

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ПРИНЦИПА ПАУЛИ
И РАСЧЁТ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ

Исследования крупнейшего венгерского физика-теоретика П. Гомбаша в области статистической теории многоэлектронных систем широко известны по его монографии¹. В последнее время им опубликованы новые результаты, относящиеся к расчёту многоэлектронных атомов^{2, 3, 4}.

Как известно, выполнение принципа Паули при вычислении волновых функций атомов вариационным методом возможно только, если ψ -функции всех электронов ортогональны друг к другу. (При непосредственном решении уравнения Шредингера электроны заранее располагаются по различным уровням согласно правилам заполнения.) Необходимость удовлетворить большому числу условий ортогональности сильно усложняет при этом расчёты для многоэлектронных атомов. Между тем для целого ряда задач достаточно вычислить только ψ -функции валентных электронов, а ψ -функции электронов атомного остатка или уже известны (например, из расчётов по методу Хартри-Фока), или не представляют интереса.

Ещё в 1941 г. П. Гомбаш указал⁵ на возможность заменить принцип Паули для валентных электронов по отношению к электронам атомного остатка некоторым дополнительным полем отталкивания, действующим на валентные электроны и не позволяющим им опуститься на более глубокие энергетические уровни. Автор исходил из статистической модели атома. Электроны атомного остатка рассматриваются как вырожденный электронный газ, распределённый с плотностью ρ . Тогда электроны, находящиеся в объёме dv , будут занимать все энергетические состояния вплоть до некоторой максимальной энергии u_μ . Это является следствием принципа Паули. Валентные электроны описываются волновыми функциями ψ_i . Минимальную энергию i -го валентного электрона обозначим u_i . Тогда, чтобы поместить i -й валентный электрон в объём dv , ему необходимо сообщить дополнительную энергию:

$$w = \int \psi_i^* [u_\mu(r) - u_i(r)] \psi_i dr. \quad (1)$$

Это эквивалентно действию на валентный электрон дополнительного неклассического потенциала отталкивания:

$$G_i = -\frac{1}{e} [u_\mu(r) - u_i(r)]. \quad (2)$$

Принцип Паули для валентных электронов, по отношению к полностью заполненным оболочкам атомного остатка, будет учтён, если электростатический потенциал V заменить модифицированным потенциалом

$$\phi_i = V + G_i. \quad (3)$$

Тогда волновая функция валентного электрона может не удовлетворять условиям ортогональности к волновым функциям электронов атомного остатка. Для основных состояний условия ортогональности отпадают вовсе, а для возбуждённых состояний ψ -функцию следует ортогонализировать только с более низкими состояниями валентных электронов.

Аналитическое выражение для потенциала G_l было дано Гомбашем в работах ^{1, 4}. При этом принималось, что все электроны атомного остатка независимо от их l) равномерно заполняют сферу радиусом p_μ в простран-

стве импульсов. В этом случае $u_\mu = \frac{p_\mu^2}{2m}$. Минимальная энергия валентного электрона, согласно закону:

$$u_l = \frac{1}{2} e^2 a_0 \frac{l_i(l_i + 1)}{r_i^2} \quad (4)$$

(оба значения u_μ и u_l даются с точностью до постоянной в dv потенциальной энергии). u_μ и u_l можно выразить через плотности электронного газа в объёме dv . В результате автор получает:

$$G_l = -\frac{1}{2} (3\pi^2)^{2/3} e a_0 [\rho^{2/3}(r) - \rho_l^{2/3}(r)], \quad (5)$$

где ρ — полная плотность электронов атомного остатка в точке r ; ρ_l — плотность электронов атомного остатка, энергия которых меньше, чем минимальная энергия l_i -электронов (т. е. меньше, чем энергия $1s, 2p, 3d$ и т. д. электронов для $l_i = 0, 1, 2, \dots$ соответственно).

В недавней работе ² дается более точное вычисление потенциала G_l . В этой работе электроны с различными l рассматриваются раздельно. Сфера радиусом p_μ в импульсном пространстве разбивается на коаксиальные цилиндрические секции. В каждой секции располагаются точки, соответствующие электронам с определённым значением l . Максимальная энергия u_μ вычисляется, таким образом, отдельно для каждого значения l . Значение u_l берётся то же, что в предыдущей работе. В результате для дополнительного потенциала получается новое выражение

$$G_l = -\frac{\pi^2 e a_0}{8(2l+1)^2} D_{l_i}^2 - \frac{e a_0}{4r^2}, \quad (6)$$

где $D_{l_i} = 4\pi r^2 \rho_{l_i}(r)$ и ρ_{l_i} — плотность электронов атомного остатка с $l = l_i$. Следует отметить, что вычисления G_{l_i} в этой работе не являются вполне строгими.

Идея заменить условия ортогонализации дополнительным потенциалом отталкивания весьма плодотворна и существенно облегчает расчёты с многоэлектронными системами.

Поскольку ψ -функция валентного электрона не ортогонализуется с функциями электронов атомного остатка, число узлов в этой функции уменьшается. Следовательно, внутри атомного остатка даётся лишь среднее распределение вероятности для валентных электронов. Это является обычным следствием статистического метода расчёта (очевидно, что функция валентного электрона в области атомного остатка рассматривается статистически). Однако эта область относительно очень узка и не играет существенной роли.

Лишь в одном случае эта область оказывается существенной: при вычислении энергии. Действительно, энергия электрона в атоме даётся вы-

ражением

$$E = \frac{\hbar^2}{m} \int_0^\infty \left| \frac{d(rR)}{dr} \right|^2 dr - \frac{\hbar^2}{2m} l(l+1) \int_0^\infty R^2 dr - e \int \psi^* V \psi d\tau, \quad (7)$$

где $R(r)$ — радиальная часть ψ -функции.

Область малых r несущественна для двух последних интегралов, но очень важна для первого интеграла (выражающего кинетическую энергию).

Благодаря частым осцилляциям в области атомного остатка $\frac{d(rR)}{dr}$ принимает там настолько большие значения, что эта область даёт наибольший

вклад в $\int_0^\infty \left| \frac{d(rR)}{dr} \right|^2 dr$ (особенно для s -электронов). Между тем, этот

интеграл является единственным положительным членом в выражении для энергии, так как $V > 0$. Потенциал Гомбаша даёт дополнительный положительный член в выражении для E , а именно, $\int G_i \psi_i \psi_i^* d\tau$ и тем самым устраняет указанный недостаток.

Поэтому использование дополнительного потенциала Гомбаша принципиально необходимо при применении приближённых волновых функций с уменьшенным числом узлов для вычисления энергии.

В последующих двух работах^{3,4} автор приводит два применения развитой теории. В первой работе проводится вычисление энергии кристаллической решётки для Си и К. При этом используется также дополнительный потенциал G_i (6), который даёт существенный вклад в общую энергию (валентные электроны металла считаются свободными, т. е. ψ_i не зависит от координат). Энергия на одну кристаллическую ячейку, вычисленная автором, совпадает с экспериментальными данными.

Весьма существенное на наш взгляд применение метода дополнительного потенциала даётся во второй работе. Так как функция валентного электрона не должна удовлетворять ни одному условию ортогональности, то она должна быть безузловой. Это является хорошим теоретическим обоснованием применения функций слетеровского типа⁶:

$$R = A r^{n^* - 1} e^{-\frac{z - \gamma}{n^*} r}. \quad (8)$$

Автор производит вычисления параметров γ для благородных газов с помощью вариационного метода, используя дополнительный потенциал G_i (6). Результаты, полученные для γ , находятся в хорошем согласии с параметрами, эмпирически подобранными Слетером.

Л. В.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. Гомбаш, Статистическая теория атома и её применение, ИЛ, § 19 1951.
2. P. Gombas, Acta Physika (Budapest), 1, 285 (1952).
3. P. Gombas, там же, 1, 301 (1952).
4. P. Gombas, там же, 1, 317 (1952).
5. P. Gombas, Zeits. f. Phys., 118, 164 (1941).
6. J. Slater, Phys. Rev., 36, 57 (1930).