

УДК 539.19+539.2

Модель стационарного неоднородного электронного газа

А.М. Долгоносов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН

Поступило в редакцию

На базе модельных представлений о ячеистой структуре электронного газа в фазовом пространстве, о коррелированности спинов и взаимном обмене состояний электронов, с применением метода самосогласованного поля Томаса - Ферми выведено выражение, описывающее с хорошей точностью зависимость полной (ионизационной) энергии атома от его атомного номера.

Структура стационарного неоднородного электронного газа. Описание электронного газа обычно допускает квазиклассическое приближение [1], согласно которому дискретность состояний электронов выражается в виде существования в фазовом пространстве ячеек минимального объема (объем ячейки h^3 , h — постоянная Планка). Формулировка принципа Паули для такого описания следующая: в одной ячейке 6 -ти - мерного импульсно - координатного пространства не могут находиться два электрона с параллельными спинами. Отсюда следует, что числа заполнения ячеек электронами равны 2, 1 и 0. В статистических моделях электронного газа применяется также принцип статистического предела: все *относительные* характеристики газа рассматриваются в предположении большого числа электронов (даже если реально в системе содержится всего несколько электронов).

Электронный газ может быть представлен состоящим из двух компонент: газа вырожденных электронов — объединения ячеек, содержащих по два электрона с антипараллельными спинами, (назовем такой газ электронов *конденсатом*) и газа невырожденных электронов — объединения ячеек, содержащих по одному электрону (назовем такой газ электронов *флюидом*). Определим *некоррелированный* электрон как электрон, получаемый из пары электронов с противоположными спинами путем произвольного удаления одного из них, то есть некоррелированный электрон с

вероятностью $1/2$ может иметь одно из двух возможных значений спина. Верно и обратное: электрон (назовем его *свободным*), который с равной вероятностью может иметь любой из двух возможных спинов, является некоррелированным. Если бы в одной ячейке с таким электроном находился другой электрон, то спин рассматриваемого электрона определялся бы однозначно спином "соседа", следовательно в конденсатной ячейке с некоррелированным электроном не должно быть других электронов ("сосед" должен быть удален). Если бы во всех ячейках флюида, соседних с ячейкой с некоррелированным электроном, содержалось по одному электрону, то спин рассматриваемого электрона определялся бы конфигурацией спинов "соседей", следовательно, для того, чтобы значение спина было случайным, необходимо случайным образом удалить одного из "соседей" рассматриваемого электрона. Таким образом, на некоррелированный (свободный) электрон как в конденсате, так и во флюиде приходится удвоенный по сравнению с соседними коррелированными электронами объем фазового пространства. Если рассматривать области конденсата или флюида сплошными, то для учета пониженной плотности свободных электронов в эти области следует поместить "дырки", соответствующие отсутствующим электронам вблизи свободных электронов.

Для однородных (или почти однородных) участков электронного газа используется модель "желе", в которой электронный газ рассматривается не как группа частиц точечных размеров, а как распределенная в фазовом пространстве материя, имеющая все свойства электронов (массу, электрический заряд, спин и др., получающиеся при интегрировании по пространству). Такая возможность описания электронного газа базируется на некоторых ограничениях, накладываемых на поведение электронов. В частности, для того, чтобы это приближение представляло собой математическое усреднение свойств газа по пространству, не приводящее к противоречию со свойствами каких-либо электронов газа, необходимо в желе включать лишь однородные по физическим свойствам объекты. Такие объекты

должны иметь одинаковый набор физических величин, отличающихся лишь значением, но не знаком (например, к ним можно отнести ячейки конденсата или ячейки флюида с коррелированными электронами).

Принцип Паули не запрещает добавление в электронное желе электронов с противоположными по отношению к желе спинами. В этом случае добавляемые электроны не принадлежат желе и могут быть описаны лишь как точечные объекты. Итак, электрон может быть описан либо как объект желе (с плотностью ρ_{J1}), либо как точечная частица (с плотностью ρ_{P1}). Сложение этих двух взаимно дополнительных описаний электрона должно давать распределение полной электронной плотности для его энергетического состояния. Интеграл от такой плотности по фазовому пространству даст массу двух электронов, одинаковых по энергетическому состоянию, но с противоположными спинами:

$$\int (\rho_{J1} + \rho_{P1}) dr dp = 2m$$

где m — масса электрона. Записанное соотношение обобщим на весь электронный газ, приняв его массу за единицу:

$$\int (\rho_J + \rho_P) dr dp = 2, \quad (*)$$

где ρ_J — плотность электронного желе, ρ_P — плотность газа точечных электронов. С другой стороны, так как электроны газа образуют всего три группы состояний: конденсат (C), флюид (F) и некоррелированные электроны (R), сумма их долей (C , F и R соответственно) также равна 2:

$$C + F + R = 2 \quad (1)$$

Из уравнений (*), (1) следует связь между компонентами электронного газа:

$$C + F - (R_0 - R) = 1, \quad (1')$$

где $R_0 = 1$. Величина R_0 характеризует долю **дырок** — модельных объектов со свойствами, противоположными свойствам электронов.

Если в желе поместить свободный электрон, спин которого независим от спинов других электронов, то как уже обсуждалось выше, распределение плотности нарушится. В ячейках со свободными электронами плотность равна

половине электронной плотности, характерной для желе в таких же условиях. Интегрируя это равенство, получим:

$$R = \frac{1}{2}(C + F) \quad (2)$$

Свободными в конденсате являются отдельные электроны флюида (их состояние будем называть "свободный конденсат"), а во флюиде — отдельные некоррелированные электроны ("свободный флюид").

Баланс электронов и обмен электронами между компонентами электронного газа. Общий баланс электронов в стационарном электронном газе получим из соотношений (1') и (2):

$$\begin{aligned} C + F &= \frac{4}{3}; \\ R &= \frac{2}{3}; \quad D \equiv R_0 - R = \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (3)$$

где D — доля дырок желе, которая определяется как разность между долей всех дырок (равной 1) и долей свободных электронов. Итак, получили правило: *число электронов газа определяется как разность числа электронов желе и числа дырок желе; число дырок желе дополняет число свободных электронов до полного числа электронов газа.*

Взаимодействия между электронами флюида и конденсата могут быть описаны как их взаимные превращения с передачей энергии. Выделим условно направление спина флюидного желе как положительное. Тогда свободный флюид имеет отрицательный спин, а свободные электроны в конденсате как положительный, так и отрицательный спин. Возможны следующие преобразования состояний электронов:

$$\begin{aligned} r_C^+ &\Leftrightarrow r_C^- & (a) \\ e_F &\Leftrightarrow r_F - \varepsilon_1 & (b) \\ e_F + r_F &\Leftrightarrow r_C^+ + r_C^- & (c) \\ r_C^+ + r_C^- &\Leftrightarrow 2e_C + \varepsilon_2 & (d) \end{aligned} \quad (4)$$

где введены обозначения: r — свободные (некоррелированные) электроны, e — электроны желе, ε — энергия (фотоны); верхние индексы обозначают спин.

Для перехода в некоррелированное состояние r_F , электрон флюида-желе e_F затрачивает энергию ε_1 . Аналогичная ситуация характерна для электронов (с антипараллельными спинами) конденсата, что дважды использовано в преобразовании (d). Переход (c) указывает на безразличие системы к обмену пары электронов флюида с противоположными спинами на имеющую ту же природу пару свободных электронов конденсата с противоположными спинами. Симметрия связей (a) и (c), дает основание для выполнения равенства $\varepsilon_2 = 2\varepsilon_1$. Складывая почленно удвоенное соотношение (b) с (c) и (d), получим суммарное преобразование с сокращением фотонов:

$$3e_F \Leftrightarrow 2e_C + r_F \quad (5)$$

Закон действующих масс и баланс спинов. Равновесие (5) достигается в том случае, когда скорости переходов слева - направо и справа - налево — равны. Первая пропорциональна кубу числа электронов флюида-желе, а вторая — произведению квадрата числа электронов конденсата-желе на число свободных флюидных электронов. Следовательно:

$$F^3 = k_5 C^2 R_F; \quad k_5 = const \quad (6)$$

Долю флюидных свободных электронов R_F можно определить из (4c) и из выражения для суммарной доли свободных электронов в (2):

$$\begin{aligned} FR_F &= k_c R_C^- R_C^+ \\ R_F + R_C^- + R_C^+ &= \frac{2}{3} \end{aligned} \quad (7)$$

Рассмотрим баланс спинов электронов: в статистическом пределе относительный суммарный спин газа электронов равен нулю:

$$F + R_C^+ - R_C^- - R_F = 0 \quad (8)$$

Соотношение (8) в сочетании с (7) даст:

$$\begin{aligned} R_C^+ &= \frac{1}{3} - \frac{1}{2} F; & a \\ R_C^- &= \frac{1}{3} + \frac{1}{2} F - R_F; & b \\ R_F &= \frac{k_c(4 - 9F^2)}{6[6F + k_c(2 - 3F)]} & c \end{aligned} \quad (9)$$

Подставив (9с) в (6), получим уравнение:

$$k_5 \left(x^2 - 1 \right) \left(x - \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{2} (x - 1) - k_c^{-1} = 0; \quad (10)$$

$$F = \frac{2}{3x}$$

для $F \neq 0$.

Решение уравнения (10) требует дополнительных условий для определения связей между константами. Такие условия выводятся ниже.

Связь плотности газа и электрического потенциала. Трехмерная плотность газа n равна:

$$n = n_C + n_F + n_{RC} + n_{RF} - n' \quad (11)$$

где n_C , n_F , n_{RC} , n_{RF} — трехмерные плотности компонент газа, n' — плотность всех дырок газа.

Свяжем с помощью переходов (4) плотности компонент газа друг с другом:

$$n_F^3 = k_5 n_C^2 n_{RF} \quad (a)$$

$$n_{RC}^2 = \frac{(1 + k_a)^2}{k_a k_c} n_F n_{RF} \quad (b) \quad (12)$$

где k_a — отношение разноспиновых частей свободного конденсата.

Из соотношений (12) следует связь,

$$\frac{n_F}{n_{RF}} = (1 + k_a) \sqrt{\frac{k_5}{k_a k_c}} \cdot \frac{n_C}{n_{RC}}, \quad (13)$$

между внутренней "упорядоченностью" флюида и конденсата.

Из известных выражений для вырожденного электронного газа и для разреженной плазмы с учетом полученных выше величин долей компонент электронного газа определим плотности этих компонент.

Известна связь n_C с электростатическим потенциалом ϕ внутри электронного газа, найденная Томасом и Ферми, [1]:

$$n_C = a_C \left(\varphi - \frac{\mu}{e} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (14)$$

$$a_C = \frac{8\pi}{3h^3} (2me)^{3/2}$$

где m , e — масса и заряд электрона; $\mu = \text{const}$ — химический потенциал электронного газа (для нейтральной системы $\mu = 0$).

Из балансовых соотношений, приведенных выше, видно, что доля свободного флюида меньше долей других компонент электронного газа. Разреженность и отсутствие корреляций между заряженными частицами для этой компоненты дают основание применить для описания ее поля соотношение для классической плазмы низкой плотности [2]:

$$n_{RF} = a_{RF} \left(\varphi - \frac{\mu}{e} \right) \quad (15)$$

где a_{RF} — постоянная, включающая интегральную долю этой компоненты.

Подставив (14) и (15) в (12a), для флюида - желе получим

$$n_F = a_F \left(\varphi - \frac{\mu}{e} \right)^{\frac{4}{3}} \quad (16)$$

где a_F — постоянная.

Для газа свободных электронов конденсата, состоящего из двух компонент, согласно (12b) получим:

$$n_{RC} = a_{RC} \left(\varphi - \frac{\mu}{e} \right)^{\frac{7}{6}} \quad (17)$$

где a_{RC} — постоянная.

В общем виде соотношения (14) — (17) выражаются уравнением:

$$n_b = a_b \left(\varphi - \frac{\mu}{e} \right)^b \quad (18)$$

где b принимает значения, приведенные в таблице 1.

Если постоянная a_b зависит только от значения b , то, применяя скейлинг и формулу (14), найдем:

$$a_b = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \cdot \frac{R_B^{b-3}}{e^b} \cdot \exp[\alpha(3-2b) + \alpha_0]; \quad (19)$$

где R_B — боровский радиус, $R_B = \hbar^2/(4\pi^2 \cdot m e^2)$; α , α_0 — константы (последняя не равна нулю, если конденсатное состояние характерно не для всего газа). Из полученного соотношения следует равенство единице коэффициента в выражении (13):

$$\frac{a_F a_{RC}}{a_C a_{RF}} = 1 \quad (13')$$

Величины α , α_0 определяют недостающее условие для электронного баланса: доля компоненты электронного газа определяется формулой

$$\beta_b = \beta_{3/2} \exp[\alpha(3-2b)] \quad (20)$$

С учетом этого перепишем формулу (19) в виде:

$$a_b = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \cdot \frac{R_B^{b-3}}{e^b} \cdot \beta_b \quad (21)$$

Решая совместно уравнения (10) и (20), найдем значения функции β_b :

$$\beta_b = \frac{\sqrt{2}-1}{12} \cdot 2^{3b}; \quad (20')$$

$$\beta_{3/2} = \frac{4}{3}(2-\sqrt{2}); \quad \beta_{4/3} = \frac{4}{3}(\sqrt{2}-1); \quad \beta_{7/6} = \frac{2}{3}(2-\sqrt{2}); \quad \beta_1 = \frac{2}{3}(\sqrt{2}-1)$$

Отметим внутреннюю согласованность выводов модели, сравнив соотношения (2) и (20'), указывающие на вдвое меньшее содержание в газе свободных электронов, по сравнению с электронами желе.

Описание атома моделью многокомпонентного электронного газа.

Метод самосогласованного поля Томаса-Ферми. Подставим определяемую формулой (18) зависимость плотности электронов n от величины потенциала φ в нейтральном атоме ($\mu=0$) в уравнение Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi = 4\pi e n_b = 4\pi e a_b \varphi^b \quad (22)$$

Это уравнение аналогично известному уравнению Томаса — Ферми для модели поля нейтрального атома с сильно вырожденным электронным газом [1, с.302]:

$$\nabla^2 \varphi = \frac{32\pi^2 e}{3h^3} (2me\varphi)^{\frac{3}{2}} \quad (23)$$

Получаемая в результате решения уравнения (22) функция $\varphi(r)$, зависит также и от b , то есть потенциал φ не является результирующим для поля создаваемого несколькими компонентами газа. Метод самосогласованного поля работает лишь в случае однокомпонентного газа. Очевидно, что для таких гипотетических случаев "чистых" состояний, значения α , α_0 в формуле (19) следует приравнять нулю (величину a_b , найденную из (19) при $\alpha = \alpha_0 = 0$, будем обозначать с верхним индексом "0": $a_b^0 = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \cdot \frac{R_B^{b-3}}{e^b}$).

Найденное в результате решения для чистого состояния распределение плотности той или иной компоненты газа затем умножается на долю этой компоненты β_b и складывается с другими аналогичными произведениями — для получения полной плотности газа.

Ищем центрально - симметричное решение уравнения (22):

$$\varphi(r) = \frac{A}{r} \cdot \kappa(Br) = \frac{AB}{x} \cdot \kappa(x), \quad x = Br \quad (24)$$

$$x^{b-1} \cdot \kappa''(x) = A_0 \cdot [\kappa(x)]^b \quad (25)$$

$$\kappa(0) = 1, \quad \kappa(\infty) = 0$$

$$A_0 = 4\pi e a_b^0 A^{b-1} B^{b-3}$$

где r - расстояние от центра; A, B - положительные постоянные (потенциал φ всегда положителен, так как служит удерживанию электронов внутри атома); штрих обозначает производную по аргументу (в скобках). Как и в теории Томаса - Ферми [1, с.303], для небольших x предположим подобие различных систем (атомов), приравняв к единице коэффициент A_0 в уравнении (25):

$$A_0 = 4\pi e a_b^0 A^{b-1} B^{b-3} = 1 \quad (26)$$

Предположим, что функция $\kappa(x)$ в некотором интервале изменения x имеет следующее свойство:

$$\kappa(ax) = [\kappa(x)]^b, \quad a = \text{const} \quad (27)$$

Функция, удовлетворяющая (27), имеет вид:

$$\kappa(x) = \exp(-kx^g), \quad k = -\ln \kappa(1), \quad g = \frac{\ln b}{\ln a} \quad (28)$$

Подставим (27) в (26), заменив аргумент:

$$z = ax; \quad \kappa''(x) = a^2 \kappa''(z); \quad \text{тогда получим} \\ z^{b-1} \cdot \kappa''(z) = a^{b-3} \cdot \kappa(z) \quad (29)$$

Пусть для некоторой переменной $y=y(z)$, существует функция

$$\xi(y) = \kappa(z), \quad (30)$$

тогда

$$\kappa''(z) = y''(z)\xi'(y) + \xi''(y)[y'(z)]^2 \quad (31)$$

Рассмотрим случай, когда второе слагаемое в (31) гораздо больше первого:

$$|y''(z) \cdot \xi'(y)| \ll |\xi''(y)| [y'(z)]^2 \quad (32)$$

Подставив $\kappa''(z) = \xi''(y)[y'(z)]^2$, получим:

$$z^{b-1} \xi''(y)[y'(z)]^2 = a^{b-3} \cdot \xi(y), \quad \text{и разделим переменные:}$$

$$\frac{\xi''(y)}{\xi(y)} = \frac{a^{b-3}}{z^{b-1} \cdot [y'(z)]^2} = K^2 = \text{const} \quad (33)$$

Решение уравнений (33) имеет вид:

$$\xi(y) = A_1 \exp(Ky) + A_2 \exp(-Ky), \quad A_1 = 0, \quad A_2 = 1 \quad (34)$$

$$y = \frac{2K^{-1}}{3-b} \cdot a^{-\frac{3-b}{2}} z^{\frac{3-b}{2}} \quad (35)$$

Подставив (35) и (30) в (34) и применив формулу (27) и связь $z = ax$, найдем:

$$\kappa(x) = \exp \left[-\frac{2}{b(3-b)} \cdot x^{\frac{3-b}{2}} \right] \quad (36)$$

Выражение (36) в сочетании с (24-26) удовлетворяет уравнению (22) и при $b=1$. Условие (32) дает нижнюю границу для области применимости выражения (36):

$$x \gg D(b) = \left(\frac{b-1}{2} \right)^{\frac{2}{3-b}} \quad (37)$$

Формула (36) является неплохой аппроксимацией решения уравнения (25). Сравним, например, для самого грубого случая $D(1.5)=0.157$ ($b = 1.5$) точное решение, полученное путем численного интегрирования [1], с формулой (36) (таблица 2). Как видно из таблицы 2, расчет по формуле (36) отклоняется примерно на 3% от точной функции $\chi(x)$ в интервале $x \in (0, 1)$. Учет неравенства (37) и смягчение верхнего предела путем подстановки границы атома $x_{\Gamma} \sim 1$ дают интервал: $D(b) < x < x_{\Gamma}$.

Подстановка в уравнение (26) формул:

$$a_b^0 = \frac{2^{3/2}}{3\pi^2 e^b R_B^{3-b}}, \quad (38)$$

$$A = eZ_n$$

(где Z_n - атомный номер, равный числу электронов в нейтральном атоме), найденных путем стыковки общих выражений (18), (24) с кулоновской асимптотикой ($r \rightarrow 0$) и с частным случаем $b = 3/2$ дает:

$$BR_B = \left(\frac{2^{7/2}}{3\pi} \right)^{\frac{1}{3-b}} Z_n^{\frac{b-1}{3-b}} \quad (39)$$

Проинтегрируем выражение (18) по объему атома, ограниченному сферой радиуса $r = \frac{x}{B}$, подставив (24), (36), (38) и (39):

$$N_g(x) = g Z_n \left[1 - \frac{1+x^g}{g} \exp\left(-\frac{x^g}{g}\right) \right]; \quad (40)$$

где $g = \frac{3-b}{2}$; $N_g(x)$ — количество электронов внутри рассматриваемой сферы. Устремляя границу интегрирования к бесконечности, получим, что доля g -компоненты газа равна g , что нарушает нормировку доли компоненты

на единицу в рамках метода самосогласованного поля. Поэтому при определении плотности компоненты газа по формуле (18) с учетом приближенного решения (22) в форме (24), (36) необходимо результат поделить на g .

Итак, получили следующее распределение плотности для неоднородного электронного газа в нейтральном атоме¹:

$$\begin{aligned}
 n(r) = & -n'(r) + \sum_b \frac{a_b}{g} \left(\frac{Z_n}{r} \right)^b \exp \left(-\frac{B^g}{g} r^g \right) = -n'(r) + \\
 & + 0.09948 \cdot \left(\frac{Z_n}{r} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-1.4608 \cdot Z_n^{\frac{1}{4}} r^{\frac{3}{4}} \right) + 0.06331 \cdot \left(\frac{Z_n}{r} \right)^{\frac{4}{3}} \exp \left(-1.3148 \cdot Z_n^{\frac{1}{6}} r^{\frac{5}{6}} \right) + \\
 & + 0.04070 \cdot \left(\frac{Z_n}{r} \right)^{\frac{7}{6}} \exp \left(-1.1952 \cdot Z_n^{\frac{1}{12}} r^{\frac{11}{12}} \right) + 0.02638 \cdot \left(\frac{Z_n}{r} \right) \exp(-1.0956 \cdot r)
 \end{aligned} \quad (41)$$

Применим представление о величине n' как о плотности дырок — объектов, имеющих противоположные электронам свойства, но не образующих желе. Отсюда следует, что распределение дырок подобно суммарному распределению свободных электронов конденсата и флюида, а в статистическом пределе — совпадает с точностью до коэффициента с распределением свободных электронов конденсата. Доля всех дырок равна единице, и с учетом этого весовой множитель общего члена для свободного конденсата и дырок станет равным $(\beta_{7/6} - 1)$. Тогда распределение электронной плотности запишется в явном виде:

$$\begin{aligned}
 n(r) = & 0.09948 \cdot \left(\frac{Z_n}{r} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-1.4608 \cdot Z_n^{\frac{1}{4}} r^{\frac{3}{4}} \right) + \\
 & + 0.06331 \cdot \left(\frac{Z_n}{r} \right)^{\frac{4}{3}} \exp \left(-1.3148 \cdot Z_n^{\frac{1}{6}} r^{\frac{5}{6}} \right) - \\
 & - 0.06351 \cdot \left(\frac{Z_n}{r} \right)^{\frac{7}{6}} \exp \left(-1.1952 \cdot Z_n^{\frac{1}{12}} r^{\frac{11}{12}} \right) + 0.02638 \cdot \left(\frac{Z_n}{r} \right) \exp(-1.0956 \cdot r)
 \end{aligned} \quad (42)$$

¹ Здесь и ниже используются атомные единицы: $e = 1$, $m = 1$, $R_B = 1$

Энергия неоднородного электронного газа. В рамках метода самосогласованного поля, при рассмотрении чистых состояний газа, выражение для электрического потенциала имеет вид:

$$\varphi_b(r) = \frac{Z_n}{r} \exp \left[-\frac{4 \cdot 2^{1/4} Z_n^{(b-1)/2}}{b(3-b)\sqrt{3\pi}} \cdot r^{(3-b)/2} \right] \quad (43)$$

Полученные выражения для потенциалов $\varphi_b(r)$ используем для вычисления энергии полной ионизации нейтрального атома, равной по величине и противоположной по знаку полной энергии его электронов.

Потенциальная энергия каждой компоненты газа в чистом состоянии выражается интегралом:

$$\begin{aligned} U(b) &= \left\{ \int_0^\infty \varphi(r) n(r) dV(r) \right\}_{\text{pure state 'b'}} = \\ &= \frac{4\pi a_b^0}{g} \int_0^\infty \varphi_b(r)^{1+b} r^2 dr \end{aligned} \quad (44)$$

После несложных преобразований получим:

$$U(b) = Z_n^{\frac{5-b}{3-b}} \cdot C(b) \quad (45)$$

$$\text{где } C(b) = \frac{2}{(2-b)(3-b)} \cdot \left(\frac{2^{7/2}}{3\pi} \right)^{\frac{1}{3-b}} \left[\frac{b(3-b)}{2(b+1)} \right]^{\frac{4-2b}{3-b}} \Gamma \left(\frac{7-3b}{3-b} \right),$$

$\Gamma(x)$ - гамма-функция Эйлера.

Определение потенциальной энергии нейтрального атома (с номером Z_n) проведем по следующей схеме. Найдем суммарную потенциальную энергию всех состояний газа. Она соответствует гипотетическому газу с удвоенным числом электронов (см. (*)). Атомное ядро в этой (нейтральной) системе имеет удвоенный заряд. В образовании общей потенциальной энергии такого газа энергии его компонент вида (44) складываются со своими весами β_b . Для получения искомой величины из этой суммы необходимо вычесть член, соответствующий дыркам - $U(7/6)$, и энергию экранированного ядра с зарядом Z_n , равную $U(1)$. Итак, в выражении для потенциальной энергии атома члены

свободного конденсата и свободного флюида имеют отрицательные веса, равные $(\beta_b - 1)$, то есть способствуют отталкиванию электронов от центра.

С учетом теоремы вириала, согласно которой полная энергия электронного газа равна половине его потенциальной энергии, найдем полную энергию атомных электронов (или отрицательную энергию полной ионизации атома):

$$E_{Z,Z} = -\frac{1}{2} Z_n^2 \left(1.2472 \cdot Z_n^{\frac{1}{3}} + 0.5707 \cdot Z_n^{\frac{1}{5}} - 0.4477 \cdot Z_n^{\frac{1}{11}} - 0.3965 \right). \quad (46)$$

Результаты расчета по формуле (46) сопоставлены с экспериментальными данными [3,4] в таблице 3. Расхождение расчета и данных невелико. В литературе для аппроксимации зависимости $E_{Z,Z} (Z_n)$ предложена полуэмпирическая формула Скотта [3], дающая примерно такую же ошибку.

В заключение отметим, что предложенный неэмпирический подход к описанию электронного газа имеет важные приложения как при рассмотрении характеристик атомов, так и при описании межатомных и межмолекулярных взаимодействий. Примером использования показателя $b=4/3$ для флюидных (валентных) электронов при описании адсорбции могут служить наши работы [5,6]. В них эмпирически найденные параметры: показатель в выражении для обобщенного заряда межмолекулярного взаимодействия через число валентных электронов в молекуле и отношение весов различных состояний электронов (π - и σ - электронов), равные соответственно $3/4$ и 1.41 , имеют аналогию в настоящей работе в виде связи (16) потенциала газа с плотностью флюида и в виде отношения весов электронов конденсата и электронов флюида (см. (20')). Как будет показано нами в дальнейшем, гиперболическая дальняя асимптотика потенциалов первых трех чистых состояний (см. уравнение (22)), имеющая вид

$$\varphi \sim (B_b r)^{-\frac{2}{b-1}},$$

где $2/(b-1) = 4, 6, 12$ (для чистого состояния свободного флюида, с $b=1$, потенциал имеет вид (43)), с учетом быстроты затухания, определяющейся

множителем B_b (формула (39)), приводит к потенциалу Леннард-Джонса. Как видим, он обусловлен флюидными (валентными) электронами, создающими притягивающее электроны поле, и свободным конденсатом, создающим отталкивающее поле (см. (42)).

Таблица 1. Характеристики плотности компонент электронного газа

<i>Название компоненты</i>	<i>Доля, β_b</i>	<i>Показатель, b</i>
конденсат - желе	0.78105	3/2
флюид - желе	0.55228	4/3
свободный конденсат	0.39052=1/3+0.05719	7/6
свободный флюид	0.27614	1

Таблица 2. Сравнение функций $\kappa(x)$ и $\chi(x)$

x	0	0.02	0.04	0.08	0.2	0.4	0.6	1.0	2.0
$\kappa, (36)$	1	0.954	0.924	0.875	0.766	0.639	0.546	0.411	0.224
$\chi, [1]$	1	0.972	0.947	0.902	0.793	0.660	0.561	0.424	0.243
Откл.,%	0	-1.85	-2.43	-2.99	-3.40	-3.18	-2.67	-3.07	-7.82

Таблица 3. Сравнение полной энергии атомов, рассчитанной по формуле (46), с наблюдаемыми значениями [3,с.40-41;4,с.15]

Номер элемента Z_n	Справ. данные ([3]), [4], $-E_{z,z}/\frac{e^2}{R_B}$	Расчет по (46) $-E_{z,z}/\frac{e^2}{R_B}$	Относит. ошибка, %
1	0.50	0.487	-2.6
2	2.905 (2.96)	2.707	-6.8
3	7.48	7.283	-2.7
4	14.66	14.628	-0.2
5	24.67	25.066	1.6
6	37.87	38.871	2.6
7	54.64	56.280	3.0
8	75.15	77.504	3.1
9	99.7	102.74	3.0
10	129.1 (129.8)	132.15	2.4
11	162.50	165.915	2.1
12	200.40	204.177	1.9
13	243.14 (242.4)	247.08	1.6
14	290.02	294.76	1.6
15	342.10	347.35	1.6
16	399.20	404.97	1.4
17	461.60	467.74	1.3
18	529.30 (528)	535.75	1.2
19	602.20	609.15	1.2
20	680.44	688.01	1.1
21	764.20	772.45	1.1
22	853.73	862.54	1.0
23	949.29 (945)	958.38	0.96
24	1049.1	1060	1.0
25	1159.5	1168	0.73
26	1274	1281	0.55
27	1393	1401	0.57
28	1521	1527	0.39
29	1652	1659	0.42
30	1793	1798	0.28
31	1942	1943	0.00
32	2096	2095	0.00
33	2257	2253	-0.18
34	2425	2417	-0.33
35	2601	2589	-0.46
36	2783 (2760)	2767	-0.57

Список литературы

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теоретическая физика. Т.3. Квантовая механика. - М., Наука, 1974, 752 с.
2. Балеску Р., Равновесная и неравновесная статистическая механика.- М., Мир, 1978, Т.1, с.246-247.
3. Теория неоднородного электронного газа / Под ред. С. С. Лундквиста, Н.Марча.- М., Мир, 1987, 400 с.
4. Физические величины: Справочник. / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А.М.Братковский и др.; Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова.- М.; Энергоатомиздат, 1991.- 1232 с.
5. Dolgonosov A.M., Calculation of adsorption energy and Henry law constant for nonpolar molecules on a nonpolar uniform adsorbent, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 4715-4730.
6. Долгоносов А.М., Энергия и площадь молекул, адсорбированных на однородном адсорбенте, ДАН, 1998, т.358, №3, с.355-359.