

NEMESGÁZATOMOK KÖLCSÖNHATÁSI ENERGIAJÁNAK ELMÉLETI MEGHATÁROZÁSA

Írta: GÁSPÁR REZSŐ

1. §. Bevezetés

AMDUR és munkatársai¹, valamint BERRY² vizsgálták semleges atomok és molekulák, köztük a nemesgázatomok egymáson való ütközését. A kísérletek során monoenergetikus ion nyalábot állítottak elő, melyet töltéskicserélődéssel neutralizáltak, miáltal olyan semleges atomnyalábot nyertek, melyek atomjainak kinetikus energiája az ionokéval megegyezett. Ezt a nyalábot nyugvó gázon átengedték, és a szórási keresztmetszetet határozták meg. Ebből könnyen meghatározhatók az atomok kölcsönhatási energiái. AMDUR és BERRY kísérletei jól kiegészítik egymást, mert az előbbi kisebb, az utóbbi nagyobb energiákkal végezte kísérleteit, és a kísérletek így más és más tartományt fednek be, a kölcsönhatási energiát különböző magtávolság értékeknél adják meg.

Semleges atomok potenciális energiáját és sűrűségeloszlását vizsgálva, megállapítottuk,³ hogy azok alkalmasan választott koordinárendszerben csaknem univerzális függvénnyel írhatók le, ha a „self-consistent field“ módszer Hartree-féle közelítésre szorítkozunk. Ennek a megállapításnak alapján sikerült olyan univerzális potenciálfüggvényt megszerkeszteni, amelyik a Fock-féle potenciált igen jól közelíti, és amelyik bármely rendszámú atomra a rendszám puszta behelyettesítésével megadható.

Ebben a dolgozatban meg akarjuk mutatni, hogy az alapelv jól alkalmazható más esetekben is, és meg akarjuk határozni semleges nemesgázatomok kölcsönhatási energiáját a statisztikus atomfizika módszereinek felhasználásával.

2. §. A kölcsönhatási energia számítása Jensen szerint

A semleges nemesgázatomok kölcsönhatási energiái egészen nagy magtávolság értékektől eltekintve taszítók. Ennek a taszító potenciális energiának meghatározására a statisztikus atomfizika módszerei alkalmasak. JENSEN⁴ sze-

¹ J. AMDUR és A. L. HARKNESS, J. Chem. Phys., **22**, 664, 1954 (He); I. AMDUR és E. A. MASON, J. Chem. Phys., **22**, 415, 1955 (Ne); ibid, **22**, 670, 1954 (Ar); ibid., **23**, 2268, 1955 (Kr).

² H. W. BERRY, Phys. Rev., **99**, 553, 1955 (Ne); ibid. **75**, 913, 1949, (Ar);

³ R. GÁSPÁR, Acta Phys. Hung., **3** 263, 1954;

⁴ H. JENSEN, Zs. f. Phys., **77**, 722, 1932.

rint két nemesgázszerű elektronburokkal rendelkező atom vagy ion kölcsönhatási energiája első közelítésben

$$(1) \quad U = U_c + U_n + U_e + U_k + U_o + U_w,$$

ahol

$$(2a) \quad U_c = (Z_1 - N_1)(Z_2 - N_2)e^2/\delta,$$

$$(2b) \quad U_n = [Z_2\gamma_1(\delta) + Z_1\gamma_2(\delta)]e,$$

$$(2c) \quad U_e = -\frac{1}{2}e[N_2\gamma_1(\delta) + N_1\gamma_2(\delta) + \int\gamma_1\varrho_2 dv + \int\gamma_2\varrho_1 dv],$$

$$(2d) \quad U_k = z_k \int [(\varrho_1 + \varrho_2)^{5/3} - \varrho_1^{5/3} - \varrho_2^{5/3}] dv,$$

$$(2e) \quad U_o = -z_o \int [(\varrho_1 + \varrho_2)^{4/3} - \varrho_1^{4/3} - \varrho_2^{4/3}] dv,$$

$$(2f) \quad U_w = \int [W_D(\varrho_1 + \varrho_2) - W_D(\varrho_1) - W_D(\varrho_2)] dv.$$

A (2) képletben Z_1 és N_1 ill. Z_2 és N_2 a két 1 és 2-vel jelzett atom (ion) rendszáma és elektronjainak száma, δ az atomok (ionok) magjainak távolsága, e az elemi töltés, ϱ_1 és ϱ_2 az atomok (ionok) töltéssűrűsége és $\gamma_i(r_i)r_i$ az ion-töltéssel kisebbitett magtöltés. (2b) az atommagoknak a másik atom (ion) elektronfelhőjével való kölcsönhatását, (2c) az elektronfelhők kölcsönhatását tekintetbe vevő potenciális energia tag, (2d) az elektronfelhők átfedése következtében beálló kinetikus energianövekedés, (2e) és (2f) pedig a kicserélődési és korrelációs energia megváltozása. $z_k = (3|10)(3\pi^2)^{2/3}ea_0$ és $z_o = (3.4)(3|\pi)^{1/3}e^2$ állandók. a_0 a legkisebb hidrogénpálya sugara a Bohr-elmélet szerint. Az utolsó tagot GOMBÁS vezette be⁵ és ez az elektronok közötti Coulomb kölcsönhatás korrelációs korrekcióját adja meg.

Semleges atomoknál $Z_1 = N_1$ és $Z_2 = N_2$ és így a pontszerű iontöltések hatását képviselő tagok, így pl. (2a) is, eltűnnek. Ha még ezen felül egyelőre a (2e) és (2f) tagoktól is eltekintünk, a semleges atomok kölcsönhatási energiáját első közelítésben az

$$(3) \quad U = \frac{1}{2}e [Z_2\gamma_1(\delta) + Z_1\gamma_2(\delta) + \int\gamma_1\varrho_2 dv + \int\gamma_2\varrho_1 dv] + z_k \int [(\varrho_1 + \varrho_2)^{5/3} - \varrho_1^{5/3} - \varrho_2^{5/3}] dv$$

kifejezés adja meg. Szorítkozzunk továbbá a fenti közelítésnek megfelelően

⁵ W. LENZ, Zs. f. Phys., 121, 523, 1943.

az eredeti THOMAS—FERMI féle megoldásra,⁶ mely atomra a potenciális energiát a

$$(4) \quad V = \frac{Z \cdot e}{r} \varphi_0 = \frac{\gamma(r)r}{r},$$

és a sűrűséget a

$$(5) \quad \rho = \frac{Z}{4\pi\mu^3} \left(\frac{\varphi_0}{x} \right)^{3/2}$$

alakban adja meg. (4) és (5)-ben φ_0 a jól tabellázott Fermi-féle függvény⁷ és

$$(6) \quad x = \frac{r}{\mu}$$

a

$$(7) \quad \mu = \frac{0,8853a_0}{Z^{1/3}}$$

egységekben mért magtól való távolság. (4)-et és (5)-öt (3)-ba helyettesítve kapjuk:

$$(8) \quad U = \frac{Z^2}{\mu} f(x),$$

ahol az

$$(9) \quad f(x) = e^2 \frac{\varphi_0(\partial_x)}{\partial_x} + \frac{1}{2\pi} \int \frac{\varphi_0(x_1)}{x_1} \left(\frac{\varphi_0(x_2)}{x_2} \right)^{3/2} dv_x + \\ + \frac{x_k}{(4\pi)^{5/2} (0,8853a_0)^2} \int \left\{ \left[\left(\frac{\varphi_0(x_1)}{x_1} \right)^{3/2} + \left(\frac{\varphi_0(x_2)}{x_2} \right)^{3/2} \right]^{5/3} - 2 \left(\frac{\varphi_0(x_1)}{x_1} \right)^{5/2} \right\} dv_x$$

függvény csak az x változón keresztül függ a Z rendszámtól. $\partial_x = \partial/\mu$ és $dv_x = dv/\mu^3$ a μ egységben mért magtávolság és az ugyanezen egységben mért térfogatelem.

A (8) és (9) formulák kiértékelése igen fáradságos feladat. Később megmutatjuk, hogy GOMBÁS⁸ nyomán hogyan lehet a (2) formulákat úgy egyszerűsíteni, hogy azok kiértékelése könnyebben keresztülvihető legyen. A (8) és (9) formulák ellenőrzése azonban lehetséges indirekt úton, amely fizikai szempontból is mélyebb betekintést nyújt. (8) szerint $y = \frac{\mu}{Z^2} U$ az x változónak rendszámtól független univerzális függvénye. Ha tehát a kísérletileg

⁶ Lásd pl. P. GOMBÁS: Statistische Theorie des Atoms und Ihre Anwendungen, Wien, Springer-Verlag, 1949., 41. o.

⁷ I. c. P. GOMBÁS [6].

⁸ P. GOMBÁS, Zs. f. Phys., 93, 378, 1935.

meghatározott energiákat az (y, x) koordináta-rendszerben ábrázoljuk, azok legalább közelítőleg össze kell hogy essenek. Az 1. ábrán feltüntettük a kísérleti görbéket abban a koordináta-rendszerben, melyben univerzális lefutást kellene hogy mutassanak. Kis magtávolságértékeknél látszik is ilyen tendencia, nagyobbaknál nem. A 4. §-ban részletesen fogunk ezekről még beszélni.

3. §. A kölcsönhatási energia számítása Gombás szerint

A kölcsönhatási energia (1), illetve (2c)—(2d) képletekkel megadott alakját GOMBÁS⁵ tovább egyszerűsítette azért, hogy az U_e és U_k energiategyek számítását összevonta, és a *Thomas—Fermi* egyenlet felhasználásával egyszerűbb alakra hozta. Így sikerült a bonyolult kétcentrum integrálok helyett egycentrum integrálokat bevezetnie. Természetesen a problémával kapcsolatos numerikus számítások mennyisége is jelentősen csökkent.

Az $U_e + U_k$ számára a következő kifejezést kaptuk:

$$(10) \quad U_e + U_k = -[N_2\gamma_1(\vartheta) + N_2\gamma_2(\vartheta)]e + (\alpha_1 + \beta_1)\varrho_2(\vartheta) + \beta_2\varrho_1(\vartheta).$$

A (10) kifejezésben α_1 , β_1 és β_2 állandók, melyeknek a jelentése a következő:

$$(11) \quad \alpha_i = 4\pi e \int_0^{\infty} \gamma_i(r) r^2 dr,$$

$$\beta_i = \frac{20\pi}{3} z_k \int_0^{\infty} [\varrho_i(r) r^2] dr.$$

Ismét csak semleges és egyforma atomok kölcsönhatására szorítkozva, melyekre $Z_1 = N_1$ és $Z_2 = N_2$ és $\beta_1 = \beta_2$, a kicserélődéstől és korrelációtól eltekintve a teljes kölcsönhatási energia

$$(12) \quad U = U_e + U_n + U_c + U_k = (\alpha_1 + 2\beta_1)\varrho_1(\vartheta).$$

Felhasználva a *Thomas—Fermi*-egyenlet semleges atomokra vonatkozó megoldását, (12)-t a

$$(13) \quad U_n Z^{-2} = 3 \left(\frac{\varphi_0}{\delta r} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \varphi_0(x) x dx$$

alakban kapjuk meg.

(12)-t a *Lenz—Jensen*-módszer analitikus megoldásával is könnyen kiszámíthatjuk. GOMBÁS eredeti munkájában⁸ tetszés szerinti atom-, ill. ionpárra elvégezte ezt. Mi itt csak az általa nyert eredményeket adjuk meg semleges

atomok kölcsönhatására specializálva,

$$(14) \quad U_{\mu} Z^{-2} = \left[\frac{8\pi}{\lambda^2 P} (6b_0 + 24b_1 + 120b_2 + 720b_3 + 5040b_4) + \right. \\ \left. + 405 \left(\frac{\epsilon r}{2} \right)^{1/3} \frac{0,7386}{\lambda P^{1/3}} (1 + 12c_1 + 45c_1^2) \right] \frac{0,8853\lambda^3}{4\pi\epsilon^3} \frac{e^{\epsilon\sqrt{\delta_x}}}{\delta_x^{3/2}} (1 + c_1\epsilon\sqrt{\delta_x})^3,$$

amelyben

$$(15) \quad b_0 = 1, \quad b_1 = 1, \quad b_2 = \frac{4}{P} (27c_1^3 + 15c_1^2 + 3c_1), \\ b_3 = \frac{4}{P} (7c_1^3 + 3c_1^2) \quad \text{és} \quad b_4 = \frac{4}{P} c_1^3,$$

továbbá

$$(16) \quad P = 2[2 + 18c_1 + 72c_1^2 + 120c_1^3], \\ \lambda = 10,91, \quad c_1 = 0,265 \quad \epsilon = (0,8853\lambda)^{1/2}.$$

A (14), (15) és (16) képletsort végig vizsgálva láthatjuk, hogy (13)-hoz hasonlóan, itt is a $U_{\mu} Z^{-2}$ mennyiség δ_x -nek rendszámától független függvénye.

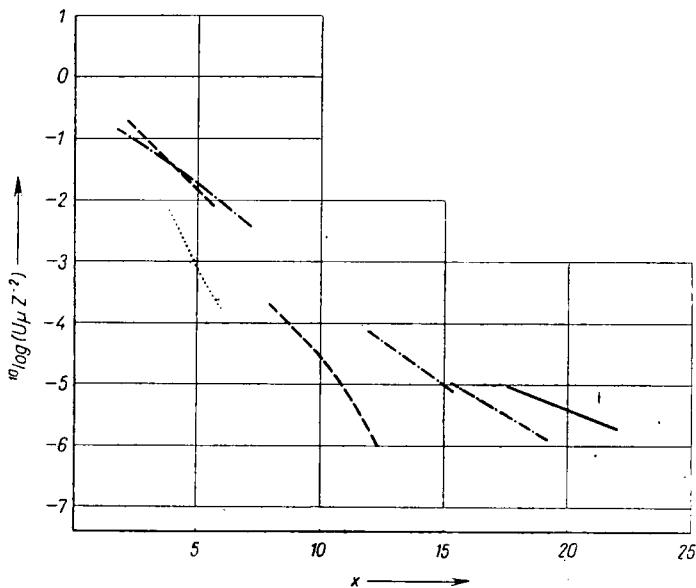
Természetesen nincs akadálya annak, hogy (12) kiszámítását, valamilyen más elektronsűrűséggel végezzük el. Így felhasználhatjuk a „self-consistent” módszerrel meghatározott HARTREE, illetve HARTREE—FOCK-féle sűrűségértékeket. Ezek egészen bizonyosan jó tájékoztató értéket adnak a kölcsönhatási energiára, de nem szabad elfelejteni, hogy ezek a sűrűségek, illetőleg a hozzájuk rendelhető potenciál nem tesz eleget a FERMI—THOMAS egyenletnek, s (10) és (11) bevezetésénél GOMBÁS ezt az egyenletet felhasználta. Végül említsük meg, hogy azokkal a nehézségekkel, melyek (10) és (11)-kifejezéseknek kicsiny magtávolság értékekre való alkalmazását kísérik, a szerző már egy előző munkájában foglalkozott.⁹

4. §. Az eredmények diszkussziója

Az 1. ábrán láthatjuk a nagyobb rendszámú nemesgázatomok kölcsönhatási energiájának kísérletileg meghatározott értékeit. Ordinátául a $^{10}\log(U_{\mu} Z^{-2})$ mennyiséget és abszcisszául a δ_x mennyiséget, tehát az x egységben mért magtávolságértéket mértük fel. Teljesség kedvéért ebbe az ábrába felvettük a He-He kölcsönhatási energiát is, bár számításaink kifejezetten nagyobb rendszámú elemekre vonatkoznak, hiszen statisztikus módszerrel dolgoztunk, és a

⁹ R. GÁSPÁR és P. CSAVINSZKY, Acta Phys. Hung., 5, 65, 1955.

He atom két elektronja nem teljesíti a statisztika alkalmazhatóságának a szokásos feltételeit. A He atomra pontozva, a Ne-ra vonalkázva, az Ar-ra eredményvonallal és végül a Kr-ra folytonos, de vonaldarabokkal megjelölt vonallal adjuk meg a kísérleti görbéket. A kisebb magtávolságnál látható görbedarabok BERRY² értékei a He görbét kivéve, melyek és a nagyobb magtávolság-



1. ábra

értékeknél szereplő görbedarabok AMDUR és munkatársai¹ mérési eredményeit reprezentáló közelítő analitikus függvényeknek felelnek meg. Így a Ne és Ar atomokra BERRY² a

$$(17) \quad V(r) = Ae^{-br}$$

alakot használja a

$$(17a) \quad \left. \begin{array}{l} \text{Ne} \quad A = 10,4 \cdot 10^{-9} \text{ erg} \quad \text{és} \quad b = 4,25 \text{ \AA}^{-1} \\ \text{Ar} \quad A = 21,9 \cdot 10^{-9} \text{ erg} \quad \text{és} \quad b = 4,14 \text{ \AA}^{-1} \end{array} \right\}$$

paraméter értékekkel. Természetesen r -t angströmökben kell mérni. (17) a BERRY által vizsgált tartományban néhány százalékon belül reprezentálja a kísérleti görbét. Az 1. ábrán a logaritmikus léptéknek megfelelően természetesen egyenes szakaszok felelnek meg nekik.

A He-He kölcsönhatási energiát az 1,27 Å-től a 2,30 Å-ig terjedő magtávolság tartományban AMDUR és HARKNESS¹ szerint jól leírja (17) az

$$(18) \quad \text{He} \quad A = 6,18 \cdot 10^{-10} \text{ erg} \quad \text{és} \quad b = 4,55 \text{ \AA}^{-1}$$

paraméter értékkel. Végül AMDUR és MASON¹ a Ne, Ar és Kr nemesgázokra nagyobb magtávolság értékeknél a következő potenciális energiaértékeket találták:

$$(19) \quad \begin{array}{ll} \text{Ne} & V(r) = 5,00 \cdot 10^{-10} r^{-9,99} \text{ erg} \quad (1,76 \text{ \AA} \leq r \leq 2,13 \text{ \AA}), \\ \text{Ar} & V(r) = 9,03 \cdot 10^{-10} r^{-7,87} \text{ erg} \quad (2,18 \text{ \AA} \leq r \leq 2,98 \text{ \AA}), \\ \text{Kr} & V(r) = 2,55 \cdot 10^{-10} r^{-5,42} \text{ erg} \quad (2,42 \text{ \AA} \leq r \leq 3,14 \text{ \AA}). \end{array}$$

A fenti kísérletek nem nyújtanak felvilágosítást a magtól távolfekvő tartományokra vonatkozóan. Ezekre a tartományokra más jelenségekből azoknak elméleti értelmezésével kapcsolatban szokás levezetni potenciálértékeket. Így legtöbbször a gázok kompresszibilitásából, viszkozitásából és kristálytulajdonságokból vezetik le ezeket. MASON és RICE¹⁰ vezették le így pl. az alábbi potenciálokat:

$$(20) \quad \begin{array}{ll} \text{Ne:} & V(r) = [73,4 e^{-4,61r} - 0,0869 r^{-6}] 10^{-10} \text{ erg}, \quad (2,32 \text{ \AA} \leq r \leq 3,19 \text{ \AA}), \\ \text{Ar:} & V(r) = [153 e^{-3,62r} - 0,994 r^{-6}] 10^{-10} \text{ erg}, \quad (2,98 \text{ \AA} \leq r \leq 4,83 \text{ \AA}), \\ \text{Kr:} & V(r) = [5670 r^{-12} - 2,28 r^{-6}] 10^{-10} \text{ erg}, \quad (3,4 \text{ \AA} \leq r \leq 4,1 \text{ \AA}), \end{array}$$

melyeket számításainkban részben mi is felhasználtunk.

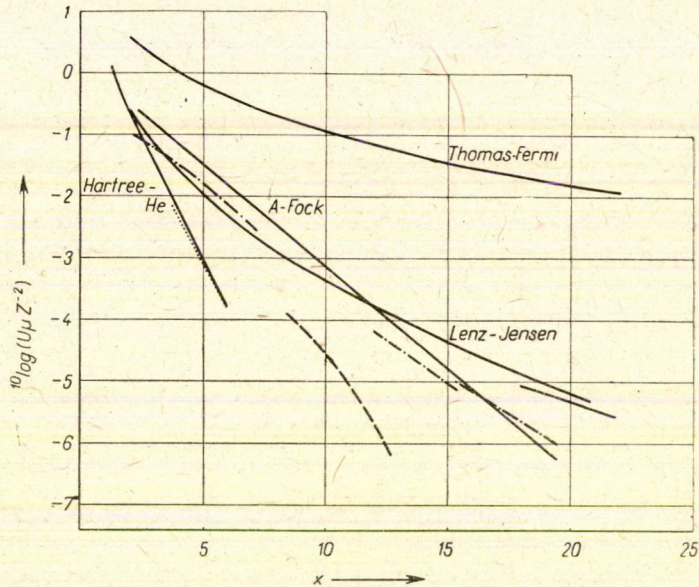
Az 1. ábrán felrajzolt kísérleti görbék jól láthatóan kisebb magtávolság-értékeknél egymás közelében futnak, s az univerzális viselkedés abban mutatkozik meg, hogy a nagyobb rendszámú elemek kölcsönhatási görbéi a mérések hibahatárain belül együtt futnak. Egyetlen kivételt láthatunk csak. A helium atomok kölcsönhatási energiája az univerzális lefutású görbéknek csak a közelében fut. A különleges viselkedés okát abban kereshetjük, hogy a helium atomnak csak két elektrona van, s ez a kevés elektronszámú atom így kevésbé illik bele azokba a statisztikus atomelméleti megfontolásokba, melyeknek alapján az univerzális lefutásra vonatkozó megfontolásainkat végeztük.

Érdekes összehasonlítani a kölcsönhatási energiák viselkedését nagyobb magtávolságértékeknél. Szemmel láthatóan a kölcsönhatási energiák ebben a tartományban egyáltalán nem mutatnak univerzális lefutást. Ennek okát a következőkben találhatjuk meg. A statisztikus atomelmélet, THOMAS—FERMI közelítése az atommagtól távoli részeken igen rossz közelítése a hullámmechanikának, s így nagy magtávolságoknál az atomok kölcsönhatási energiája sem mutathatja azt a lefutást, amit a fenti közelítő megoldás alapján, azaz a THOMAS—FERMI megoldás alapján elvárhatunk.

A 2. ábrán a kísérletileg meghatározott görbéken kívül feltüntettünk néhány elméletileg kiszámítottat is. Ezek közül a THOMAS—FERMI elmélet

¹⁰ E. A. MASON és W. E. RICE, J. Chem., Phys., 22, 843, 1954.

görbéje, különösen a nagy magtávolságú tartományban, magasan a kísérleti görbék felett megy. A *Thomas—Fermi*-féle atomok tehát sokkal jobban taszítják egymást, mint a valóságosak. Ennek oka természetesen az előbb már vázolt körülmény, ti. a *Thomas—Fermi*-féle atommodell sűrűsége az atommagtól távoli tartományokban jóval nagyobb, mint a hullámmechanikus atommodellé. Ezen a hibán segített *JENSEN* és *LENZ*. Az ő általuk bevezetett atommodell sűrűsége a magtól távoli tartományokban a hullámmechanikuséhoz hasonlóan viselkedik. Az ezzel a sűrűséggel számított kölcsönhatási energia különösen a belső tartományokban igen jó. Azt azonban, hogy nagy magtávolságérté-



2. ábra

keknél a *LENZ—JENSEN* modellel számított kölcsönhatási potenciál a kripton kölcsönhatási energiagörbéjének a közelében fut, véletlennek kell tekintenünk.

Feltüntettük végül a 2. ábrán két elem, a helium és az argon atomok azon kölcsönhatási energiáit, melyeket a „self-consistent“ módszerrel nyert sűrűségeloszlások segítségével határoztunk meg. A heliumra *D. R. HARTREE*¹¹ által számított sűrűségeloszlást és az argonra a kicserélődés figyelembevételével *D. R. HARTREE* és *W. HARTREE*¹² által megadott sűrűségeloszlást használtuk fel. Szembetűnő, hogy mindkét számított görbe milyen jól egyezik a kísérletiekkel, s különösen érdekes, hogy a nagy magtávolságértékeknél is megmarad

¹¹ *D. R. HARTREE*, Proc. Cambridge phil. Soc. **24**, 111 1928.

¹² *D. R. HARTREE* és *W. HARTREE*, Proc. Roy. Soc., **166**, 450, 1938.

ez a jó megegyezés. Ez útbóbbi tény is arra az általánosan ismert tényre utal, hogy a „self-consistent“ módszerrel, de különösen a *Fock*-féle kicserélődési hatás alapján módosított módszerrel meghatározott sűrűségeloszlások az atommágtól távoli tartományokban is helyesen adják vissza az atom valóságos elektronsűrűségét.

Számításainkat mindvégig a GOMBÁS által bevezetett egyszerűsített modell alapján végeztük. GOMBÁS az egyszerűsítés során felhasználta a *Thomas—Fermi*-egyenletet, melyet a hullámmechanikai sűrűségek nem elégítenek ki. Ennek dacára, mint egy előző munkánkban [9] már rámutattunk, nincs okunk kételkedni a hullámmechanikai sűrűségekkel nyert eredmények realitásában. Az itt számított görbék is ezt a tényt húzzák alá.

Összefoglalás

Semleges nemesgázatomok kölcsönhatási energiáit több kísérleti munka tárgyalja. A statisztikus atomelmélet segítségével lehet egy olyan koordinátarendszert találni, melyben az atommághoz közel eső tartományokban ezek a kölcsönhatási energiák jó közelítésben univerzális lefutásúak. A kölcsönhatási energia statisztikus, *Lenz—Jensen*-féle és „self-consistent field“ atommodellek segítségével meghatározott közelítő értékeit is részletesen diszkutálja a dolgozat.

(Beérkezett: 1959. VII. 2.)

*A Kossuth Lajos Tudományegyetem
Elméleti Fizikai Intézete,
Debrecen és
az MTA Elméleti Fizikai Kutatócsoportja,
Budapest*