

К статьям 35, 36

После того как Ферми разработал статистику газа частиц, подчиняющихся принципу Паули, он подумал о применении этого метода для описания полностью вырожденного состояния электронов в атоме, учитывая при этом, что не следует ожидать от результатов высокой точности, поскольку число электронов все же не достаточно велико. Подобного рода соображения намечаются уже в дискуссии на конференции в Комо (она цитируется во вводных замечаниях к статье 25), а к осени 1927 г. они принимают законченную форму. Ему удалось легко получить дифференциальное уравнение для среднего потенциала в атоме как функции расстояния. Поскольку его решение, удовлетворяющее соответствующим граничным условиям, нельзя выразить в замкнутой форме, Ферми решил уравнение численно с помощью небольшого примитивного арифмометра. Такая вычислительная работа заняла у него, вероятно, неделю. Э. Майорана, который умел молниеносно считать и был человеком скептическим, решил проверить вычисления Ферми. Он проделал это, преобразовав исследуемое уравнение в уравнение Риккати, и решил последнее численно. Результат оказался в полном согласии с результатом Ферми.

Ферми ничего не подозревал об аналогичных, по существу, выводах, к которым ранее пришел Томас (L. H. T h o m a s. Proc. Cambridge Phil. Soc., 1927, 23, 542). Статья Томаса была представлена в Кембриджское философское общество 6 ноября 1926 г., в то время как заметка Ферми была представлена на заседании Академии Линчей 4 декабря 1927 г. Таким образом, Томас примерно на год опередил Ферми, который узнал о статье Томаса лишь в конце 1928 г., когда ему указал на нее один из иностранных теоретиков (не установлено, кто именно), побывавших в Риме. Это обстоятельство объясняет отсутствие каких-либо ссылок на работу Томаса даже в последующих статьях Ферми.

Эта статистическая модель, ныне называемая обычно моделью Томаса — Ферми, оказалась очень полезной при оценке различных свойств атомов (в частности, при вычислении приближенных одноэлектронных собственных функций) всякий раз, когда можно было пожертвовать высокой точностью ради простоты и легкости вычислений. Среди других важных приложений метода можно упомянуть его использование в разработанной Блохом, Бете и другими теории тормозной способности вещества по отношению к быстрым заряженным частицам.

Первые приложения этого метода принадлежат Ферми; некоторые другие — его помощникам. Эти приложения описаны в следующих статьях.

В статье 36 автор вычисляет среднее число электронов с заданной величиной момента импульса в зависимости от атомного номера. Теоретические кривые сравниваются с экспериментальными данными. Теория довольно точно предсказывает значения Z , при которых начинают заполняться орбиты с моментом импульса 0, 1, 2, а следовательно, и начало ряда редкоземельных элементов — состояний $4f$. Гораздо позже, когда Ферми уже был в Колумбийском университете, этим же методом воспользовалась М. Гепшперт-Майер (M. G. M a y e r. Phys. Rev., 1941, 60, 184), чтобы предсказать начало заполнения состояний $5f$.

В работе [B46] статистический потенциал используется для расчета поправки Ридберга к s -уровням всех элементов; ее можно получить из приближенного решения

уравнения Шредингера для s -электрона нулевой энергии. Экспериментальные значения флуктуируют вблизи теоретической кривой.

Работа [Б47] представляет собой короткую заметку, в которой резюмируются результаты, подробно описанные в статье 36. Работы [Б48] и [Б49] являются немного измененными вариантами (на немецком языке) статей 35, 36 и [Б46].

Ф. Разетти

35

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ АТОМА *

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы получить некоторые сведения о распределении электронов в тяжелом атоме, рассматривая эти электроны, число которых предполагается большим, с помощью статистического метода, или, иными словами, считая их электронным газом, окружающим ядро.

Этот электронный газ, разумеется, находится в условиях полного вырождения, так что классическая статистика к нему неприменима; вместо нее нужно пользоваться статистикой в той форме, которую предложил автор¹ и которая основывается на применении принципа исключения Паули в теории газов. Благодаря этому кинетическая энергия электронов в тех условиях, когда они находятся внутри атома, оказывается гораздо больше, чем это следовало бы из принципа равномерного распределения энергии, и практически не зависит от температуры, по крайней мере до тех пор, пока последняя не превысит определенный предел.

В этой заметке мы покажем прежде всего, каким образом можно статистически вычислить распределение электронов вокруг ядра, и рассчитаем с его помощью энергию, необходимую для полной ионизации атома, т. е. для отрыва от него всех электронов. Расчет распределения электронов вокруг ядра позволяет, кроме того, установить поведение потенциала на различных расстояниях от ядра и, следовательно, найти электрическое поле, в котором находятся электроны атома. Впоследствии я надеюсь продемонстрировать это, используя такое распределение для приближенного вычисления энергии связи отдельных электронов и для решения некоторых вопросов, касающихся структуры периодической системы элементов.

* *Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo.* Rend. Lincei, 1927, 6, 602—607. Представлено членом Академии О. М. Корбино на заседании 4 декабря 1927 г.

¹ E. Fermi. Zs. f. Phys., 1926, 36, 902 (статья 25).

Чтобы получить распределение электронов, нужно найти прежде всего в каждой точке связь их плотности с электрическим потенциалом. Если V — потенциал, то энергия электрона будет равна $-eV$, и, таким образом, в соответствии с классической статистикой плотность электронов была бы пропорциональна $e^{eV/kT}$. Согласно же новой статистике связь плотности с температурой имеет следующий вид:

$$n = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} F\left(\alpha e^{\frac{eV}{kT}}\right), \quad (1)$$

где α постоянна для всего газа; функция F в нашем случае (полное вырождение) имеет асимптотическое выражение

$$F(A) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\ln A)^{3/2}. \quad (2)$$

Поэтому в нашем случае

$$n = \frac{2^{7/2}\pi m^{3/2} e^{3/2}}{3h^3} v^{3/2}, \quad (3)$$

где

$$v = V + \frac{kT}{e} \ln \alpha \quad (4)$$

представляет собой потенциал с точностью до аддитивной постоянной. Заметим теперь, что, поскольку в нашем случае речь идет об электронном газе, нужно принять во внимание тот факт², что статистический вес электронов равен 2 (соответственно двум возможным ориентациям вращающегося электрона); таким образом, в действительности для плотности электронов следует принять значение, равное удвоенному значению (3), т. е. имеет место равенство

$$n = \frac{2^{9/2}\pi m^{3/2} e^{3/2}}{3h^3} v^{3/2}. \quad (5)$$

Если бы в нашем случае была справедлива классическая статистика, средняя кинетическая энергия электронов равнялась бы $(3/2) kT$. Согласно же новой статистике она задается выражением

$$L = \frac{3}{2} kT G\left(\alpha e^{\frac{eV}{kT}}\right) / F\left(\alpha e^{\frac{eV}{kT}}\right),$$

где G — функция, которая в случае полного вырождения имеет следующее асимптотическое выражение:

$$G(A) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\ln A)^{5/2}.$$

² W. P a u l i. Zs. f. Phys., 1927, 41, 81.

Поэтому оказывается, что в нашем случае

$$L = \frac{3}{5} ev. \quad (6)$$

Вспомним теперь, что плотность электрического заряда в некоторой точке равна, очевидно, $-ne$ и, следовательно, потенциал v удовлетворяет уравнению

$$\Delta v = 4\pi ne = \frac{2^{13/2}\pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} v^{3/2}. \quad (7)$$

Далее, в нашем случае плотность будет, очевидно, функцией только расстояния r до ядра; поэтому уравнение (7) можно записать в виде

$$\frac{d^2 v}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dv}{dr} = \frac{2^{13/2}\pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} v^{3/2}. \quad (8)$$

Ясно, что если через Z обозначить атомный номер нашего атома, то будут иметь место равенства

$$\lim_{r \rightarrow 0} rv = Ze, \quad (9)$$

$$\int n d\tau = 4\pi \int_0^\infty r^2 n dr = Z \quad (d\tau - \text{элемент объема}).$$

Учитывая соотношение (5), последнее равенство можно записать в виде

$$\frac{2^{13/2}\pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} \int_0^\infty v^{3/2} r^2 dr = Ze. \quad (10)$$

Таким образом, отыскав функцию, которая удовлетворяет уравнению (8) с двумя условиями (9) и (10), получим потенциал v .

Решение этой задачи упрощается, если заменить переменные r , v пропорциональными им переменными x , ψ , положив

$$r = \mu x, \quad v = \gamma \psi, \quad (11)$$

где

$$\mu = \frac{3^{2/3} h^2}{2^{13/3} \pi^4 m e^2 Z^{1/3}}, \quad \gamma = \frac{2^{13/3} \pi^4 m Z^{4/3} e^3}{3^{2/3} h^2}. \quad (12)$$

После этого соотношения (8), (9) и (10) принимают вид

$$\psi'' + \frac{2}{x} \psi' = \psi^{3/2}, \quad \lim_{x \rightarrow 0} x\psi = 1, \quad \int_0^\infty \psi^{3/2} x^2 dx = 1. \quad (13)$$

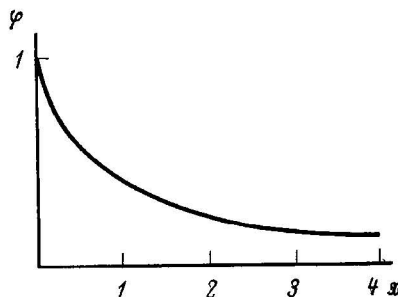
Далее и эти соотношения упрощаются, если положить

$$\varphi = x\psi. \quad (14)$$

Действительно, они переходят в следующие соотношения:

$$\varphi'' = \varphi^{3/2} / \sqrt{x}, \quad \varphi(0) = 1, \quad \int_0^\infty \varphi^{3/2} \sqrt{x} dx = 1. \quad (15)$$

Легко видеть, что последнее условие сразу же выполняется, если φ обращается в нуль при $x = \infty$. Остается найти, следовательно, решение первого уравнения (15) при двух предельных условиях $\varphi(0) = 1$, $\varphi(\infty) = 0$.



Поскольку мне не удалось проинтегрировать это уравнение в общем виде, я решил его численно. На рисунке функция $\varphi(x)$ представлена графически; для значений x вблизи нуля

$$\varphi(x) = 1 - 1,58x + \frac{4}{3}x^{3/2} + \dots \quad (16)$$

Таким образом, задача определения электрического потенциала атома на заданном расстоянии от ядра решена. Он определяется выражением

$$v = \gamma \frac{\varphi(x)}{x} = \frac{\gamma\mu}{r} \varphi(x) = \frac{Ze}{r} \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right). \quad (17)$$

Поэтому можно сказать, что в любой точке величина потенциала такова, как если бы он был обусловлен эффективным зарядом

$$Ze\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right).$$

Перейдем теперь к вычислению полной энергии атома; ее следует вычислять как сумму кинетической энергии всех электронов и потенциальной энергии ядра и электронов. Проще, однако, учесть то обстоятельство, что в атоме полная энергия равна (с точностью до знака) кинетической (что, впрочем, в нашем случае можно проверить простым вычислением).

Следовательно, имеет место равенство

$$W = - \int L n d\tau;$$

принимая во внимание соотношения (5), (6), (11), (12) и (14), находим

$$W = - \frac{3}{5} \int_0^\infty r^2 n v dr = - \frac{2^{13/3} 3^{1/3} \pi^{4/3} m e^4 Z^{7/3}}{5 h^2} \int_0^\infty \frac{\Phi^{5/2}}{V^x} dx.$$

Последний интеграл можно вычислить, если вспомнить, что Φ удовлетворяет равенствам (15) и (16); тогда получаем

$$\int_0^\infty \frac{\Phi^{5/2}}{V^x} dx = - \frac{5}{7} \left(\frac{d\Phi}{dx} \right)_{x=0} = \frac{5}{7} 1,58.$$

Таким образом, имеем

$$W = - 1,58 \frac{2^{13/3} 3^{1/3} \pi^{4/3} m e^4 Z^{7/3}}{7 h^2} = - 1,58 \frac{2^{1/3} 3^{1/3}}{7 \pi^{2/3}} R h Z^{7/3},$$

т. е.

$$W = - 1,54 R h Z^{7/3}, \quad (18)$$

где через R обозначена постоянная Ридберга, так что $-R h$ представляет собой энергию основного состояния атома водорода.

Равенство (18) определяет энергию, необходимую для отрыва от атома всех его электронов. Поскольку формула (18) выведена на основе статистических предположений, она, разумеется, становится справедливой лишь при больших Z ; в самом деле, для атома водорода формула (18) дает $W = - 1,54 R h$, тогда как в действительности $W = - R h$, т. е. расхождение составляет 54%. Для полной ионизации атома гелия энергия должна, очевидно, равняться сумме энергий ионизации He и He^+ , т. е.

$$- W = (1,8 + 4) R h = 5,8 R h,$$

а из теории получается $1,54 \cdot 2^{7/3} R h = 7,8 R h$. В этом случае, следовательно, расхождение с опытом уменьшается до 35%. Для элементов, которые следуют непосредственно за гелием (Li, Be, B, C), почти вся энергия атома обязана всего лишь двум K -электронам (в углероде около 86%), и, таким образом, статистический метод наверняка еще даст значительные отклонения от опыта. Действительно, для C оно оказывается около 34%.

Для элементов же большого атомного веса следует ожидать, что расхождения статистической теории с эмпирическими данными станут гораздо меньше. К сожалению, для точного сопоставления не хватает таких данных и можно основываться только на грубых оценках постоянных экранирования для различных орбит; тем не менее даже такие оценки обнаруживают гораздо лучшее согласие.

**О СТАТИСТИЧЕСКОМ ВЫВОДЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ АТОМА.
ПРИЛОЖЕНИЕ К ТЕОРИИ
ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ ***

В заметке, недавно опубликованной в этих «Rendiconti» (статья 35.— *Ред.*), мне представилась возможность показать, каким образом можно получить усредненные данные о распределении электронов вокруг ядра тяжелого атома; при этом предполагалось, что электроны образуют вокруг ядра своего рода газовую атмосферу, для описания которой можно воспользоваться статистическими соображениями. Так как плотность такого электронного газа велика, то при обычных температурах он находится в условиях полного вырождения. Цель этой второй заметки состоит в том, чтобы показать приложение статистического метода к теории периодической системы элементов.

Теория периодической системы основывается, как известно, на предложенной Бором ¹ и Стонером ² классификации атомных электронов по группам и принципе Паули. Электроны классифицируются с помощью двух квантовых чисел — главного и азимутального, n и k ; при этом n может принимать все целые значения от 1 до ∞ , k принимает, согласно первоначальной классификации Бора, целые значения от 1 до n , а в соответствии с новой механикой — значения от 0 до $n - 1$. С другой стороны, известно, что результаты новой механики можно получить в первом приближении с помощью обычной квантовой теории, если только вместо целых значений 0, 1, 2, ..., $n - 1$ квантовому числу k приписать те же значения, но увеличенные на $1/2$.

Поскольку в данной работе мы воспользуемся методами старой квантовой теории, для k будут взяты значения $1/2, 3/2, 5/2, 7/2, \dots$, соответственно s -, p -, d -, f -, ..., -электронам. Из принципа Паули следует, что в каждом полностью определенном квантовом состоянии атома может находиться не более одного электрона. Далее, при фиксированных n и k существует $4k$ полностью определенных квантовых состояний, имеющих главное и азимутальное квантовые числа n и k , и в атоме, следовательно, могут находиться максимум $4k$ электрона n_k .

* *Sulla deduzione statistica di alcune proprietà dell'atomo. Applicazione alla teoria del sistema periodico degli elementi.* Rend. Lincei, 1928, 7, 342—346. Представлено членом Академии О. М. Корбино на заседании 8 января 1928 г.

¹ N. B o h r. Zs. f. Phys., 1922, 9, 1.

² E. C. S t o n e r. Phil. Mag., 1924, 48, 719.

В основном состоянии атома его Z электронов (Z — атомный номер) занимают Z свободных состояний, которым отвечает наименьшая энергия. Если бы каждый электрон двигался под действием одиночного электрического заряда, сосредоточенного в ядре, как в случае водорода, то энергия зависела бы только от главного квантового числа n (с точностью до малых поправок, связанных с релятивистскими эффектами и вращением электрона). В действительности же каждый электрон движется в поле ядерного заряда Ze , уменьшенного вследствие экранирующего действия окружающих ядро электронов. Можно считать, таким образом, что электрон подвержен действию эффективного заряда $Z_{\text{эфф}}$, который изменяется с расстоянием r электрона до ядра, а именно: он уменьшается от Ze до e при увеличении r от 0 до ∞ . Это приводит к тому, что при равных n электроны, имеющие меньшие k (такие электроны движутся по орбитам с большим эксцентриситетом и проникают внутрь атома, подходя близко к ядру), оказываются под действием большего эффективного заряда и имеют, следовательно, наибольшие энергии связи.

Часто бывает даже так, что электроны с большим k связаны слабее, чем электроны, у которых n больше, но k меньше. Этот факт приводит к важным последствиям в строении периодической системы; в самом деле, он позволяет качественно учесть то обстоятельство, что в последовательности элементов некоторые электронные группы, которые отвечают большим значениям k , начинают заполняться позже других групп, имеющих большие n и меньшие k . Так, например, 14 состояний $4f$ ($n = 4$, $k = 7/2$) начинают последовательно заполняться у элементов с атомными номерами от 58 до 71, составляющих группу редких земель; состояния s с $n = 6$ у этих элементов уже заняты. Точно так же у скандия ($Z = 21$) состояния $3d$ ($n = 3$, $k = 5/2$) начинают заполняться, когда уже заняты положения $4s$. Как известно, с этими обстоятельствами связаны различные особенности, которые встречаются в периодической системе.

Чтобы точно предсказывать такие особенности, нужно знать характер изменения эффективного заряда на различных расстояниях от ядра; развитая в предыдущей заметке статистическая теория позволяет, по крайней мере приближенно, решить эту задачу. Посмотрим теперь, каким образом ее результатами можно воспользоваться для того, чтобы рассчитать образование в атоме различных электронных групп. Самый прямой путь решения этой задачи состоял бы в вычислении энергии различных электронных орбит в силовом поле, обусловленном действием ядра и остальных электронов атома. Этот подход, однако, ведет к значительным трудностям, и я предпочел пойти другим путем, который хотя и приводит к менее полным результатам, но позволяет быстрее достичь цели. В предыдущей заметке было вычислено статистическое распределение электронов на различных расстояниях от ядра; исходя из теории вырождения газа, легко вычислить также и распределение тех же электронов по скоростям, и, таким образом, можно установить, сколько электронов имеет определенную величину момента импульса, т. е. заданное азимутальное квантовое число k .

Из результатов предыдущей заметки следует (в тех же обозначениях), что плотность электронов n на расстоянии r от ядра равна

$$n = \frac{2^{1/2} \pi m^{3/2} e^{3/2}}{3h^3} V^{3/2} = \frac{2^{1/2} \pi m^{3/2} Z^{1/2} e^3}{3h^3} \frac{1}{r^{3/2}} \varphi^{1/2} \left(\frac{r}{\mu} \right). \quad (1)$$

С другой стороны, учитывая, что статистический вес электронов равен 2, из теории вырождения³ легко получить плотность электронов со скоростями в пределах от v до $v + dv$ для случая полного вырождения:

$$n(v) dv = \begin{cases} \frac{8\pi m^3}{h^3} v^2 dv & \text{при } v < \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \frac{h n^{1/3}}{m}, \\ 0 & \text{при } v > \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \frac{h n^{1/3}}{m}; \end{cases} \quad (2)$$

отсюда следует, что число электронов, момент импульса которых заключен в пределах от p до $p + dp$ и находящихся в объеме $d\tau$, равно

$$dN = 8\pi d\tau \frac{m^3}{h^3} \frac{p dp}{m^2 r^2} \sqrt{\left(\frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} \frac{h^3 n^{2/3}}{m^2} - \frac{p^2}{m^2 r^2}}. \quad (3)$$

Вспоминая, что $p = (h/2\pi)k$, и подставляя вместо n его выражение (1), а вместо $d\tau$ — величину $4\pi r^2 dr$, находим

$$dN = 4k dk dr \sqrt{\frac{8mZe^2}{h^2} \frac{1}{r} \varphi \left(\frac{r}{\mu} \right) - \frac{k^2}{\pi^2 r^2}}.$$

Чтобы получить число N_k электронов с азимутальным квантовым числом в интервале dk , достаточно проинтегрировать предыдущее выражение по r при всех значениях, для которых корень является вещественным. Полагая $\xi = \mu r$ и учитывая, кроме того, выражение для μ (ср. предыдущую заметку), сразу же находим, что

$$N_k = \left(\frac{48}{\pi^2} \right)^{1/3} Z^{1/3} k dk \Phi \left(\frac{2^{1/3} k^2}{3^{2/3} \pi^{2/3} Z^{2/3}} \right), \quad (4)$$

где

$$\Phi(x) = \int_{\xi}^{\infty} \frac{d\xi}{\xi} \sqrt{\xi \varphi(\xi) - x}, \quad (5)$$

причем интегрирование проводится по всем положительным значениям ξ , для которых корень веществен. Функцию $\Phi(x)$ можно определить численно, исходя из значений φ , уже рассчитанных в предыдущей заметке; оказывается, что ее значения равны

$$\Phi(0,49) = 0; \quad \Phi(0,4) = 0,36; \quad \Phi(0,3) = 0,87;$$

$$\Phi(0,2) = 1,48; \quad \Phi(0,1) = 2,20; \quad \Phi(0) = 3,2$$

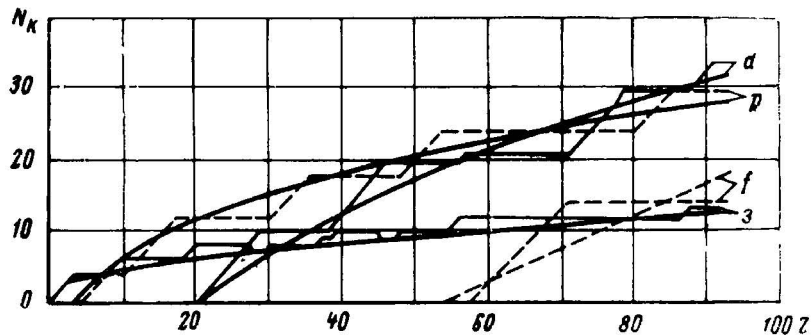
и для $x > 0,49$ $\Phi(x) = 0$.

³ E. F e r m i. Zs. f. Phys., 1926, 36, 902. (Статья 25).

Таким образом, решена также и задача определения количества электронов, обладающих заданным азимутальным квантовым числом k , в зависимости от атомного номера Z ; действительно, полагая в формуле (4) $dk = 1$, находим

$$N_k = \left(\frac{48}{\pi^2}\right)^{1/3} Z^{1/3} k \Phi\left(\frac{2^{1/3} k^2}{3^{1/3} \pi^{2/3} Z^{1/3}}\right). \quad (6)$$

Результаты теории и их сравнение с опытом представлены на рисунке; на нем имеется четыре пары кривых. Каждая пара состоит из гладкой



кривой и из ломаной линии и относится к некоторому значению азимутального квантового числа (эти пары соответствуют: $k = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$, т. е. s -, p -, d -, f -электронам). Полученная теоретически гладкая кривая описывает количество электронов атома, обладающих указанными азимутальными квантовыми числами, в зависимости от Z (отложенного по оси абсцисс); ломаная же линия описывает действительный ход той же самой величины. Как видно, согласие удовлетворительное, по крайней мере, в общих чертах; разумеется, в силу все той же статистической природы развитой нами теории не следует ожидать, что она отразит, в частности, различные зигзаги эмпирических кривых. Однако их общий ход теория действительно передает достаточно верно. Отметим, в частности, что из теории следует значение атомного номера, при котором в атоме впервые появляются s -, p -, d -, f -электроны. Такими атомными номерами являются те, при которых четыре теоретические кривые на графике имеют абсциссу, равную 1, т. е. 1, 5, 21, 58 соответственно. В самом деле, s -электроны появляются уже у водорода ($Z = 1$); p -электроны — у бора ($Z = 5$), d -электроны — у скандия ($Z = 21$), отмечая начало аномалии первого большого периода. Наконец, f -электроны впервые появляются у церия ($Z = 58$), указывая на начало аномальной группы редких земель. Таким образом, мы видим, что эта теория позволяет предсказывать с хорошей точностью атомные номера, при которых начинаются различные аномалии периодической системы элементов.

К статье 37

В 1928 г. Ферми был приглашен в Лейпциг для участия в конференции, проходившей в узком составе под председательством П. Дебая. Это приглашение считалось знаком уважения и давало возможность сообщить избранной интернациональной аудитории о работах, выполняемых в Риме. Для своего доклада Ферми избрал обзор статистической модели атома и ее приложений (которые разрабатывались им и его сотрудниками) к различным атомным задачам.

Это направление являлось основным в деятельности римского Института физики за 1928 г.

Ф. Разетти

37

О ПРИМЕНЕНИИ СТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА В ПРОБЛЕМЕ СТРОЕНИЯ АТОМА *

В нескольких недавно опубликованных заметках я предложил метод расчета различных свойств атомов: электроны атома рассматриваются статистически как электронный газ, образующий своего рода атмосферу вокруг ядра. В этой работе я бы хотел сообщить о результатах, достигнутых к настоящему времени мною и моими сотрудниками¹, и о возможном развитии использованного метода.

Итак, мы откажемся от точного решения задачи о строении атома со многими электронами, заменив индивидуальное рассмотрение каждой переменной статистической трактовкой совокупности электронов. Таким образом, мы будем считать электроны вырожденным газом (плотность атомных электронов столь велика, что при обычных температурах условие вырождения всегда выполняется), который вблизи ядра удерживается в равновесии за счет притяжения к ядру и отталкивания электронов друг от друга.

В качестве первой задачи определим распределение плотности такого газа вокруг ядра и ход электрического потенциала внутри атома в зависимости от расстояния r до ядра. Зная этот потенциал, можно вычислить значение любого терма, причем оказывается, что теория вполне удовлет-

* *Über die Anwendung der statistischen Methode auf die Probleme des Atombaues*. Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie, Leipziger Vorträge, 1928, 95—111. Hirzel, Leipzig, 1928.

¹ E. Fermi. Rend. Lincei, 1927, 6, 602; 1928, 7, 342; 726; Zs. f. Phys., 1928, 48, 73; 49, 550; F. Rasetti. Rend. Lincei, 1928, 7, 915; Zs. f. Phys., 1928, 49, 546. G. Gentile, E. Majorana. Rend. Lincei, 1928, 8, 229.— *Прим. ред.*

ворительно описывает не только рентгеновские, но также и оптические термы. В этом обзоре мы остановимся на следующих вопросах:

- § 1. Теория образования электронных групп в периодической системе.
- § 2. Вычисление рентгеновских термов.
- § 3. Вычисление оптических термов.
- § 4. Вычисление интервалов оптических и рентгеновских мультиплетов.
- § 5. Соотношение интенсивностей линий в спектральных сериях.
- § 6. Теория группы редких земель.
- § 7. Теория сродства галогенов к электрону.
- § 8. Возможное развитие статистического метода.

Обозначим через n и V плотность электронов и электрический потенциал на расстоянии r от ядра. Между этими двумя функциями существует два соотношения; первое из них — уравнение Пуассона: $\Delta V = -4\pi\rho = -4\pi ne$. Поскольку V зависит только от r , это уравнение можно записать в виде

$$\Delta V = \frac{d^2V}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} = 4\pi ne, \quad (1)$$

где e — элементарный заряд.

Второе соотношение между n и V дает статистическая связь плотности с потенциальной энергией; при этом классическая статистика приводила бы к бoльцмановскому соотношению между этими двумя величинами

$$n = n_0 e^{\frac{eV}{kT}}.$$

Поскольку же электронный газ, как мы уже говорили, полностью вырожден, между n и V существует следующая связь:

$$n = \frac{2^{1/2} \pi m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} V^{3/2}, \quad (2)$$

где m — масса электрона.

Отметим, что температура в это соотношение уже не входит; таким образом, следствием вырождения электронного газа является независимость распределения электронов от температуры. Исключив n из формул (1) и (2), находим

$$\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{2^{13/2} \pi^2 m^{3/2} e^{5/2}}{3h^3} V^{3/2}. \quad (3)$$

Это уравнение определяет потенциал как функцию r . Для V имеется два граничных условия

$$\left. \begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} rV &= Ze, \\ \int n d\tau &= Z \quad (d\tau \text{ — элемент объема}). \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Таблица 1

x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$	x	$\Phi(x)$
0,00	1,000	0,8	0,485	8	0,037	38	0,0013
0,01	0,985	0,9	0,453	9	0,029	40	0,0011
0,02	0,972	1,0	0,425	10	0,024	45	0,00079
0,03	0,959	1,2	0,375	12	0,017	50	0,00061
0,04	0,947	1,4	0,333	14	0,012	55	0,00049
0,05	0,935	1,6	0,297	16	0,0093	60	0,00039
0,10	0,882	1,8	0,268	18	0,0072	65	0,00031
0,15	0,836	2,0	0,244	20	0,0056	70	0,00026
0,20	0,793	2,5	0,194	22	0,0045	75	0,00022
0,25	0,758	3,0	0,157	24	0,0037	80	0,00018
0,30	0,721	3,5	0,130	26	0,0031	85	0,00015
0,35	0,691	4,0	0,108	28	0,0026	90	0,00012
0,40	0,660	4,5	0,093	30	0,0022	95	0,00011
0,5	0,607	5,0	0,079	32	0,0019	100	0,00010
0,6	0,562	6	0,059	34	0,0017		
0,7	0,521	7	0,046	36	0,0015		

Здесь интеграл берется по всему пространству. Порядковый номер атома обозначается через Z . Первое равенство показывает, что вблизи ядра, где экранировки электронами нет, потенциал имеет форму Ze/r . Второе равенство выражает то обстоятельство, что полное число электронов равно Z ; с помощью формулы (2) второе равенство можно записать как условие для V .

Если ввести новые переменные

$$x = r/\mu, \quad \varphi = xV/\gamma, \quad (5)$$

где

$$\mu = \frac{3^{1/2}h^2}{3^{1/2}\pi^{1/2}me^2Z^{1/2}}, \quad \gamma = \frac{2^{1/2}\pi^{1/2}me^3Z^{1/2}}{3^{1/2}h^2}, \quad (6)$$

то соотношения (3) и (4) принимают вид

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\varphi^{1/2}}{Vx}, \quad (7)$$

$$\varphi(0) = 1, \quad \int_0^\infty \varphi^{1/2} Vx dx = 1. \quad (8)$$

Нетрудно показать эквивалентность последнего условия тому, что функция φ должна обращаться в нуль при $x = -\infty$. Таким образом, из уравнения (7) с граничными условиями $\varphi(0) = 1$, $\varphi(\infty) = 0$ нужно определить функцию $\varphi(x)$. Численные значения $\varphi(x)$ приведены в табл. 1.

Зная функцию $\varphi(x)$, можно определить потенциал внутри атома; а именно, из формул (5) и (6) получаем

$$V = \frac{Ze}{r} \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right). \quad (9)$$

Кроме того, из соотношений (2) и (9) находим плотность электронов n :

$$n = \frac{2^{1/2} \pi m^{3/2} Z^{1/2} e^3}{3 \hbar^3} \frac{1}{r^{3/2}} \varphi^{3/2}\left(\frac{r}{\mu}\right). \quad (10)$$

Теперь мы коротко остановимся на применениях изложенного метода.

§ 1. Теория образования электронных групп в периодической системе.

Как известно, согласно Бору и Стонеру, в атоме с атомным номером Z , находящемся в нормальном состоянии, можно указать число электронов, которые относятся к некоторой заданной квантовой орбите. Если в этот атом добавить новый электрон, чтобы получился последующий элемент, то этот электрон будет располагаться на тех еще оставшихся свободными (в смысле запрета Паули) квантовых орбитах, которые обладают наименьшей энергией. В случае легких атомов орбиты с наименьшей энергией оказываются в то же время и орбитами с наименьшим главным квантовым числом n , так что в первом ряду периодической системы с ростом главного квантового числа электронные группы заполняются совершенно регулярно одна за другой. У тяжелых же атомов очень часто случается так, что орбита с большим главным квантовым числом связана сильнее, чем орбита с меньшим n . Это, как известно, влечет за собой нерегулярности периодической системы; бывает, например, что электронная оболочка с заданным главным квантовым числом начинает заполняться, когда нижние оболочки застроены еще не полностью. Чтобы эти факты можно было предсказать теоретически, нужно уметь вычислять энергию любой орбиты. Но на энергию этой орбиты влияет экранировка других электронов; статистическая же теория дает приближенное распределение электронов и допускает, таким образом, приближенную оценку их экранирующего действия. Например, можно очень легко подсчитать количество электронов с заданным азимутальным квантовым числом k , имеющих в атоме с атомным номером Z в нормальном состоянии.

Исходя из формулы (10), можно вывести плотность электронного газа на любом расстоянии от ядра. Из теории вырождения следует, что по известной в какой-либо точке плотности газа может быть определено

также и распределение электронов по скоростям (в той же точке). Отсюда можно без труда вычислить количество имеющихся в элементе объема электронов, моменты которых лежат в пределах от p до $p + dp$. Если измерять моменты в единицах $\hbar/2\pi$, полагая, следовательно, $p = \frac{\hbar}{2\pi}k$, то после интегрирования по всему объему атома получим полное число электронов, моменты которых лежат между двумя заданными значениями k и $k + dk$:

$$dN_k = \left(\frac{48}{\pi^2}\right)^{1/3} Z^{1/3} k dk \Phi\left(\frac{2^{1/3} k^2}{3^{2/3} \pi^{2/3} Z^{1/3}}\right); \quad (11)$$

здесь функция Φ определяется формулой

$$\Phi(A) = \int \sqrt{x\varphi(x) - A} \frac{dx}{x}, \quad (12)$$

а интеграл следует брать по всем вещественным значениям корня. Значения функции $\Phi(A)$ даются в табл. 2. При $A > 0,49$ всегда $\Phi(A) = 0$, поскольку в этом случае корень не имеет вещественных значений.

Таблица 2

A	0,49	0,4	0,3	0,2	0,1	0,0
$\Phi(A)$	0,00	0,36	0,88	1,48	2,2	3,2

Как известно, наилучшее согласие старой квантовой теории с опытом достигается, когда азимутальное квантовое число k принимает полуцелые значения, а именно $k = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ для s -, p -, d -, f -электронов. Таким образом, мы получаем количество электронов атома, обладающих заданным азимутальным квантовым числом, подставив в формулу (11) полуцелое значение для k и 1 вместо dk :

$$N_k = \left(\frac{48}{\pi^2}\right)^{1/3} Z^{1/3} k \Phi\left(\frac{2^{1/3} k^2}{3^{2/3} \pi^{2/3} Z^{1/3}}\right). \quad (13)$$

На рис. 1 проводится сравнение представленных графически теоретических и экспериментальных результатов. На нем приведены четыре пары кривых; каждая пара относится к определенному значению k . (Эти четыре пары кривых относятся к s -, p -, d -, f -электронам, т. е. к $k = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$.) Каждая пара содержит гладкую кривую, которая описывает число N_k k -электронов согласно теории [формула (13)] в зависимости от порядкового номера элемента, и зигзагообразную линию, представляющую экспериментально найденные N_k из таблицы Стонера.

Разумеется, теория в силу своего статистического характера может и не передать тонких особенностей эмпирических кривых; тем не менее вид-

но, что общий ход соответствующих теоретических и экспериментальных кривых совершенно одинаков.

Из теории можно получить значения порядковых номеров элементов, с которых начинается новая группа периодической системы. Так, например, порядковыми номерами элементов, при которых, согласно теории, в атоме должны в первый раз появиться s -, p -, d -, f -электроны, являются те, для

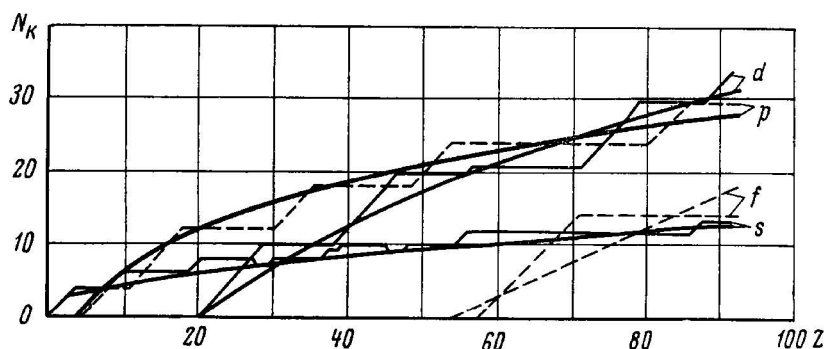


Рис. 1

которых ординаты четырех теоретических кривых принимают значение 1; на рис. 1 для этих порядковых номеров можно найти значения: 1, 5, 21, 55. Действительно, s -электрон появляется уже у водорода ($Z = 1$); p -электроны впервые появляются у бора ($Z = 5$); d -электроны — у скандия ($Z = 21$), с которого начинается аномалия первого большого периода; f -электроны в первый раз появляются у церия ($Z = 58$), с которого начинается группа редких земель. Кроме того, теория приближенно указывает значения порядковых номеров, при которых появляются различные аномалии периодической системы.

§ 2. Вычисление рентгеновских термов. Информация об электрическом потенциале внутри атома позволяет вычислять энергии связи электронов в различных квантовых состояниях. При этом, вообще говоря, следует заметить, что квантовомеханическое вычисление терма для атома с Z электронами является $3Z$ -мерной задачей (или, точнее, $4Z$ -мерной, если при этом учитывать по Дираку и собственный момент электронов²⁾). В первом приближении, однако, эту задачу можно свести к трехмерной, принимая в качестве модели первого приближения, что на каждый электрон действуют по отдельности потенциалы ядра и остальных $Z - 1$ электронов, для которых справедливо статистическое пространственное распределение. В соответствии с формулой (9) для атома с порядковым номером

Ср. Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie, 1928, доклад П. А. М. Дирака, стр. 85 и далее.

$Z - 1$ электрический потенциал на расстоянии r от ядра есть

$$\frac{(Z-1)e}{r} \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right). \quad (14)$$

Чтобы перейти от этого атома к атому с порядковым номером Z , заряд ядра нужно увеличить на один элементарный заряд, а к электронному облаку добавить один электрон. В первом приближении потенциальная энергия этого электрона будет равна сумме энергий

$$-\frac{(Z-1)e^2}{r} \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right),$$

обусловленной потенциалом (14), и

$$-\frac{e^2}{r},$$

которая связана с увеличением заряда ядра. Таким образом, потенциальная энергия электрона равна

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \left\{ 1 + (Z-1) \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) \right\}. \quad (15)$$

В рамках этого метода будет сделано два приближения. Во-первых, не будет учитываться поляризуемость остова атома; однако это существенно главным образом для термов, орбиты которых проходят вне остова (см. в связи с этим § 8). Во-вторых, мы пренебрежем резонансными эффектами³ (в смысле гейзенберговой теории двух тел.) Но резонанс возникает в основном благодаря квантовым орбитам, которым отвечают почти такие же разности энергий, что и для оптического электрона; таким образом, резонанс не очень велик для оптических орбит с большими главными квантовыми числами, а также и для рентгеновских термов, так как ни в одном из этих случаев потенциал возмущения не является большим по сравнению с потенциалом (15).

Благодаря статистическому характеру теории можно ожидать, что она лучше согласуется с опытом для электронных орбит, расположенных в глубоких областях атома, поскольку статистическое распределение электронов в этих областях лучше представляет истинное распределение. Поэтому для рентгеновских термов можно ожидать лучшего согласия, чем для оптических; впрочем, статистическая теория может дать точное описание лишь тех свойств атома, которые регулярным образом зависят от атомного номера.

Что касается рентгеновских термов, то наибольший интерес представляет вычисление тех из них, для которых характерно большое экранирование, так как при малом экранировании можно хорошо оценить зна-

Ср. там же, доклад Лондона, стр. 59 и далее.

чение, например, K -термов, даже не зная точного распределения электронов. Напротив, в случае, например, M -термов экранировка очень велика; у многих атомов она даже превышает эффективный заряд ядра. Ее величина в большой степени зависит от распределения электронов.

В рамках статистической теории Разетти рассчитал M_3 -термы. Вычисления проводились следующим методом. Скаляр поля ⁴ ψ волнового уравнения Шредингера для M_3 -терма водорода имеет (как функция r) очень резкий максимум, так что практически все значения ψ сконцентрированы в довольно тонком сферическом слое. Если ньютоновский потенциал водорода заменить потенциалом вида (15), распределение остается качественно тем же самым. Поэтому в первом приближении волновая функция и значение терма будут определяться ходом потенциала в некотором тонком сферическом слое. В таком слое потенциал (15) можно всегда приближенно представить в форме

$$V(r) = A + \frac{B}{r} + \frac{C}{r^2}, \quad (16)$$

где A , B , C — константы, которые должны быть определены так, чтобы выражение (16) возможно точнее представляло бы потенциал (15) в указанном слое. Но для потенциала вида (16) волновое уравнение можно решить точно и получить, следовательно, значение энергии в первом приближении. По теории возмущений можно легко получить и второе приближение; однако поправка к терму всегда очень мала.

Свои результаты Разетти представил графически. На рис. 2 по оси абсцисс отложен порядковый номер атомов, а по оси ординат, как обычно, — корень квадратный из величины M_3 -терма. Крестики представляют экспериментальные значения, кривая — теоретические. Поскольку в теории не учитывалось влияние релятивистских эффектов и собственного момента электрона, в теоретические результаты введена соответствующая поправка. Как видно, едва ли можно ожидать лучшего согласия теории с опытом.

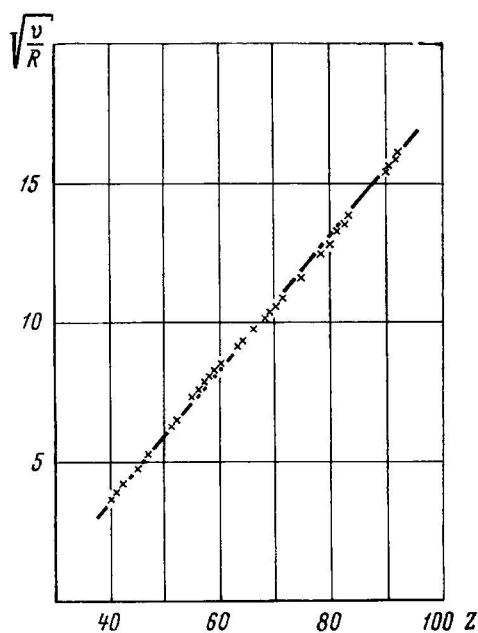


Рис. 2

§ 3. Вычисление оптических термов. Как известно, регулярность оптических энергетических уровней в зависимости от атомного номера прояв-

⁴ См. примечание на стр. 232.— *Прим. ред.*

ляется гораздо слабее, чем у рентгеновских термов. На рис. 3 по оси абсцисс отложен атомный номер, а по оси ординат — поправка Ридберга к s -терму. Точки представляют эмпирические значения поправки Ридберга; для атомов, обладающих более чем одним рядом s -термов, указывается среднее значение. Мы видим, что экспериментальные точки распределены довольно нерегулярно, однако все они лежат вблизи гладкой кривой⁵. Сплошная кривая на графике описывает теоретические значения поправки Ридберга к s -терму, полученные с помощью статистического потенциала (15). Как видно, теория вполне верно воспроизводит общий ход; но и в этом случае статистическое рассмотрение не передает тонких различий при переходе от атома к атому. Причиной этого является то, что некоторая часть s -орбиты, выражаясь языком старой квантовой

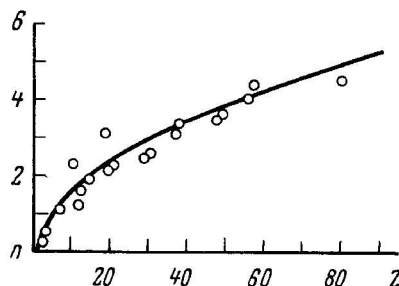


Рис. 3

теории, проходит вне атома, а другая ее часть подходит близко к ядру. Таким образом, поправка Ридберга частично зависит от того отрезка орбиты, который проходит внутри атома, а частично определяется тем ее отрезком, который расположен во внешнем слое. Нерегулярности будут, следовательно, возникать в этом внешнем слое, поскольку при переходе от атома к атому он изменяется нерегулярно в соответствии с их химическим характером. Естественно, что статистическая теория может лишь приближенно передать подобные нерегулярности.

Теоретическая кривая на рис. 3 получена следующим методом: исходя из выражения (15) для потенциала отыскивают решение волнового уравнения Шредингера для s -терма, соответствующее нулевому значению энергии, т. е. главному квантовому числу $n = \infty$. Это решение можно получить без большого труда, вычислив с помощью асимптотического выражения его первую часть (r мало) и продолжить ее в область больших r , преобразовав, согласно Вентцелю⁶, волновое уравнение в уравнение

⁵ Экспериментальные точки, относящиеся к благородным газам Ne ($Z = 10$) и Ar ($Z = 18$) — ошибочны. Правильные значения 1,36 и 2,20 соответственно лежат несколько ниже теоретической кривой, а не немного выше ее. — Прим. ред. итало-амер. издания.

⁶ G. W e n t z e l. Zs. f. Phys., 1926, 38, 518.

Риккати. Полученное таким путем решение сравнивается с соответствующим решением для случая водорода. Поскольку при больших r потенциал (15) переходит в ньютоновский, частота узловых точек при таких r для обоих решений одна и та же. При малых же r узлы первого решения группируются плотнее, чем узлы второго, так как потенциал внутри нашего атома нарастает быстрее, чем в случае водорода. Разность чисел корней у этих двух решений сразу же дает разность их (бесконечно больших) квантовых чисел, т. е. поправку Ридберга.

§ 4. Вычисление интервалов оптических и рентгеновских мультиплетов. Статистическую теорию мультиплетных интервалов развили Дж. Джентиле и Э. Майорана. Они рассчитали для цезия интервалы рентгеновского дублета M_3 и дублетов 6^2P и 7^2P . Метод состоял в следующем: сначала нужно было численно решить волновое уравнение со статистическим потенциалом. Эта часть работы довольно длинна, поскольку неизвестны собственные значения; поэтому их следует пытаться искать вблизи значений энергии, известных из опыта. Как только вычислена собственная функция, сразу же можно рассчитать обусловленное собственным моментом электрона расщепление, пользуясь известной формулой

$$\Delta\nu = \frac{e^2h\left(k + \frac{1}{2}\right)}{8\pi^2m^2c^2} \frac{1}{r^3},$$

где

$$\frac{1}{r^3} = \int \frac{1}{r^3} \psi^2 d\tau$$

есть среднее значение $1/r^3$, которое можно сразу же получить численным интегрированием.

Эмпирические значения M_3 -дублетов теория дает с большой точностью: ошибка никогда не была более 10%. В случае оптического дублета цезия согласие хуже. Оказалось, что интервал этого дублета очень сильно зависит от поведения потенциала во внешнем слое атома. Если расщепление вычислить с потенциалом (15), то оно оказывается примерно вдвое больше экспериментального значения. Но ошибка будет гораздо меньше, если потенциал во внешних областях атома немного изменить, чтобы этим учесть, что остов щелочного металла подобен атому благородного газа и стянут, следовательно, сильнее, чем остовы других атомов (ср. также § 8).

§ 5. Соотношение интенсивностей сериальных линий. Джентиле и Майорана рассчитали также и соотношение интенсивностей двух первых линий главной серии цезия. Эта задача интересна тем, что на опыте отношение интенсивностей двух первых линий главных серий щелочных металлов оказывается по порядку величины равным 100, тогда как согласно обычной теории оно должно быть много меньше.

Это отношение Джентиле и Майорана определяют следующим путем: с помощью потенциала (15) численно¹ рассчитываются собственные функции ψ_1, ψ_2, ψ_3 трех термов $6S, 6P, 7P$. Отношение интенсивностей вычисляется затем, как известно, по двум матричным элементам

$$\int \psi_1 \psi_2 x d\tau \text{ и } \int \psi_1 \psi_3 x d\tau,$$

которые определяют амплитуды колебаний.

Вычисленное этим методом отношение интенсивностей двух линий $6S - 6P$ и $6S - 7P$ оказывается примерно равным 125. Это значение хорошо согласуется с экспериментальным.

§ 6. Теория группы редких земель. Группа редкоземельных элементов возникает, как мы знаем, при заполнении 14 электронных орбит $4f$; она характерна чрезвычайно близким химическим сходством своих 14 элементов. Это сходство, как известно, объясняется тем, что два редкоземельных элемента различаются числом электронов в N -оболочке — внутренней оболочке атома, которая на его внешние (химические) свойства оказывает лишь небольшое влияние. Но такое объяснение требует некоторого дополнения; неясно, например, в каком смысле орбиты $4f$ именуются внутренними. Если, к примеру, обратиться к элементам, которые в периодической системе находятся перед редкими землями ($_{55}\text{Cs}$, $_{56}\text{Ba}$, $_{57}\text{La}$), то оказывается, что для них орбиты $4f$ являются оптическими; их энергия связи мала, а радиус — больше атомного. Таким образом, следовало бы предположить, что с увеличением атомного номера с 57 (лантан) до 58 (церий) радиус $4f$ -орбиты сокращается сильно, а ее энергия возрастает не намного; поэтому добавленный электрон занимает орбиту $4f$. Можно было бы, напротив, предположить, что $4f$ -электроны редкоземельных элементов, хотя они и имеют очень малое главное квантовое число (N -оболочка!), должны описывать орбиту, которая связана слабо и проходит во внешнем слое атома; но тогда, разумеется, ничего не осталось бы от объяснения химического сходства редких земель.

Для атомных номеров от 55 до 60 я исследовал поведение орбит $4f$, численно рассчитав их со статистическим потенциалом (15); это исследование естественным образом объясняет обсуждаемую трудность.

Из сравнения собственных функций $4f$ -орбит для различных значений Z видно, что эти функции изменяются очень быстро при возрастании атомного номера всего с 55 до 60. Так, для $Z = 55$ собственная функция принимает существенно отличные от нуля значения в области за пределами атома, тогда как собственная функция для $Z = 60$ отлична от нуля внутри атома и притом лишь в непосредственной близости к ядру (на расстоянии около $0,3 \text{ \AA}$ от ядра). Точнее говоря, ситуация такова: обе собственные функции, рассматриваемые как функции r , имеют два максимума; первый максимум — вблизи ядра, второй — за пределами атома. Но для собственной функции при $Z = 55$ первый максимум очень мал, а второй велик;

для другой же собственной функции ($Z = 60$) положение обратное, т. е. первый максимум велик, а второй мал. Энергия связи $4f$ -электронов увеличивается с ростом Z , но не очень быстро. Я не могу указать точно ее величину, так как в случае $Z = 60$ (редкие земли) очень сильное влияние оказывают релятивистские эффекты.

Таким образом, резюмируя, можно сказать, что $4f$ -орбиты редких земель отнюдь не являются очень сильно связанными; поскольку же они проходят очень глубоко внутри атома, то на химические свойства они оказывают лишь небольшое влияние.

Эту ситуацию можно, по-видимому, представить несколько яснее, если вспомнить о боровских орбитах; согласно Бору, орбиты $4f$ являются круговыми. Для атома $Z = 55$ орбита $4f$ представляет собой окружность, которая проходит вне атома, вблизи самого внешнего края остова. При увеличении Z радиус орбиты сокращается, так что окружность оказывается внутри остова; при этом увеличивается эффективный заряд ядра, поскольку электронная экранировка становится меньше. Это приводит к дальнейшему сокращению орбиты и, следовательно, к дальнейшему росту эффективного заряда ядра и т. д. Таким путем, как мы видим, осуществляется быстрое сжатие орбиты $4f$, соответствующее формированию редкоземельных элементов.

§ 7. Теория сродства галогенов к электрону. Если к какому-либо нейтральному атому добавить еще один электрон, чтобы образовался отрицательный ион, то действующая на него сила весьма отличается от той, которая действует на оптический электрон нейтрального атома. В первом случае (нейтральный атом + электрон) остов системы не заряжен; во втором (ион + электрон = нейтральный атом) — остов имеет заряд 1. Когда электрон находится на большом удалении от атома, действующая на него сила в первом случае связана лишь с поляризацией атома; во втором же случае остов электрически заряжен и его действие, следовательно, намного сильнее. Если же электрон приближается к ядру, проникая внутрь остова, то увеличивается эффективный ядерный заряд, который в обоих случаях при $r = 0$ достигает величины Ze .

Обсудим случай сродства галогенов к электрону; к нейтральному атому добавляется электрон и образуется отрицательный ион галогена. Таким образом, этот электрон удерживается благодаря силе, обусловленной поляризацией атома, с одной стороны, и с другой — притяжению ядра, которое не полностью экранируется действием остальных электронов, когда наш электрон находится внутри атома. Это притяжение очень легко рассчитать. В самом деле, его потенциал дается формулой (9), если пренебречь деформацией атома, которую вызывает добавленный электрон; следовательно, потенциальная энергия электрона равна

$$-\frac{Ze^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{\mu}\right). \quad (17)$$

Влияние поляризации гораздо труднее рассчитать, и сначала я им пренебрег (ср. § 8), так как возможность образования отрицательного иона галогена можно понять без учета поляризации. Но именно вследствие пренебрежения поляризацией теория дает значение сродства к электрону, несколько меньшее экспериментального.

Я провел вычисления для иода ($Z = 53$). У иода имеется незаполненная электронная оболочка, подобная оболочке благородного газа, в которой не хватает одного электрона. Точнее, она состоит из двух $5s$ - и пяти $5p$ -электронов; имеется, таким образом, еще одно место на орбите $5p$. И если добавляется новый электрон, он попадает на это свободное место $5p$, для которого я численно рассчитал собственную функцию с помощью потенциала (17); оказалось, как и должно быть, что его энергия отрицательна, т. е. электрон связан с атомом. Здесь следует заметить, что при попытке рассчитать орбиты $6s$, $6p$ или $5d$ оказывается, что ни одна из них не обладает отрицательной энергией, т. е. орбита $5p$ единственная, на которой может быть связан электрон. Значение энергии связи, которая является мерой сродства к электрону, из теории получается несколько заниженным; теория дает $2,2 e$, тогда как экспериментальное значение сродства к электрону составляет для атома иода около $3,6 e$. Причину малого теоретического значения следует искать в том, что не была учтена поляризация.

§ 8. Возможное развитие статистического метода. В предыдущих параграфах я попытался представить ряд приложений статистического рассмотрения электронного газа, окружающего ядро атома.

Такое рассмотрение может быть усовершенствовано в следующем отношении. Я часто указывал на то, что статистическое распределение электронов (10) довольно неточно описывает свойства внешнего слоя атома. По этой причине, если средний потенциал в какой-то точке задается величиной V , потенциальная энергия электрона в той же точке не равна точно $-eV$, а несколько больше, так как при вычислении его энергии нужно учитывать только влияние ядра и остальных электронов, но не самого рассматриваемого электрона. Так, например, когда электрон находится на самой границе атома, то на него действует эффективный ядерный заряд единица, а не нуль, как это получилось бы, если следовать выражению для энергии $-eV$. Это приводит к тому, что электронный газ оказывается сжатым несколько сильнее, чем в соответствии с законом распределения (10). Так, согласно (10), электронное облако с быстро спадающей плотностью расширилось бы до бесконечности. Если же эту теорию усовершенствовать — в том смысле, как мы здесь разъяснили, — то оказывается, что электронная «атмосфера» остается ограниченной. Я надеюсь, что продолжение этих расчетов позволит вычислить поляризацию атома через посредство поля оптического электрона; благодаря этому усовершенствуется теория расщепления термов и сродства к электрону.

До сих пор мы пользовались статистическим методом только для описания атомов; однако в принципе можно перенести его и на сложные системы, например, на молекулы или твердое тело. Разумеется, математические трудности в этих задачах намного больше, главным образом вследствие того, что система теряет сферическую симметрию. Например, в случае двухатомной молекулы нужно решить уравнение (1), причем потенциал имеет два точечных источника в двух ядрах. Эту задачу можно очень сильно упростить, замечая, что потенциал уже известен вблизи обоих ядер (где он совпадает с потенциалом отдельного атома) и на большом удалении от них (где он тождествен потенциал атома, заряд ядра которого равен сумме зарядов обоих ядер данной молекулы). Если бы можно было вычислить статистическое распределение электронов в молекуле, сразу же появилась бы возможность оценить электронные термы ее полосатого спектра.

В случае твердого тела сферическая симметрия также, естественно, теряется. И здесь, по крайней мере для простейших типов решетки, вероятно, можно будет получить функцию распределения электронов. Я надеюсь, что это позволит теоретически вычислять многие константы твердого тела.