



ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS

R. O. Barrachina

Modelo de Thomas - Fermi

Los cálculos numéricos de la distribución de carga y del campo en un átomo siguiendo el método de Hartree-Fock son extraordinariamente engorrosos, en particular para átomos complejos. Pero precisamente para estos átomos existe otro método aproximado cuyo valor consiste justamente en su simplicidad. En todo caso sus resultados pueden utilizarse como punto de partida para el método de Hartree-Fock.

Consideraremos que los electrones atómicos están sometidos a una energía potencial $V(r)$ que se anula en el infinito y es una función suave de la distancia r al núcleo. Además suponemos que hay una buena cantidad de electrones de modo tal que la carga de uno de ellos es una pequeña porción de la carga total, por lo que la energía potencial $V(r)$ que actúa sobre un electrón es prácticamente igual al potencial generado por la carga total. Ahora tomamos prestado de la mecánica cuántica el *principio de exclusión de Pauli*, según el cual dos electrones no pueden ocupar el mismo estado. Bajo estas suposiciones, y asumiendo que el espacio de fases (r, p) está cuan-

tizado en secciones de volumen h^3 , el número de estados electrónicos en un volumen dr donde $V(r)$ es sensiblemente constante resulta ser $dr dp/h^3$. A este número debemos multiplicarlo por 2 para tener en cuenta los dos posibles estados de espín $dr dp/h^3$. Entonces, si en un dado punto r todos los estados están ocupados hasta cierto nivel de energía cinética $p_o^2/2m$, la densidad de carga es

$$\begin{aligned} -e \frac{dn}{dr} &= -e \int_{p \leq p_o} \frac{n}{dr dp} dp \\ &= -e \frac{2}{h^3} \int_0^{p_o} p^2 dp \int_0^\pi \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = -e \frac{8\pi p_o^3}{3h^3} \end{aligned}$$

La energía total de cada electrón es $p^2/2m + V(r)$. El valor máximo de esta energía, $E = p_o^2/2m + V(r)$, es independiente de r (De no serlo, los electrones pasarían a los puntos con valor menor de E) y negativa (Pues si no,



el electrón escaparía al infinito). Obtenemos así

$$-e \frac{dn}{dr} = -\frac{8\pi}{3} e \left(\frac{\sqrt{2m(E - V(r))}}{h} \right)^3$$

Por otro lado, el potencial electrostático $V(r)/e$ está determinado por la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \frac{V(r)}{e} = -e \frac{n}{dr}$$

Definiendo

$$V(r) = E - \frac{Ze^2}{r} \phi \left(2 \left(\frac{4}{3\pi} \right)^{3/2} Z^{1/3} r/a_o \right)$$

con a_o el radio de Bohr, esta ecuación diferencial puede escribirse en forma adimensional como

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{\phi^{3/2}}{x^{1/2}}$$

Habiendo realizado esta renormalización del problema advertimos que, como las longitudes son proporcionales a $Z^{-1/3}$, el tamaño de los átomos ó iones en el modelo de Thomas-Fermi disminuye con el peso.

En el límite $r \rightarrow 0$ el potencial nuclear debe ser dominante, por lo cual,

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} \quad \text{para} \quad r \rightarrow 0$$

Esto nos provee una condición de contorno en el origen

$$\phi(0) = 1$$

En este punto nos topamos con dos inconvenientes. Por un lado, con esta única condición de contorno, la ecuación diferencial anterior nos provee toda una familia de soluciones. Para decidir cuál de ellas tiene sentido físico precisamos otra condición de contorno. Por otra parte, aún no conocemos la *energía de Fermi* E . Para resolver estos dos puntos advertimos que la densidad de carga $-e dn/dr$ se anula cuando $V(r) = E$. Es evidente que $-e dn/dr$ debe ser cero también para $V(r) > E$, dominio en donde la relación anterior

conduciría a una energía cinética máxima negativa. De esta forma, en el límite $r = R$ del átomo debe ser $V(r) = E$. Por ejemplo, para un ion de número atómico Z , carga Z^*e y radio R tenemos que

$$E = V(R) = -\frac{Z^*e^2}{R}$$

En tanto que no hay singularidades en $r = R$ el potencial debe ser continuo allí y, por lo tanto,

$$\left. \frac{dV}{dr} \right|_R = \frac{Z^*e^2}{R^2}$$

En términos de la función universal $\phi(x)$ estas dos ecuaciones nos indican que en el punto $x = x_o$ donde $\phi(x) = 0$ debe ser

$$\left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x_o} = -\frac{Z^*/Z}{x_o}$$

Esta es la condición de contorno que nos faltaba para fijar a la función $\phi(x)$. Esta función ha sido tabulada para distintos valores del cociente Z^*/Z . Vale 1 en $x = 0$ y decae monótonamente anulándose en cierto $x = x_o$ cuando $Z^*/Z \neq 0$. En el caso de un átomo neutro el mismo carece de fronteras y se extiende formalmente hasta el infinito.

Por otro lado, una vez determinado x_o , podemos calcular la energía de Fermi como

$$E = -\frac{Z^*e^2}{R}$$

con $R = (3\pi/4)^{3/2} a_o/2Z^{1/3}$

Una de las características más sobresalientes del modelo atómico de Thomas-Fermi es la similaridad, ya que salvo por factores de escala, ¡todos los átomos son idénticos!. La densidad de carga, definida como

$$-e \frac{dn}{dr} = -e \frac{3}{2} \left(\frac{4}{3\pi} \right)^3 \frac{Z^2}{a_o^3} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right)^{3/2}$$

con ϕ una función “universal” de la variable reducida

$$x = 2 \left(\frac{4}{3\pi} \right)^{3/2} Z^{1/3} r/a_o$$



describe la dependencia básica de la estructura atómica con respecto al número atómico, pero no la estructura debida a los electrones más externos. Sin embargo, en muchas aplicaciones, donde la cantidad física de interés depende sólo de la forma general de la distribución electrónica, esta descripción es adecuada.

El método de Thomas-Fermi, debido a su naturaleza estadística, da mejores resultados para Z grande. La experiencia muestra que cálculos con

$Z < 10$ son erróneos.

Aún para $Z \leq 10$, este método sobreestima la densidad electrónica para r grande. En efecto, para r grande $\phi(x) \propto 1/x^3$, con lo cual $dn/d\mathbf{r} \propto (\phi/x)^{3/2} \propto 1/r^6$, mientras que uno esperaría un comportamiento exponencial. Esto hace que aquellas propiedades que dependen de electrones exteriores, tales como la energía de ionización o el radio medio del átomo no pueden calcularse por este método.

