Лекция 24. Уравнение Томаса-Ферми

Распределение заряда и электрического поля в атомах с учетом взаимодействия электронов друг с другом проводятся методами самосогласованного поля. Эти расчеты очень сложны и громоздки.
Но для многоэлектронных атомов существует другой приближенный

метод, приводящий к более грубым результатам, но являющийся гораздо более простым. Этот метод называется методом Томаса-Ферми и заключается в том, что в сложных атомах с большим числом электронов большинство электронов обладают большими квантовыми числами, и, следовательно, для них применимо квазиклассическое приближение. Поэтому

об электронных состояниях можно говорить как о «ячейках в фазовом пространстве»

Лекция 24 (2 слайд)

Рассмотрим атом с тяжелым ядром $Z \gg 1$. В этом случае большинство электронов сосредоточено на уровнях с большими квантовыми числами. Так как на одном уровне не может быть двух одинаковых электронов, на первых оболочках электронов мало. Для остальных применяем квазиклассику. Плотность электронов: $n(\vec{r})$.

Электростатический потенциал: $\varphi(\vec{r})$. Число состояний, приходящихся на фазовый объем:

$$2 \cdot \frac{d^3 p dV}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Лекция 24 (3 слайд)

Импульсы электронов в основном состоянии атома меняются от нуля

до некоторого значения p_0.

Поэтому число электронов в элементе объема dV равно

$$\frac{8\pi}{3}\frac{p_0^3}{(2\pi\hbar)^3}dV$$

С другой стороны, количество электронов в элементе объема можно записать

через их плотность как: $n(\vec{r})dV$.

Тогда плотность в данной точке пространства имеем для плотности электронов:

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2}\frac{p_0^3}{\hbar^3}$$

Лекция 24 (4 слайд)

Откуда находим p_0 - радиус Ферми-сферы.

$$p_0 = \hbar(3\pi^2 n)^{1/3}.$$

Максимальная кинетическая энергия:

$$-e\varphi(\vec{r}) + \frac{p_0^2}{2m} = E(\vec{r}).$$

Чтобы состояние было связанным, величина E должна быть отрицательной:

$$E = -e\varphi_0 < 0, \quad \varphi_0 \geq 0.$$

Лекция 24 (5 слайд)

Потенциал φ_0 одинаков во всех точках пространства в стационарном состоянии (в противном случае электроны переходили бы из точек с меньшим φ_0 в точки с большим φ_0). Поэтому

$$e(\varphi-\varphi_0)=\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 n)^{2/3}=\frac{p_0^2}{2m}.$$

$\varphi=\varphi_0$ - уравнение границы атома (в этих точках плотность электронов $n(\vec{r})$ обращается в нуль). Но вне центрально-симметричного распределения зарядов при условии равенства нулю полного заряда потенциал должен быть равен нулю. Поэтому на границе атома $\varphi=0$. Поэтому для нейтрального атома постоянная φ_0 равна нулю. Поэтому

$$n=\frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2em}{\hbar^2}\varphi\right)^{3/2}$$

Лекция 24 (6 слайд)

Поскольку потенциал и плотность заряда связаны уравнением Пуассона

$$\Delta\varphi = 4\pi e n^{3/2},$$

то из предыдущей формулы имеем

$$\Delta\varphi = \frac{4e}{3\pi}\left(\frac{2\varphi}{a_0 e}\right)^{3/2}$$

где $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$ - боровский радиус. Уравнение, определяющее распределение поля в атоме, и называется уравнением Томаса-Ферми. Распределение поля в основном состоянии атома определяется центрально-симметричным решением этого уравнения, удовлетворяющем следующим граничным условиям

$$r \to 0: \quad \varphi(r) = \frac{Ze}{r};$$

$$r \to \infty: \quad r\varphi(r) \to 0.$$

Лекция 24 (7 слайд)

Будем искать решение в виде:

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r}\chi(r)$$

Тогда уравнения и граничные условия для функции $\chi(r)$ можно записать в следующем виде:

$$\chi(0) = 1,$$

$$\chi(\infty) = 0.$$

$$r^{1/2}\frac{d^2\chi}{dr^2} = \left[\left(\frac{4}{3\pi}\right)^{2/3}\frac{2}{a_0}Z^{1/3}\chi\right].$$

Получаем уравнение:

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

Это уравнение называется *уравнением Томаса-Ферми.* Это уравнение не содержит уже никаких параметров и определяет, таким образом, универсальную (то есть одинаковую для всех атомов) функцию $\chi(x)$.

Лекция 24 (8 слайд)

Зная функцию $\chi(x)$,
мы можем найти распределение поля в
атоме $\varphi(r)$, еделение плотности электронов $n(r)$:
а затем и распр

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r}\chi\left(\frac{Z^{1/3}r}{ba_0}\right)\ldots$$

Уравнение Томаса-Ферми не решается аналитически, но может быть проинтегрировано численно.

Лекция 24 (9 слайд)

Мы описали некоторые общие свойства «усредненных» атомов,

отказавшись от описания индивидуальных свойств конкретных

атомов. Это уравнение можно использовать не только для атомов,

но и для других систем. С помощью модели Томаса-Ферми можно делать

различные оценки или легко понять зависимости тех или иных характеристик

атомов от размерных пар

аметров и заряда ядра. Например, из уравнения

Томаса-Ферми следует, что роль характерного размера атома играет величина

$$r \sim \frac{a_0}{Z^{1/3}}$$

Лекция 24 (10 слайд)

Обсудим теперь условия применимости метода Томаса-Ферми.

Для получения уравнения Томаса-Ферми мы использовали квазиклассическое приближение. Как известно, квазиклассическое приближение работает на расстояниях, больших радиуса первой боровской орбиты. Поэтому

$$r \gg \frac{a_0}{Z} = \frac{\hbar^2}{Zme^2}$$

Также размеры ограничены сверху: на больших расстояниях де-бройлевская длина волны электрона становится порядка самого этого расстояния, и потому условие квазиклассичности полностью нарушается. Поэтому метод Томаса-Ферми работает при таких значениях расстояния, которое удовлетворяет неравенствам

$$\frac{a_0}{Z} \ll r \ll a_0, \text{ или } \frac{1}{Z} \ll \frac{r}{a_0} \ll 1$$