

トーマス・フェルミ近似 Thomas—Fermi approximation

電子集団による原子核からのクーロン力のしゃへい効果の計算
トーマス・フェルミ近似を取り上げる理由

仮定1: 電子集団の一様分布

仮定2: 電子集団の密度と平均ポテンシャルが比例

ポアソン方程式の球対称的な解

仮定3: 電子のフェルミ分布(フェルミ・ガス模型)

変数と関数の無次元化

Thomas-Fermi 普遍関数とその近似解、数値計算

トーマス・フェルミ近似を取り上げる理由

最も簡単な平均場近似で教育的
クーロン斥力ポテンシャル、ポアソン方程式、
湯川型ポテンシャル、非線形微分方程式の解法

1930年代—

ハートリー・フォック近似における交換積分の計算困難性

(その時代において)実行可能な近似が必要

スレータの方法: 交換積分の自由電子ガスにおける計算



← トーマス・フェルミ近似

密度汎関数法 (Kohn-Sham)

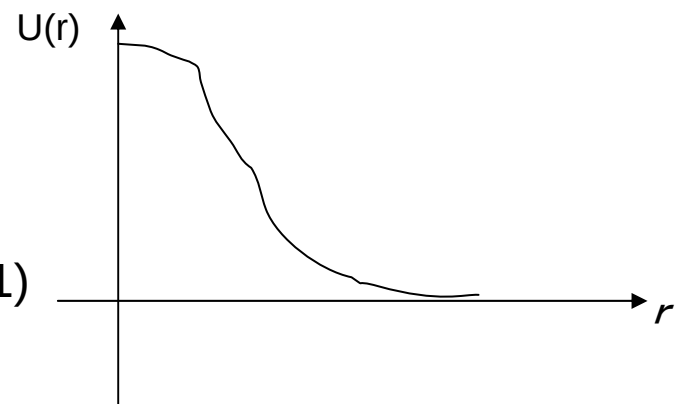
1970年代—

仮定1: 電子集団の一様分布

原子内の1電子は電荷 Ze の原子核から、次のポテンシャル(のクーロン力)を受ける

$$-k \frac{Ze^2}{r}, \quad \left(k \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)$$

もし Z 個の電子が半径 R の球内に一様に分布していると想定すると、そこから(外部の)電子がうけるクーロン斥力ポテンシャルは

$$U(r) = \begin{cases} k \frac{Ze^2}{R} \left(3 - \frac{r^2}{R^2} \right) & (\text{for } r \leq R) \\ k \frac{Ze^2}{r} & (\text{for } r > R) \end{cases} \quad (1)$$


原子を構成する電子に対しては、 Z を $Z-1$ に置き換える。

原子核間のクーロン相互作用を近似的に評価するのに使用されるが、原子内の電子に対してはあまりよくない近似である。

仮定2: 電子集団の密度と平均ポテンシャルが比例

電子に対する静電ポテンシャル $\phi(r)$ と平均ポテンシャル $U^{\oplus} = -e\phi(r)$

電子集団の電荷密度 $\rho(r)$

静電ポテンシャルに対するポアソン方程式とその球対称的な解

$$\nabla^2 \phi(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (2)$$

$$\rightarrow \nabla^2 \phi(r) = \frac{1}{\lambda_D^2} \phi(r) \quad \left(\lambda_D \equiv \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\beta}} : \text{遮蔽距離} \right) \quad (3)$$

$$\rho(r) = -\beta \phi(r) \quad (\beta > 0)$$

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r \phi(r)]$$

$$\phi(r) \equiv \frac{f(r)}{r} \rightarrow \frac{d^2 f(r)}{dr^2} = \frac{1}{\lambda_D^2} f(r) \rightarrow f(r) = c_1 \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) + c_2 \exp\left(\frac{r}{\lambda_D}\right)$$

ポアソン方程式の球対称的な解

$$\phi(r) \equiv \frac{f(r)}{r} \rightarrow \frac{d^2 f(r)}{dr^2} = \frac{1}{\lambda_D^2} f(r)$$

$$\rightarrow f(r) = c_1 \exp(-r / \lambda_D) + c_2 \exp(r / \lambda_D) \quad (c_1, c_2 : \text{積分定数})$$

$$\rightarrow \phi(r) = \left(\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} \exp(-r / \lambda_D) \quad (4) \quad \begin{array}{l} \text{無限遠方で減衰し、} \\ \text{原点付近で通常の静電ポテンシャルに近づく解} \end{array}$$

λ_D = 原子半径程度

電子に作用するポテンシャル

$$U(r) = -e \cdot \phi(r)$$

$$= - \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} \exp(-r / \lambda_D)$$

$$= - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) Ze^2 \frac{1}{r} \exp(-r / \lambda_D)$$

湯川型ポテンシャル

仮定3: 電子のフェルミ分布(フェルミ・ガス模型)

多数の電子が、運動量 p_F (フェルミ運動量)までの量子状態まで、一様かつ密に運動量状態を占有しているとする。

電子の状態密度(=数密度)

$$n = 2 \times \iiint_{p \leq p_F} \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{p_F} p^2 dp \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$
$$\rightarrow n = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{p_F}{\hbar} \right)^3 \quad (5)$$

電子の電荷密度と数密度の関係

$$\rho(r) = -e \cdot n \quad (6)$$

ポアソン方程式(2)に代入

$$\nabla^2 \phi(r) = \frac{en}{\epsilon_0} = \frac{e}{\epsilon_0} \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{p_F}{\hbar} \right)^3 \quad (7)$$

熱平衡状態にある電子の力学的エネルギーは一定

$$\frac{p^2}{2m} + (-e)\phi(r) = \varepsilon_F \quad (8)$$

$$\varepsilon_F \equiv \frac{p_F^2}{2m} \quad (9) \quad \text{フェルミエネルギー}$$

$$\longrightarrow p(r) = \sqrt{2m[\varepsilon_F + e \cdot \phi(r)]} \quad (9)$$

エネルギーの原点をずらして、

$$\varepsilon_F + e \cdot \phi(r) \rightarrow e \cdot \phi(r) \quad \text{エネルギーの変化が物理的効果があるので}$$

式(9)を(7)に代入

$$\nabla^2 \phi = \frac{e}{\varepsilon_0} \times \frac{(2me\phi)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} = \frac{e^{5/2}}{\varepsilon_0} \times \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \phi^{3/2} \quad (10)$$

変数の無次元化

$$r \equiv b\mathbf{x} \quad (11) \quad r: \text{長さの次元、} b: \text{長さの次元、} \mathbf{x}: \text{無次元}$$

対応した無次元関数 $f(\mathbf{x})$ の導入

$$\phi(r) = kZe \frac{f(\mathbf{x})}{r} \rightarrow U(r) = -e\phi(r) = -kZe \frac{f(\mathbf{x})}{r} \quad (12)$$

一方、球対称な関数 ϕ に対して、ラプラス演算子の作用は

$$\begin{aligned} \nabla^2 \phi &\equiv \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\phi) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} \\ &= \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\phi) \\ &= \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [kZe f(\mathbf{x})] \quad (13) \end{aligned}$$

式(11), (12), (13)を(10)に代入

$$\begin{aligned}\frac{1}{r} \frac{d^2 f(x)}{dr^2} kZe &= \frac{e^{5/2}}{\varepsilon_0} \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \left[kZe \frac{f(x)}{r} \right]^{3/2} \\ \rightarrow \frac{1}{b^3} \frac{1}{x} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} &= \frac{e^{5/2}}{\varepsilon_0} \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \sqrt{kZe} \frac{1}{b^{3/2} x^{3/2}} [f(x)]^{3/2} \\ \rightarrow \frac{d^2 f(x)}{dx^2} &= \frac{1}{\sqrt{x}} [f(x)]^{3/2} \frac{e^{5/2}}{\varepsilon_0} \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \sqrt{kZe} \cdot b^{3/2}\end{aligned}$$

xに依存しない部分が1になるように、係数bを決める。

レポート課題:bの式をもとめ、それが長さの次元を持っていることを確かめよ。

非線形微分方程式

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \frac{1}{\sqrt{x}} [f(x)]^{3/2}$$

$f(x)$: Thomas-Fermi 普遍関数

近似式

$$f(x) \cong \frac{1 + C_0 x + \frac{4}{3} x^{3/2} + C_1 x^{5/2} + C_2 x^3}{1 + C_2 \cdot \frac{1}{144} x^6 + \sum_{k=3}^9 C_k x^{k/2+1}}$$