

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
INSTYTUT MASZYN PRZEPŁYWOWYCH

PRACE
INSTYTUTU MASZYN
PRZEPŁYWOWYCH

TRANSACTIONS
OF THE INSTITUTE OF FLUID-FLOW MACHINERY

75

WARSZAWA—POZNAN 1978

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W O N A U K O W E

PRACE INSTYTUTU MASZYN PRZEPIYWOWYCH

poświęcone są publikacjom naukowym z zakresu teorii i badań doświadczalnych w dziedzinie mechaniki i termodynamiki przepływów, ze szczególnym uwzględnieniem problematyki maszyn przepływowych

*

THE TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF FLUID-FLOW MACHINERY

exist for the publication of theoretical and experimental investigations of all aspects of the mechanics and thermodynamics of fluid-flow with special reference to fluid-flow machinery

KOMITET REDAKCYJNY — EXECUTIVE EDITORS

KAZIMIERZ STELLER — REDAKTOR — EDITOR
WOJCIECH PIETRASZKIEWICZ · ZENON ZAKRZEWSKI
ANDRZEJ ŻABICKI

REDAKCJA — EDITORIAL OFFICE

Instytut Maszyn Przepływowych PAN
ul. Gen. Józefa Fiszer 14, 80-952 Gdańsk, skr. pocztowa 621, tel. 41-12-71

Copyright

by Państwowe Wydawnictwo Naukowe
Warszawa 1978

Printed in Poland

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE — ODDZIAŁ W POZNANIU

Nakład 370+90 egz.	Oddano do składania 13 VII 1977 r.
Ark. wyd. 14. Ark. druk. 11,25	Podpisano do druku 22 maja 1978 r.
Papier druk. mat. kl. V, 70 g	Druk ukończono w maju 1978 r.
Nr zam. 761/58	Cena zł 45,— J-7/292

DRUKARNIA UNIwersytetu IM. A. Mickiewicza w Poznaniu

WITOLD DRABOWICZ

Gdańsk

Rozkład gęstości elektronów oraz potencjału jonu Sn^{+4} *

W pracy podano przebieg gęstości ładunku oraz potencjału Sn^{+4} w postaci zwartych funkcji analitycznych, wyznaczonych na podstawie rozwiązania równania Thomasa-Fermiego metodą wariacyjną Ritza.

Wykaz ważniejszych oznaczeń

E – energia całkowita jonu,	ρ – funkcja rozkładu gęstości elektronów,
E_1 – energia kinetyczna elektronów,	Z – liczba porządkowa pierwiastka,
E_2 – energia potencjalna w polu jądra,	N – liczba elektronów jonu,
E_3 – energia potencjalna wzajemnego oddziaływania elektronów,	λ, C_i – parametry wariacyjne,
e_0 – ładunek elektronu,	D_1, D_2 – radialny rozkład gęstości elektronów,
a_0 – promień Bohra,	V – całkowity potencjał jonu.

1. Rozkład gęstości elektronów

U podstaw metody Thomasa-Fermiego (T-F) leży założenie polegające na tym, że wieloelektronowy układ atomowy składa się ze zdegenerowanego gazu elektronowego w temperaturze zera bezwzględnego. W modelu tym uwzględnia się tylko elektrostatyczną energię oddziaływania elektronów między sobą oraz jądrem. W pierwszym przybliżeniu pomija się efekty wymiany, korelacji oraz niejednorodności rozkładu ładunku (efekt Weizsäckera). Pomijając zatem wyżej wymienione efekty, całkowita energia jonu składa się z trzech części [1]:

$$E = E_1 + E_2 + E_3, \quad (1)$$

gdzie

$$E_1 = \chi \int \rho^{5/3} d\tau, \quad \chi = \frac{3}{10} e_0^2 a_0^2 (3\pi^2)^{2/3}, \quad (2)$$

$$E_2 = -e_0 \int \rho \Phi d\tau, \quad \Phi = \frac{Ze_0}{r}, \quad (3)$$

$$E_3 = \frac{1}{2} e_0^2 \iint \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} d\tau d\tau'. \quad (4)$$

* Praca wykonana w ramach problemu resortowego PAN-19, grupa tematyczna 7.

Sumując równania (2), (3) i (4) otrzymuje się wyrażenie na całkowitą energię układu jako funkcję gęstości

$$E = \int \left[\chi \rho^{5/3} - \frac{Ze_0^2}{r} \rho + \frac{1}{2} e_0^2 \rho \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau' \right] d\tau. \quad (5)$$

Funkcję tę można wyznaczyć korzystając z metody Ritza.

W tym celu należy wybrać funkcję zawierającą pewną liczbę niewiadomych parametrów i spełniającą następujące warunki brzegowe:

1. Przy $r=0$ funkcja musi mieć przebieg zgodny z przebiegiem, jaki wynika z rozwiązania równania T-F. Oznacza to, że funkcja ta winna dążyć do nieskończoności, zgodnie z $r^{-3/2}$.

2. Przy $r=\infty$ funkcja musi maleć wykładniczo, co zapewni zgodność przebiegu, w porównaniu z przebiegiem wyznaczonym metodą mechaniki falowej.

Wyżej wymienione warunki [2] spełnia następująca funkcja:

$$\rho = \frac{N}{A} \frac{e^{-X}}{X^3} \left(\sum_{i=0}^n C_i X^i \right)^3, \quad (6)$$

gdzie $n=0, 1, 2, \dots$ oznacza zerowe, pierwsze, drugie itd. przybliżenie. Stałą normalizacji wyznacza się z zależności

$$\int \rho d\tau = N, \quad (7)$$

gdzie $X = \sqrt{r/\lambda}$ jest zmienną niezależną.

Niewiadome parametry wyznacza się z układu równań

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = 0, \quad \frac{\partial E}{\partial C_i} = 0. \quad (8)$$

Przyjmując funkcję

$$\rho = \frac{N}{A} \frac{e^{-X}}{X^3} (1 + C_1 X)^3 \quad (9)$$

i obliczając całki (2), (3) i (4) oraz (7) otrzymano składowe energii, wraz z czynnikiem normalizacyjnym A , tzn.

$$E_1 = \frac{N^{5/3} e_0^2 a_0}{\lambda^2} W_1, \quad E_2 = -\frac{e_0^2 N Z}{\lambda} W_2, \quad (10a), (10b)$$

$$E_3 = \frac{N^2 e_0^2}{\lambda} W_3, \quad A = 4\pi \lambda^3 W_4. \quad (10c), (10d)$$

Wielomiany $W_1 \div W_4$ są funkcjami niezależnymi od λ , Z i N ; w pierwszym przybliżeniu, dla $i=1$, są one następującymi funkcjami parametru C_1 :

$$W_1 = 1,06241 \frac{0,6 + 1,8C_1 + 4,32C_1^2 + 7,77C_1^3 + 9,33C_1^4 + 5,59C_1^5}{(4 + 36C_1 + 144C_1^2 + 240C_1^3)^{5/3}},$$

$$W_2 = \frac{2 + 6C_1 + 12C_1^2 + 12C_1^3}{4 + 36C_1 + 144C_1^2 + 240C_1^3},$$

$$W_3 = \frac{1 + 12C_1 + 73,5C_1^2 + 282,1C_1^3 + 697,5C_1^4 + 1004,62C_1^5 + 731,25C_1^6}{(4 + 36C_1 + 144C_1^2 + 240C_1^3)^2},$$

$$W_4 = 4 + 36C_1 + 144C_1^2 + 240C_1^3.$$

Wprowadzając oznaczenia

$$S_1 = \frac{N}{Z} W_2 - \left(\frac{N}{Z}\right)^2 W_3, \quad S_2 = \left(\frac{N}{Z}\right)^{5/3} W_1, \quad (11)$$

i wstawiając je do równania $\partial E / \partial \lambda = 0$, otrzymano

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{Z^{1/3} S_1^2}{2a_0 S_2}. \quad (12)$$

Po wstawieniu tej wartości do równania (1) otrzymano

$$E = -\frac{Z^{7/3} e_0^2 S_1^2}{4a_0 S_2}. \quad (13)$$

Z warunku na minimum funkcji

$$\frac{\partial \frac{S_1^2}{S_2}}{\partial C_1} = 0$$

wyznaczono współczynnik C_1 , a następnie z równania (12) wyznaczono drugi współczynnik λ . Wartości liczbowe współczynników wynoszą:

$$C_1 = 0,30337, \quad \frac{1}{\lambda} = 50,58397.$$

Zatem funkcję opisującą gęstość rozkładu jonu wyraża się zależnością

$$\rho = \frac{N}{4\pi\lambda^3 W_4} \frac{e^{-\sqrt{\frac{r}{\lambda}}}}{\left(\frac{r}{\lambda}\right)^{3/2}} \left(1 + C_1 \sqrt{\frac{r}{\lambda}}\right)^3. \quad (14)$$

Znając tę funkcję można wyznaczyć radialny rozkład gęstości ładunku

$$D_1 = 4\pi r^2 \rho \quad (15)$$

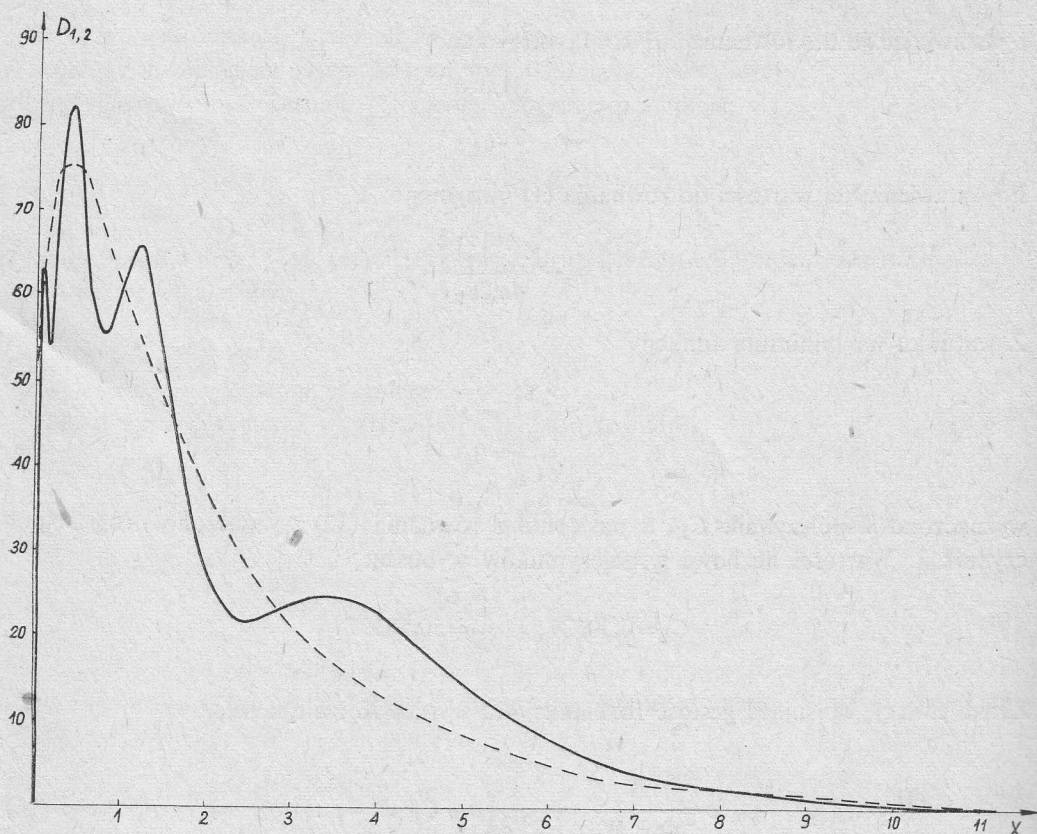
i porównać z przebiegiem radialnym, wyznaczonym metodą Hartree-Focka-Slater (H-F-S) [3]:

$$D_2 = 4\pi \sum (n, l) (2l+1) P_{nl}^2, \quad (16)$$

gdzie $P_{nl} = rR_{nl}$; n, l oznaczają główną i orbitalną liczbę kwantową. Wprowadzając parametr skali $X = \frac{r}{\mu} = \frac{rZ^{1/3}}{0,88534}$ do równania (14), otrzymano

$$D_1 = 232,384 \sqrt{X} e^{-3,4869 \sqrt{X}} (1 + 1,05783 \sqrt{X})^3. \quad (17)$$

Oba przebiegi opisane równaniami (16) i (17) wykreślono na rysunku 1. Metoda T-F nie uwypukla struktury powłokowej atomu lub jonu, w odróżnieniu od metody pola samouzgodnionego H-F-S, lecz dosyć dokładnie uśrednia przebieg gęstości ładunków. W odległościach większych funkcja D_1 maleje nieco wolniej, w porównaniu z funkcją D_2 .



Rys. 1. Radialny rozkład elektronów jonu Sn^{4+} . Wykres ciągły uzyskano metodą H-F-S, kreskowany metodą T-F. $D_{1,2}$ w jednostkach $1/a_0$, X w a_0

2. Wyznaczenie potencjału jonu

Znając funkcję ρ można wyznaczyć potencjał rozwiązując równanie Poissona

$$\nabla^2 V_1 = 4\pi\rho(r'). \quad (18)$$

Rozwiązaniem równania (18) dla przestrzeni nieograniczonej jest funkcja

$$V_1 = -e_0 \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\tau'. \quad (19)$$

Całkę (19) można najłatwiej obliczyć biorąc pod uwagę fakt, że wyrażenie $\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$ jest funkcją tworzącą wielomianów Legendre'a [4]

$$\text{dla } r' < r \quad \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1}{r} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \vartheta') \left(\frac{r'}{r}\right)^l,$$

$$\text{dla } r' > r \quad \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \frac{1}{r'} \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \vartheta') \left(\frac{r}{r'}\right)^l,$$

gdzie ϑ' jest kątem między wektorami $\vec{r}'$ i $\vec{r}$.

Rozdzielając całkę (19) na dwie części ($r' \leq r$ oraz $r' \geq r$), dla rozkładu kulistosymetrycznego gdy $l=0$, otrzymamy wyrażenie na potencjał pochodzący od rozkładu elektronów

$$V_1 = -4\pi e_0 \left[\frac{1}{r} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' + \int_r^{\infty} \rho(r') dr' \right]. \quad (20)$$

Wstawiając równanie (14) do równania (20) i całkując otrzymamy

$$V_1 = -\frac{Ne_0}{r} [1 - F(X)], \quad (21)$$

gdzie

$$F(X) = e^{-X} (a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + a_3 X^3 + a_4 X^4). \quad (21a)$$

Współczynniki wynoszą:

$$a_0 = a_1 = 1, \quad a_2 = \frac{4}{W_4} (3C_1 + 15C_1^2 + 27C_1^3), \quad a_3 = \frac{4}{W_4} (3C_1^2 + 7C_1^3).$$

Ogólnie funkcję $F(X)$ można przedstawić w postaci szeregu

$$F(X) = e^{-X} \sum_{k=0}^{3n+1} a_k X^k. \quad (21b)$$

Dodając do równania (20) potencjał jądra V_2 otrzymano całkowity potencjał jonu $V = V_1 + V_2$

$$V = \frac{(Z-N)e_0}{r} + \frac{Ne_0}{r} F(X). \quad (22)$$

3. Zakończenie

Wyżej omówiona metoda pozwala szybko i z dobrą dokładnością wyznaczyć funkcję ρ oraz V atomów lub jonów o konfiguracji z zamkniętymi powłokami. Przykładem mogą być atomy Ne, Ar, Kr, Xe lub jony w różnym stopniu zjonizowane. W wielu obliczeniach potrzebna jest znajomość tych wielkości w postaci analitycznej.

Wyniki nieco dokładniejsze, lecz w postaci numerycznej uzyskuje się z rozwiązania dwu równań różniczkowych drugiego stopnia, z uwzględnieniem efektu Weizsäckera wymiany i korelacji. Bardziej dokładne obliczenia dla szeregu atomów w postaci numerycznej, opartej na metodzie Hartree-Focka-Slatera, można znaleźć w pracy [3].

Obliczenia prowadzone za pomocą metody T-F są tym dokładniejsze, im większa jest liczba elektronów analizowanego układu. Granicę stanowi liczba $Z=10$ [5]. Metodę stosuje się do wyznaczania tych właściwości układu, które zależą od rozkładu wewnętrznych elektronów, z pominięciem obszaru graniczącego z jądrem oraz obszaru powierzchniowego. Przykładem zastosowania tej metody mogą być zagadnienia związane z termami rentgenowskimi lub rozpraszaniem promieni X. Nie stosuje się jej m. in. do wyznaczenia diamagnetycznej podatności względnie polaryzacji atomu lub jonu.

Praca wpłynęła do Redakcji w maju 1976 r.

Literatura

- [1] S. Flüge, *Practical quantum mechanics*. Vol. II, Springer, Heidelberg, New York 1971.
- [2] Gombas, *Handbuch der Physik*. Band XXXVI, Springer Verlag, 1956.
- [3] F. Herman, S. Skillman, *Atomic Structure Calculations*. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey 1963.
- [4] V. I. Kogan, V. M. Galitskiy, *Problems in quantum mechanics*. Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey 1963.
- [5] H. A. Bethe, R. W. Jackiw, *Intermediate Quantum Mechanics*. W. A. Benjamin Inc., 1968.

Распределение плотности электронов и потенциала иона

Резюме

В работе представлены функции (14) и (22) в аналитической форме, описывающие распределение плотности электронов и потенциал в атомах или ионах с замкнутыми оболочками.

Эти функции получены путем решения уравнения Томаса-Ферми вариационным методом Ритца. Для примера определена плотность ρ и потенциал V для иона Sn^{+4} .

Представленный на рис. 1 ход радиальной плотности определенной на основе уравнения (15) хорошо усредняет распределение этой плотности внутри иона и немного медленнее уменьшается, на большем расстоянии от ядра по сравнению с более точным ходом (16) определенным на основе метода X-F-S.

The Electron Density and Potential Distribution for Sn^{+4} Ion

Summary

The paper offers analytical forms ((14) and (22)) of functions describing the electron density and potential distributions for atoms and ions having closed shells. The functions were obtained from the Thomas-Fermi equation solved using the Ritz variational method.

The solution for the density ρ and potential V for Sn^{+4} ion has been given as an example.

The radial density distribution as shown in Fig. 1, obtained from Eq. (15), gives a good average density distribution inside the ion. Its decay at greater distances from the nucleus is slower than that of more accurate distribution (16) obtained by means of H-F-S method.