

Estructura de la materia 3
Serie 2 - Modelo de Thomas-Fermi y Sistemas Atómicos
Cátedra: Jorge Miraglia.
Segundo cuatrimestre de 2013

Modelo de Thomas-Fermi en átomos

En el modelo de Thomas-Fermi, la energía potencial de un electrón ligado a un átomo neutro cuyo núcleo tiene carga Z se escribe como:

$$V(r) = -\frac{Z}{r}\phi(x) \quad (1)$$

donde $\phi(x)$ puede interpretarse como un apantallamiento de la carga del núcleo y donde $x = r/b$, con $b = 0,8853Z^{-1/3}$ el radio de Thomas-Fermi.

La función $\phi(x)$ cumple la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = \frac{1}{\sqrt{x}}[\phi(x)]^{3/2} \quad (2)$$

Además, las condiciones de contorno que debe cumplir dicha función son: $\phi(0) = 1$ y $\lim_{x \rightarrow +\infty} \phi(x) = 0$.

La hipótesis del modelo de Thomas-Fermi consiste en relacionar la densidad electrónica $n(r)$ con el potencial como:

$$\frac{[3\pi^2 n(r)]^{2/3}}{2} = -V(r) \quad (3)$$

Un parámetro importante del modelo es $\left. \frac{d\phi(x)}{dx} \right|_{x=0} = \phi'(0)$, es decir la pendiente de $\phi(x)$ en el origen. De la integración numérica de la ecuación diferencial (1) empleando las respectivas condiciones de contorno, se obtiene que $\phi'(0) = 1,588558$ (Ref. J. Schwinger, Phys Rev A **22** 1827 (1980))

Problemas de Thomas-Fermi:

1. Una aproximación muy usada para la función $\phi(x)$ es la de Molliere:

$$\phi_M(x) = 0,35 \cdot \exp(-0,3x) + 0,55 \cdot \exp(-1,2x) + 0,10 \cdot \exp(-6x)$$

la cual concuerda muy bien con las soluciones numéricas en el rango $0 \leq x \leq 10$.

- a) Verifique las condiciones de contorno y el valor de $\phi'(0)$ para la función $\phi_M(x)$.
- b) Obtenga la expresión para la densidad de electrones $n(r)$ para este caso.

2. Otras aproximaciones a la función de apantallamiento $\phi(x)$ muy utilizadas son:

- Lenz-Jensen:

$$\phi_{LJ}(x) = 0,7466 \cdot \exp(-1,038x) + 0,2433 \cdot \exp(-0,387x) + 0,01018 \cdot \exp(-0,208x)$$

- Ziegler-Blersack-Littmark (ZBL)

$$\phi_{ZBL}(x) = 0,1818 \cdot \exp(-3,2x) + 0,5099 \cdot \exp(-0,9423x) + 0,2802 \cdot \exp(-0,4029x) + 0,02817 \cdot \exp(-0,216x)$$

- Para el átomo de Si neutro (donde $Z=14$), grafique y compare las aproximaciones de Molliere, Lenz-Jensen y ZBL a la función de apantallamiento $\phi(x)$, así como las correspondientes densidades electrónicas $n(r)$.

3. Partiendo de la ecuación de Thomas-Fermi, ec (2), demuestre las siguientes propiedades:

a)
$$\int_0^{+\infty} \frac{[\phi(x)]^{3/2}}{\sqrt{x}} dx = -\phi'(0)$$

b)
$$\int_0^{+\infty} \sqrt{x} \cdot [\phi(x)]^{3/2} dx = 1$$

c)
$$\int_0^{+\infty} \frac{[\phi(x)]^{5/2}}{\sqrt{x}} dx = -\frac{5}{7}\phi'(0)$$

4. Expresiones de $\phi(x)$ en serie de potencias:

a) Para x pequeños, la función $\phi(x)$ puede expandirse en serie de la siguiente forma:

$$\phi(x) = 1 + \sum_{N=2}^{\infty} C_N x^{N/2}$$

Muestre que los primeros coeficientes son: $C_2 = \phi'(0)$; $C_3 = 4/3$; $C_4 = 0$; $C_5 = (2/5) \cdot C_2$; $C_6 = 1/3$; $C_7 = (3/70) \cdot (C_2)^2$.

b) Muestre que si se propone $\phi(x) \approx \frac{C}{x^n}$ para x "grandes", entonces $\phi(x) \approx \frac{144}{x^3}$

5. Dada la relación la función $\phi(x)$ y la densidad electrónica $n(r)$, que surge de vincular la ecuación (1) y la ecuación (3)

$$\frac{Z}{r} \phi(x) = \frac{[3\pi^2 n(r)]^{2/3}}{2}$$

muestre que para un átomo neutro se cumple que $\int n(r) d\vec{r} = Z$.

6. En el modelo de Thomas-Fermi (TF) tiene una dependencia característica con $Z^{7/3}$, siendo la energía cinética $E_K = C_7 Z^{7/3}$, la energía electrón-núcleo

$$E_{eN} = -\frac{7}{3} C_7 Z^{7/3}, \text{ la energía de Coulomb electrón- electrón } E_{ee} = \frac{1}{3} C_7 Z^{7/3} \text{ y, por lo}$$

tanto, la energía total: $E_{TF} = E_K + E_{eN} + E_{ee} = -C_7 Z^{7/3}$ con $C_7 = 0,76871$.

La corrección al modelo de Thomas-Fermi incluyendo un término de "intercambio" reconoce como modelo de Thomas-Fermi-Dirac (TFD), donde la contribución del término de "intercambio" tiene la forma: $E_{interc} = -C_5 Z^{5/3}$ con $C_5 = 0,220815$. Con lo cual la energía total en este modelo modificado es:

$$E_{TFD} = E_{TF} + E_{interc}$$

Otra corrección importante al modelo de TFD viene dada por el término de

$$\text{Scout } E_{Sc} = \frac{1}{2} Z^2. \text{ Con lo cual, } E_{TFDS} = E_{TF} + E_{interc} + E_{Sc}.$$

Calcule y compare las energías que se obtienen de los modelos TF, TFD y TFDS con las energías de Hartree-Fock (E_{HF}) para los átomos que figuran en la siguiente tabla:

Átomo	Z	E_{HF}	átomo	Z	E_{HF}
He	2	-2,86	O	8	-74,78
Li	3	-7,43	F	9	-99,36
B	5	-24,52	Ne	10	-128,47
C	6	-37,68	Si	14	-288,83
N	7	-54,25	Ar	18	-526,77

Tabla 1: Cálculo de las energías de Hartree-Fock empleando la base 6-31G** Datos extraídos de la base de datos de NIST. (De la página web de la materia se puede obtener esta tabla en formato excel)

Otros problemas de sistemas atómicos:

7. Muestre que para un sistema de N electrones interactuantes en un potencial central $v(r)$, se satisfacen las siguientes propiedades para los operadores impulso angular orbital total, de espín total, y el operador de paridad P_T :

$$\text{i) } [H, \bar{L}_T] = 0; \quad \text{ii) } [H, \bar{S}_T] = 0; \quad \text{iii) } [H, P_T] = 0; \quad \text{iv) } [P_T, \bar{L}_T] = 0$$

Ayudas:

- $\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N v(r_i) + \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|}$ (en u.a.)

en particular para un átomo $v(r) = -\frac{Z}{r}$

- $\hat{L}_T = \sum_{i=1}^N \hat{L}_i = \sum_{i=1}^N \hat{r}_i \times \hat{p}_i, \quad \hat{S}_T = \sum_{i=1}^N \hat{s}_i$ (operadores de un cuerpo)

- Paridad cumple: $\hat{P}_T = \prod_{i=1}^N \hat{P}_i$

- Operador de rotación espacial en z: $U_T^z(\theta) = \exp(-i\theta \cdot \hat{L}_{zT}) = \prod_{i=1}^N U_i^z(\theta)$

- 8.
- Verifique que para 3 electrones en una subcapa p acoplados a $S=3/2$, necesariamente el impulso angular orbital total resultante es $L=0$ (analice el efecto de los operadores \hat{L}_+ , \hat{L}_- y \hat{L}_z sobre los posibles determinantes de Slater que puede formar). Analice cuales son los J posibles.
 - Generalice el punto anterior para el caso en que se tenga una subcapa cualquiera. Es decir, verifique que cuando la subcapa está semillena y los electrones están acoplados a la proyección máxima de \hat{S}_T^2 entonces necesariamente se tiene un autoestado de \hat{L}_T^2 con autovalor cero. Analice cuales son los J_T posibles.

9. Regla de Hund

- De acuerdo con la configuración electrónica correspondiente a cada átomo, halle los términos espectroscópicos posibles compatibles con la misma y determine el término espectral de menor energía según las reglas de Hund, para los átomos de Carbono ($Z=6$), Nitrógeno ($Z=7$), Oxígeno ($Z=8$), y Flúor ($Z=9$).
- Determine el término espectral de menor energía según las reglas de Hund, para el átomo de Manganeso ($Z=25$).
- Determine el término espectral de menor energía según las reglas de Hund, para el átomo de Niobio ($Z=41$) cuya configuración electrónica es $[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$.

10. Análogamente al problema 8 se tiene nuevamente 3 electrones en una subcapa p (es decir np^3). Dados los estados:

- $|1, \bar{1}, 0\rangle$
- $\frac{1}{\sqrt{2}}(|1, \bar{0}, 0\rangle + |1, \bar{1}, -1\rangle)$
- $|\bar{1}, \bar{0}, -\bar{1}\rangle$
- $|-1, 0, \bar{0}\rangle$

- Verifique explícitamente que los estados a), b) y c) son autoestados simultáneos de los operadores \hat{S}^2 y \hat{L}^2 , mientras que el estado d) no lo es.
- Calcule la energía de los estados a), b) y c) y verifique que se cumple la regla de Hund.

Ayudas:

- En todos los cálculos, considere solamente los electrones de la subcapa incompleta.
- $h_{11} = h_{00} = h_{-1,-1}$, $J_{11} = J_{1,-1} = J_{-1,-1}$, $K_{11} = K_{1,-1} = K_{-1,-1}$, $J_{10} = J_{-10}$, $K_{10} = K_{-10}$
donde: $|1\rangle = |R_{n1}(r) \cdot Y_{1,1}(\theta, \varphi)\rangle$, $|0\rangle = |R_{n1}(r) \cdot Y_{1,0}(\theta, \varphi)\rangle$, $|-1\rangle = |R_{n1}(r) \cdot Y_{1,-1}(\theta, \varphi)\rangle$

- Para analizar el estado b) es conveniente tener en cuenta el resultado de $\hat{L}_- |1, \bar{1}, 0\rangle$ y recordar que $[\hat{L}_-, \hat{L}^2] = 0$. Para el cálculo de la energía pedida en el punto ii) tenga en cuenta el resultado del ejercicio 11.

11. Demuestre que si se tiene un cierto estado multielectrónico $|n, s, m\rangle$ que es autoestado simultáneo de los operadores de espín total \hat{S}^2 y \hat{S}_z (con autovalores $s(s+1)$ y m respectivamente), pero que no necesariamente es autoestado del hamiltoniano no relativista del sistema ($[\hat{H}, \hat{S}^2] = 0$), entonces se cumple que:

$$\langle n, s, m | \hat{H} | n, s, m \rangle = \langle n, s, m+1 | \hat{H} | n, s, m+1 \rangle \quad (\text{donde } -s \leq m \leq s-1)$$

es decir que $\langle n, s, m | \hat{H} | n, s, m \rangle$ es independiente de la proyección m de \hat{S}_z .

Ayudas:

- $|s, m+1\rangle = \frac{1}{\sqrt{s(s+1) - m - m^2}} \hat{S}_+ |s, m\rangle$
- $\hat{S}_+^\dagger = \hat{S}_-$
- $\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- - \hat{S}_z + \hat{S}_z^2 = \hat{S}_- \hat{S}_+ + \hat{S}_z + \hat{S}_z^2$
- Para átomos (donde también $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$ este resultado es extensible al momento angular espacial \hat{L}).