

Le modèle atomique de Thomas–Fermi

1 Introduction

La détermination de la structure électronique des atomes comporte traditionnellement deux étapes. Les propriétés de conservation du moment cinétique permettent une classification qualitative des niveaux d'énergie atomiques. Dans une deuxième étape, on cherche à évaluer le potentiel électrostatique $U(r)$ agissant sur les électrons. Connaissant le potentiel, on peut résoudre l'équation de Schrödinger. Pour les atomes à plus de deux électrons, $U(r)$ ne peut être obtenu que par des méthodes numériques. À l'époque (1927) où Thomas et Fermi, indépendamment, s'intéressaient à la structure électronique des atomes, il n'existait, comme moyen de calcul, que des machines mécaniques effectuant les quatre opérations. Pour pouvoir traiter des atomes complexes, ces auteurs ont eu l'idée d'adopter une méthode statistique, qui traite globalement le nuage électronique. Cette approche permet d'obtenir une forme approchée du potentiel et de la fonction d'onde et donc de l'énergie électronique. Si elle est actuellement abandonnée en faveur de méthodes bien plus performantes rendues possibles par le développement des ordinateurs, elle constitue une bonne introduction à un formalisme actuellement très utilisé, la méthode de la fonctionnelle de densité.

Dans le modèle de Thomas et Fermi, on suppose que les électrons se comportent un peu comme dans un conducteur, au zéro absolu : on considère que l'énergie de chaque électron est très supérieure à $k_B T$ (k_B est la constante de Boltzmann). On suppose aussi que les électrons occupent des niveaux caractérisés par de grands nombres quantiques, si bien que l'on pourra employer l'approximation semi-classique. Les résultats obtenus sont donc meilleurs pour des atomes (ou des ions) lourds, comprenant de nombreux électrons. La structure en couche n'apparaîtra pas. Enfin, on fait l'hypothèse que la distribution électronique est à symétrie sphérique, de même que le potentiel.

2 Le gaz de Fermi

On rappelle des résultats concernant un ensemble d'électrons libres, sans interaction entre eux, au zéro absolu.

On sait [1] que dans un volume V , le nombre d'états accessibles aux électrons, dans la bande d'énergie $E, E + dE$ est (sachant qu'il y a deux états de spin par fonction d'espace) :

$$dN = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E^{1/2} dE \equiv D(E) dE \quad (1)$$

ce qui revient à définir une densité d'états $D(E)$ telle que :

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E^{1/2}. \quad (2)$$

Tous ces états sont occupés jusqu'à une énergie égale à l'énergie du niveau de Fermi, E_F . En introduisant le nombre d'électrons par unité de volume $n = N/V$, on déduit la valeur du niveau de Fermi :

$$N = \int_0^{E_F} D(E) dE = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} V E_F^{3/2} \quad \text{ou} \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (3)$$

Il est commode de définir la quantité de mouvement au niveau de Fermi (p_F) par la relation $E_F = p_F^2/2m$. Il lui correspond un nombre d'onde au niveau de Fermi $k_F = p_F/\hbar$.

3 Modèle de Thomas et Fermi

Soit $U(r)$ le potentiel électrostatique en un point de l'atome distant de r de l'origine. L'énergie potentielle d'un électron au même point est $-q_e U(r)$. L'énergie totale maximale d'un électron à cette distance de l'origine est

$$E_F - q_e U(r) = \frac{p_F^2}{2m} - q_e U(r) \equiv -q_e C. \quad (4)$$

L'énergie maximale doit être la même dans tout l'atome, sinon les électrons vont se déplacer pour diminuer leur énergie totale. Elle doit aussi être négative ou nulle pour que les électrons restent localisés autour du noyau ; C est donc une constante négative ou nulle. Thomas et Fermi [2–5] font l'hypothèse que la densité électronique au point r est déterminée par l'énergie cinétique maximale comme elle le serait dans un métal, à ceci près que ces quantités dépendent de r (de même que p_F). On a donc

$$p_F = \sqrt{2mq_e(U - C)}$$

et

$$n(r) = \frac{1}{3\pi^2\hbar^3} [2mq_e(U(r) - C)]^{3/2} = \frac{8\pi}{3} \left[\frac{2mq_e}{h^2} (U(r) - C) \right]^{3/2} \quad (5)$$

lorsque $U \geq 0$. On définit la « surface » de l'atome par la condition $n(R) = 0$ soit $U(R) = C$. De plus, l'atome est globalement neutre, si bien que $U(R) = C = 0$. Pour un ion positif de numéro atomique Z portant $Z' < Z$ électrons, on a au contraire :

$$U(R) = C = \frac{q_e}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z - Z'}{R}.$$

On ne considérera que des atomes neutres dans la suite, $C = 0$. On impose la condition $n = 0$ lorsque $U < 0$ (région interdite en mécanique classique).

Le potentiel $U(r)$ n'est pas connu, mais il obéit au théorème de Poisson. Introduisons la densité de charge due aux seuls électrons, $\rho(r) = -q_e n(r)$. Le théorème de Poisson s'écrit en général

$$\nabla^2 U = -\rho\epsilon_0.$$

Pour un problème à symétrie sphérique, ceci devient

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [rU(r)] &= \frac{q_e}{3\pi^2\epsilon_0} \left[\frac{2mq_e}{h^2} U(r) \right]^{3/2}, & U \geq 0; \\ \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [rU(r)] &= 0, & U < 0. \end{aligned} \quad (6)$$

qui est l'équation de Thomas–Fermi.

4 Questions

Changement de variable et de fonction

Il est commode, avant toute étude analytique ou numérique, de faire apparaître des quantités sans dimension. Le rayon de la première orbite de Bohr

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{mq_e^2}$$

pourrait servir d'unité de longueur. En fait, c'est la quantité barbare

$$b_0 = \left(\frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{1/3} a_0$$

qui simplifie au mieux l'équation (6). D'autre part, on voit, sur cette même équation, qu'une fonction proportionnelle à $rU(r)$ doit obéir à une équation simple.

Comment s'exprime $n(r)$ (équation (5)) après ces changements de variable et de fonction inconnue ? Montrer que l'équation (6) peut se mettre sous la forme

$$\begin{aligned} \frac{d^2\psi}{dx^2} &= \left[\frac{\psi^3(x)}{x} \right]^{1/2}, & \psi \geq 0; \\ \frac{d^2\psi}{dx^2} &= 0, & \psi < 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Conditions aux limites

Au voisinage de l'origine, le potentiel électrique est essentiellement dû au noyau. En déduire la forme des fonctions $U(r)$ et $\psi(x)$ lorsque $r \rightarrow 0$ ou $x \rightarrow 0$.

La densité électronique obéit à une condition de normalisation

$$N = 4\pi \int_0^R r^2 n(r) dr.$$

L'intégrale précédente peut se calculer si l'on exprime $n(r)$ en fonction de $\psi(r)$. Montrer qu'il en résulte la condition

$$R\psi'(R) = 0.$$

On sait que $\psi(R) = 0$; cette fonction et sa dérivée doivent donc s'annuler au même point. Si R est fini, cela implique que ψ soit nulle en tout point ; il faut donc que ce point soit rejeté à l'infini, ou encore que ψ admette l'axe des x comme asymptote :

$$\psi(x) \rightarrow 0 \text{ quand } x \rightarrow \infty.$$

Résolution numérique

L'équation (7) est une équation universelle valable pour tout atome neutre. Avec ses conditions aux limites, elle constitue un « problème différentiel à conditions aux limites ». On demande de programmer la résolution numérique de (7). De nombreux algorithmes sont disponibles pour cela ; on trouvera une discussion simple dans le livre compagnon [6].

Représenter graphiquement la fonction $\psi(r)$ et les fonctions $U(r)$ et $n(r)$ pour un atome comme le mercure, $Z = 80$. Comment les résultats dépendent-ils de la valeur de Z ?

Rayon de l'atome

On a vu que la densité électronique ne s'annulait qu'à l'infini ; l'atome n'a, à proprement parler, pas de surface. On peut cependant définir un rayon de l'atome $R(\alpha)$ comme le rayon d'une sphère centrée à l'origine et contenant la fraction $1 - \alpha$ des Z électrons de cet atome. On a donc

$$(1 - \alpha)Z = 4\pi \int_0^{R(\alpha)} r^2 n(r) dr.$$

Introduisant la quantité sans dimension $S(\alpha) = R(\alpha)/b_0$, montrer que S doit satisfaire

$$\psi(S) - S\psi'(S) = \alpha. \quad (8)$$

(8) doit être résolue numériquement mais reste valable pour tous les atomes (pour un même α). Le rayon R^* correspondant à la valeur $\alpha = 1/Z$ est celui d'une sphère contenant tous les électrons sauf un. Étudier les variations de R^* avec Z .

Ions positifs

Reprendre les raisonnements précédents dans le cas d'un ion positif.

5 Pour aller plus loin

Les résultats numériques tirés du modèle de Thomas–Fermi sont en médiocre accord avec l'expérience et divers auteurs ont cherché à améliorer ce modèle. Dirac a introduit un terme d'échange dans l'énergie électronique ; l'étude numérique correspondante a été publiée par Feynman et coll. [7]. On peut déduire l'équation de Thomas–Fermi d'un principe variationnel : on minimise l'énergie totale du nuage électronique sous la contrainte que le nombre d'électrons est constant [3, 8]. Cette approche a la faveur des théoriciens qui ont examiné les propriétés du modèle de Thomas–Fermi [9, 10]. Enfin, comme indiqué ci-dessus, la théorie de Thomas–Fermi a le mérite de constituer une bonne introduction à un formalisme récent et très puissant, la théorie de la fonctionnelle de densité [10]

Références

- [1] C. KITTEL : *Physique de l'état solide*. Dunod, Paris, 8ième édition, 2007.
- [2] C.H. BRANSDEN et C.J. JOACHAIN : *Physics of atoms and molecules*, chapitre 8. Prentice Hall, Harlow, 2ième édition, 2002.
- [3] L. BRILLOUIN : *L'atome de Thomas–Fermi et la méthode du champ « self consistent »*. Numéro 160 de Actualités scientifiques et industrielles. Hermann, Paris, 1934.
- [4] L. LANDAU et E. LIFSHITZ : *Mécanique quantique, cours de physique théorique, tome 3*, chapitre 10. Mir, Moscou, 1966.
- [5] A. MESSIAH : *Mécanique quantique*, volume 2, chapitre 14. Dunod, Paris, 1964, 1995.
- [6] J.-P. GRIVET : *Méthodes numériques appliquées pour le scientifique et l'ingénieur*, chapitre 12. EDP Sciences, Les Ulis, 2ième édition, 2013.
- [7] R.P. FEYNMAN, N. METROPOLIS et E. TELLER : Equations of state of elements based on the generalized Fermi-Thomas theory. *Phys. Rev.*, 75:1561–1573, 1949.
- [8] G. ALLARD : L'atome de Thomas–Fermi déduit d'un principe variationnel. *J. Phys. Rad.*, 9:225–229, 1948.
- [9] L. SPRUCH : Pedagogic notes on Thomas–Fermi theory (and some improvements) : atoms, stars, and the stability of bulk matter. *Rev. Mod. Phys.*, 63:151–209, 1991.
- [10] E. CANCÈS, C. Le BRIS et Y. MADAY : *Méthodes mathématiques en chimie quantique : une introduction*. Numéro 53 de Mathématiques et applications. Springer, 2006.