

EINE ANALYTISCHE FORMEL FÜR DIE THEORIE DER BILDUNG DER ELEKTRONENGRUPPEN IM PERIODISCHEN SYSTEM DER ELEMENTE

Von

T. TIETZ

INSTITUT FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER UNIVERSITÄT ŁÓDZ, POLEN

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen : 4. IX. 1957)

In dieser Arbeit geben wir eine analytische Formel für die untere Grenze der Z -Werte, bei der s -, p -, d -, f -Elektronen erstmalig in Erscheinung treten. Unsere analytische Formel bestimmt gut die Ordnungszahlen, bei welchen mit dem Einbau der s -, p -, d -, f -Elektronengruppen begonnen wird.

Wie bekannt, werden die K — L — M — N —, . . . Schalen mit den Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ nicht durchweg sukzessiv mit Elektronen besetzt, sondern das neu hinzukommende Elektron bevorzugt an einigen Stellen einen s - oder p -Quantenzustand mit höherer Hauptquantenzahl, obwohl in den Schalen mit tieferen Hauptquantenzahlen noch freie d - oder f -Quantenzustände vorhanden sind. Diese Unregelmässigkeiten im Atombau des periodischen Systems der Elemente finden sich z. B. bei der M -Schale (der Einbau der p -Elektronen der M -Schale beginnt nicht bei Kalium, $Z = 19$, sondern erst bei Scandium, $Z = 21$) und bei der N -Schale (die Besetzung der N -Schale mit f -Elektronen beginnt statt bei Indium, $Z = 49$, erst bei Cerium, $Z = 58$).

Diese Unregelmässigkeiten im periodischen System hat zuerst Fermi [1] auf Grund des statistischen Atommodells sehr befriedigend erklärt. Fermi leitete eine Formel für die Gesamtzahl N_K der Elektronen eines Atoms mit der Ordnungszahl Z für die Quantenzustände s -, p -, d -, f ab. Die Fermische Formel für N_K ist

$$N_K = 2 \left(\frac{6Z}{\pi^2} \right)^{1/3} k \Phi(\alpha); \quad \alpha = \left(\frac{4}{3\pi Z} \right)^{2/3} K^2. \quad (1)$$

In dieser Formel ist K die azimutale Quantenzahl, welche für die s -, p -, d -, f -Quantenzustände nur die diskreten Werte $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ annehmen kann.

Die von FERMI eingeführte Funktion $\Phi(\alpha)$ welche in der Formel für N_K vorkommt, hat folgende Form :

$$\Phi(\alpha) = \int [x \varphi(x) - \alpha]^{1/2} \frac{dx}{x} \text{ mit } \alpha = \left(\frac{4}{3\pi Z} \right)^{2/3} K^2. \quad (2)$$

Das Integral in (2) ist über alle positiven x -Werte zu erstrecken, für die der Ausdruck unter der Wurzel positiv ist. In der letzten Formel ist $\varphi(x)$ die Thomas-Fermi-Funktion des neutralen Atoms. Zum Vergleich mit der Erfahrung hat FERMI die Funktion $\Phi(x)$ tabelliert und weiter die Gesamtzahl der Elektronen mit der azimutalen Quantenzahl K als Funktion von Z graphisch dargestellt. Um eine analytische Formel für die N_K zu erhalten, ersetzen wir in der Formel (2) die Thomas Fermi-Funktion $\varphi(x)$ durch unsere Approximation [2],

$$\varphi(x) = \frac{1}{(1+ax)^2} \quad \text{mit } a = \left(\frac{\pi}{8}\right)^{2/3}. \quad (3)$$

Mit diesem einfachen Ausdruck kann man das Integral $\Phi(\)$ exakt lösen. In unserem Falle hat die Funktion $\Phi(a)$ folgende Form

$$\Phi(a) = \int_{x_1}^{x_2} \frac{[-\sigma a^2 x^2 + (1-2\sigma a)x - \sigma]^{1/2}}{x(1+ax)} dx \quad (4)$$

mit

$$x_1 = \frac{1-2a\sigma - \sqrt{1-4a\sigma}}{2a^2\sigma}, \quad (4)$$

$$x_2 = \frac{1-2a\sigma + \sqrt{1-4a\sigma}}{2a^2\sigma}.$$

Für $a \gg \frac{1}{4a}$ verschwindet die Funktion $\Phi(a)$, weil in diesem Falle der Ausdruck unter der Wurzel im Integrand von (4) negativ ist. Für den Fall $a = 0$ ist in (4) $x_1 = 0$ und $x_2 = \infty$ zu setzen. Eine ziemlich lange aber leichte Rechnung zeigt, dass für $1-4a\sigma < 0$

$$\begin{aligned} \Phi(a) = & \left| -\frac{1}{\sqrt{a}} \arcsin \frac{-2\sigma + (1-2a\sigma)x}{x\sqrt{1-4a\sigma}} + \right. \\ & + \frac{1}{\sqrt{a}} \arcsin \frac{(1-2a\sigma) - 2a^2\sigma x}{\sqrt{1-4a\sigma}} + \\ & \left. + \frac{1}{\sqrt{a}} \arcsin \frac{ax-1}{(1+ax)\sqrt{1-4a\sigma}} \right|_{x_1}^{x_2}. \quad (6) \end{aligned}$$

Setzt man weiter in der letzten Formel für x_1 und x_2 ihre Werte gemäss Formel (5) ein, so bekommt man für die Funktion $\Phi(a)$ folgenden Ausdruck:

$$\Phi(a) = -2\pi a^{1/2} + \frac{\pi}{\sqrt{a}}, \quad \text{für } 0 \leq a < \frac{1}{4a}, \quad (7)$$

$$\Phi\left(a \geq \frac{1}{4a}\right) \equiv 0.$$

Zuerst vergleichen wir unsere Werte für die Funktion $\Phi(\alpha)$ mit den numerischen Werten von Fermi. Den Vergleich zeigt Tab. I. Aus der Tabelle

Tabelle I
Die Funktion $\Phi(\alpha)$

α	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,49
$\Phi(\alpha)$ nach FERMI	3,2	2,2	1,48	0,88	0,36	0,00
$\Phi(\alpha)$ gemäss Formel (7)	4,3	2,3	1,48	0,85	0,32	0,00

ist ersichtlich, dass nur für $\alpha = 0$ ein grösserer Unterschied zwischen unseren und den Fermischen Werten besteht. Der Unterschied rührt daher, dass

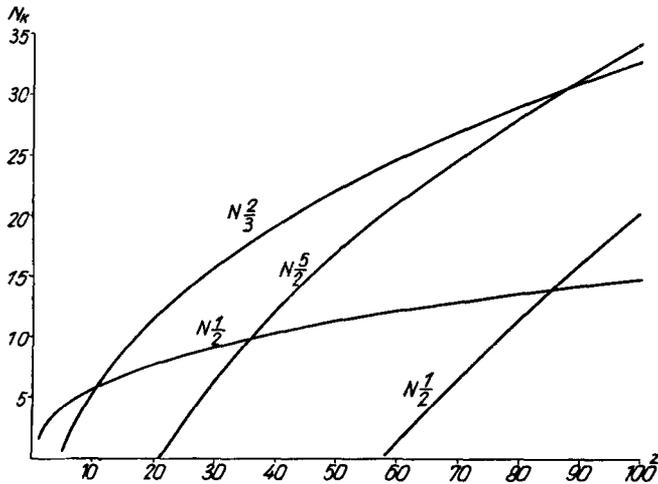


Abb. 1

unsere Approximation (3) der Thomas Fermi-Funktion nicht das richtige Verhalten im Unendlichen zeigt. Zum Vergleich mit der Erfahrung stellen wir N_K als Funktion von Z graphisch dar. Wir bringen unsere Resultate in Abb. 1. In dieser Abbildung ist N_K als Funktion von Z für die s -, p -, d - und f -Elektronen, also für $K = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ dargestellt. Die Funktion N_K hat in unserem Falle folgende einfache Form :

$$N_k = 4(6Z)^{1/3} K \left[1 - \left(\frac{4}{3Z} \right)^{1/3} K \right]. \tag{8}$$

Die Abb. 1 zeigt, dass der Verlauf unserer Kurven sehr befriedigend ist. Unsere Kurven geben einen sehr guten Mittelwert der mehrfach gebrochenen Linien,

die sich erfahrungsgemäss aus den Stonerschen Tabellen ergeben. Unsere Kurven zeigen weiter praktisch denselben Verlauf wie die von Fermi gezeichneten Kurven.

Bei Anwendung der statistischen Theorie zur Berechnung der verschiedenen Eigenschaften der Atome hat man sich ständig vor Augen zu halten, dass die statistische Theorie ihrem Charakter gemäss den von Element zu Element stark schwankenden Atomgrössen nicht folgen kann, sondern über diese hinwegmittelt. Das ist der Grund, warum in unserem Falle die Formel (8) feinere Einzelheiten in der Bildung der Elektronengruppen nicht wiedergeben kann. In Tabelle II haben wir einige Werte für unsere N_K als Funktion von Z angegeben.

Tabelle II

Die Gesamtzahl der Elektronen N_K mit der azimutalen Quantenzahl K als Funktion der Ordnungszahl Z

Z	$N_{1/2}$	$N_{3/2}$	$N_{5/2}$	$N_{7/2}$	$N_{9/2}$
3	3,2	0	0	0	0
4	3,8	0	0	0	0
5	4,2	0,7	0	0	0
6	4,8	1,8	0	0	0
16	7,2	9,5	0	0	0
20	8,0	11,6	0	0	0
21	8,0	12,1	0,1	0	0
22	8,2	12,6	0,91	0	0
24	8,5	13,5	2,4	0	0
30	9,3	15,9	6,5	0	0
40	10,4	19,3	12,1	0	0
50	11,4	22,2	16,9	0	0
55	11,8	23,5	19,1	0	0
58	12,1	24,2	20,3	0,5	0
59	12,1	24,4	20,7	1,0	0
65	12,6	25,9	23,0	4,3	0
70	13,0	26,9	24,9	6,8	0
80	13,7	29,0	28,3	11,6	0
90	14,3	30,9	31,4	16,0	0
100	14,9	32,6	34,3	20,0	0
103	15,0	33,1	35,2	21,3	0

Weiter geben wir in Tabelle III die untere Grenze der Z -Werte, bei der s -, p -, d - und f -Elektronen erstmalig in Erscheinung treten. Diese Zahlen sind diejenigen Z -Werte der Abb. 1 und Tab. I, für welche die N_K der Wert 1 anneh-

men. Tabelle III bestätigt sehr gut den empirischen Befund für die untere Grenze der Z -Werte, bei der die s -, p -, d - und f -Elektronen erstmalig in Erscheinung treten.

Für die d - und f -Elektronen ergibt sich allerdings eine geringe Abweichung von der Erfahrung, da, wie die Erfahrung zeigt, die d -Elektronen schon bei Scandium ($Z = 21$) und die f -Elektronen bei Cerium ($Z = 58$) beginnen.

Unsere Formel (8) gibt hier etwas grössere Werte, es ist aber zu beachten, dass unsere theoretischen Werte, $Z = 22$ und $Z = 59$ den empirischen Werten, $Z = 21$ und $Z = 58$ bedeutend näher liegen als $Z = 19$ und $Z = 47$, wo man bei einem vollständig regelmässigen Aufbau das erstmalige Auftreten der p - und f -Elektronen erwarten sollte.

Tabelle III

Die untere Grenze der Z -Werte, bei der s -, p -, d -, und f -Elektronen erstmalig in Erscheinung treten

	Die untere Grenze der Z -Werte für			
	s -Elektronen	p -Elektronen	d -Elektronen	f -Elektronen
Erfahrung.....	1	5	21	58
nach FERMI.....	1	5	21	55
nach Gleichung(8).....	1	5	22	59

Herrn Prof. F. J. WIŚNIEWSKI danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit.

LITERATUR

1. E. FERMI, ZS. f. Phys., **48**, 73, 1928; Nature, London, **121**, 502, 1928; Rend. Acc. Lincei [6], **7**, 342, 1928; für weitere Einzelheiten vgl. P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer Verlag Wien, 1949.
2. T. TIETZ, Ann. d. Phys., **15**, 186, 1955.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ТЕОРИИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ГРУПП В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Т. ТИТЦ

Резюме

В этой работе даются аналитические выражения для таких минимальных значений Z , при которых первый раз встречаются s , p , d , f -электроны. Указанное аналитическое выражение хорошо определяет те атомные номера, у которых начинают заполняться s , p , d , f группы электронов.