

FÍSICA ATÓMICA Y MOLECULAR. 4º. CIENCIAS FÍSICAS. CURSO 2009-10

Estudiar el Fe VII (Fe^{6+}) utilizando el modelo de Thomas y Fermi.
(La configuración fundamental del átomo de Fe ($Z=26$) es $[\text{Ar}]3d^2$).

PASOS A SEGUIR :

1. Determinar la función de Fermi $\phi(x)$.

Para ello se empleará el programa PFERMI.EXE (anexo 1).

El programa primeramente pregunta:

- Carga nuclear Z -Número de electrones $N(<Z)$
- Número de puntos para realizar la integración de la ecuación de Fermi
(pueden servir unos 500)
- x_0 (valor inicial). En este caso por ejemplo puede comenzarse con 10 que equivalen a unos 2 radios de Bohr.

El programa resuelve la ecuación diferencial partiendo del punto x_0 con las condiciones $\phi(x_0)=0$ y $x_0\phi'(x_0)=-\frac{Z-N}{Z}$, y mostrando el valor $\phi(0)$ de llegada al origen.

Se debe conseguir, variando x_0 , que se cumpla la condición $\phi(0)=1$. Por otra parte en el volumen correspondiente al radio del átomo, que el programa da en unidades atómicas, se deben encontrar los N electrones.

2. Tomar nota de algunos resultados

- a. Valor del parámetro x_0 y radio del átomo $r_0 (= 0,885 Z^{-1/3} x_0)$.
- b. Energía de Fermi $\epsilon_F = -(Z-N)/r_0$.
- c. Los valores de la función de Fermi $\phi(x_1)$ y $\phi(x_2)$ que el programa da para los puntos $r_1=5/Z$ y $r_2=10/Z$.
- d. Determinar los valores del potencial $V(r)$ en estos dos puntos:
$$V_1 = V(r_1) = (-Z/r_1) \phi(x_1) + \epsilon_F$$
$$V_2 = V(r_2) = (-Z/r_2) \phi(x_2) + \epsilon_F$$

El potencial de Thomas - Fermi proporciona valores bastante aceptables de la forma del potencial atómico para valores medios de la distancia al núcleo. Por el contrario, para radios grandes el comportamiento no es satisfactorio.

En general las densidades de carga atómicas decaen con la distancia (para radios grandes) de forma exponencial, cosa que el modelo de Thomas - Fermi no proporciona. (para átomos neutros por ejemplo $\phi(x) \sim 144/x^3$). Otro inconveniente menor es el de no disponer de una expresión analítica.

Ambos inconvenientes pueden evitarse sustituyéndolo por una expresión analítica que lo aproxime en la zona de radios medios, y tenga un mejor comportamiento asintótico para radios grandes.

3. Ajustar el potencial obtenido por uno analítico adecuado

Determinar los parámetros H y D del potencial analítico

$$V(r) = -\{Z-N+1 + [N-1] / [1+H(\exp(r/D) - 1)]\} / r \quad (\text{Hartrees, u.a.}) \quad [1]$$

de forma que se ajuste al potencial dado por el modelo de T.F. obtenido anteriormente (ver anexo 2).

4. Cálculo de algunos orbitales

Usando el programa VNUMEROV.EXE con el potencial [1] y los parámetros encontrados de H y D:

- Calcular las energías de enlace de los niveles n_s ($n=1$ hasta 7). Los 4 últimos corresponden a niveles excitados del átomo.
- Comparar con los valores de Hartree y experimentales cuando los haya.
- Representar $[-2E_{n,l}]^{-1/2}$ en función del número cuántico n . Para $n \geq 3$ dicha representación es aproximadamente una recta. Para estos últimos valores realizar un ajuste lineal determinando la pendiente, la ordenada en el origen y el coeficiente de correlación. Interpretar los resultados. ¿A partir de qué valor de n se hubiese podido esperar de antemano esa regularidad?

Anexo 1.

Escribiendo la ecuación de Thomas - Femi como $d^2/dx^2 \phi = f \cdot \phi$ con $f = (\phi/x)^{1/2}$, se puede emplear el algoritmo de Numerov que es muy eficiente (h^5).

El hecho de que f dependa de ϕ hace que, en el cálculo de cada ϕ_{n+1} (en que interviene f_{n+1}), se necesite conocer de antemano ϕ_{n+1} . Para ello se procede de forma iterativa:

- Se hace una primera estimación $\phi_{n+1}^{\text{est}} = \phi_n$.
- Se calcula ϕ_{n+1} empleando como valor de $f_{n+1} = (\phi_{n+1}^{\text{est}}/x_{n+1})^{1/2}$.
- Si el ϕ_{n+1} obtenido coincide con el ϕ_{n+1}^{est} , se da por bueno, si no tomamos $\phi_{n+1}^{\text{est}} = \phi_{n+1}$ y se vuelve al paso 2.

Propuesto un valor de x_0 , el programa opera tomando como valores iniciales $\phi(x_0) = 0$ y $x_0 \phi'(x_0) = -(Z-N)/Z$, e integrando hacia $x=0$. Si al llegar a $x=0$, $\phi(0) = 1$ el problema queda resuelto, en caso contrario debe cambiarse x_0 .

Anexo 2.

Una forma aproximada y muy sencilla de determinar los valores de H y D consiste en imponer únicamente que el potencial analítico [1] coincida con el dado por el modelo Thomas - Fermi en dos puntos elegidos en una zona significativa. Imponiendo esta condición para los r_1 y r_2 del apartado 2, y llamando $y = \exp(r_1/D)$, se tiene:

$$V(r_1) = -\frac{1}{r_1} \left\{ Z - N + 1 + \frac{N-1}{1+H(y-1)} \right\}, \quad V(r_2) = -\frac{1}{2r_1} \left\{ Z - N + 1 + \frac{N-1}{1+H(y^2-1)} \right\}$$

de donde:

$$1+H(y-1) = \frac{N-1}{N-Z-1-r_1 V_1} (\equiv a), \quad 1+H(y^2-1) = \frac{N-1}{N-Z-1-2r_1 V_2} (\equiv b)$$

resultando:

$$H = \frac{(a-1)^2}{b-2a+1}, \quad D = r_1 / \ln \left(\frac{b-a}{a-1} \right)$$