

§ 70. Уравнение Томаса — Ферми

Численные расчеты распределения заряда и поля в атоме методом самосогласованного поля чрезвычайно громоздки, в особенности для сложных атомов. Но как раз для сложных атомов существует другой приближенный метод, ценность которого заключается в его простоте; правда, он приводит к значительно менее точным результатам, чем метод самосогласованного поля.

В основе этого метода (*E. Fermi, L. Thomas, 1927*) лежит тот факт, что в сложных атомах с большим числом электронов большинство электронов обладает сравнительно большими главными квантовыми числами. В этих условиях применимо квазиклассическое приближение. Поэтому мы можем применить к состояниям отдельных электронов в атоме понятие о «клетках в фазовом пространстве» (§ 48).

Объем фазового пространства, соответствующий электронам, обладающим импульсом, меньшим чем p , и находящимся в элементе объема dV физического пространства, равен $\frac{4}{3} \pi p^3 dV$. Этому объему соответствует $\frac{4\pi p^3 dV}{3(2\pi)^3}$ клеток¹⁾, т. е. возможных состояний, в которых может одновременно находиться не более

$$2 \frac{4\pi p^3}{3(2\pi)^3} dV = \frac{p^3}{3\pi^2} dV$$

электронов (в каждой клетке по два электрона со взаимно противоположными спинами). В нормальном состоянии атома электроны, находящиеся в каждом элементе объема dV , должны заполнять (в фазовом пространстве) клетки, соответствующие импульсу от нуля до некоторого максимального значения p_0 . Тогда кинетическая энергия электронов будет иметь в каждой точке по возможности меньшее значение. Если написать число электронов в объеме dV , как $n dV$ (где n — плотность числа электронов), то можно утверждать, что максимальное значение p_0 импульса электронов в каждой точке связано с n посредством соотношения

$$\frac{p_0^3}{3\pi^2} = n.$$

Максимальное же значение кинетической энергии электрона в месте, где электронная плотность есть n , равно, следовательно,

$$\frac{p_0^2}{2} = \frac{1}{2} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (70,1)$$

¹⁾ В этом параграфе пользуемся атомными единицами.

Пусть, далее, $\varphi(r)$ — электростатический потенциал, который мы принимаем равным нулю на бесконечности. Полная энергия электрона есть $p^2/2 - \varphi$. Очевидно, что полная энергия каждого электрона должна быть отрицательной; в противном случае электрон уйдет на бесконечность. Обозначим максимальное значение полной энергии электрона в каждой точке посредством $-\varphi_0$, где φ_0 — положительная постоянная (если бы эта величина была не постоянной, то электроны переходили бы из точек с меньшим φ_0 в точки с большим φ_0). Таким образом, можно написать

$$\frac{p_0^2}{2} = \varphi - \varphi_0. \quad (70,2)$$

Приравняв выражения (70,1) и (70,2), получим

$$n = [2(\varphi - \varphi_0)]^{3/2} \frac{1}{3\pi^2} \quad (70,3)$$

— соотношение, связывающее электронную плотность и потенциал в каждой точке атома.

При $\varphi = \varphi_0$ плотность n обращается в нуль; n должно быть, очевидно, положено равным нулю и во всей области, где $\varphi < \varphi_0$, и соотношение (70,2) привело бы к отрицательной максимальной кинетической энергии. Таким образом, уравнением $\varphi = \varphi_0$ определяется граница атома. Но вне центрально-симметричного распределения зарядов с равным нулю полным зарядом поле отсутствует. Поэтому на границе нейтрального атома должно быть $\varphi = 0$. Отсюда следует, что для нейтрального атома постоянная φ_0 должна быть положена равной нулю. Напротив, для иона постоянная φ_0 отлична от нуля.

Ниже мы рассматриваем нейтральный атом и соответственно этому полагаем $\varphi_0 = 0$. Согласно электростатическому уравнению Пуассона имеем $\Delta\varphi = 4\pi n$; подставляя сюда (70,3), получим основное уравнение Томаса — Ферми

$$\Delta\varphi = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \varphi^{3/2}. \quad (70,4)$$

Распределение поля в нормальном состоянии атома определяется центрально-симметричным решением этого уравнения, удовлетворяющим следующим граничным условиям: при $r \rightarrow 0$ поле должно переходить в кулоново поле ядра, т. е. должно быть $\varphi r \rightarrow Z$; при $r \rightarrow \infty$ должно быть $\varphi r \rightarrow 0$. Вводя вместо переменной r новую переменную x согласно определениям

$$r = x b Z^{-1/3}, \quad b = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} = 0,885, \quad (70,5)$$

а вместо φ новую неизвестную функцию χ :

$$\varphi(r) = \frac{Z}{r} \chi \left(\frac{rZ^{1/3}}{b} \right) = \frac{Z^{4/3}}{b} \chi(x), \quad (70,6)$$

получим уравнение

$$x^{1/2} \frac{d^2 \chi}{dx^2} = \chi^{3/2} \quad (70,7)$$

с граничными условиями $\chi = 1$ при $x = 0$ и $\chi = 0$ при $x = \infty$. Это уравнение не содержит уже никаких параметров и определяет, таким образом, универсальную функцию $\chi(x)$. В табл. 2 приведена эта функция, полученная путем численного интегрирования уравнения (70,7).

Т а б л и ц а 2

Значения функции $\chi(x)$

x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$	x	$\chi(x)$
0,00	1,000	1,4	0,333	6	0,0594
0,02	0,972	1,6	0,298	7	0,0461
0,04	0,947	1,8	0,268	8	0,0366
0,06	0,924	2,0	0,243	9	0,0296
0,08	0,902	2,2	0,221	10	0,0243
0,10	0,882	2,4	0,202	11	0,0202
0,2	0,793	2,6	0,185	12	0,0171
0,3	0,721	2,8	0,170	13	0,0145
0,4	0,660	3,0	0,157	14	0,0125
0,5	0,607	3,2	0,145	15	0,0108
0,6	0,561	3,4	0,134	20	0,0058
0,7	0,521	3,6	0,125	25	0,0035
0,8	0,485	3,8	0,116	30	0,0023
0,9	0,453	4,0	0,108	40	0,0011
1,0	0,424	4,5	0,0919	50	0,00063
1,2	0,374	5,0	0,0788	60	0,00039

Функция $\chi(x)$ монотонно убывает, обращаясь в нуль лишь на бесконечности²⁾. Другими словами, в модели Томаса — Ферми

¹⁾ В обычных единицах:

$$\varphi(r) = \frac{Ze}{r} \chi \left(\frac{rZ^{1/3}}{0,885} \frac{me^2}{\hbar^2} \right).$$

²⁾ Уравнение (70,7) имеет точное решение $\chi(x) = 144x^{-3}$, обращающееся на бесконечности в нуль, но не удовлетворяющее граничному условию при $x = 0$. Им можно было бы пользоваться в качестве асимптотического выражения функции $\chi(x)$ при больших x . Однако более или менее точные значения это выражение дает лишь при очень больших x , между тем как на больших расстояниях уравнение Томаса—Ферми вообще становится неприменимым (см. ниже).

атом не имеет границы, а формально простирается до бесконечности. Значение производной $\chi'(x)$ при $x = 0$ равно $\chi'(0) = -1,59$. Поэтому при $x \rightarrow 0$ функция $\chi(x)$ имеет вид $\chi \approx 1 - 1,59x$ и соответственно потенциал $\varphi(r)$:

$$\varphi(r) \approx \frac{Z}{r} - 1,80 \cdot Z^{4/3}. \quad (70,8)$$

Первый член есть потенциал поля ядра, а второй есть потенциал, создаваемый электронами в начале координат. Подставляя (70,6) в (70,3), найдем для электронной плотности выражение вида

$$n = Z^2 f\left(\frac{rZ^{1/3}}{b}\right), \quad f(x) = \frac{32}{9\pi^3} \left(\frac{\chi}{x}\right)^{3/2}. \quad (70,9)$$

Мы видим, что в модели Томаса — Ферми распределение плотности заряда в различных атомах оказывается подобным, причем роль характеристического параметра длины играет $Z^{-1/3}$ (в обычных единицах: $\hbar^2/me^2 Z^{1/3}$, т. е. деленный на $Z^{1/3}$ боровский радиус). Если измерять расстояния в атомных единицах, то, в частности, расстояния, на которых электронная плотность максимальна, будут одинаковыми для всех Z . Поэтому можно утверждать, что большая часть электронов в атоме с номером Z находится на расстояниях от ядра порядка величины $Z^{-1/3}$. Численный расчет показывает, что половина полного электронного заряда атома находится внутри сферы радиуса $1,33 Z^{-1/3}$.

Аналогичные рассуждения показывают, что средняя скорость электронов в атоме (рассматриваемая по порядку величины, как корень квадратный из энергии) порядка $Z^{2/3}$.

Уравнение Томаса — Ферми становится неприменимым как на слишком малых, так и на слишком больших расстояниях от ядра. Область его применимости при малых r ограничивается неравенством (49,12); при меньших расстояниях в кулоновом поле ядра становится непригодным квазиклассическое приближение. Полагая в (49,12) $\alpha = Z$, находим в качестве нижней границы расстояний величину $1/Z$. Квазиклассическое приближение становится непригодным в сложном атоме также и при больших r . Именно, легко видеть, что при $r \sim 1$ дебройлевская длина волны электрона становится порядка величины самого этого расстояния, так что условие квазиклассичности полностью нарушается. В этом можно убедиться оценкой членов в уравнениях (70,2), (70,4); впрочем, результат очевиден и заранее, без вычислений, поскольку уравнение (70,4) не содержит Z . Таким образом применимость уравнения Томаса — Ферми ограничена областью расстояний, больших по сравнению с $1/Z$ и малых по сравнению с 1. Однако в сложных атомах в этой области находится большая часть электронов.

Последнее обстоятельство означает, что «внешняя граница» атома в модели Томаса — Ферми находится при $r \sim 1$, т. е. раз-

меры атомов не зависят от Z . Вместе с ними оказывается не зависящей от Z также и энергия внешних электронов, т. е. потенциал ионизации атома ¹⁾.

С помощью метода Томаса — Ферми можно вычислить полную энергию ионизации E , т. е. энергию, необходимую для удаления всех электронов из нейтрального атома. Для этого надо вычислить электростатическую энергию распределения Томаса — Ферми для зарядов в атоме; искомая полная энергия будет равна половине этой электростатической энергии, поскольку в системе частиц,

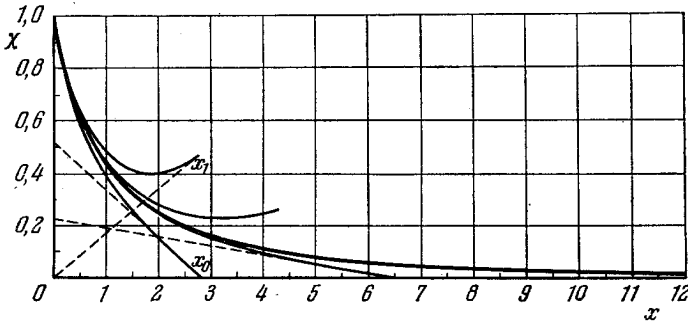


Рис. 23

взаимодействующих по закону Кулона, средняя кинетическая энергия равна (по теореме вириала — см. I, § 10) минус половине средней потенциальной энергии. Зависимость E от Z можно определить заранее из простых соображений: электростатическая энергия Z электронов в поле ядра с зарядом Z , находящихся на среднем расстоянии $Z^{-1/3}$ от ядра, пропорциональна $Z \cdot Z/Z^{-1/3} = Z^{7/3}$. Числовой расчет приводит к результату: $E = 20,8Z^{7/3}$ эВ. Зависимость от Z оказывается в хорошем согласии с экспериментальными данными; эмпирическое же значение коэффициента ближе к 16.

Мы уже упоминали, что отличные от нуля положительные значения постоянной φ_0 соответствуют ионизованным атомам. Если определить функцию χ посредством $\varphi - \varphi_0 = Z\chi/r$, то для χ получим прежнее уравнение (70,7). Нас должны, однако, интересовать теперь решения, обращающиеся в нуль не на бесконечности, как для нейтрального атома, а при конечных значениях $x = x_0$; такие решения существуют для любого x_0 . В точке $x = x_0$ плотность заряда обращается вместе с χ в нуль, а потенциал остается ко-

¹⁾ Эта модель не отражает, конечно, периодической зависимости размеров атомов и их потенциалов ионизации от Z , проявляющейся в периодической системе элементов. Кроме того, эмпирические данные обнаруживают также существование и незначительного систематического увеличения размеров атомов и уменьшения потенциалов ионизации при увеличении Z .

нечным. Значение x_0 связано со степенью ионизации следующим образом. Полный заряд внутри сферы радиуса r , по теореме Гаусса, равен

$$-r^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} = Z [\chi(x) - x\chi'(x)].$$

Полный заряд иона z получится, если положить здесь $x = x_0$; поскольку $\chi(x_0) = 0$, то

$$z = -Zx_0\chi'(x_0). \quad (70,10)$$

На рис. 23 жирной линией изображена кривая $\chi = \chi(x)$ для нейтрального атома, а под нею — две кривые для ионов с различными степенями ионизации. Графически z/Z изображается длиной отрезка, отсекаемого от оси ординат касательной к кривой в точке $x = x_0$.

Уравнение (70,7) имеет также решения, не обращающиеся нигде в нуль; на бесконечности эти решения расходятся. Их можно рассматривать как соответствующие отрицательным значениям постоянной φ_0 . На том же рис. 23 изображены две такие кривые $\chi = \chi(x)$; они проходят над кривой для нейтрального атома. В точке $x = x_1$, в которой

$$\chi(x_1) - x_1\chi'(x_1) = 0, \quad (70,11)$$

полный заряд, заключенный внутри сферы $x < x_1$, обращается в нуль (графически эта точка есть, очевидно, та, в которой касательная к кривой проходит через начало координат). Оборвав кривую в этой точке, мы можем сказать, что она определяет $\chi(x)$ для нейтрального атома, на границе которого плотность заряда остается отличной от нуля. Физически это соответствует как бы «сжатому» атому, заключенному в некоторый заданный конечный объем¹⁾.

Уравнение Томаса — Ферми не учитывает обменное взаимодействие между электронами. Связанные с ним эффекты — следующего порядка величины по $Z^{-2/3}$. Поэтому учет обменного взаимодействия в методе Томаса — Ферми требует одновременного учета всех эффектов этого порядка²⁾.

Задача

Найти соотношение между энергией электростатического взаимодействия электронов друг с другом и энергией их взаимодействия с ядром в нейтральном атоме в модели Томаса—Ферми.

¹⁾ Такое рассмотрение может быть полезным при изучении уравнения состояния вещества при больших степенях сжатия.

²⁾ Это сделано А. С. Компанейцем и Е. С. Павловским (ЖЭТФ 31, 427 (1956)) и Д. А. Киржницем (ЖЭТФ 32, 115 (1957)).

Решение. Потенциал φ_e поля, создаваемого электронами, получается вычитанием из общего потенциала Φ потенциала поля ядра Z/r . Поэтому энергия взаимодействия между электронами

$$U_{ee} = -\frac{1}{2} \int \varphi_e n dV = -\frac{Z}{2} \int \frac{n}{r} dV - \frac{1}{2} \int \varphi n dV = \\ = \frac{Z}{2} \int \frac{n}{r} dV - \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{4} \int n^{5/3} dV$$

(мы выразили φ через n согласно (70,3)). С другой стороны, энергия взаимодействия электронов с ядром U_{en} и их кинетическая энергия T равны

$$U_{en} = -Z \int \frac{n}{r} dV, \quad T = 2 \int_0^{p_0} \int \frac{p^2}{2} \frac{4\pi p^2 dp dV}{(2\pi)^3} = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int n^{5/3} dV.$$

Сравнивая эти выражения с предыдущим равенством, получим соотношение

$$U_{ee} = -\frac{1}{2} U_{en} - \frac{5}{6} T.$$

В то же время, согласно теореме вириала (см. I, § 10), для системы частиц, взаимодействующих по закону Кулона, имеем $2T = -U = -U_{en} - U_{ee}$.

В результате находим

$$U_{ee} = -\frac{1}{7} U_{en}.$$

§ 71. Волновые функции внешних электронов вблизи ядра

Мы видели (на основании модели Томаса — Ферми), что внешние электроны в сложных атомах (большие Z) находятся в основном на расстояниях $r \sim 1$ от ядра¹⁾. Ряд атомных свойств, однако, существенно зависит от электронной плотности вблизи ядра (мы встретимся с такими свойствами в § 72 и 120). Для определения порядка величины этой плотности проследим за изменением волновой функции электрона в атоме $\psi(r)$ при изменении r от больших ($r \sim 1$) расстояний к малым.

В области $r \sim 1$ поле ядра экранировано остальными электронами, так что потенциальная энергия $U(r) \sim 1/r \sim 1$. Энергия уровня электрона в этом поле $E \sim 1$. На расстояниях же порядка величины боровского радиуса в поле заряда Z ($r \sim 1/Z$) поле ядра можно считать неэкранированным: $U = -Z/r$. В переходной области, $1/Z \ll r \ll 1$, потенциальная энергия $|U|$ уже велика по сравнению с энергией электрона E и выполняется условие

$$\frac{d}{dr} \frac{1}{p} \sim \frac{d}{dr} \frac{1}{\sqrt{|U|}} \ll 1$$

¹⁾ В этом параграфе пользуемся атомными единицами.