

## X –MODELE DE THOMAS-FERMI

### I- Introduction :

Pour connaître les états d'un atome, on doit résoudre l'équation de Schrödinger :

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

Cependant cette équation n'est soluble exactement que pour les atomes hydrogénoïdes (un seul électron). Pour les autres atomes, il faut utiliser des méthodes d'approximation. Il existe deux grandes familles de méthodes d'approximation :

a) les méthodes du champ moyen :

Chaque électron se meut dans le champ moyen créé par le noyau et les autres électrons. La fonction d'onde de l'atome est écrite comme un déterminant de Slater des fonctions individuelles. L'énergie est minimisée par rapport aux fonctions d'ondes individuelles. Cette méthode donne de bons résultats mais les calculs sont fastidieux, particulièrement pour les atomes lourds.

b) Les méthodes de la fonctionnelle densité :

L'énergie du système est minimisée par rapport à la densité de charge. Les calculs sont moins fastidieux mais les détails des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde ne peuvent être connus. On détermine plutôt des rayons moyens, des densités de charge.....

### II – Le modèle de Thomas-Fermi :

Thomas (1927) et Fermi (1928) ont utilisé la statistique de Fermi-Dirac pour déterminer la distribution électronique et le champ électrique autour des noyaux lourds : ils considèrent le gaz d'électrons comme un gaz de Fermi complètement dégénéré. Ce modèle étant statistique, il donne une distribution électronique  $n(\vec{r})$  qui est une fonction lisse, exempte des pics liés aux orbitales des électrons. Néanmoins, il conduit à des valeurs convenables de l'énergie d'ionisation des atomes, de leurs rayons, de leur polarisation....Après modification, ce modèle a été appliqué avec succès aux molécules, aux solides et aux noyaux. Dans ce qui suit, nous nous intéressons à la méthode de base, appliquée aux atomes.

La majorité des électrons dans les atomes lourds sont dans des états à grands nombres quantiques. Dans ces circonstances, nous pouvons utiliser l'approximation de statistique classique (un état par volume  $h^3$  de l'espace des phases); ceci nous donne l'expression suivante pour la densité électronique :

$$n = \frac{p_F^3}{3\pi^2 \hbar^3}$$

où  $p_F$  est l'impulsion de Fermi du système.

Considérons une particule à la limite de la mer de Fermi ; son impulsion est  $p_F$  et son énergie totale est :

$$\varepsilon = \frac{p_F^2}{2m} - e\varphi(\vec{r})$$

où  $e$  est la charge de l'électron et  $\varphi(\vec{r})$  le potentiel électrostatique en  $\vec{r}$ .

Quand le système est dans un état stationnaire, l'énergie doit être la même partout car, autrement, les électrons auraient tendance à se déplacer vers les points où leur énergie est plus basse. Un choix approprié de l'énergie potentielle zéro permet d'avoir l'énergie totale nulle et donc :

$$\frac{p_F^2}{2m} - e\varphi(\vec{r}) = 0$$

Le potentiel électrostatique  $\varphi(\vec{r})$  satisfait à l'équation de Poisson :

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = -4\pi\rho(\vec{r}) = 4\pi en(\vec{r})$$

En utilisant les relations liant  $n$ ,  $\varphi$  et  $p_F$ , nous avons :

$$\Delta\varphi(\vec{r}) = \frac{4e(2me)^{3/2}}{3\pi\hbar^3} [\varphi(\vec{r})]^{3/2}$$

Si nous nous limitons notre étude aux systèmes à symétrie sphérique ( $l=0$ ), nous obtenons l'équation de Thomas-Fermi :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{d\varphi(r)}{dr} \right] = \frac{4e(2me)^{3/2}}{3\pi\hbar^3} \varphi(r)^{3/2}$$

En effectuant le changement de variables suivant:

$$x = 2 \left( \frac{4}{3\pi} \right)^{2/3} Z^{1/3} \frac{me^2}{\hbar^2} r = \frac{Z^{1/3}}{0.885a_B} r$$

$$\Phi(x) = \frac{\varphi(r)}{Ze/r}$$

où  $Z$  est le numéro atomique du noyau,

$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$  est le rayon de la première orbite de Bohr de l'atome d'hydrogène, l'équation de

Thomas-Fermi s'écrit sous la forme adimensionnelle :

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

Sachant que l'intégrale de la densité électronique est égale à  $Z$ , :

$$\int_0^{\infty} 4\pi n(r) r^2 dr = Z$$

Cette relation s'écrit, en utilisant les grandeurs sans dimension  $\Phi$  et  $x$  sous la forme :

$$\int_0^{\infty} \Phi^{3/2} x^{1/2} dx = 1$$

Les conditions aux limites de l'équation différentielle précédente sont déterminées comme suit. Quand nous approchons du noyau ( $r \rightarrow 0$ ) le potentiel  $\varphi(r)$  tend vers  $\frac{Ze}{r}$  et donc

$\Phi \rightarrow 1$ . Quand nous allons à la limite du système ( $r \rightarrow \infty$ ),  $\varphi(r)$  et  $p_F$  tendent vers zéro, pour un atome neutre. On doit donc résoudre l'équation différentielle précédentes avec les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{aligned} x \rightarrow 0 &\Rightarrow \Phi \rightarrow 1 \\ x \rightarrow \infty &\Rightarrow \Phi \rightarrow 0 \end{aligned}$$

Ces deux conditions suffisent pour déterminer  $\Phi(x)$ ; il est cependant intéressant de connaître sa dérivée en zéro ; elle est égale à  $-1.59$  ; on a donc :

$$\Phi(x) = 1 - 1.59x \quad \text{pour } x \text{ proche de zéro.}$$

La solution complète est obtenue par intégration numérique ; c'est une fonction monotone décroissante.

A partir de la définition de  $\Phi(x)$ , nous constatons que  $\varphi(r)$  est proportionnelle à  $Z^{4/3}$  ; nous en déduisons que la densité électronique  $n(r)$  est proportionnelle à  $Z^2$  et donc que la vitesse de Fermi  $v_F$  est proportionnelle à  $Z^{2/3}$ .

Considérons maintenant l'énergie de liaison de l'atome. L'énergie cinétique moyenne d'un électron à la distance  $r$  du noyau est  $\frac{3}{5}\varepsilon_F = \frac{3}{5}e\varphi(r)$ . L'énergie cinétique totale du nuage électronique est donc :

$$E_C = \frac{3}{5}e \int_0^{\infty} \varphi(r)n(r)4\pi r^2 dr$$

L'énergie potentielle d'un électron dans l'atome est composée de deux parties :

- une énergie potentielle due à l'interaction avec le noyau et qui s'écrit sous la forme :  $\frac{Ze}{r}$
- - une énergie potentielle due à l'interaction avec le nuage des autres électrons de l'atome et qui s'écrit sous la forme :  $\left[ \varphi(r) - \frac{Ze}{r} \right]$

L'énergie potentielle totale électronique de l'atome est donc :

$$E_p = -e \int_0^{\infty} \left[ \frac{Ze}{r} + \frac{1}{2} \left( \varphi(r) - \frac{Ze}{r} \right) \right] n(r) 4\pi r^2 dr$$

L'énergie totale de l'atome est donc :

$$E = -e \int_0^{\infty} \left[ \frac{1}{10} \varphi(r) - \frac{1}{2} \frac{Ze}{r} \right] n(r) 4\pi r^2 dr$$

Cette intégrale peut être effectuée, avec le résultat :

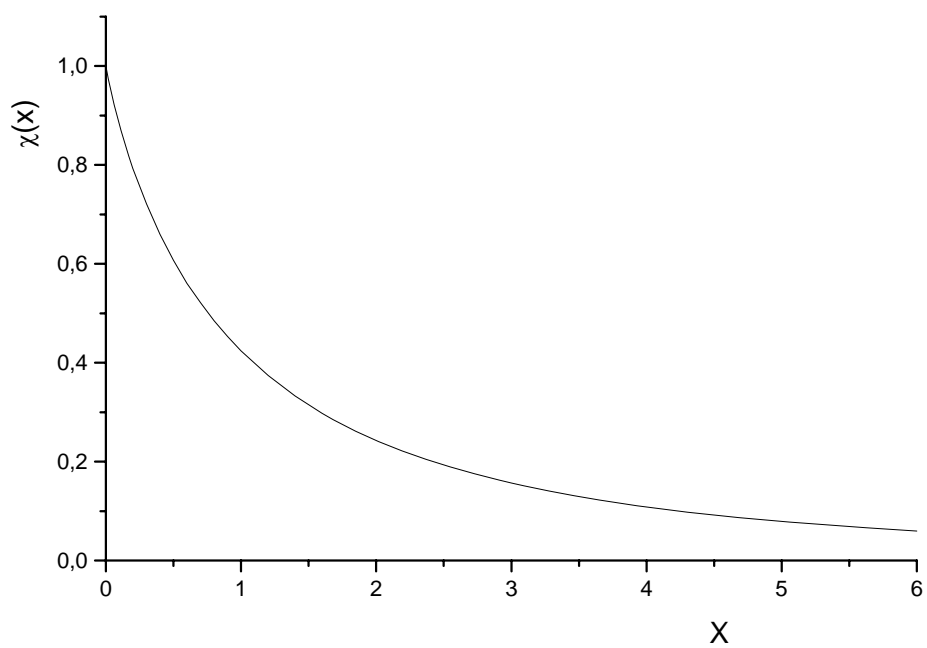
$$E = -1.54Z^{7/3}\varepsilon$$

où  $\varepsilon = 13.6eV$  est l'énergie de liaison de l'atome d'hydrogène.

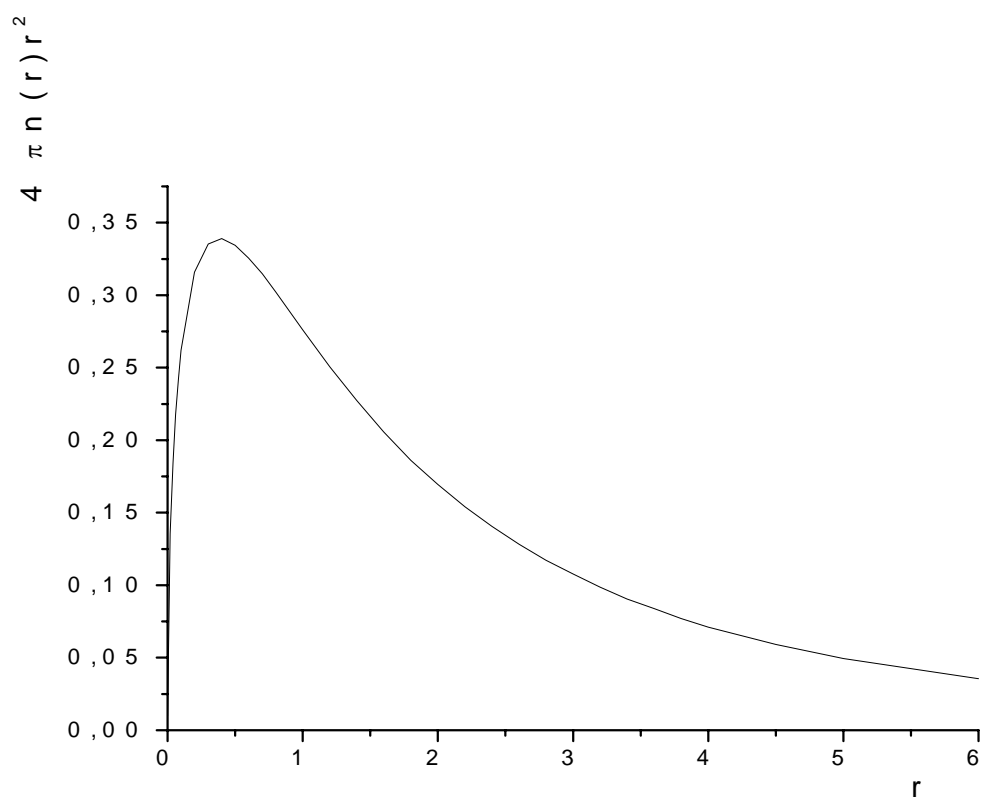
Nous remarquons que, puisque l'énergie totale du nuage électronique est proportionnelle à  $Z^{7/3}$ , l'énergie moyenne par électron est proportionnelle à  $Z^{4/3}$ . La longueur d'onde de de Broglie moyenne d'un électron est proportionnelle à  $Z^{-2/3}$ . Les dimensions linéaires de l'atome sont proportionnelles à  $Z^{-1/3}$ . La description semi-classique est donc valable lorsque :

$$Z^{-2/3} \ll Z^{-1/3} \text{ et donc pour } Z \gg 1$$

D'autre part, la nature statistique de ce modèle nécessite que l'atome soit composé d'un grand nombre d'électrons, ce qui est en accord avec le résultat précédent.



Fonction de Fermi sans dimensions

Densité  $4 \pi n(r) r^2$  en fonction de r