

ATOMELEKTRONOK SAJÁTFÜGGVÉNYÉNEK ÉS ENERGIAJÁNAK KÖZELÍTŐ MEGHATÁROZÁSÁRA SZOLGÁLÓ ANALITIKUS MÓDSZERRŐL

GÁSPÁR REZSŐ

Bemutatta Gombás Pál r. tag az 1952. június 16-án tartott felolvasó ülésen

Bevezetés

Anyagszerkezeti problémák elméleti vizsgálata szempontjából lényeges, hogy az atomok elektroneloszlását és az elektronok lehetséges energiaértékeit ismerjük. A probléma hullámmechanikai megoldására több módszer kínálkozik, melyek közül azonban csak kettőt, a variációs módszert és a self-consistent field módszert alkalmazták rendszeresen ilyen természetű atomproblémák megoldására.¹ Mindkét módszerrel azonban a felmerülő számolástechnikai nehézségek miatt csak korlátolt számban végeztek számításokat. A variációs módszer alkalmazását az nehezíti meg, hogy a magasabb rendszámú elemeknél számításba veendő nagyobb energiájú elektronok sajátfüggvényei igen bonyolult alakúak s ennek megfelelően a variálandó energiakifejezés is bonyolult. A variációs módszernek nagyobb rendszámú elemekre való alkalmazását akadályozó nehézségeket újabban a statisztikus atomfizika segítségével sikerült elhárítani.² A self-consistent field módszer alkalmazásában az jelenti a fő nehézséget, hogy a módszerrel együttjáró numerikus számolási munka, különösen nagyobb rendszámú elemek esetében olyan nagymennyiségű, hogy csak megfelelően megválasztott, különösen erre a célra szolgáló gépekkel lehet belátható időn belül elvégezni.

A jelen dolgozat célja, hogy egy a statisztikus atomfizikától tanult jó gondolat segítségével az eddig végzett self-consistent field számítások potenciáljait a periódusos rendszernek csaknem összes elemeire általánosítsa és így fontos atomfizikai állandóknak a periódusos rendszer összes elemeire való meghatározását tegye lehetővé. Első alkalmazásként a potenciált univerzális potenciál-függvényül használtuk fel az elektron Schrödinger-egyenletében. Így sikerült egy analitikus közelítő módszer segítségével a periódusos rendszer összes elemeire az $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -, $4f$ -elektronok sajátfüggvényeit és energiatermjeit meghatározni.

A potenciál meghatározása

Vizsgáljunk egy semleges Z rendszámú atomot. Ennek potenciálja

$$V = \frac{Z_p e}{r}, \quad (1)$$

ahol $Z_p e$ az effektív magtöltést, e az elemi töltést jelöli és r a szóbanlévő helynek

az atommagtól való távolsága. Z_p egy semleges atomban a következőképpen változik. A mag helyén értéke megegyezik a rendszámmal, Z -vel. A magtól távolodva az elektronok árnyékoló hatása kezd érvényesülni s így az effektív magtöltés értéke csökken. A magtól nagyobb távolságra, semleges atomról lévén szó, igen gyorsan eltűnik. Z_p lefutását lényegében az atomról-atomra változó rendszám és elektronfelhő határozzák meg. Így az effektív magtöltés lényegesen más lefutást mutat a különböző rendszámú atomokra vonatkozólag. Megpróbálhatjuk azonban úgy transzformálni, hogy lefutásuk jó közelítéssel megegyezzek. Erre a transzformációra útmutatást a statisztikus elmélettől nyerhetünk.

A statisztikus atomelméletben a jól ismert Thomas—Fermi egyenlet⁵

$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\varphi^{3/2}}{x^{1/2}} \quad (2)$$

határozza meg az atomi rendszerben uralkodó potenciáeloszlást. A (2)-ben szerepet játszó $\varphi(x)$ függvény a potenciállal

$$\varphi(x) = \frac{r}{Ze} (V - V_0) \quad (3)$$

képlet szerint függ össze. (3)-ban a már ismert mennyiségeken kívül szereplő V_0 állandó semleges atomokra 0, és az x változó az r -rel az

$$x = \frac{r}{\mu}, \quad \mu = \frac{0,8853 a_0}{Z^{1/3}} \quad (4)$$

egyenlet szerint függ össze. (2)-nek a $\varphi(0) = 1$, $\varphi(x_0) = 0$ és $\varphi'(x_0) = 0$ határfeltételek melletti, azaz a semleges atomokra vonatkozó megoldása $\varphi_0(x)$ univerzális függvény.

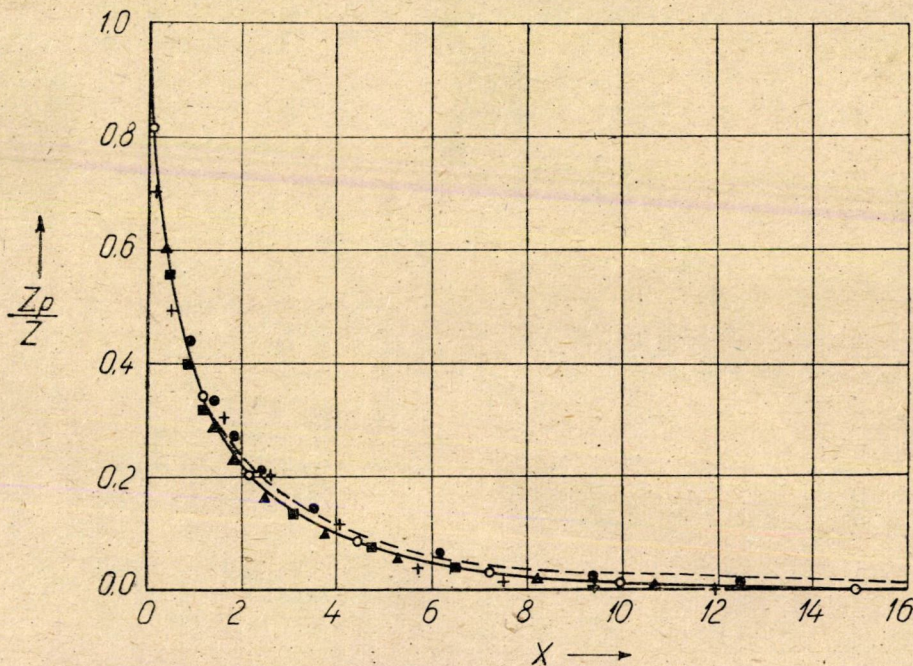
Az effektív magtöltés szoros összefüggésben van a $\varphi_0(x)$ függvénnyel. Definiáljunk az (1)-ben szereplő Z_p -hez hasonlóan a statisztikus atomelméletben is egy effektív magtöltést Z'_p -t. Behelyettesítve (1)-et (3)-ba és tekintetbe véve, hogy $V_0 \equiv 0$, nyerjük, hogy egy semleges atomra a statisztikus atomelméletben

$$\varphi_0(x) = \frac{Z'_p}{Z}. \quad (5)$$

Tehát Z'_p/Z a redukált effektív magtöltés a Thomas—Fermi-féle statisztikus atommodellben semleges atomokra vonatkozóan univerzális függvény.

A statisztikus elmélet Thomas—Fermi-féle közelítésének a hullámmechanikai self-consistent field módszerben a kicserélődés nélküli, ú. n. Hartree-féle közelítés felel meg. Ha Z'_p/Z univerzális a statisztikus elméletben, akkor várható, hogy a Hartree-féle redukált effektív magtöltések, Z'_p/Z -k sem túlságosan különböznek egymástól, feltéve, ha megfelelő koordináta rendszerbe transzformáljuk őket. A statisztikus elmélet szerint a (4) alatt definiált x változót kell független változónak bevezetni, hogy a várt egységes lefutás szembe-

tűnjék. Az 1. ábrán tüntettük fel néhány elem atomjának a self-consistent field módszer Hartree közelítésében számolt redukált effektív magtöltéseit. Nem tüntettünk fel minden számított pontot, hogy áttekinthető legyen az ábra. Az ábrán ugyancsak feltüntettük szaggatott vonallal kihúzva a Thomas—Fermi-féle statisztikus atommodell redukált effektív magtöltését, a $\varphi_0(x)$ -t. Először is szembetűnik, hogy a self-consistent field módszerrel számított redukált effektív magtöltések szórása igen csekély, különösen nyilvánvaló ez akkor, ha tekintetbe vesszük, hogy annyira különböző rendszámú elemek vannak köztük, mint a berillium ($Z=4$), vas ($Z=26$) és a higany ($Z=80$). Jól látható az is, hogy a Thomas—Fermi módszerrel számított redukált effektív magtöltés az atom belső részeiben igen jól közelíti a self-consistent field módszerrel számítottat.



1. ábra. A redukált effektív magtöltések ábrázolása univerzális koordinátarendszerben.

A „self-consistent field“ módszerrel számított pontok:

○ Hg ■ W ▲ Kr ● Ca + Be,

----- A Thomas—Fermi elmélet $\varphi_0(x)$ görbéje,

————— $Z_p/Z = e^{-\lambda_0 x} / (1 + A_0 x)$ a (7) alatti paraméter értékekkel.

A magtól nagyobb távolságra azonban a két módszer lényegesen különböző eredményt ad, a self-consistent field módszerrel számított görbék exponenciálisan eltűnnek, a Thomas—Fermi módszerrel számított görbe pedig ezek fölött halad és sokkal lassabban, úgy mint $1/r^3$ tűnik el. Az 1. ábrán jól látható, hogy a redukált effektív magtöltés a self-consistent field módszer Hartree-féle változatában is jó közelítéssel univerzális függvénynek tekinthető. Azt a

megjegyzést kell azonban tennünk, hogy ez az állítás csak a választott koordinátarendszerben igaz, tehát az x változó bevezetésével. Fordítva viszont igaz, hogy az x változóról r -re térve át, megkaphatjuk az egyes atomok effektív magtöltésének lefutását és így (1) segítségével a potenciált.

A további lépéseket igen változatos módon tehetjük meg. Bármely elemre kaphatunk közelítő effektív magtöltés értékeket, ha egy elemre pl. Hg-ra a már elvégzett kicserélődés nélküli self-consistent field számításokat a (4) transzformáció segítségével a kívánt rendszámnak megfelelő koordinátarendszerbe transzformáljuk. Ennél a transzformációnál természetesen tekintetbe kell venni, hogy a redukált effektív magtöltés Z_p/Z az univerzális függvény és így a transzformáció alkalmával ennek értékei mennek át változatlanul. Így jó numerikus közelítő potenciált nyerhetünk, mely a maghoz. közeleső részekben közelít jól, de amely a magtól távolabbeső részekben is a hullámmechanika által megkövetelt lefutást mutatja.

Egy igen fontos másik lehetőség az, hogy olyan analitikus kifejezést keressünk, amelyik a redukált effektív magtöltés lefutását az összes atomokra megadja. Igen jó analitikus alaknak bizonyul

$$\frac{Z_p}{Z} = \frac{e^{-\lambda_0 x}}{1 + A_0 x}, \quad (6)$$

mert csupán két paramétert tartalmaz és a λ_0 és A_0 paraméterek célszerű megválasztása esetén igen jól közepeleli Z_p/Z -nek az 1. ábrán látható értékeit. Az 1. ábrán látható kihúzott görbe (6)-nak

$$\lambda_0 = 0,1837 \quad \text{és} \quad A_0 = 1,05 \quad (7)$$

paraméter értékekhez tartozó görbéje és igen jól közelíti a nehéz atomok Z_p/Z -jét. Az I. táblázatban közöljük összehasonlítás céljából a higanyatomra meghatározott Z_p/Z értékeket mind a self-consistent field módszer, mind a mi általunk (6)-ból számított esetben. Tekintve, hogy analitikus formulánk csupán két paramétert tartalmaz, a meggyezés kitűnőnek nevezhető.

I. TÁBLÁZAT

Néhány redukált effektív magtöltés érték a Hg atomra vonatkozólag

x	Z_p/Z Hartree szerint	$Z_p/Z =$ $= e^{-\lambda_0 x} / (1 + A_0 x)$
0,19	0,794	0,801
0,517	0,595	0,592
1,295	0,345	0,339
2,32	0,1879	0,1905
3,52	0,1134	0,1140
4,9	0,0678	0,0680
7,45	0,0289	0,0297
9,6	0,0161	0,0162
15,0	0,005	0,0026

Az így minden atom számára előállított Z_p/Z -t számos probléma megoldására használhatjuk fel. Első alkalmazásként megmutatjuk, hogy a (6) és (1) kombinálásával nyert potenciált az egy elektronra vonatkozó Schrödinger-egyenletben univerzális potenciálfüggvényként használva a periódusos rendszerben az összes elemek atomjaiban lévő $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -, $4p$ -elektronok sajátfüggvényeit és energiatermjeit jó közelítéssel meghatározhatjuk.

A Schrödinger-egyenlet felállítása és megoldása

A többelektronos atomoknál használatos egyelektron-közelítést alkalmazva feltételezzük a self-consistent field módszer Hartree-közelítéséhez hasonlóan, hogy a teljes atom sajátfüggvénye az egyes elektronok sajátfüggvényeiből egyszerű szorzatalakban állítható elő és hogy az elektronok egy centrálszimmetrikus potenciáltérben mozognak. Mivel feltevésünk szerint az elektronok mozgását meghatározó potenciál mindig centrálszimmetrikus, a sajátfüggvény ψ szögtől függő része gömbfelületi függvény. Egy elektron teljes sajátfüggvénye tehát

$$\psi = R(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \tag{8}$$

lesz. (8)-ban l és m a vizsgálat alá vett elektron mellék- és mágneses kvantumszámait és Y_{lm} az l és m indexű gömbfelületi függvényt jelenti. A radiális részt, $R(r)$ -t meghatározó Schrödinger-egyenlet pedig a következő alakban írható

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \left[\frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(\varepsilon + \frac{Z_p e^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f = 0, \tag{9}$$

ahol $f(r) = rR(r)$. (9)-be (6)-ból Z_p -t behelyettesítve nyerjük az l mellékkvantumszámú elektronok sajátfüggvényét és energiáját meghatározó Schrödinger-egyenletet. Az előzőekben mondottak szerint (8) az összes előforduló elemekre érvényes és így megoldása is különös érdekességgel bír.

A (9) differenciálegyenlet megoldása a $\frac{Z_p}{r} = \frac{Z}{r} \frac{e^{-\lambda_0 x}}{1 + A_0 x}$ potenciál segítségével komplikált volna és analitikus formában nem is lehetséges. Van azonban egy másik járható út. *Rasetti*⁵ megmutatta, hogy a (9) differenciálegyenlet megoldását a következőképpen végezhetjük el. A (9) differenciálegyenlet megoldása könnyen megadható, ha a potenciál

$$\frac{Z_p^0 e}{r} = \frac{Z^* e}{r} + \frac{1}{2} \frac{\lambda e a_0}{r^2} + \frac{\chi_0}{e} \tag{10}$$

alakba írható. Ekkor a Schrödinger-egyenlet megoldása

$$f = A r^{n^*} e^{-\gamma r} \tag{11}$$

alakú, ahol n^* és γ a sajátfüggvény alakját meghatározó állandók és A egy normálási állandó. A (9), (10) és (11) képletekben szereplő mennyiségek a következő összefüggésben vannak egymással

$$n^* = \frac{1}{2} \{ [1 - 4\lambda + 4l(l+1)]^{1/2} + 1 \}, \quad (12)$$

$$\gamma = \frac{Z^*}{n^* a_0} \quad (13)$$

és az energiaértéket az

$$\varepsilon = -\frac{1}{2} \gamma^2 e^2 a_0 - \chi_0 \quad (14)$$

egyenlet szolgáltatja. A (10)-ben szereplő három paramétert Z^* -, λ - és χ_0 -t úgy választjuk meg, hogy Z_p/r és Z_p^0/r , valamint ezeknek első és második differenciálhányadosai a (11) függvény maximumának helyén, a

$$r_m = \frac{n^*}{\gamma} \quad (15)$$

helyen megegyezzenek. Ez a választás biztosítja, hogy azon a helyen, ahol a szóban lévő elektron radiális sűrűsége

$$4\pi f^2 = 4\pi r^2 R^2(r) = 4\pi A^2 r^{2n^*} e^{-2\gamma r} \quad (16)$$

a legnagyobb értékét veszi fel és ennek közvetlen környezetében a közelítő potenciál a valósággal nagy mértékben megegyezik. Mivel a módszer olyan, hogy a potenciál közelítése mindig a vizsgált sajátfüggvényre nézve legjelentősebb helyen és ennek környezetében a legjobb, biztos, hogy a (11) alakú sajátfüggvények közül a fenti módszerrel adott megoldás a valóságos sajátfüggvényt legjobban közelíti meg. Különösen jó ez a közelítés akkor, ha a sajátfüggvénynek a maximuma éles, mint ez az atomok belső elektronjainak sajátfüggvényeinél tényleg tapasztalható. Kevésbé lesz jó a közelítés, ha a sajátfüggvény maximuma nem olyan kifejezetten éles, mert ekkor a potenciálnak a maximumtól távolabb fekvő értékei is számításba jönnek. Ebben az esetben az energia és a sajátfüggvény megváltozását perturbációs számítás segítségével kell figyelembe venni.

Az egyes paraméterek meghatározása ezek után a következőképpen történhetik. Az χ_0 paraméter értéke az első és második differenciálhányadosban nem fordul elő és így a Z^* és λ paraméterek tőle függetlenül határozhatók meg. A Z_p/r és Z_p^0/r függvényeknek az r_m helyen való megegyezéséből viszont a χ_0 paraméter határozható meg, ha már Z^* -t és λ -t előzőleg meghatároztuk. A deriválások elvégzése és átrendezés után (6) és (10) felhasználásával kapjuk

$$\begin{aligned} \lambda a_0 &= Z\mu f_\lambda(x_m) = \\ &= Z\mu \frac{x_m^3 e^{-\lambda_0 x_m}}{(1 + A_0 x_m)^3} [2\lambda_0 A_0 + 2A_0^2 + \lambda_0^2 + 2(\lambda_0 A_0^2 + \lambda_0^2 A_0) x_m + \lambda_0^2 A_0^2 x_m^2], \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} Z^* r_m &= Z\mu f_{Z^*}(x_m) = \\ &= Z\mu \frac{x_m e^{-\lambda_0 x_m}}{(1 + A_0 x_m)^3} [1 + (\lambda_0 + 3A_0) x_m - \lambda_0^2 x_m^2 - (\lambda_0 A_0^2 + 2\lambda_0^2 A_0) x_m^3 - \lambda_0^2 A_0^2 x_m^4]. \end{aligned} \quad (18)$$

A (17) és (18)-ban szereplő $x_m = r_m/\mu$ a radiális sűrűség maximumának

helyét határozza meg. Említésre méltó, hogy λ és Z^*r_m a rendszámtól, ha x_m -nek a rendszámtól való függését nem tekintjük, csupán a $Z\mu$ faktoron keresztül függ, míg f_λ és f_{Z^*} az x változó bevezetésével a rendszámtól független univerzális függvények lesznek. (17) és (18)-ből kiindulva a (12), (13) és (15) egyenletekből a

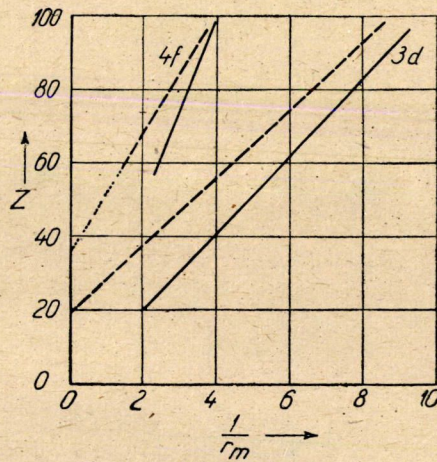
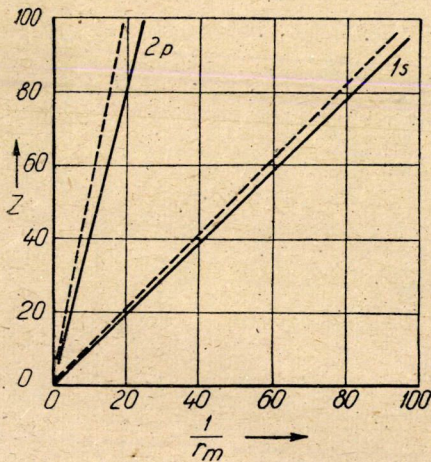
$$\frac{Z\mu}{a_0} = \xi \quad (19)$$

mennyiség meghatározására a

$$\xi^2(f_{Z^*} + f_\lambda)^2 - \xi[f_{Z^*} + 2l(l+1)(f_{Z^*} + f_\lambda)] + l^2(l+1)^2 = 0$$

másodfokú egyenletet nyerjük, melynek fizikailag interpretálható megoldása

$$\xi = \frac{f_{Z^*} + 2(f_{Z^*} + f_\lambda)l(l+1) + \sqrt{f_{Z^*}^2 + 4f_{Z^*}(f_{Z^*} + f_\lambda)l(l+1)}}{2(f_{Z^*} + f_\lambda)^2} \quad (20)$$



2. a ábra A rendszám és az 1s és 2p elektronok radiális sűrűsége maximumának összefüggése

----- $Z = Z(1/r_m)$ Slater szerint

————— $Z = Z(1/r_m)$ itt számítva.

2. b ábra A rendszám és a 3d és 4f elektronok radiális sűrűsége maximumának összefüggése

----- $Z = Z(1/r_m)$ Slater szerint

————— $Z = Z(1/r_m)$ itt számítva.

A (20) egyenlet összefüggést ad a rendszám (ξ -n keresztül) és a (11) sajátfüggvények maximumának helye x_m (f_{Z^*} -n és f_λ -n keresztül) között. (20) segítségével a $Z = Z(x_m)$, ill. (4) felhasználásával a $Z = Z(r_m)$ összefüggés könnyen tabellázható. A 2a és 2b ábrákon láthatjuk a $Z = Z(r_m)$ összefüggéseket a legmélyebb s, p, d, f állapotokra, tehát az 1s, 2p, 3d, 4f állapotokra. Hogy az összefüggéseket könnyebben áttekinthessük, abszcisszául a maximum helyének reciprokját, $1/r_m$ -t választottuk. Ebben a koordináta rendszerben a $Z = Z(1/r_m)$ összefüggést jó közelítéssel egyszerű egyenes ábrázolja. Ennek a ténynek részletes megbeszélésére később még visszatérünk.

A maximum helyének ismeretében (17) és (18)-ból a λ és Z^* állandók értéke határozható meg. Így a közelítő potenciált meghatározó paraméterek mind birtokunkban vannak, mivel a függvénynek a maximum helyén felvett értékét meghatározó χ_0 állandó értékének a megállapítása nem ütközik nehézségbe.

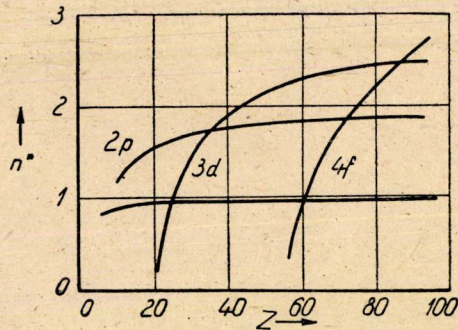
A sajátfüggvények meghatározása és diszkussziója

A (11) alakú ú. n. Slater-típusú sajátfüggvényeket az n^* és γ paraméterek határozzák meg. A potenciált meghatározó állandók ismeretében (12), (13) és (15) segítségével ezeket a paramétereket könnyen meghatározhatjuk. Kisebb számítások elvégzése után nyerjük, hogy

$$n^* = (Z\mu f_{Z^*}/a_0)^{1/2} \quad (21)$$

és

$$\gamma = \frac{(Z\mu f_{Z^*}/a_0)^{1/2}}{r_m} \quad (22)$$



3. ábra Az effektív főkvantumszám függése a rendszámtól. Slater szerint az effektív főkvantumszám a rendszámtól függetlenül az egyes elektronállapotokra a következő:

állapot	1s	2p	3d	4f
n^*	1	2	3	3,7

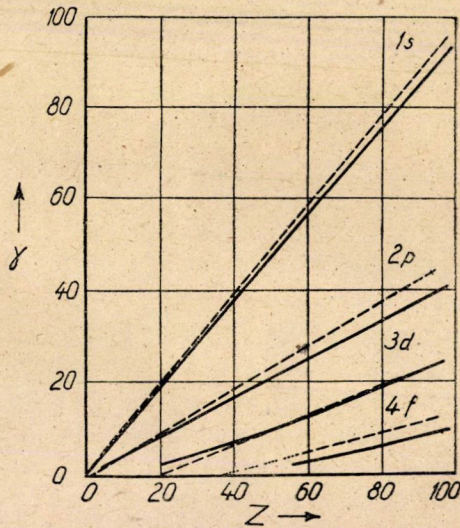
A 3. és 4. ábrán bemutatjuk ezeknek a paramétereknek függését a rendszámtól. Érdekes megemlíteni, hogy míg az 1s állapot esetében az effektív főkvantumszám n^* igen közel esik 1-hez, a tényleges főkvantumszámhoz, magasabb főkvantumszámú állapotoknál ilyen korreláció nem állapítható meg. A γ paraméter, amely a sajátfüggvény alakját főképpen a külső, magtól távolabb fekvő részekben determinálja, a 4. ábra tanúsága szerint igen jó közelítéssel a rendszámmal arányosan változik.

Az n^* és γ paraméterek meghatározását, ha a számításokat nem egyes atomokra, hanem a periódusos rendszer összes atomjaira el akarjuk végezni, eddig csupán a Slater által bevezetett félempirikus módszerrel lehetett végre-

hajtani.⁶ A Slater módszerében szereplő n^* paraméter definíciója megegyezik a miáltalunk adottal, a γ paraméter helyett Slater azonban a szemléletesebb jelentésű árnyékolási állandóval s -el dolgozik. A két paraméter összefüggése a következő:

$$\gamma = \frac{Z-s}{n^* a_0}, \quad (23)$$

ahol Z az atom rendszáma, s az árnyékolási állandó, n^* a Slater-féle effektív főkvantumszám és a_0 a legkisebb Bohr-féle hidrogénsugár. Slater n^* és s értékeit úgy határozza meg, hogy a könnyebb atomokra heliumtól neonig a sajátfüggvények a variációs módszerrel meghatározott sajátfüggvényekkel a lehető legjobban megegyezzenek, és a nehezebb atomokra a legfontosabb atomállandók, mint pl. a röntgentermek, ionizációs energiák, diamágneses szuszceptibilitások, a tapasztalattal megegyezésben kiszámíthatók legyenek. Az effektív főkvantumszám n^* és az árnyékolási állandó s meghatározása Slater szerint a következőképpen történik.



4. ábra Az árnyékolási állandóval összefüggő γ paraméter függése a rendszámtól
 ----- Slater szerint
 ————— itt számítva.

n^* számára a következő értékeket kell felvenni:

Valódi főkvantumszám $n = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6$.

Effektív főkvantumszám $n^* = 1 \quad 2 \quad 3 \quad 3,7 \quad 4,0 \quad 4,2$.

Az s árnyékolási állandó meghatározása a következőképpen történik. Osszuk be az elektronokat csoportokba:

$(1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d, 4f), (5s, 5p), \dots$

Tehát az ugyanahhoz a főkvantumszámhoz tartozó s és p elektronokat fog-

laljuk egy csoportba, míg a d, f, \dots elektronok egy másik csoporthoz tartoznak. Feltételezzük, hogy az egyes állapotok energetikai sorrendje az atomban a fent megadott sorrenddel megegyezik, s így azok betöltődése is ebben a sorrendben következik be. Feltesszük továbbá, hogy a stabilisabb elektroncsoport átlagban beljebb tartózkodik, mint a kevésbé stabilis. Ezeknek a feltevéseknek következményeképpen a következő szabályok állnak fenn az árnyékolási állandó s meghatározására.

1. Minden elektroncsoport, melyik a vizsgált elektroncsoportnál kijebb fekszik, nem járul hozzá s -hez.

2. Minden elektron, amelyik a vizsgálat alá vett elektron csoportjához tartozik, az árnyékolási állandóhoz, s -hez 0,35-tel járul hozzá. Kivétel ezen szabály alól az $1s$ csoport, ahol 0,30 a hozzájárulása.

3. Ha a vizsgálat alá vett elektron egy (s, p) csoporthoz tartozik, akkor az eggyel kisebb főkvantumszámmal rendelkező csoport minden elektronja 0,85-tel járul hozzá az árnyékolási állandóhoz, míg a még beljebb fekvő csoportok hozzájárulása 1,00. Ha a vizsgálat alá vett elektron egy (d, f) csoporthoz tartozik, akkor minden beljebb fekvő csoport, az eggyel kisebb főkvantumszámú is, 1,00-al járul hozzá az árnyékolási állandóhoz, s -hez.

Slater szerint tehát az n^* az effektív főkvantumszám értéke azonos főkvantumszámú csoporton belül a rendszámától független állandó, míg γ (23) szerint a rendszámmal lineárisan változik és a Z tengelyt $Z = s$ -nél metszi. A 4. ábrában összehasonlítás céljából szaggatott vonallal feltüntettük a *Slater* szerint meghatározott egyeneseket is. Az általunk számított görbék és a *Slater*-féle egyenesek megegyezése jó. Nagyobb százalékos eltéréseket a $2p$ és $4f$ állapotok esetében találunk. Az általános lefutás azonban itt is megegyezik. A 3. ábrán látható, hogy az $1s, 2p, 3d$ és $4f$ állapotban lévő elektronok effektív főkvantumszámai hogyan függenek a rendszámától. Jól látható, hogy az 1 és 2 főkvantumszámú állapotok esetén az általunk számított effektív főkvantumszám magasabb rendszámú atomoknál asszimptotikusan közelíti a *Slater*-féle módszerrel meghatározott effektív főkvantumszámot. A 3 és 4 főkvantumszámoknál hasonló törekvés mutatkozik, de az asszimptotikus viselkedés csak a periódusos rendszerben előforduló elemeknél magasabb rendszámú elemeknél észrevehető.

A n^* és γ paramétereknek van még egy nevezetes szerepe. Ezek határozzák meg ugyanis a radiális sűrűségek maximumának helyét. A (15) képlet szerint a két paraméter hányadosa adja meg azt a helyet, ahol a radiális sűrűség maximális értékét veszi fel. Az effektív főkvantumszám n^* a mi számításaink szerint általában kisebbnek adódik a *Slater* által meghatározottnál. A γ paraméter a $3d$ állapot kivételével szintén kisebb a *Slater* által meghatározottnál, és így várható, hogy az általunk meghatározott sajátfüggvény maximumok a $3d$ állapottól eltekintve csak kisebb eltérést mutassanak a *Slater*-étől. A $3d$ állapot esetében, hol az általunk számított egyik paraméter csaknem pontosan megegyezik a *Slater* által számítottal, az effektív főkvantum-

számban n^* -ban való eltérés miatt a maximumok helye is jelentősen különbözhet. A 2. a és 2. b ábrán a rendszámot adtuk meg $1/r_m$ függvényében, mind az általunk, mind a Slater módszerével meghatározott sajátfüggvényekre. (23)-ból a γ paraméter Slater-féle értékét (15)-be téve kapjuk

$$\frac{1}{r_m} = \frac{Z-s}{n^{*2}a_0}, \quad (24)$$

tehát $1/r_m$ a rendszámnak lineáris függvénye. A 2. a és 2. b ábrákon jól látható, hogy ez a lineáris függés az általunk számított $1/r_m = 1/r_m(Z)$ függvénnyel is igen jó közelítéssel teljesül.

Az energia meghatározása

A hullámmechanikai atomprobléma egyik legérdekesebb kérdése az elektrontermek meghatározása. Ezek határozzák meg ugyanis a kibocsátott elektromágneses sugárzás hullámhosszát s így az egész optikai és röntgenspektrumot. Mint később látni fogjuk, módszerünk az itt közölt formájában az optikai termek meghatározására nem alkalmas, de könnyen és megfelelő pontossággal szolgáltatja a röntgentermeket.

Az előző fejezetekben kifejtettek tekintetbevételével az energiatermek meghatározása könnyű feladat. (10)-ből (1) és (6) tekintetbevételével kapjuk, hogy

$$\chi_0 = \frac{Ze^2}{r_m} \frac{e^{-\lambda_0 x_m}}{1 + A_0 x_m} - \frac{Z^* e^2}{r_m} - \frac{1}{2} \frac{\lambda e^2 a_0}{r_m^2}, \quad (25)$$

vagy (17) és (18) behelyettesítése és átrendezés után

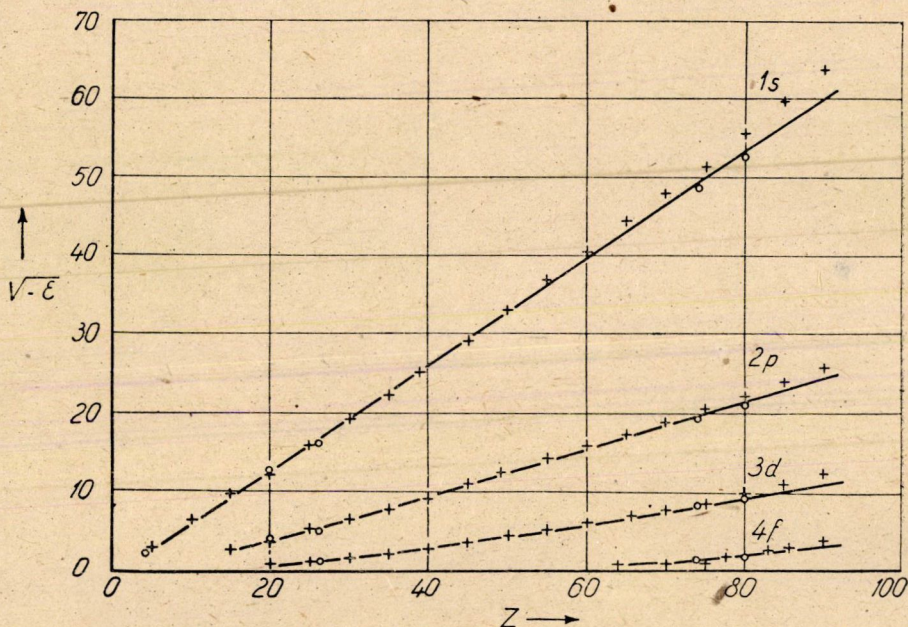
$$\chi_0 = \frac{Ze^2}{\mu} \frac{1}{x_m^2} \left\{ \frac{x_m e^{-\lambda_0 x_m}}{1 + A_0 x_m} - \left(f_{Z^*} + \frac{1}{2} f_\lambda \right) \right\}. \quad (26)$$

Az energia meghatározása ezután (22) és (26) segítségével történhetik (14)-ből. Eszerint

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{Ze^2}{\mu} E(x_m) \\ \varepsilon &= -\frac{Ze^2}{\mu} \frac{1}{x_m^2} \left[\frac{x_m e^{-\lambda_0 x_m}}{1 + A_0 x_m} - \frac{f_{Z^*} + f_\lambda}{2} \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

(27) a Z, μ faktortól eltekintve az x_m változónak univerzális függvénye, ami a számításokat igen megkönnyíti, mert az $E(x_m)$ függvény a rendszámtól függetlenül tabellázható és a további számításokban is felhasználható. (19) segítségével meghatároztuk az $1s, 2p, 3d$ és $4f$ állapotok energiáját, mint a rendszám függvényét. Ezek az energiatermek a röntgenspektroszkópiából jól ismert karakterisztikus sugárzásból meghatározhatók. Az $1s, 2p, 3d$ és $4f$ állapotokban lévő elektronok energiáját a K_{II}, L_{II} és L_{III}, M_{IV} és M_V, N_{VI} és N_{VII} termekkel, ill. ezek középértékével azonosíthatjuk. Az L, M és N termek kettőssége a spintől származó dublett felhasadás eredménye. A tapasztalattal való össze-

hasonlításakor ezek számtani közepét vettük a spin-felhasadás nélküli értékek. A röntgentermekre fennálló karakterisztikus törvényszerűségek akkor a legszembetűnőbbek, ha $\sqrt{-\epsilon}$ -t mérjük fel a rendszám függvényeként. Az 5. ábrán a keresztekkel megjelölt pontok a röntgenspektroszkópai mérésekből



5 ábra. Az 1s, 2p, 3d és 4f elektronok energiatermjeinek függése a rendszámtól
 + + + + + + + + + + kísérleti Röntgen-termértékek
 ————— itt számítva (perturbációs számítással korrigált értékek)
 o o o o o o o o o o „self-consistent field” módszerrel számítva
 (a kicserélődési energia nincs tekintetbe véve)

II. TÁBLÁZAT

A Ca, Fe, W és Hg atomok Röntgen-spektrumának energiatermjei

| | | Ca | Fe | W | Hg |
|----------------------|---------------|--------|--------|---------|---------|
| K | kísérleti | 148,7 | 261,95 | 2560,15 | 3057,95 |
| | itt számított | 143,2 | 254,6 | 2357,0 | 2780,2 |
| | Hartree | 149,2 | 261,6 | 2382,0 | 2776,5 |
| L _{II, III} | kísérleti | 12,825 | 26,35 | 400,25 | 487,98 |
| | itt számított | 13,3 | 27,3 | 381,0 | 452,8 |
| | Hartree | 12,795 | 26,51 | 370,25 | 446,0 |
| M _{IV, V} | kísérleti | — | 0,155? | 67,53 | 86,32 |
| | itt számított | — | 0,658 | 66,2 | 84,5 |
| | Hartree | — | 0,7578 | 67,75 | 85,25 |
| N _{VI, VII} | kísérleti | — | — | 1,99 | 3,675 |
| | itt számított | — | — | 1,863 | 4,295 |
| | Hartree | — | — | 1,689 | 4,194 |

megállapított termértékeket jelölik⁷, míg a körök a self-consistent field módszerrel a kicserélődés tekintetbevétele nélkül meghatározott értékeket⁸. A kihúzott vonal ábrázolja az itt közölt módszerrel végzett számítások eredményeit. Az elméleti és kísérleti értékek megegyezése jó.

Érdekes összehasonlításra nyílik alkalom, ha a Ca, Fe, W és Hg atomok $1s, 2p, 3d$ és $4f$ elektronjainak termértékeit vesszük vizsgálat alá. *D. R. Hartree* és *W. Hartree*, valamint *Manning* és *Goldberg* self-consistent field számításaiból ezek az energiatermek szintén ismeretesek. A II. táblázatban ezeket soroltuk fel, valamint az általunk számítottakat és a mért röntgen termértékeket. A két módszerrel számított termérték sem egymástól, sem a kísérleti értéktől nem tér el lényegesen.

A módszer kritikai vizsgálata; az önpotenciál

A módszer kifejtése során több közelítő lépést alkalmaztunk s szükséges, hogy most ezen közelítések jóságát megvizsgáljuk és jogosságukról meggyőződjünk.

1. Az első közelítő lépés módszerünk során az volt, hogy az összes atomok redukált effektív magtöltését univerzális függvénynek vettük, ami, mint az 1. ábrából is látható, csak közelítőleg igaz. Eltérések azonban csak az atomok külső, az atommágtól távolabb fekvő részein mutatkoznak. Ezen eltérések adják az egyik okát annak, hogy azon sajátfüggvények és energiaértékek, melyeknek meghatározásában ezek a részek játszanak döntő szerepet, kevésbé jól egyeznek a tapasztalattal, mint amelyeknél a belső részek a döntők. A viszonyok mindenesetre még így is jobbak, mintha a Thomas—Fermi-féle $\varphi_0(x)$ -t választottuk volna redukált effektív magtöltésnek, mert az általunk választott redukált effektív magtöltés a hullámmechanikai követelménynek megfelelő exponenciális eltűnést mutatja, míg $\varphi_0(x)$ mint $1/x^3$ tűnik el a végtelenben. Az így elkövetett hiba korrigálásával nem foglalkozunk, hiszen a számítások analitikus kivitelezését és az egész periódusos rendszerre való kiterjesztését ez az elhanyagolás tette lehetővé.

2. A második közelítő lépés az volt, hogy nem vettük tekintetbe azt, hogy az előbb tárgyalt Z_p, Z -vel meghatározható potenciál tartalmazza a vizsgálat alá vett elektron potenciálját és így az elektron quasi önmagára hat. Ez az önpotenciál legsúlyosabban az atom szélén jön számításba, ahol a potenciál miatta exponenciálisan eltűnik és nem megy át e/r -be, amint az szükséges volna. Ennek az önpotenciálnak többféle hatása van. Az elektron nagyobb taszító hatás alatt lévén, a sajátfüggvény maximuma a mágtól távolabb tolódik és így természetesen lazábban kötött is lesz, energiája tehát abszolút értékben kisebb a valóságosnál.

Az elektronnak ebből az önmagára való hatásából származó önpotenciális energiája perturbáció számítással tekintetbe vehető és korrigálható.

A magtól $r_1(r_1, \vartheta_1, \varphi_1)$ távolságban lévő 1-es elektron és az $r_2(r_2, \vartheta_2, \varphi_2)$ távolságra lévő 2-es elektron Coulomb energiája

$$\varepsilon_1 = \iint \frac{|\psi_1(r_1)|^2 |\psi_2(r_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2. \quad (28)$$

(28)-ben ψ_1 az 1-es és ψ_2 a 2-es elektron sajátfüggvénye és az integrál az egész térre terjesztendő ki. A (28) perturbációs taghoz hasonló integrálok kiszámítását könnyen elvégezhetjük. Felhasználva (8)-at és az

$$\frac{1}{|r_1 - r_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} \frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!} \frac{r(a)^k}{r(b)^{k+1}} P_k^{|m|}(\cos \vartheta_1) P_k^{|m|}(\cos \vartheta_2) e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (29)$$

összefüggést, és azt, hogy a két elektron sajátfüggvénye esetünkben megegyezik, nyerjük

$$\varepsilon_1 = \sum_{k=0}^{\infty} a_k F^k, \quad (30)$$

ahol az a_k -k lényegében háromszoros Legendre-polinómk integráljaiból tehető össze és

$$F^k = (4\pi)^2 \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f^2(r_1) f^2(r_2) \frac{r(a)^k}{r(b)^{k+1}} dr_1 dr_2. \quad (31)$$

(29) és (31)-ben $r(a)$, ill. $r(b)$ r_1 és r_2 közül a kisebbet ill. a nagyobbat jelöli és $f(r) = rR(r)$ a sajátfüggvény (11) alatt definiált radiális része. Az a_k állandókat többek között Slater is meghatározta és Gaunt analitikus formulát adott számukra.⁹ Az általunk felhasználtakat a III. táblázatban közöljük. Az F^k parciális integrálás után az

$$F^k = 32\pi^2 \int_0^{\infty} f^2(r) r^k dr \int_r^{\infty} f^2(r') r'^{-k-1} dr' \quad (32)$$

alakba írható. (11)-et (33)-ba helyettesítve és az $y = 2\gamma r$ új integrációs változót bevezetve nyerjük

$$F^k = \frac{4\gamma}{[(2n^*)!]^2} \int_0^{\infty} y^{2n^*+k} e^{-y} dy \int_y^{\infty} y'^{2n^*-k-1} e^{-y'} dy' = \gamma \Phi^k(n^*). \quad (33)$$

(33), ha az effektív főkvantumszám n^* természetes egész szám, akkor azonnal kiintegrálható és zárt alakban adható meg. Az általunk számított effektív főkvantumszámok azonban egyes kivételes esetektől eltekintve nem egész vagy félszámok s így a (33) által megadott alak használandó.

3. A módszerünkben szereplő harmadik elhanyagolás onnan ered, hogy a (9) Schrödinger egyenletet a (6)-ból nyerhető $Z_p e/r$ potenciál helyett a (10) összefüggés segítségével definiált $Z_p^0 e/r$ potenciállal oldottuk meg. Ez utóbbi a radiális sűrűség maximumának helyén r_m -nél igen jól közelíti $Z_p e/r$ -et — a függvényérték, valamint az első és második deriváltak megegyeznek — de az

eltérés az r_m -től távol fekvő helyeken jelentős lehet. Különösen szembevetendő az eltérés a maghoz közeledő helyeken, hol $Z_p^0 e/r$ mint $1/r^2$ válik végtelenné, míg $Z_p e/r$ csak mint $1/r$. (17)-ből következik, hogy λ mindig pozitív s így a $Z_p^0 e/r$ közelítő potenciáltérben mozgó elektron átlagban a maghoz közelebb tartózkodik, mint az ezen közelítés nélkül várható volna. A 2. és 3. alatt említett elhanyagolások egymás ellen dolgoznak s így az ezeket helyesbítő perturbációs tag jelentősége csökken és igen kis korrekciónak tekinthető.

III. TÁBLÁZAT $a^k(l, |m_l|, |m'_l|)$

| l | $ m_l $ | $ m'_l $ | $k=0$ | 2 | 4 | 6 |
|-----|---------|----------|-------|--------|--------|----------|
| s | 0 | 0 | 1 | | | |
| p | 1 | 1 | 1 | 1/25 | | |
| | 1 | 0 | 1 | -2 | | |
| | 0 | 0 | 1 | 4 | | |
| d | 2 | 2 | 1 | 4/49 | 1/441 | |
| | 2 | 1 | 1 | -2 | -4 | |
| | 2 | 0 | 1 | -4 | 6 | |
| | 1 | 1 | 1 | 1 | 16 | |
| | 1 | 0 | 1 | 2 | -24 | |
| | 0 | 0 | 1 | 4 | 36 | |
| f | 3 | 3 | 1 | 25/225 | 9/1089 | 1/736164 |
| | 3 | 2 | 1 | 0 | -21 | -6 |
| | 3 | 1 | 1 | -15 | 3 | 15 |
| | 3 | 0 | 1 | -20 | 18 | -20 |
| | 2 | 2 | 1 | 0 | 49 | 36 |
| | 2 | 1 | 1 | 0 | -7 | -90 |
| | 2 | 0 | 1 | 0 | -42 | 120 |
| | 1 | 1 | 1 | 9 | 1 | 225 |
| | 1 | 0 | 1 | 12 | 6 | -300 |
| | 0 | 0 | 1 | 16 | 36 | 400 |

Az utóbbi elhanyagolást perturbációs eljárással akarjuk figyelembe venni. A perturbációs operátor ev a következőképpen írható fel:

$$-ev = \frac{Z_p e}{r} - \frac{Z_p^0 e}{r} = \frac{Z e}{r} \frac{e^{-\lambda_0 r}}{1 + A_0 x} - \frac{Z^* e}{r} - \frac{1}{2} \frac{\lambda e a_0}{r^2} - \frac{\chi_0}{e} \quad (34)$$

Fejtsük ezt sorba az r_m hely, a vizsgálandó elektron radiális sűrűsége maximumának helye körül. Mivel a két potenciál értéke, valamint első és második deriváltjuké is az r_m helyen megegyezik, nyerjük

$$ev = \frac{1}{3!} \left[\frac{\partial^3 (ev)}{\partial r^3} \right]_{r=r_m} (r-r_m)^3 + \frac{1}{4!} \left[\frac{\partial^4 (ev)}{\partial r^4} \right]_{r=r_m} (r-r_m)^4 + \dots \quad (35)$$

Az elsőrendű perturbációs energia

$$\begin{aligned} \epsilon_1' &= \int \psi^* e^2 v \psi dv = \\ &= \frac{e^2}{3!} \left[\frac{\partial^3 v}{\partial r^3} \right]_{r=r_m} \int (r-r_m)^3 \psi^* \psi dv + \frac{e^2}{4!} \left[\frac{\partial^4 v}{\partial r^4} \right]_{r=r_m} \int (r-r_m)^4 \psi^* \psi dv + \dots \quad (36) \end{aligned}$$

A szereplő integrálok és deriváltak könnyen kiszámítható, de hosszadalmas formulákra vezetnek, melyeket nem közlünk.

A perturbációs energiákat kiszámítva kitűnik, hogy azoknál az elektronoknál, melyek igen szorosan vannak a maghoz kötve — $1s$ és $2p$ elektronok — a 2. és 3. alatt említett elhanyagolások csaknem teljesen kompenzálják egymást. A lazábban kötött elektronoknál viszont a 3. elhanyagolás nagysága a 2.-at felülmúlja.

*Budapesti Műszaki Egyetem
Fizikai Intézete.*

IRODALOM

¹ Lásd pl. *P. Gombás*, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Birkhäuser, Basel 1950.

² *P. Gombás* és *R. Gáspár*, Acta Physica Hungarica, 1, 3. (1952).

³ *E. Fermi*, Rend. Accad. Lincei (6) 6, (1927) 602; Zs. f. Phys. 48, (1928) 73; *P. Gombás*, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien 1949.

⁴ A (9) egyenletbe a Z_p effektív magtöltésül az egyszeres pozitív ion effektív magtöltését kellene behelyettesíteni, míg az általunk használt effektív magtöltés (6) semleges atomra vonatkozik. Az innen eredő hiba becslését lásd a 403—406. oldalakon.

⁵ *F. Rasetti*, Rend. Lincei (6) 7, (1928) 915; Zs. f. Phys. 49, (1928) 546.

⁶ *J. C. Slater*, Phys. Rev. (2) 36, (1930) 57.

⁷ *Landolt-Börnstein*: Zahlenwerte u. Funktionen, Springer, Berlin 1950.

⁸ *D. R. Hartree* és *W. Hartree*, Proc. Roy. Soc. London (A) 149, (1935) 210., *M. F. Manning* és *J. Millmann*, Phys. Rev. (2) 49, (1936) 848; *M. F. Manning* és *L. Goldberg*, Phys. Rev. (2) 63, (1938) 662.

⁹ *J. C. Slater*, Phys. Rev. (2) 34, (1929) 1293; *F. A. Gaunt*, Trans. Camb. Phil. Soc. (1929); *E. U. Condon* és *C. H. Shortley*, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge. At the University Press, 176 és köv. oldalak, 1935.