Доклады Академии Наук СССР
1953. Том LXXXVIII, № 1

ФИЗИКА

Д. ИВАНЕНКО и С. ЛАРИН

К ТЕОРИИ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком Д. В. Скобельцыным 20 X 1952)

На основе приближенного статистического метода Томаса — Ферми удалось весьма удовлетворительно объяснить заполнение электронных оболочек атомов. При этом была получена формула для критических значений Z, при которых впервые появляются электроны с $l=0, 1, 2, \ldots$ [1]:

$$Z_l = \gamma(2l+1)^3, \quad \gamma = 0{,}155. \tag{1}$$

Значения Z_l, вообще говоря, соответствуют эмпирическим данным для $l=0, 1, 2$. Однако при $l=3$ (граница f-электронов) имеется заметное отклонение от экспериментальных данных: f-электроны впервые появляются у церия ($Z=58$), тогда как согласно формуле (1) они должны появляться у цезия ($Z=55$).

Такой результат может показаться с первого взгляда неожиданным, так как всякая статистическая теория должна давать более правильные результаты для систем с большим числом частиц.

Однако метод Томаса — Ферми является квантово-статистическим методом и отражает в какой-то мере статистические свойства, присущие квантовым системам даже с небольшим числом частиц. Относительная же ошибка в теоретических значениях Z_l в области легких атомов больше, чем в области тяжелых. На наш взгляд, неточность результатов в значительной степени обусловлена отсутствием учета обменного взаимодействия электронов в первоначальной модели Томаса — Ферми. В дальнейшем мы попытаемся уточнить обычную приближенную теорию менделеевской периодической системы путем использования приближенного уравнения Томаса — Ферми — Дирака, учитывающего эффект обмена.

Как известно, основное уравнение статистической теории атома Т.— Ф.— Д. имеет вид [2] (для нейтральных атомов):

$$\psi'' = x\left[\left(\frac{\psi}{x}\right)^{1/2} + \beta_0\right]^3, \tag{2}$$

где

$$x = \frac{r}{\mu}, \quad \psi(x) = \frac{r}{Z_e}\left(V + \frac{\tau_0^2}{16}\right),$$

$$\beta_0 = \left(\frac{3}{32\pi^2}\right)^{1/3} Z^{-2/3}, \quad \mu = \left(\frac{9\pi^2}{128Z}\right)^{1/3} a_0, \quad \tau_0^2 = \frac{1}{2\pi^2}\,\frac{e}{a_0}.$$

Здесь ψ'' означает вторую производную по x; r — расстояние от ядра; $V = V_e + V_k$ — полный потенциал атома; a_0 — боровский радиус.

Уравнение (2) для нейтральных атомов при граничных условиях:

$$\psi(0) = 1, \quad \psi(x_0) = \frac{\beta_0^2}{16} x_0, \quad x_0 = \frac{r_0}{\mu},$$

$$x_0 \psi'(x_0) - \psi(x_0) = 0 \tag{3}$$

оказалось возможным решить лишь численным путем для большого числа элементов ([2,3]), причем для каждого элемента в отдельности, ввиду зависимости β_0 от Z. Учет обмена существенно меняет распределение плотности на периферии атома, обрывая медленное спадание плотности, причем заметное влияние на ход плотности обменная поправка оказывает лишь на расстояниях $\sim 3a_0$. В центральных же областях атома плотность электронов повышается незначительно.

Как будет видно ниже, ход плотности на расстояниях порядка 1—3 боровских радиусов непосредственно сказывается на значениях Z_l.

Для того чтобы найти значения Z_l, при которых впервые появляются электроны с данным l, при помощи решения уравнения статистической теории, необходимо установить связь между орбитальным квантовым числом l и распределением электростатического потенциала или плотности заряда в атоме *.

Известно, что „эффективная потенциальная энергия" электрона в атоме, движущегося с орбитальным моментом l под влиянием потенциала ядра и центрально-симметричного потенциала электронов (потенциала Т.— Ф.— Д.), в квази-классическом приближении равна

$$U_l(r) = -eV + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(l + {}^1\!/_2)^2}{r^2}. \tag{4}$$

Значения Z, при которых впервые появляются электроны с данным l, могут быть найдены из условий касания кривой $U_l(r)$ оси r, причем эти условия для модели Т.— Ф.— Д. могут быть записаны в виде

$$Z^{2/3}\left[x\psi - \frac{\beta_0^2}{16}x^2\right] - \left(\frac{1}{6\pi}\right)^{2/3} (2l+1)^2 = 0, \tag{5}$$

$$\frac{d}{dx}\left[x\psi - \frac{\beta_0^2}{16}x^2\right] = 0. \tag{6}$$

Легко показать, что получаемый по (6) экстремум будет максимумом. Следовательно, искомые Z_l будут находиться из соотношения:

$$6\pi Z_l \left[x\psi - \frac{\beta_0^2}{16}x^2\right]_{\max}^{3/2} = (2l+1)^3. \tag{7}$$

При $\beta_0 = 0$ (модель Т.— Ф., $\psi \to \varphi$) условие (7) переходит в (1):

$$Z_l = \gamma(2l+1)^3, \quad \gamma = \left(\frac{1}{6\pi}\right)[x\varphi]_{\max}^{-3/2} = 0{,}155\ {**}$$

* Связь распределения плотности с орбитальным квантовым числом дается выражением $[r^3\rho(r)]_{\max} = \frac{1}{24\pi^2}(2l+1)^3$, имеющим весьма общий характер ([4]).

** Полное совпадение Z_l с эмпирическими данными получается при значении $\gamma = \gamma_0 = 0{,}169$, которое можно выбрать, например, методом наименьших квадратов (см. также ([5])).

Как нетрудно видеть из выражения (7), выведенного при учете обмена, величина, соответствующая γ, будет уже функцией Z. Ввиду того, что мы имеем не явную зависимость ψ от Z, но лишь численные решения в виде таблиц для отдельных Z, мы аппроксимировали зависимость $\left[x\psi - \frac{\beta_0^2}{16}x^2\right]_{\max}$ от Z выражением $F(Z) = 0{,}02 \ln Z + 0{,}38$.

Подставив теперь это соотношение в (7) вместо $\left[x\psi - \frac{\beta_0^2}{16}x^2\right]_{\max}$, найдем для $\gamma(Z)$ выражение

$$\gamma_a(Z) = \left(\frac{1}{6\pi}\right)[F(Z)]^{-3/2}. \tag{8}$$

Решая численно полученное уравнение $Z_l = \gamma_a(Z_l)\,(2l+1)^3$ для $l = 0, 1, 2, 3, 4$ и округляя найденные Z_l до ближайшего целого, получим для соответствующих Z^l следующие значения: 1, 5, 22, 58, 124.

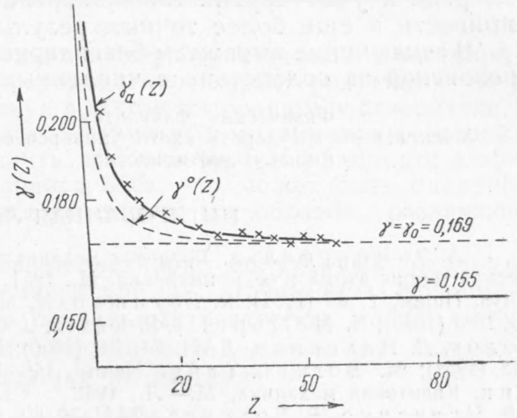

Рис. 1. Зависимость $\gamma(Z)$ (крестики — значения γ, найденные по данным численного интегрирования уравнения (2))

Таким образом, статистический метод с учетом обмена даже при подобном приближенном подсчете дает правильное значение Z, при котором начинают заполняться f-состояния. Однако обращает на себя внимание получение числа 22 вместо требуемого 21: простая модель Т.— Ф. в этом случае дает 19,38, т. е. $Z_l = 20$.

Интересно отметить, что если построить зависимость γ от Z как для простой модели Т.— Ф., так и с учетом обмена, то кривая $\gamma^0(Z)$, соответствующая полному согласию с экспериментом, будет лежать между прямой $\gamma = 0{,}155$ и кривой $\gamma_a(Z)$ из уравнения (8) (см. рис. 1), причем при больших Z $\gamma_a(Z)$ приближается к кривой $\gamma^0(Z)$ и к постоянному значению $\gamma^0 = 0{,}169$*. Известно также, что обменная поправка улучшает радиусы атомов и энергии связи у тяжелых атомов.

Интересно заметить, что применение метода Т.— Ф. без учета обмена к задаче распределения нуклеонов [7] приводит к весьма низким по сравнению с опытом значениям радиусов ядер. Однако можно показать, что учет обмена в последней задаче приводит к радиусам, близким к эмпирическим, непосредственно давая для характерной константы $r_0 \sim 1{,}5 \cdot 10^{-13}$ вместо $0{,}2 \cdot 10^{-13}$ в обычной формуле $R = r_0 A^{1/3}$.

Учет обмена изменяет также ход плотности в направлении приближения ее к постоянному значению в центре ядра**. Объяснение некоторого ухудшения результатов для легких атомов (Z_l, E_B) при учете обмена по сравнению с простой моделью Т.— Ф. следует искать

* Отметим, что полные энергии связи атомов, вычисленные более точным методом Хартри, для легких атомов лучше согласуются с ходом $E_B \sim Z^{7/3}$, получающимся из простой модели Т.— Ф., чем с зависимостью $E_B \sim (aZ^{7/3} + bZ^{5/3})$, получающейся из модели Т.— Ф.— Д. [6].

** В той же связи любопытно отметить, что применение нелинейных уравнений мезонного поля [8] оказывается в некоторой степени эквивалентным учету обмена.

в не совсем корректном учете обменной энергии (приближение плоских волн), а также в отсутствии учета некоторых других видов взаимодействия электронов и ядра (самодействие, „энергия корреляции“ и т. д.).

Следует отметить, однако, что приближенный учет „корреляции“ существенно не меняет картины в вопросе о границах s-, p-, d-, f- и т. д. уровней. При учете „корреляции“ уравнение (2) и соотношение (7) сохраняют свой вид; меняется лишь значение β: вместо $\beta_0 = 0{,}2118$ получаем $\beta' = 0{,}2394$. Решение уравнения (2) для атома с Z является в то же время решением задачи с учетом обмена и „корреляции“ для атома с $\widetilde{Z} = \left(\frac{0{,}2394}{0{,}2118}\right)^{3/2} Z\,(^{2})$. Учет же самодействия в обычном виде незаконен во внутренних частях атома, где электростатическое самодействие в значительной степени компенсируется „самообменом“. Естественно ожидать, что более корректный подсчет обменной энергии и учет других типов энергии в статистической модели должен привести к еще более точным результатам.

В заключение выражаем благодарность А. Б. Васильевой и Л. И. Морозовской за содействие в численных расчетах.

Физический факультет
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Зоммерфельд, Волновая механика, ч. II, 1933. [2] П. Гомбаш, Статистическая теория атома и ее применения, М., 1951. [3] P. Gombás, R. Gáspár, Acta Phys. Hung., 1, 66 (1951); R. Feynman, N. Metropolis, E. Teller, Phys. Rev., 75, 1561 (1949); N. Metropolis, R. Reitz, J. Chem. Phys., 19, 555 (1951). [4] А. Соколов, Д. Иваненко, ДАН, 74, 34 (1950); L. Yang, Proc. Phys. Soc. (L.), A 64, 632 (1951); M. Born, L. Yang, Nature, 166, 399 (1950). [5] Л Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, М.—Л., 1948. [6] L. Foldy, Phys. Rev., 83, 397 (1951). [7] Д. Иваненко, В. Родичев, ДАН, 70, 605 (1950). [8] Д. Иваненко, А. Бродский, ДАН, 84, 682 (1952); L. Schiff, Phys. Rev., 84, 1 (1951).