0-62

УДК 539.184.01

# УРОВНИ ЭНЕРГИИ В ПОТЕНЦИАЛЕ ТОМАСА—ФЕРМИ И ИХ СВЯЗЬ С АТОМНЫМИ СПЕКТРАМИ

*Ю. Н. Демков* и *Н. Б. Березина*

Используя потенциал Томаса—Ферми, численно решено уравнение Шредингера для всевозможных значений $n$ и $l$ в интервале заряда ядра от 0 до $Z=100$. Построен график зависимости энергии $E$ от заряда ядра атома. Приведено сравнение полученных результатов с результатами работы [1], а также с расчетами, выполненными по методам Хартри и Хартри—Фока.

Известно, что потенциал Томаса—Ферми является довольно хорошим приближением для потенциала самосогласованного поля как для тяжелых, так даже и для легких атомов. Поэтому в ряде случаев мы можем использовать уровни энергии электронов в этом потенциале и их волновые функции для различных расчетов (в частности, как исходное приближение в методе самосогласованного поля). В связи с этим представляется интересным произвести последовательный расчет всех связанных состояний в потенциале Томаса—Ферми для всех $Z$ в достаточно широком интервале. Такой расчет позволяет получить максимально простую и наглядную картину поведения уровней энергии с изменением $Z$, их пересечения, выход в сплошной спектр.

Основное отличие потенциала Томаса—Ферми от более реального потенциала самосогласованного поля состоит в том, что на больших расстояниях потенциал Томаса—Ферми быстро убывает (как $1/r^3$), а для потенциала самосогласованного поля основным является кулоновское взаимодействие электрона и остова. Поэтому уровни с малой энергией связи в потенциале самосогласованного поля являются водородоподобными и никогда не переходят в сплошной спектр. Вот почему в имеющихся расчетах Латтера [1] потенциал Томаса—Ферми сшивался на больших расстояниях с кулоновским

$$\left.\begin{aligned} V(r) &= -\frac{Ze^2}{r}\varphi(r, Z), \quad \text{если} \quad V(r) \leqslant -\frac{e^2}{r}; \\ V(r) &= -\frac{e^2}{r}, \quad \text{если} \quad V(r) > -\frac{e^2}{r}, \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

где $\varphi(r, Z)$ — точная функция Томаса—Ферми.

Однако такой расчет не является в достаточной мере внутренне согласованным, причем сравнение с расчетом для чистого потенциала Томаса—Ферми показывает, что решения четко разделяются на два класса: водородоподобные, в которых основную роль играет кулоновское поле, и решения, в которых кулоновское поле на больших расстояниях мало существенно. Из сравнения видно также, что четкий смысл имеют те области $Z$, в которых уровни энергии переходят в сплошной спектр. Все эти соображения показывают, что расчет уровней энергии в чистом потенциале Томаса—Ферми вполне оправдан. В частности, можно ожидать соответствия между значениями $Z$, при которых впервые появляются электроны с данными значениями $n$, $l$ в реальных атомах и теми значениями $Z$, когда соответ-



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

ственные связанные состояния впервые появляются в потенциале Томаса—Ферми.

Для состояний $2S$ и $2P$ различных атомов периодической таблицы Титцем был использован потенциал

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r(1+Ar)^2}, \quad A = 0.64301Z^{1/3}, \tag{2}$$

являющийся хорошей аппроксимацией потенциала Томаса—Ферми [2]. На рис. 2 приведено сравнение функции

$$\chi = \frac{r}{Z} V(r)$$

для потенциала Титца с аналогичной функцией для чистого потенциала Томаса—Ферми.

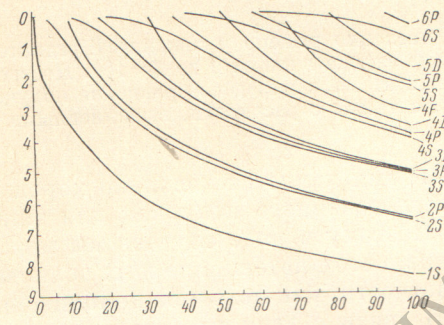


Рис. 1.

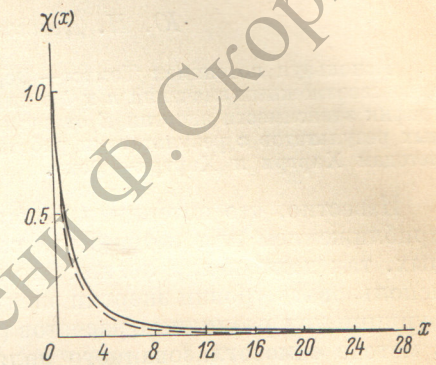


Рис. 2.

В данной работе был использован точный потенциал Томаса—Ферми, определяемый уравнением

$$\varphi(r) = -\frac{Z}{r}\chi\left(\frac{Z^{1/3}r}{b}\right), \tag{3}$$

где

$$b = \frac{1}{2}\left(\frac{3\pi}{4}\right)^{2/3} \approx 0.8853,$$

а $\chi(x)$ удовлетворяет в свою очередь уравнению

$$x^{1/2}\frac{d\chi}{dx} = \chi^{3/2} \tag{4}$$

с граничными условиями $\chi=1$, при $x=0$ и $\chi=0$, при $x=\infty$ [3].

Уравнение Шредингера для радиальной функции $R(r)$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) - \frac{l(l+1)}{r^2}R + 2[E-\varphi(r)] = 0. \tag{5}$$

Уравнение (5) решалось численно для большинства атомов таблицы Менделеева для различных связанных состояний $(n, l)$. По полученным результатам построен график зависимости энергии $E$ от заряда ядра $Z$ для всевозможных значений $n$ и $l$ в интервале от 0 до $Z=100$ (рис. 1). Исключение составляют лишь некоторые уровни энергии с $E \sim 10^{-3}$ ат. ед. для $l=0$ и с $E < 0.4$ ат. ед. для других значений $l$. Вычисление точных значений энергии в этой области не представляется необходимым, так как здесь по существу уже неприменимо само приближение Томаса—Ферми, а основную роль играет кулоновский потенциал. Так как особое значение имеет поведение функции $E(Z)$ при малых $|E|$, для энергии при построении графика был использован масштаб $\ln(1+|E|)$ ($E$ — в ат. ед.).



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.Скорины

При вычислении энергий, соответствующих наибольшему значению $l$, которое еще определяет связанное состояние атома, возникают большие трудности. Они связаны с тем, что функция $\varphi(r)\, r^2$ для этих значений имеет очень пологий максимум, и потенциал Томаса—Ферми $\varphi(r)$ будет почти полностью скомпенсирован центробежным потенциалом. Поэтому даже небольшое изменение начального приближения по энергии приводит к резкому изменению волновой функции. А следовательно, для сходимости метода приходится брать начальное приближение для энергии, крайне близкое к впоследствии уточненному значению в пределах имеющейся погрешности.

Из кривых на рис. 1 видно, что уровни энергии $3D$, $4D$, $4F$, $5D$ пересекают уровни $4S$, $5S$, $5S$ и $5P$, $6S$ соответственно. Наглядно прослеживается переход от водородоподобной последовательности уровней энергии для глубоких состояний, правило $(n;\ l)$, к правилу $(n+l;\ n)$ для мелких уровней энергии, обсуждавшемуся в работе [4]. В частности, видно, что уровни с данным значением $N=n+l$ переходят в сплошной спектр при близких значениях $Z$ (все эти значения точно совпадают для аппроксимации (2) Титца [5]).

Для $S$ уровней значения $Z_0$, при которых кривые пересекают ось $Z$, т. е. соответствующие выходу в сплошной спектр, могут быть довольно точно определены из рассмотрения длин рассеяния на потенциале Томаса—Ферми. Из графика, приведенного в работе [6], можно указать приблизительно эти значения.

Аналогичные расчеты можно произвести и для $l \neq 0$. Но методы, используемые в работе (6), здесь неприменимы. Для этих значений $l$ мы будем иметь для волновой функции асимптотику вида

$$A(l,\ Z)\, r^{l+1} + \frac{1}{r^l}$$

и значения $Z_0$, соответствующие выходу в сплошной спектр, определяются из уравнения

$$A(l,\ Z_0) = 0.$$

В таблице приведены $Z_0$ для различных значений главного квантового числа $n$ и $N = n + l$.

| $l$ | $Z_N$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2.2 | 6.2 | 13.4 | 24.7 | 40.8 | 62.9 |
| | $N$ | | | | | |
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 0 | 2.5 | 7.5 | 17.5 | 33.5 | 57.0 | 90.0 |
| 1 | — | 6.5 | 14.5 | 27.5 | 47.5 | 74.0 |
| 2 | — | — | — | 25.9 | 43.8 | 68.7 |
| 3 | — | — | — | — | — | 65.9 |

Представление о поведении энергетических кривых вблизи $E = 0$ можно получить, если рассмотреть потенциал Титца (2), где $A = \varkappa Z^{1/3}$. В работе [4] было показано, что в этом случае для $l \neq 0$

$$\left.\frac{\partial F_{nl}}{\partial Z}\right|_{Z=Z_N} = \left(\frac{\partial V}{\partial Z}\right)_{nl} \frac{\alpha^3 Z_N \left(N + \frac{1}{2}\right)}{b^3 \left(2l + \frac{3}{2}\right) \{f(n+1) - f(n-1)\}}, \qquad (6)$$

где

$$F(\nu) = \frac{\Gamma(2l-1)\,\Gamma(2l+3)\,\Gamma(\nu-1)\,\Gamma(4l+n_2+3)\,\Gamma(4l+\nu+4)}{n!\,(\nu-1)!\,\Gamma(4l+n+1)\,\Gamma(4l+3)\,\Gamma(4l+5)} \times$$

$$\times\, {}_4F_3(-n,\ 4l+n+3,\ 2l-1,\ -3;\ 2l+2,\ 4l+\nu+1,\ -\nu-2;\ 1);$$



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

$$\left(\frac{\partial V}{\partial Z}\right)_{nl} = -\frac{b^2}{3a^2 Z_N^{2/3}} \frac{\pi 2^{-4(2l+1)} \Gamma(4l+n+3)}{n!\left(n+2l+\frac{3}{2}\right)\left[\Gamma\left(2l+\frac{3}{2}\right)\right]^2}.$$

$$a = AbZ^{-2/3}.$$

Точки пересечения уровнями оси $Z$ совпадают для уровней с одинаковым числом $N=(n+l)$. Из графика, приведенного на рис. 3, видно,

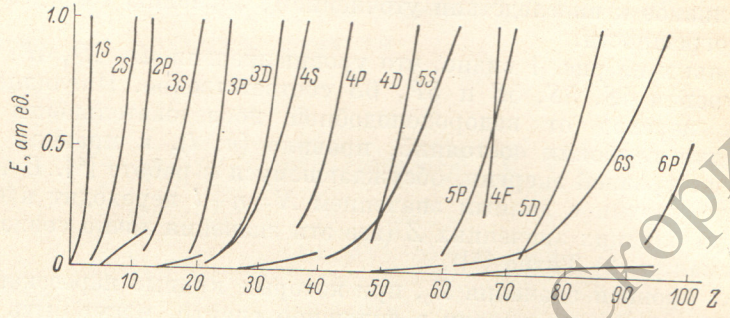


Рис. 3.

что производные, вычисленные таким способом, хорошо отражают действительный ход кривых для $l=1$.

Для $l=0$ при аппроксимации потенциала потенциалом Титца получается квадратичная зависимость $E$ от $Z$ для малых значений $|E|$

$$\frac{\partial\sqrt{E_{n0}}}{\partial Z} = \frac{2}{3n(n+1)\left(n+\frac{1}{2}\right)}. \qquad (7)$$

Формула (7) непосредственно следует из формулы (П. 3) работы [4]. Кривые, соответствующие $l=0$ на рис. 3 при небольших $|E_{n0}|$ идут значительно круче, чем это следует из уравнения (7).

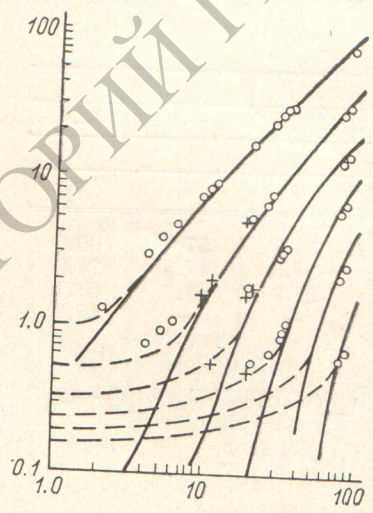


Рис. 4.

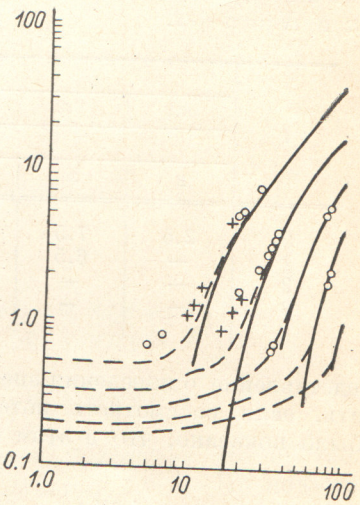


Рис. 5.

Интересно сравнить полученные результаты с вычислениями, сделанными по методам Хартри и Хартри—Фока, а также с результатами работы [1]. На рис. 4—7 сплошной линией проведены кривые, полученные в данной работе, штриховой линией — кривые, полученные Латтером, а кружками и крестиками обозначены результаты расчетов, выполненных по методу Хартри и Хартри—Фока. Видно, что кривые Латтера в области



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. Скорины

малых $|E|$ сильно отличаются от аналогичных кривых, полученных в данной работе. За это ответствен кулоновский потенциал, который сшивается с потенциалом Томаса—Ферми (1). Здесь мы имеем дело с задачей о нахождении энергетических уровней в поле, имеющем вид двух ям, разделенных барьером, который тем выше, чем больше $l$. При увеличении $Z$ яма потенциала Томаса—Ферми углубляется и расширяется. При появлении в ней уровня энергии возникает резонанс его с уровнем

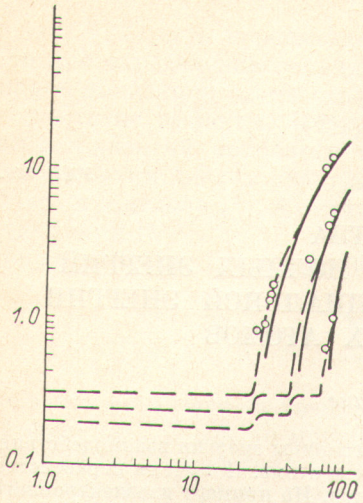


Рис. 6.

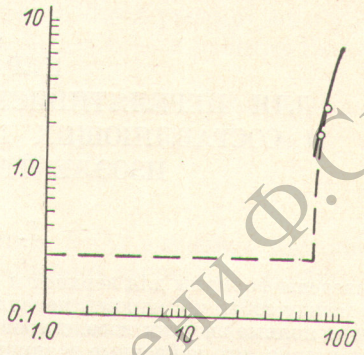


Рис. 7.

энергии в кулоновской яме, приводящий к расщеплению уровней. Этим объясняются резкие скачки энергии на графиках Латтера. При достаточно высоком барьере уровни энергии в яме Томаса—Ферми могут выйти в область положительных энергий. Следовательно, чем больше $l$ (т. е. чем выше барьер), тем более оправдано использование потенциала Томаса—Ферми для расчета уровней энергии и волновых функций реальных атомов.

**Литература**


[1] R. Latter. Phys. Rev., *99*, 510, 1955.
[2] T. Tietz. Ann. d. Phys., *12*, 373, 1964.
[3] Л. Ландау, Е. Лифшиц. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Физматгиз, 1963.
[4] В. М. Клечковский. Распределение атомных электронов и правило последовательного заполнения $(n+1)$-групп. Атомиздат, 1969.
[5] Ю. Н. Демков, В. Н. Островский. ЖЭТФ, *62*, 125, 1972.
[6] L. Robinson. Phys. Rev., *117*, 1281, 1960.



Поступило в Редакцию 2 декабря 1971 г.



РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф.Скорины