3}}_{\frac{1}{2} |\nabla \psi_{\lambda}(\vec{r})|^2}, \quad (91) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{k_F^5}{5} = \frac{1}{10\pi^5} k_F^5 = \frac{1}{10\pi^5} \overbrace{[(3\pi^2)^{1/3} n^{1/3}(r)]^5}^{k_F^5}, \\ &= C_k n^{5/3}(r), \quad \text{con} \quad C_k = \frac{3^{5/3} \pi^{4/3}}{10} = 2.87123, \quad (92) \end{aligned}$$

que es exactamente el integrando de la energía cinética de la Eq.(65). El esquema funciona. Los terminos E_{eN} y E_{ee} ya son funciones de la densidad, pero HF no nos da el término de exchange en términos de la densidad. Aprovechemos esta estrategia para moldear el exchange en términos de la densidad, aunque sea en forma aproximada.

B. Energía local de exchange

El término exchange se puede calcular facilmente si consideramos ondas planas como en la sección anterior. Seguimos el mismo camino, partamos de la expresión integral encontrada

en HF

$$E_x = -\frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} (\sigma_{\lambda} \cdot \sigma_{\lambda'})^2 \int d\vec{r} \psi_{\lambda}^*(\vec{r}) \psi_{\lambda'}(\vec{r}) \times \int d\vec{r}' \psi_{\lambda'}^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{\lambda}(\vec{r}') \quad (93)$$

$$= \int d\vec{r} e_x(r) \quad (94)$$

El término $\sigma_{\lambda} \cdot \sigma_{\lambda'}$ nos dará un factor 2, en la que todos coincidan (todos up y todos down). Como antes consideremos una caja en las posiciones \vec{r} y \vec{r}' , y aplicando el modelo de Thomas Fermi tenemos

$$e_x(r) = -\frac{1}{2} 2 \overbrace{\int d\vec{k} \Theta(k_F - k)}^{\Sigma_{\lambda}} \overbrace{\int d\vec{k}' \Theta(k_F - k')}^{\Sigma_{\lambda'}} \times \frac{\overbrace{\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r})}^{\psi_{\lambda}}}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\overbrace{\exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r})}^{\psi_{\lambda'}}}{(2\pi)^{3/2}} \times \int d\vec{r}' \underbrace{\frac{\exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}')}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda'}^*} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \underbrace{\frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}')}{(2\pi)^{3/2}}}_{\psi_{\lambda}} \quad (95)$$

La integral sobre \vec{r}' resulta

$$\int d\vec{r}' \frac{\exp \left[i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{r} - \vec{r}') \right]}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{4\pi}{(\vec{k} - \vec{k}')^2}, \quad (96)$$

entonces

$$e_x(r) = -\frac{4\pi}{(2\pi)^6} \int d\vec{k} \Theta(k_F - k) \int d\vec{k}' \Theta(k_F - k') \frac{1}{(\vec{k} - \vec{k}')^2}. \quad (97)$$

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

$$e_x(r) = -\frac{4\pi}{(2\pi)^6} k_F^4 I_x, \quad \text{donde,} \quad (98)$$

$$I_x = \int d\vec{y} \Theta(1 - y) \int d\vec{y}' \Theta(1 - y') \frac{1}{(\vec{y} - \vec{y}')^2} = 4\pi^2,$$

$$e_x(r) = -\frac{1}{4\pi^3} k_F^4 = -\frac{1}{4\pi^3} \underbrace{[(3\pi^2)^{1/3} n^{1/3}]^4}_{k_F(n)} = -\frac{3^{4/3}}{\pi^{1/3}} n^{4/3}(r).$$

Entonces

$$\boxed{e_x(r) = -C_x n^{4/3}(r), \quad \text{con } C_x = \frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} = 0.738559.} \quad (99)$$

El numero C_x es al exchange como C_k lo es al término cinético. El término $e_x(r)$ es la energía **local** de exchange. Ahora estamos en condiciones de calcular la energía **total de exchange** integrando en todo el espacio considerando una distribución dada por Thomas Fermi (no necesariamente! puedo hacerlo con otro método)

$$E_x = -C_x \int d\vec{r} n^{4/3}(r) = -\frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} \int d\vec{r} \underbrace{\left[\frac{2^{3/2}}{3\pi^2} \left(\frac{Z}{r}\right)^{3/2} \phi^{3/2}(r/b) \right]^{4/3}}_{n(r)}, \quad (100)$$

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

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

$$= -\frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} \left(\frac{2^{3/2}}{3\pi^2}\right)^{4/3} Z^2 \left(\frac{b}{4\pi b_0 Z^{-1/3}} \right) \underbrace{\int_0^\infty dx \phi^2(x)}_{0.6154}, \quad (101)$$

$$\text{numericamente resulta } \int_0^\infty dx \phi^2(x) = 0.6154 \quad (102)$$

$$= -\frac{3^{4/3}}{4\pi^{1/3}} \left(\frac{2^{3/2}}{3\pi^2}\right)^{4/3} Z^2 \left(\frac{b}{4\pi b_0 Z^{-1/3}} \right) 0.6154 \quad (103)$$

Haciendo los números da

$$\boxed{E_x = -C_5 Z^{5/3} \quad \text{con} \quad C_5 = 0.220815} \quad (104)$$

que es valor que habíamos anticipado en la Eq.(78)

V. FUNCIONAL DE LENZ-JENSEN (Ó LENZ, Ó THOMAS-FERMI-DIRAC)

Escribamos la energía total $E_T = E_K + E_{eN} + E_{ee}$ según sus expresiones integrales en términos de la densidad (Eqs.(65)) es

$$E_T = C_k \int d\vec{r} n^{5/3}(r) + \int d\vec{r} n(r) \left(-\frac{Z}{r}\right) \quad (105)$$

$$+ \frac{1}{2} \int \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(r)n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + C_x \int d\vec{r} n^{4/3}(r), \quad (106)$$

$$= E_K[n] + E_{eN}[n] + E_{ee}[n] + E_x[n] \equiv E_{LJ}[n]. \quad (107)$$

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 función de función, con la condición obviamente que

$$\int d\vec{r} n(r) = N. \quad (108)$$

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

- 1- $E_{LJ}[n]$ es extremal o sea

$$\frac{dE_{LJ}[n]}{dn} = \int d\vec{r} [\dots] dn = 0, \text{ alrededor de } n = n_0, \quad (109)$$
- 2- $E_{LJ}[n_0]$ reproduce la ecuación de Thomas Fermi.

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

$$\frac{\delta}{\delta n} \int d\vec{r} n^\alpha(r) = \alpha n(r)^{\alpha-1}, \quad (110)$$

$$\frac{\delta}{\delta n} \frac{1}{2} \int \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{n(\vec{r}_1)n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} = \int d\vec{r}' n(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}' - \vec{r}|}, \quad (111)$$

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

$$\frac{dE_{LJ}[n]}{dn} = \left[\frac{5}{3} C_k n^{2/3}(r) - \frac{Z}{r} + \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{4}{3} C_x n^{1/3}(r) \right] = 0. \quad (112)$$

y entonces la condición variacional se reduce a

$$\frac{5}{3} C_k n^{2/3}(r) - \frac{Z}{r} + \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{4}{3} C_x n^{1/3}(r) = 0, \quad (113)$$

Este modelo se llama de **Thomas-Fermi-Dirac** ya que este último fue el que incluyó el termino adicional. Su cálculo **no es mas simple** debido al termino adicional de Dirac (no hay mas formulas universales simples). Se debe incluir un cut off en forma similar al caso de iones positivos.

El último término de la ecuación (113) $4/3 C_x n^{1/3}(r)$ es muy usado en Química Cuántica y es llamado la aproximación Local. En lugar de escribirlo de esta manera se lo escribe directamente como

$$\boxed{\frac{4}{3}C_x n^{1/3}(r) = \left[\frac{3}{\pi}n(r)\right]^{1/3} = V_x^{LDA}(r)}, \quad (114)$$

Hay variaciones llamadas las teorías $X\alpha$, $X\alpha\beta$, $X\alpha\beta\gamma$ que terminan con Becke en 1988, (lo veremos en el próxima clase). Otra forma muy popular, es escribirlo en términos del radio de Seitz, haciendo $n = 3/(4\pi r_S^3)$ queda

$$V_x^{LDA} = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{2/3} \frac{1}{r_S}. \quad (115)$$

Si lo comparamos con la energía cinética local

$$\frac{5}{3}C_k n^{2/3} = \frac{5}{3}C_k \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \frac{1}{r_S^2}. \quad (116)$$

indica la importancia del exchange cuando r_S es grande, o sea bajas densidades. La Eq.(114) fue muy usada. (Kohn dice que el éxito de la DFT se debe a la de la Eq.(114) ó *serendipity?*). Algo final: TF no describe las capas atómicas!

VI. FIN DE ESTRUCTURA 3. MATERIAL ADICIONAL.

VII. APANTALLAMIENTO DE UNA PARTICULA CARGADA EN UN FEG

Supongamos el siguiente problema muy común en Física del estado sólido: se coloca una partícula cargada en un conductor que pueda ser aproximado por un FEG. Otros temas equivalentes son cargas intrusas en plasmas astrofísicos y de laboratorio.

A. Jellium

Primero tratemos de describir el conductor infinito aislado de una manera sencilla. El modelo mas elemental es considerar que los iones positivos de los núcleos del sólido (que son positivos porque cedieron electrones al medio) están desparramados en una suerte de **jellium** (gel) o eter rígido. De modo que perdieron su identidad y se desparramaron generando una densidad de cargas positivas **constantes** que llamaremos n_+ . Los electrones no son

rígidos, pero estadísticamente están caracterizados por una densidad que llamaremos n_0 . Por razones de neutralidad $n_0 = n_+ = cte$. El potencial en todo lugar es

$$\begin{aligned} V_0(r) &= - \int d\vec{r}' \frac{n_+}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r}' \frac{n_0}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \\ &= -V_0 = cte, \quad V_0 > 0. \end{aligned} \quad (117)$$

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

$$\nabla^2 V_0(r) = - \int d\vec{r}' n_+ \nabla^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d\vec{r}' n_0 \nabla^2 \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = 0, \quad (118)$$

$$\begin{aligned} &= \int d\vec{r}' (n_0 - n_+) [-4\pi\delta(\vec{r} - \vec{r}')], \\ &= 4\pi(n_+ - n_0) \quad \text{por neutralidad } n_0 = n_+, \end{aligned} \quad (119)$$

$$= 0. \quad (120)$$

La ecuación fundamental de Thomas Fermi nos dice aquí que

$$\frac{5}{3} C_k n_0^{2/3} = E_{F0} = V_0. \quad (121)$$

B. Modelo de Thomas Fermi

Ahora introducimos una carga Culombiana de carga Z en la posición $r = 0$, tendremos un potencial $V(r)$ y una densidad $n(r)$. Las ecuaciones que debemos resolver son como siempre: la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 V(r) = 4\pi(n_+ - n) + 4\pi Z\delta(r), \quad (122)$$

y la ecuación de Thomas Fermi

$$\frac{5}{3} C_k n^{2/3} = -V(r). \quad (123)$$

Desconocemos n . Deberíamos resolver la ecuación usando las condiciones de contorno. Pero hagamos un desarrollo perturbativo. Supongamos que la carga introduce una perturbación

$$V = V_0 + V_1 + .. \quad / \quad V_1 = V_1(r), \quad (124)$$

$$n = n_0 + n_1 + .. \quad / \quad n_1 = n_1(r), \quad (125)$$

con lo cual la ecuación de Poisson nos queda

$$\nabla^2 V_0 + \nabla^2 V_1 = 4\pi(n_+ - n_0) - 4\pi n_1 + 4\pi Z\delta(r), \quad (126)$$

usando Eq.(119) resulta ,

$$\nabla^2 V_1(r) = -4\pi n_1 + 4\pi Z\delta(r), \quad (127)$$

De la ecuación de Thomas Fermi (123) sacamos

$$\frac{5}{3}C_k \underbrace{(n_0 + n_1)}_n^{2/3} = -\underbrace{(V_0 + V_1)}_V, \quad (128)$$

desarrollando a primer orden,

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

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

Usando Eq.(121) resulta,

$$\frac{2n_1}{3n_0}E_{F0} = -V_1, \quad \text{despejando } n_1, \quad (129)$$

$$n_1 = -V_1 \frac{3n_0}{2E_{F0}}. \quad (130)$$

Reemplazando Eq.(130) en (127) tenemos

$$\begin{aligned} \nabla^2 V_1(r) &= -4\pi n_1 + 4\pi Z\delta(r) = +V_1 \frac{6\pi n_0}{E_{F0}} + 4\pi Z\delta(r) \\ (\nabla^2 - \lambda^2) V_1(r) &= +4\pi Z\delta(r), \quad \text{donde hemos llamado} \end{aligned} \quad (131)$$

$$\lambda^2 = \frac{6\pi n_0}{E_{F0}}, \quad (132)$$

Vamos a resolver la ecuación diferencial en el espacio Fourier

$$V_1(\vec{r}) = \int d\vec{u} \frac{\exp(i \vec{u} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}_1(u), \quad (133)$$

$$\delta(\vec{r}) = \int d\vec{u} \frac{\exp(i \vec{u} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^3}, \quad (134)$$

reemplazando

$$\begin{aligned} \int d\vec{u} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}_1(u) (\nabla^2 - \lambda^2) \exp(i \vec{u} \cdot \vec{r}) &= 4\pi Z \int d\vec{u} \frac{\exp(i \vec{u} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^3}, \\ \int d\vec{u} \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \tilde{V}_1(u) (-u^2 - \lambda^2) \exp(i \vec{u} \cdot \vec{r}) &= 4\pi Z \int du \frac{\exp(i \vec{u} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^3}. \end{aligned} \quad (135)$$

Debería valer para cualquier valor de Z (pequeño!), luego igualando los integrandos tenemos

$$\begin{aligned} -\tilde{V}_1(u) (u^2 + \lambda^2) &= 4\pi Z / (2\pi)^{3/2}, \\ \tilde{V}_1(u) &= -\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{(u^2 + \lambda^2)}, \end{aligned} \quad (136)$$

Usando la antitransformada de la Eq.(133) resulta

$$V_1(r) = - \int d\vec{u} \frac{\exp(i \vec{u} \cdot \vec{r})}{(2\pi)^{3/2}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Z}{(u^2 + \lambda^2)}, \quad (137)$$

cuya integral es simple (ver apéndice de la nota 1) y da (recordar que $V = -V_0 - V_1$)

$$\boxed{V_1(r) = -\frac{Z}{r} \exp(-\lambda r)} \quad (138)$$

Y esta es la famosa expresión de Debye muy utilizada en Química también. El parámetro de Debye λ se escribe en varias formas, por ejemplo

$$\lambda = \sqrt{\frac{6\pi n_0}{E_{F0}}} = \sqrt{3} \frac{\omega_p}{k_F} = \frac{2^{5/4}}{\sqrt{\pi}} E_F^{1/4}, \quad (139)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{k_F} = \left(\frac{12}{\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{r_S^{1/2}} = \frac{1.56319}{r_S^{1/2}}. \quad (140)$$

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

C. Respuesta dieléctrica de Thomas Fermi

En electrostática vimos que el potencial en un determinado medio lineal isótropo y homogéneo resulta (en MKS ahora!!)

$$\begin{aligned} V(r) &= \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q}{r} = \frac{1}{\chi} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{r} = \frac{1}{\chi} V_{cul}(r), \\ \chi V(r) &= V_{cul}(r), \quad \text{con } \epsilon = \chi\epsilon_0. \end{aligned}$$

En el espacio Fourier se lee $\chi(u)\tilde{V}(u) = \tilde{V}_{cul}(u)$. De la Eq.(136) resulta que

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

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

$$\boxed{\chi = \chi(u) = 1 + (\lambda/u)^2} \quad (141)$$

VIII. ECUACION DE LA DENSIDAD.

Partamos de

$$\frac{5}{3}C_k n^{2/3}(r) = -V(r) = \frac{Z}{r} - \int d\vec{r}' \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (142)$$

y tomamos el Laplaciano a ambos miembros

$$-\nabla_{\vec{r}}^2 V(r) = -4\pi[Z \delta(r) - n(r)], \quad (143)$$

$$\nabla_{\vec{r}}^2 \frac{5}{3}C_k n(r)^{2/3} = \frac{5}{3}C_k \nabla_{\vec{r}}^2 n(r)^{2/3}, \quad (144)$$

e igualando, tenemos

$$\nabla_{\vec{r}}^2 \frac{5}{3}C_k n(r)^{2/3} = -4\pi[Z \delta(r) - n(r)]. \quad (145)$$

En esta ecuación no interviene el potencial, por esa razón se llama **ecuación de la densidad**. Es una ecuación diferencial que deberíamos resolverla con condiciones de contorno adecuada. No es apropiada.