

AZ ALUMÍNIUM FÉM KÖTÉSÉRŐL

GÁSPÁR REZSŐ

Bemutatta Gombás Pál r. tag az 1952. március 3-án tartott felolvasó ülésen

Bevezetés

Közismert tény, hogy fémekben az elektronok egy része — az atommagok közvetlen környezetét kivéve — teljesen szabad elektronokhoz hasonlóan viselkedik. Egy és két valenciaelektronnal bíró fémek tárgyalására a fenti tény számításba vételével igen jól bevált módszert dolgozott ki Gombás¹. A módszer a fém valenciaelektronjait az ú. n. fémelektronokat az iontörzs elektronjaitól külön kezelve, mint teljesen szabad elektronokat tárgyalja és a rácsenergiát a fémelektronok sajátenergiájából és a fémelektronoknak a törzselektronokkal és az atommaggal való kölcsönhatási energiájából építi fel. Az iontörzs elektronjaira nézve felteszi, hogy azoknak eloszlása, saját, valamint az atommaggal való kölcsönhatásából származó energiája a fémekben megegyezik a szabad atomokban felvett értékkel, tehát a fémes kötés következtében nem változik s így mint egy konstans elhagyható. A fémelektronoknak a törzselektronokkal való kölcsönhatási energiájának számítása, ha a fémelektronokat teljesen szabadoknak tekintjük, azonban csak úgy oldható meg sikeresen, ha azt egy modifikált potenciáltér segítségével végezzük el. Ez fémeknél eddig azonban csak gömbszimmetrikus sajátfüggvénnyel bíró, tehát például a sáv alján elhelyezkedő kis kinetikus energiájú elektronok esetére volt értelmezhető. A jelen dolgozat egyik célja, hogy a modifikált potenciáletteret a vezetési sávban magasabban fekvő, tehát nagyobb energiával rendelkező elektronokra is megadja és így három és több valenciás fémek elméleti tárgyalását is lehetővé tegye. Az elmélet próbakövéül az elméleti és gyakorlati szempontból is igen érdekes tulajdonságokkal rendelkező *Al* fémét választjuk.

1. A Φ -operátor bevezetése

Valenciaelektronok és fémelektronok sajátfüggvényei az iontörzs közelében igen bonyolult alakot öltenek a törzselektronok sajátfüggvényeire való ortogonalizálás miatt, ez a követelmény pedig a Pauli-elv következménye. Ha azonban a Pauli-elvet egy statisztikus potenciál bevezetésével tekintetbe vesszük, a sajátfüggvénynek az alakja az iontörzs közelében nem lesz döntő jelentőségű és az atom valenciaelektronjainak esetében egyszerű Slater típusú sajátfüggvénnyel, fémelektronok esetében pedig síkhullámokkal is mindenütt helyesen írjuk le azok viselkedését az energiaszámítás szempontjából. *Gombás*¹ szerint a

Pauli-elv következményeképpen fellépő potenciál

$$F^l = \gamma_0(\rho^{2/3} - \rho_l^{2/3}) \quad (1)$$

alakba írható, ahol $\gamma_0 = (3\pi^2)^{2/3} e a_0^{-1/2}$; ρ az iontörzs összes elektronjainak sűrűsége és ρ_l azon elektronok sűrűsége, melyeknek energiája kisebb mint a szóbanlevő elektron lehetséges legkisebb energiája. Így az *Al* atomban a *3s*-elektronra ható taszító potenciálban $\rho_0 \equiv 0$, a *3p* elektronban pedig $\rho_1 = 2\rho_{1s} + 2\rho_{2s}$, ahol ρ_{1s} , ill. ρ_{2s} az *Al* atom *1s*, ill. *2s* elektronjainak sűrűsége és végül a *3d* elektron esetében $\rho_2 \equiv \rho$, tehát $F^2 \equiv 0$ lenne. e a pozitív elemi töltés és a_0 a legkisebb körpálya sugara a *H*-atomban a Bohr-elmélet szerint.

A törzselektronok héjakba való tagozódásának a következménye az, hogy az (1) potenciál jellegzetesen változik a valenciaelektron mellékkvantumszáma szerint és az ugyanazon mellékkvantumszámmal rendelkező valenciaelektronokra ugyanaz. Így ahelyett, hogy a taszító potenciált elektrononként állapítanánk meg, formálisan bevezethetünk egy operátort Φ -t, mely a gömbfelületi függvények rendszerében diagonális és sajátértékei az (1) által meghatározott potenciálok, azaz $\Phi Y_l^m = F^l(r) Y_l^m$, ahol Y_l^m az a gömbfelületi függvény, amelyik az l mellék és m mágneses kvantumszámhoz tartozik. Biztos, hogy a Φ operátor hermitikus, hiszen sajátértékei valósak. Ha feltesszük, hogy lineáris is, akkor

$$\Phi(r, \vartheta, \varphi) = \frac{1}{c^2} F^l(r) M^2$$

alakban írható fel, ahol

$$M^2 = -\frac{\hbar^2}{4\pi^2} \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right].$$

M^2 az impulzusmomentum abszolút érték négyzetének operátora és $c^2 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2} l(l+1)$ ennek sajátértéke. Atomok valenciaelektronjainak esetében ez a felfogás ugyanazon eredményre vezet, mintha az (1) potenciállal számoltunk volna s előnye abban a formális tényben mutatkozik, hogy nem kell a valenciaelektron mellékkvantumszáma szerint külön-külön Schrödinger-egyenletet felállítani, hanem a sajátfüggvények és sajátértékek egy Schrödinger-egyenletből származtathatók.

Fémelektronok esetében azonban lényeges segítséget jelent a Φ operátor bevezetése. Ha szabad fémelektronjaink hullámszámvektora nem zérus, akkor az elektronok nem osztályozhatók a mellékkvantumszám szerint és így az (1) potenciálok közül sem választhatunk megfelelő számukra. A Φ operátor azonban akármilyen sajátfüggvényre alkalmazható és a számítások könnyen elvégezhetők, ha a sajátfüggvényt gömbfüggvények szerint előbb sorbafejtettük.

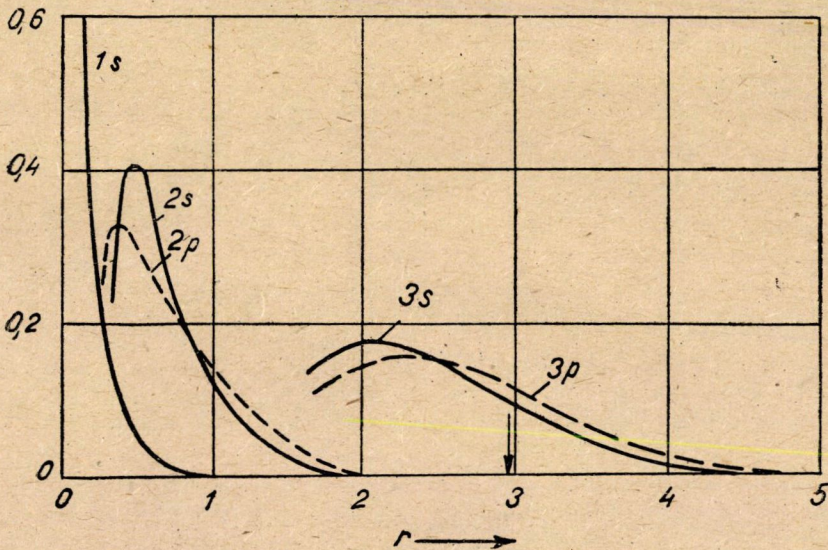
2. Fémelektronok az Al fémben

Az Al atom elektronjai a szokásos közelítést tekintve véve az $1s$, $2s$, $2p$, $3s$ és $3p$ állapotokban helyezhetők el. Ezek szerint az Al atom 13 elektronját a Pauli-elv szerint a fenti állapotok közt elosztva számára a

$$(1s)^2, (2s)^2, (2p)^6, (3s)^2, 3p$$

elektronszerkezeti képlet írható fel. Ha valenciaelektronoknak azokat az elektronokat nevezzük, melyek a látható, ill. közeli ultraibolya spektrum kibocsátásában vesznek részt, akkor két $3s$ és egy $3p$, azaz három valenciaelektronja van az Al atomnak.

Az Al fém elektronjainak energianívói — mint minden szilárd testé — sávokban helyezkednek el. Mint ismeretes², a sávok közül azok fognak kiszélesedni, s így a fémes kötésben szerepet játszani, melyekhez tartozó elektronok atomi sajátfüggvényei, ha az atommagokat rács távolságnyira hozzuk közel, jelentős fedést mutatnak. Az 1. ábrán az Al atom elektronjainak radiális sűrűségeit láthatjuk a magtól való távolság függvényében. A nyíl az Al fémben két legközelebb

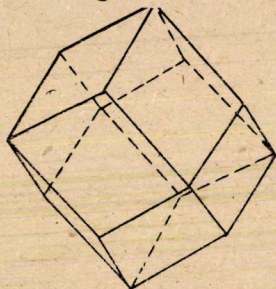


1. ábra Az Al-atom elektronjainak radiális sűrűségei. Az ábrán a radiális sűrűségnek a mag közelében való lefutását nem tüntettük fel

fekvő atommag távolságának felét jelöli. Azon elektronok energiaértékei, melyeknek radiális sűrűsége ezen a helyen jelentős, sávokká szélesednek ki s így a kötési energia és egyéb állandók számítását jelentős mértékben befolyásolják. Az ábra szerint³ a $3s$ és $3p$ elektronok jönnek tekintetbe ebből a szempontból és így az Al fémnél atomonként három fémelektronnal kell számolnunk. Az $1s$, $2s$ és $2p$ elektronok gyakorlatilag semmiféle fedést nem mutatnak. Ezeknek megfelelő sávok szélessége jelentéktelen és eloszlásuk,

energiájuk az atomban és fémekben ugyanannak vehető. Az $1s$, $2s$ és $2p$ elektronok hozzájárulása a rácsenergiához egy állandó.

Az Al fém lapcentrált köbös rácsban kristályosodik. Az előbb nyert eredményeknek megfelelően elképzelve az Al fémét, a következő modellt adhatjuk meg. A rácsponthoz helyezkednek el a háromszoros pozitív töltésű Al^{3+} -ionok és körülöttük atomonként 3–3 fémelektron. A tárgyalást *Wigner* és *Seitz*⁴ nyomán egy elemi cellára redukálhatjuk, ha tekintetbe vesszük, hogy a többi cella elektromosan neutrális. Ez az elemi cella, mint az a 2. ábrán látható, igen nagyfokú szimmetriája révén jól approximálható gömbbel. Vizsgáljuk meg a fémelektronok mozgását ebben az elemi gömbben. Az egy



2. ábra A felületi centrált rács elemi cellája

elektronra ható potenciál a gömb belsejében a mag és lezárt nemesgázszerű $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$ elektronhéj és a fémelektronok gömbszimmetrikus potenciáljaiból tehető össze. Feltesszük, hogy a kicserélődési és korrelációs hatás következtében a vizsgálandó elektron körül keletkező lyuk éppen elegendő arra, hogy átlagban egy elektront a cellától távol tartson.⁵ Így az egy elektronra ható potenciál számításánál csupán két fémelektron veendő tekintetbe. Ezeknek sűrűségét állandónak vettük. Így az összpote

$$V = \frac{Ze}{r} + V_e + V_f = \frac{ze}{r} + \left(V_e + \frac{(Z-z)e}{r} \right) + V_f, \quad (2)$$

ahol r a vizsgált hely távolsága a magtól, $Z=13$ az Al rendszáma. V_e az iontörzs elektronjainak potenciálja, melyet *D. R. Hartree*⁶ határozott meg és

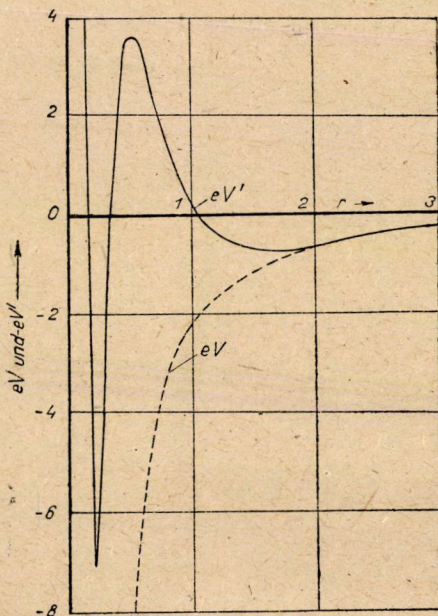
$$V_f = -2\pi\nu e \left(R^2 - \frac{r^2}{3} \right) \quad (3)$$

a két állandó sűrűségű fémelektron potenciálja. (3)-ban $\nu = 6/4\pi R^3$. R az elemi gömb sugara, z pedig a fémelektronok száma. (2)-ben ze/r a pontszerűnek gondolt iontörzs Coulomb-szerű potenciálja, $V_e + (Z-z)e/r$ az ion elektronfelhőjének nem Coulomb-szerű potenciálja és V_f a már ismert jelentéssel bír.

Ezen potenciáltérben meghatározott egyelektron sajátfüggvény azonban csak akkor fogja a fémelektron állapotát leírni, ha megfelelő módszerrel gondoskodunk, hogy az elektronnak elegendő magas kinetikus energiája legyen, különben törzselektron sajátfüggvényeket fog közelíteni. Az egyik lehet-

séges megoldás volna, hogy a sajátfüggvényeket az iontörzs minden egyes elektronjának sajátfüggvényére ortogonalizáljuk.⁷ Mi ezt azáltal érjük el, hogy a fémelektronok mozgását egy modifikált potenciáltérben határozzuk meg. A modifikált potenciál

$$V' = V + \Phi, \tag{4}$$



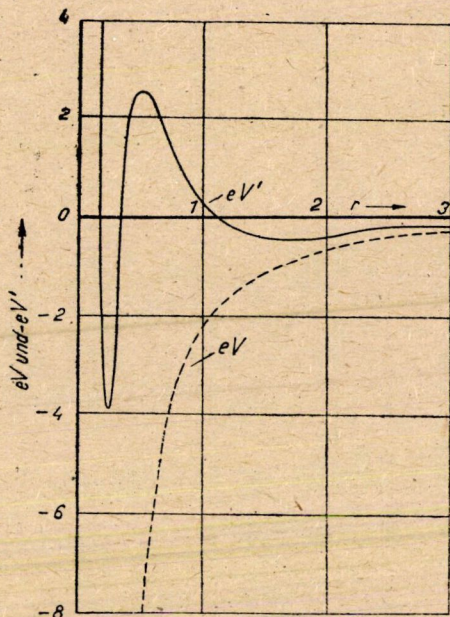
3. ábra Az s elektronok effektív potenciális energiája:

$$-eV' = -e \left[\frac{Ze}{r} + V_0 + V_f - \gamma \rho^{2/3} \right], \tag{kihúзва}$$

elektrosztatikus potenciális energia:

$$-eV = -e \left[\frac{Ze}{r} + V_0 + V_f \right], \tag{szaggatva}$$

ahol Φ az első részben már említett operátor, melynek meghatározását *Hartree* számításai⁸ teszik lehetővé, kinek számításaiból a ρ ill. ρ_1 sűrűségek meghatározhatók. A modifikált potenciál mind s , mind p elektronokra az elemi gömb több mint 75%-ában állandónak tekinthető. A megfelelő Schrödinger-egyenlet megoldása a fémelektronokra az elemi cella legnagyobb részében síkhullámot s így állandó sűrűségeloszlást ad. A (4) potenciál ezek szerint a fémelektronokra nézve az elemi cellának több mint 75%-ában „self consistent”. V' a maghoz közel eső helyeken nagy ingadozásokat mutat, ami azonban jelentéktelen, mert az elemi cella kis részében folyik le az ingadozás és a középértéktől való eltérés mindkét irányban gyakorlatilag egyforma.



4. ábra A p elektronok effektív potenciális energiája:

$$-eV = -e \left[\frac{Ze}{r} + V_s + V_f - \gamma_0 (e^{2/3} - e^{1/3}) \right] + \frac{e^2 a_0}{r^2}, \quad (\text{kihúzva})$$

elektrosztatikus potenciális energia:

$$-eV = -e \left[\frac{Ze}{r} + V_s + V_f \right]. \quad (\text{szaggatva})$$

3. A kinetikus energia számítása

A rácsenergia számítása a Gombás módszerével végzett számításokhoz⁹ nagymértékben hasonlóan történik. A fő eltérés a kinetikus energia számításában van. Ezt fogjuk részletesen ismertetni.

A teljesen szabadnak vett fémelektronokat írjuk le a

$$\psi_t = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(t \cdot r)}. \quad (5)$$

hullámfüggvénnyel. (5)-ben Ω az elemi gömb térfogata és \mathbf{f} az elektron hullámszám vektora, ami az elektron kinetikus energiájával az

$$E_k(\mathbf{f}) = \frac{1}{2} |\mathbf{f}|^2 \quad (6)$$

összefüggésben van.

A \mathbf{f} hullámszámvektor egy az abszolút nullaponton lévő teljesen elfajult elektrongáz esetében nullától egy maximális \mathbf{f}' hullámszámvektorig minden értéket felvesz. \mathbf{f}' értékét abból a követelményből határozzuk meg, hogy az elemi gömbben átlagban három fémelektron kell, hogy tartózkodjon. Ezen

feltételeknek megfelelően

$$\frac{2}{h^3} \Omega \frac{4\pi p'^3}{3} = z, \tag{7}$$

ahol p' a maximális impulzus. Tekintve, hogy

$$p' = \frac{h}{2\pi} k', \tag{8}$$

(7)-ből (8) segítségével kapjuk

$$\frac{\Omega}{\pi^2} \frac{k'^3}{3} = z. \tag{9}$$

$\Omega = 4\pi R^3/3$ és $z = 3$ behelyettesítése és átrendezés után

$$k' = 3 \left(\frac{\pi}{4} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{R} = \frac{2,768}{R}. \tag{10}$$

A fémelektronok kinetikus energiája két részből tehető össze, melyek a következők:

1. A teljesen szabad fémelektrongáz kinetikus energiájának átlagértéke

$$E_K = \kappa_k \nu^{\frac{3}{2}} \frac{4\pi R^3}{3} = 1,105 z^{\frac{3}{2}} e^2 a_0 \frac{1}{R^2}. \tag{11}$$

(11)-ben $\kappa_k = 3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} e^2 a_0$, 10 és $\nu = 3z/4\pi R^3$ a fémelektronok sűrűsége, z ezek száma.

2. Eddig azonban nem vettük tekintetbe, hogy a fémelektronok a Pauli-elv következményeképpen egy magasabban fekvő ún. n. vezetési sávban vannak. Az első részben mondottak szerint a Φ operátor bevezetése a Pauli-elvet ebből a szempontból helyettesíteni képes. A Φ operátor térbeli és az összes fémelektronokra vonatkozó átlagértéke fogja a kinetikus energia második igen jelentős részét adni.

Fejtsük az (5) hullámfüggvényt az ismert módon sorba¹⁰

$$\psi_t = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(t \cdot r)} = \frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(t \cdot r_n)} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \vartheta) \tag{12}$$

ahol r_n egy rácspontot meghatározó rádiuszvektor, $k = |t|$, $r = |r - r_n|$ és

$$j_l(kr) = \left(\frac{\pi}{2kr} \right)^{\frac{1}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(kr), \tag{13}$$

ahol $J_{l+\frac{1}{2}}$ egy $l + \frac{1}{2}$ rendű Bessel-függvény.

(1), (12) és (13) segítségével könnyen képezhető a Φ operátornak az elemi cellára vonatkozó átlagértéke

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}_t &= \int \psi_t^* \Phi \psi_t d\tau = \\ &= \frac{2\pi^2}{\Omega k} \gamma_0 \left\{ \int_0^R J_{\frac{1}{2}}^2(kr) \varrho^{3/2}(r) r dr + 3 \int_0^R J_{\frac{3}{2}}^2(kr) [\varrho^{3/2}(r) - \varrho_1^{3/2}(r)] r dr \right\}, \tag{14} \end{aligned}$$

ahol dv a térfogatelem. (14)-ben csupán két tag marad meg, mert az Al fém esetében $F' \equiv 0$, ha $l \geq 2$. Ha az egész sávra vonatkozóan akarunk felvilágosítást, vagyis ennek az energiárésznek a teljes energiához való hozzájárulását akarjuk meghatározni, akkor még a sáv összes hullámszámvektorai szerint átlagolnunk kell. Az átlagérték (14)-ből egyszerűen adódik. (9)-hez hasonlóan nyerhető, hogy abban a gömbhéjban, melyik a k és $k+dk$ sugarú gömbök közé esik,

$$\frac{\Omega}{\pi^2} k^2 dk \quad (15)$$

állapot esik. (14)-ből és (15)-tel kapjuk

$$\begin{aligned} \bar{\Phi} &= \frac{\Omega}{\pi^2} \int_0^{k'} \bar{\Phi}_t k^2 dk = \\ &= \gamma_0 \left\{ \int_0^R \varrho^{2/3}(r) \left[J_{\frac{1}{2}}^2(k'r) - J_{\frac{1}{2}}(k'r) J_{\frac{3}{2}}(k'r) \right] k'r d(k'r) + \right. \\ &\quad \left. + 3 \int_0^R [\varrho^{2/3}(r) - \varrho_1^{2/3}(r)] \left[J_{\frac{3}{2}}^2(k'r) - J_{\frac{1}{2}}(k'r) J_{\frac{5}{2}}(k'r) \right] k'r d(k'r) \right\} \quad (16) \end{aligned}$$

(16) a Φ -operátor átlagértékét, általában z , ha k' -t (10) határozza meg, tehát Al fém esetében 3 fémelektronra adja meg. (16) a benne szereplő $\varrho^{2/3}$ ill. $\varrho_1^{2/3}$ függvények miatt, melyek tabellázott függvények, csak numerikusan határozható meg. $\bar{\Phi}$ értékét az Al -fémre annak egyensúlyi helyzetének környezetébe eső néhány R esetében az I. táblázatban adjuk meg.

I. táblázat. A $\bar{\Phi}$ és W_K értéke az egyensúlyi helyzet környezetébe eső néhány R értékre. A szereplő mennyiségeket atomi egységekben adtuk meg, tehát R -t a legkisebb Bohr-féle hidrogénsugarban a_0 -ban, W_K -t és $\bar{\Phi}$ -t $\frac{e^2}{a_0}$ egységben, ahol e az elemi töltés.

R	$\bar{\Phi}$	W_K
2,8	1,1975	1,2884
2,9	1,0858	1,1597
3,0	0,9848	1,0475
3,1	0,8939	0,9494
3,2	0,8137	0,8631
3,3	0,7439	0,7870
3,4	0,6846	0,7196

Ha minden fémelektron sajátfüggvénye gömbszimmetrikus volna (nem ez a helyzet), akkor (16) helyett

$$W_K = 3ze^2 I_K \frac{1}{R^3} \quad (17)$$

értéket kapnánk az elektronoknak a Pauli-elv következményeképpen beálló

kinetikus energia növekedésére. (17)-ben

$$I_K = \frac{\gamma_0}{e} \int_0^{\infty} \varrho^{3/2}(r) r^2 dr \quad (18)$$

és (18)-ban a felső határt R helyett ∞ -be helyeztük, tekintetbe véve ϱ exponenciális eltűnését. Az I. táblázatban W_K értékeit is felsoroltuk. Látható, hogy $\bar{\Phi}$ értékei kisebbek W_K -nál, vagyis a sajátfüggvény szerkezetének pontos tekintetbevétele az energiát mélyíti.

4. A potenciális energia számítása

A fémelektronok sajátenergiájának számításánál a következő tagokat kell figyelembe venni. A fémelektronok kölcsönös Coulomb-szerű elektrosztatikus kölcsönhatását

$$E_C = \frac{3z^2 e^2}{5} \frac{1}{R}, \quad (19)$$

a fémelektronok kicserélődési energiáját

$$E_A = -0,4582 z^{4/3} e^2 \frac{1}{R} \quad (20)$$

és a korrelációs energiát, mely a következő közelítő kifejezéssel számolható

$$E_W = -0,0172 z \frac{e^2}{a_0} - 0,0577 z^{4/3} e^2 \frac{1}{R}, \quad (21)$$

ahol z ismét a fémelektronok száma.

A fémelektronoknak az iontörzsszel való tiszta elektrosztatikus Coulomb és nem Coulomb-szerű tagjai könnyen számíthatók, mert az operátorok függetlenek a hullámszámvektortól s így a különböző hullámszámvektorú elektronokra az átlagérték ugyanaz, mint a sáv alsó szélén levő elektronra. Így nyerjük a Coulomb-szerű tagra egyszerű számítás után

$$W_C = -\frac{3z^2 e^2}{2} \frac{1}{R}. \quad (22)$$

A nem Coulomb-szerű elektrosztatikus energiára pedig, tekintetbe véve a potenciálnak nagy távolságban való exponenciális eltűnését, kapjuk

$$W_E = -3ze^2 I_E \frac{1}{R^3}, \quad (23)$$

ahol

$$I_E = \frac{1}{e} \int_0^{\infty} \left(V_e + \frac{(Z-z)e}{r} \right) r^2 dr. \quad (24)$$

A fém és törzselektronok kicserélődési energiája az előzőekhez hasonlóan függetlenül az elektronnak a sávban elfoglalt helyétől a következő alakban

adható meg:

$$W_A = -3z I_A e^2 \frac{1}{R^3} + \alpha z^{1/3} e^2 \frac{1}{R^4}, \quad (25)$$

ahol

$$I_A = \frac{4}{3} \frac{\alpha_a}{e^2} \int_0^{r_g} \rho^{1/2}(r) r^2 dr \quad \text{és} \quad \alpha = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{\alpha_a}{e^2} r_g^3. \quad (26)$$

Itt $\alpha_a = 3^{1/3} e^2 / 4\pi^{1/3}$ és r_g egy határsugár, melynél a ρ sűrűség a Thomas—Fermi—Dirac atommodell határsűrűségének értékét veszi fel.¹¹

Az $E_C + W_C$ energiaösszeg pontosabban is tekintetbevehető. A Madelung-módszer segítségével Fuchs¹² végezte el a számításokat és a felületi centrált rácsra

$$E_C' + W_C' = - \frac{0,89586 z^2 e^2}{R} \quad (27)$$

kifejezést kapta. (19) és (22) összege a pontosabb (27)-től kevesebb, mint 0,5%-kal tér el. Az eltérés tekintetbevétele azonban az általunk végzett számításoknál indokolt, mert z^2 értéke egy nagyságrenddel nagyobb, mint pl. az alkáli fémeknél, ahol a különbséget el szokás hanyagolni.

5. A rácsenergia számítása és az abból vonható következtetések

Az Al fém rácsenergiája $U(R)$ alatt azt az energiamennyiséget értjük, amely szükséges ahhoz, hogy az Al fémet egymástól végtelen távol lévő pozitív Al^{3+} -ionokra és elektronokra felbontsuk. A (11) és (16) kinetikus és a (20), (21), (23), (25) és (27) potenciális energiák összege adja a rácsenergiát

$$U(R) = E_K + \bar{\Phi} + E_A + E_W + W_E + W_A + E_C' + W_C'. \quad (28)$$

Az 5. ábrán a rácsenergia változását látjuk az egyensúlyi helyzet környezetében.

(28) segítségével a fontosabb fémállandók azonnal számolhatók. A nyugalmi ráctávolságnál a rácsenergiának minimuma van, azaz

$$\left(\frac{dU}{dR} \right)_{R=R_0} = 0, \quad (29)$$

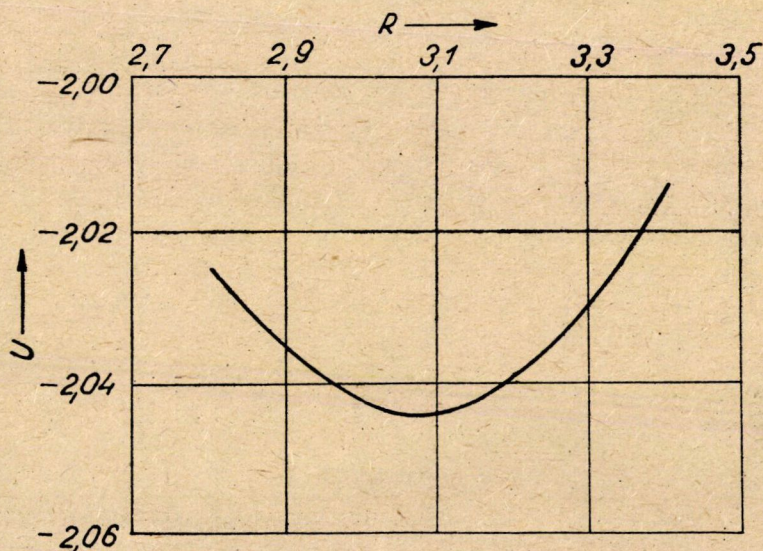
melyből (28) segítségével az egyensúlyi helyzetben az elemi gömb sugara R_0 és belőle az $a = 2R_0 \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{1/3}$ képlet segítségével a nyugalmi ráctávolság értéke meghatározható. A nyugalmi ráctávolság ismeretében meghatározhatjuk a rácsenergiának hozzá tartozó értékét U_0 -t. A rácsenergiából és a szabad atom ionizációs energiáiból pedig megkaphatjuk a fém szublimációs hőjét

$$S = |U_0| - I_1 - I_2 - I_3 \quad (30)$$

ahol $I_1 = 5,97 \text{ eV}$; $I_2 = 18,8 \text{ eV}$; $I_3 = 28,5 \text{ eV}$ az Al atom első, második és harmadik ionizációs energiái.¹³

Végül még egy igen fontos atomi állandó, a kompresszibilitás is könnyen számítható, mert a nyugalmi rácsávolságnál a rácsenergiával a következő összefüggésben van:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{12\pi R_0} \left(\frac{d^2 U}{dR^2} \right)_{R=R_0} \quad (31)$$



5. ábra. Az Al-fém rácsenergiája az egyensúlyi helyzet környezetében. U és R értékei atomi egységben vannak megadva

A fent felsorolt atomi állandók számított és kísérleti értékeit a II. táblázatban állítottam össze. Az elméleti és kísérleti értékek megegyése, mint a tabellából látható, igen jó.

II. táblázat. Az Al fém néhány struktúrától nem függő állandójának elméleti és kísérleti értéke

	Rácsenergia kcal/mol.	Rácsállandó Å	Szublimációs energia kcal/mol.	Kompresszibili- tás cm^2/din .
Számított	1281,6	4,17	54,8	$0,74 \cdot 10^{-12}$
Kísérleti	1286,8	4,04	60	$0,95 \cdot 10^{-12}$

Összehasonlítás céljából számításokat végeztünk olyan feltételek mellett is, hogy az összes fémelektronokra ható taszító potenciál megegyezik az s elektronokra érvényes $F^0 = \gamma_0 q^{2/3}$ potenciállal. A III. táblázatban ezeket a számított értékeket láthatjuk néhány, a számítás folyamán felhasznált állandó értékével együtt. A II. és III. táblázat adatait összevetve látható, hogy a következetesen véghezvitt számítás a kísérleti eredményekkel jobb összhangban van,

III. táblázat Az a , U_0 , S és z állandók számított értékei az Al-fémre és a számítás elvégzéséhez szükséges r_g , I_E , I_K , I_A állandók. Az állandókat annak feltételezésével számítottuk, hogy az összes fémelektronoknál a Pauli-elvet helyettesítő potenciál az s elektronokra érvényes.

a Å-ben	U_0 kcal/mol.	S kcal/mol.	z cm ² /din.	r_g a_0 -ban	I_E a_0^2 -ban	I_K a_0^2 -ban	I_A a_0^2 -ban
4,33	1248,0	21,2	$0,77 \cdot 10^{-12}$	1,91	0,6614	3,1425	0,8828

mint az itt említett. Ennek oka az, hogy a Φ operátor átlagértékének számításánál tekintetbe vettük a fémelektronok sajátfüggvényének asszimmetriáját.

Megjegyezzük, hogy teljesen téves volna a taszító potenciál átlagértékének számításánál a fémelektronok megoszlását s és p elektronokra a szabad atomban meglevő 2:1 arányban felvenni. Ezzel a feltevessel végzett számítások pl. a szublimációs energiára, a mért érték háromszorosát s a nyugalmi rácsávolságra pedig a mért értéknél lényegesen kisebb értéket adtak volna.

Budapesti Műszaki Egyetem
Fizikai Intézete.

IRODALOM

- ¹ P. Gombás, Nature (London) 157, (1946) 668; Hung. Acta Physica 1, No. 2, 1947 Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien 1949, ahol a többi irodalom is megtalálható.
 - ² Lásd pl. F. Seitz: The Modern Theory of Solids. McGraw Hill Book Company, London 1949 303–308.
 - ³ Az Al atom elektronjainak az ábrán látható radiális sűrűségei $1s$, $2s$, $2p$ elektronok esetében „self consistent field“ számításokból, $3s$ és $3p$ elektronok esetében variációszámításból ismert sajátfüggvények segítségével adódtak. D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) 151, (1935) 96; B. Kozma és A. Kónya, Zs. f. Phys. 118, (1941) 153 és a szerző nem publikált munkája.
 - ⁴ E. Wigner és F. Seitz, Phys. Rev. (2) 43, (1933) 804.
 - ⁵ J. C. Slater, Phys. Rev. (2) 81, (1951) 385.
 - ⁶ D. R. Hartree l. c.
 - ⁷ C. Herring, Phys. Rev. (2) 57, (1940) 1169.
 - ⁸ D. R. Hartree l. c.
 - ⁹ P. Gombás l. c.
 - ¹⁰ Lásd pl. S. Flüge u. H. Marschall, Rechenmethoden der Quantentheorie, Springer, Berlin, 1945, 97.
 - ¹¹ Lásd pl. P. Gombás: Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien 1949.
 - ¹² K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. London (A) 151, (1935) 585.
 - ¹³ Landolt—Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. Springer, Berlin, 1951. 211.
 - ¹⁴ A kísérleti rácsenergia értékét az első három ionizációs energia és a szublimációs energia összegeként kaptuk. Az utóbbi értékét az abszolút hőmérsékleti skála nullpontján lásd a H. G. Grimm és H. Wolff, Geiger—Scheels Handbuch d. Phys. XXIV./II., 2. Aufl. 1073. Springer, Berlin.
- A kompresszibilitás kísérleti értékét Bridgman szobahőmérséklet körüli hőfokon nyert méréseiből lineáris extrapolációval kaptuk. Lásd: Bridgman, Proc. Amer. Acad. of Art. and Sci. 58, (1923) 165.