Thomas–Fermi Modell

Eine einfache Methode, um eine Potential für ein Atom zu bekommen, geht auf Thomas[1] und auf Fermi[2] zurück. Die Annahme ist, daß die Elektronenhülle als "Gas" betrachtet werden kann, wobei die Dichtevariation dieser Hülle durch das Coulombpotential des Atomkerns und des Elektronengases bestimmt ist. Das System muß im Gleichgewicht sein, wie in einem Stern das Wasserstoffgas unter dem Einfluß der Gravitation.

Die Anzahl der elektronische Zustände in einem Würfel der Kantenlänge L für ein freies Fermigas, periodische Randbedingungen vorausgesetzt, ist $(L/2\,\pi)^3 dk_x\, dk_y\, dk_z$. Berücksichtigt man noch den Spin und summiert bis zum Fermiimpuls $p_f = \hbar k_f$, dann erhält man die Gesamtzahl N der besetzten Zustände

$$N = 2\,\frac{4\,\pi}{3}\left(\frac{L\,p_f}{2\,\pi\,\hbar}\right)^3 \quad \rightarrow \quad \rho = \frac{1}{3\,\pi^2}\,\left(\frac{p_f}{\hbar}\right)^3$$

Die maximale kinetische Energie im Elektronengas an der Stelle $\vec{r}$ ist durch das Potential V bestimmt: $p_f^2/(2\,m) = -V(\vec{r})$. Man kann also die Dichte durch das Potential ersetzten

$$\rho = \frac{1}{3\,\pi^2}\,\left(\frac{-2\,m\,V(\vec{r})}{\hbar^2}\right)^{3/2} \quad . \tag{1}$$

Das elektrostatische Potential $-V/e$ ist wiederum durch die Poissongleichung $\Delta V = -4\,\pi\,e^2\,\rho$ mit der Ladungsdichte $-e\,\rho$ verknüpft, so daß man mit

$$-\Delta V = \frac{8\,e^2\sqrt{2\,m^3}}{3\,\pi\,\hbar^3}\,\bigl(-V(\vec{r})\bigr)^{3/2} \tag{2}$$

eine Differentialgleichung für das Potential allein bekommt. Die Randbedingungen für ein neutrales Atom sind $\lim_{r\to 0} V(r) = -Ze^2/r$ und für große Abstände r vom Kern, daß das Potential Null ist. Das Potential V ist ein Potential das eine infinitesimale Testladung im Atom "spüren" würde. Nur wenn die Elektronendichte sehr groß ist, könnte man ein einzelnes Elektron als Testladung auffassen.

Um mit der letzten Gleichung etwas anfangen zu können, muß man *aufräumen.* Mit dem Bohrschen Radius $a = \hbar^2/m\,e^2$ und der Parametrisierung des Potential als $V = -\Phi \cdot Ze^2/r$ ist zunächst

$$r\,\Delta\left(\frac{\Phi}{r}\right) = \frac{8\sqrt{2\,Z}}{3\,\pi\,a^{3/2}}\,\frac{\Phi^{3/2}}{r^{1/2}} \tag{3}$$

Mit der von der Kernladungszahl abhängigen Größe b anstelle des Bohrschen Radius a

$$\frac{8\sqrt{2\,Z}}{3\,\pi\,a^{3/2}} = \frac{1}{b^{3/2}} \quad \rightarrow \quad b = \frac{1}{2}\left(\frac{3\,\pi}{4}\right)^{2/3}\frac{a}{Z^{1/3}} = 0,88534\,\frac{a}{Z^{1/3}}$$

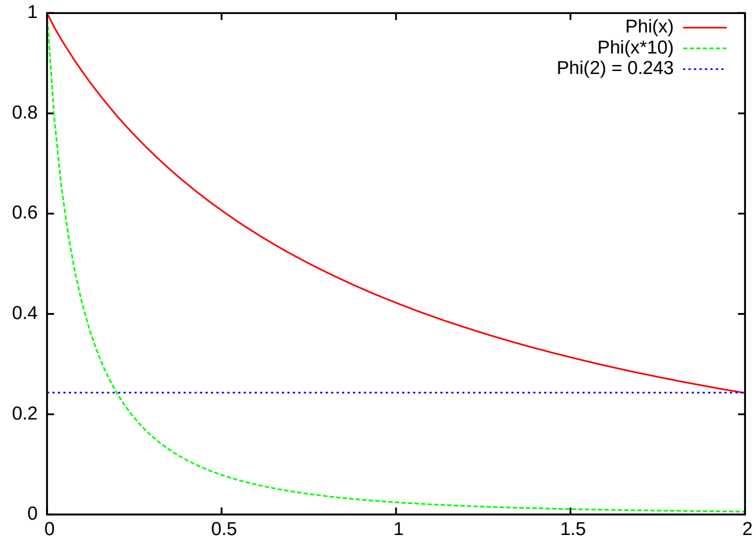
lassen sich mit der dimensionlosen Länge $x = r/b$ alle Konstanten eliminieren. Da nur die radiale Abhängigkeit des Potentials berechnet werden muß, ist $\Delta = (1/r)(\partial^2/\partial r^2)\,r$, so daß man schließlich ein für alle Atome gültige Differentialgleichung

$$\frac{d^2\Phi}{d\,x^2} = \frac{\Phi^{3/2}}{x^{1/2}} \quad \text{mit} \quad x = r/b\ , \quad V(r) = -Z\,e^2\,\Phi(r/b)/r \quad \text{und} \quad \Phi(0) = 1\ , \quad \Phi(\infty) = 0 \tag{4}$$

[1] L.H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 524 (1927)
[2] E. Fermi, Z. Physik **48**, 73 (1928)

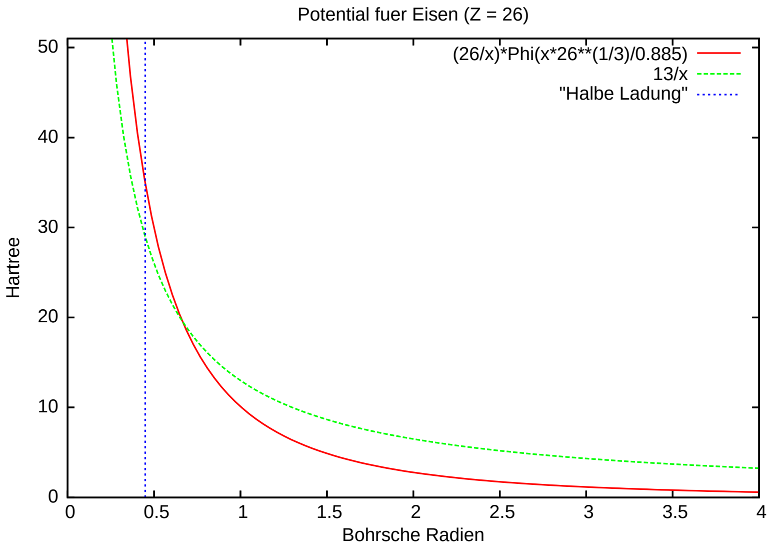
hat. Nach Latter[3] kann man die Lösung dieser Differentialgleichung durch einen "Fit" mit einer Genauigkeit von 0,3 % durch die folgende Formel ausdrücken (mit $x = r\,b$):

$$\Phi(x) = \Big[1 + 0.02747\,x^{1/2} + 1.243\,x - 0.1486\,x^{3/2} + 0.2302\,x^2 + 0.007298\,x^{5/2} + 0.006944\,x^3\Big]^{-1} \quad (5)$$



Die Lösung $\Phi(x)$ von Gl.(4) bzw. LATTERS "Fit" (5) für $0<x<2$ und für $0<x<20$.

Das wirkliche Potential $V(r)$, wobei r in BOHRsche Radius $a = \hbar^2/(m\,e^2)$ genommen werden soll, hat mit $\tilde{r} = r/a$ die Form $e\,V(r) = Z\,e^2/a \cdot \Phi\big(\tilde{r}\,Z^{1/3}/0.855\big)/\tilde{r}$ und ist für Eisen mit $Z = 26$ in der Figur darunter dargestellt. Zum Vergleich ist das unabgeschirmte Potential für $Z/2$ gezeichnet. Nach LANDAU–LIFSCHITZ §70 in Bd. III soll innerhalb des Radius $1.33/Z^{1/3}$ die Hälfte der Elektronen sein, d.h. für Eisen wären es 13. Dieser *Halbzahlwert* ist in der Abbildung darunter durch einen senkrechten Strich markiert.



Das THOMAS–FERMI Potential V für Fe. In atomaren Einheiten ist es in HARTREE–Einheiten e^2/a_b.

[3] R. Latter, Phys. Rev. **89**, 510 (1955)