

ELMÉLETI FIZIKAI KUTATÁSOKBAN ALKALMAZOTT MATEMATIKAI MÓDSZEREK KÜLÖNÖS TEKINTETTEL A KVANTUMMECHANIKAI KÖZELÍTŐ MÓDSZEREKRE

GOMBÁS PÁL r. tag

Előadta az 1953 május 28-án tartott nyilvános osztályülésein

Az elméleti fizikai kutatásokban alkalmazott matematikai módszerek igen sokoldalúak, mindezek ismertetése egy előadásban nem volna lehetséges. Ezért az elméleti fizikának csak egy területére, a kvantummechanikára kívánok szorítkozni. A kvantummechanikának centrális problémái a sajátértékproblémák, amelyek a fizika más területén már régen, a kvantummechanika előtt is felmerültek és amelyek a matematikában régóta ismertek.

Éppen úgy, ahogyan a klasszikus mechanikában egy rendszer jövőbeli állapotait a mozgásegyenletek írják le, a hullámmechanikában egy rendszer történéseiről egy differenciálegyenlet, az ún. Schrödinger egyenlet ad felvilágosítást, mely a következő

$$H\psi = -\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (1)$$

ahol ψ a hullámfüggvény, \hbar a Planck-féle állandó, i az imaginárius egység, t az idő, H a Hamilton operátor. H egy részecske esetében a következő alakú

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta + U, \quad (2)$$

ahol Δ a Laplace operátor, m a részecske tömege és U a részecske potenciális energiája.

Ha ψ -t a következő alakban tételezzük fel

$$\psi = \psi e^{\frac{2\pi i}{\hbar} Et}, \quad (3)$$

ahol a ψ egy csak a helytől függő függvény, E pedig az energiaparaméter, akkor e kifejezést behelyettesítve a fenti differenciálegyenletbe, a következő sajátértékproblémához jutunk

$$H\psi = E\psi, \quad (4)$$

amely az időtől független, a fenti (1) egyenlet pedig az időtől függő Schrödinger egyenlet.

A probléma abban áll, hogy a (4) egyenletből ψ -t, mint a hely egyértékű és szingularitásoktól mentes függvényét határozzuk meg, mely kielégíti a következő mellékfeltételt

$$\int \psi^* \psi dx = 1, \quad (5)$$

ahol az integráció az egész térre terjesztendő ki. Ebből a mellékfeltételből következik, hogy ψ -nek a végtelenben el kell tűnnie. Mint ismeretes, ennek a problémának csak bizonyos E paraméterértékek

$$E_1, E_2, \dots, E_n, \dots \quad (6a)$$

mellett van megoldása. Ezek az E -paraméter értékek az egyenlet sajátértékei, az ezekhez tartozó függvények

$$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots \quad (6b)$$

pedig az egyenlet sajátfüggvényei. Megemlítem, hogy az E_i paraméterek betölthetnek egy tartományt folytonosan is, de mi az alábbiakban az egyszerűség kedvéért csak a diszkrét sajátértékek esetére fogunk szorítkozni. Röviden utalok arra, hogy a különböző sajátértékekhez tartozó sajátfüggvények egymásra ortogonálisak, vagyis eleget tesznek a következő összefüggésnek

$$\int \psi_i^* \psi_k \, dv = 0. \quad (7)$$

Ez a hullámmechanikai energia-sajátértékprobléma egy részecske esetében. Több részecske esetében a rendszer Hamilton-operátora komplikáltabb, általában az egyes részecskék Hamilton-operátorainak összegéből és a részecskék kölcsönhatását reprezentáló tagokból tevődik össze. A következőkben ezzel az energia sajátértékproblémával kívánunk foglalkozni, mely a hullámmechanikának egyik centrális problémája, bár tudatában vagyunk annak, hogy ezzel távolról sem merítettük ki a hullámmechanika összes sajátértékproblémáit, de ez a körülhatárolás egyrészt az anyag bőségére, másrészt az energia-sajátértékprobléma fontosságára való tekintettel, mindenképpen célszerűnek mutatkozik.

Ez az energia-sajátértékprobléma exakte sajnos csak néhány igen egyszerű esetben oldható meg, ezek a szabad tömegpont esete, a hidrogénatom esete, ahol egyetlen egy elektron mozog a mag Coulomb-terében, a síkbeli, ill. a térbeli rotátor esete, a harmonikus oszcillátor esete és még néhány idealizált eset, melyek a természetben mindig csak bizonyos mértékben vannak megvalósítva. Amint látjuk, az atomok közül a sajátértékprobléma exakt megoldást csak a hidrogén atom, tehát csak a legegyszerűbb atom esetében nyert. Az összes többi atomra, tehát már a hélium atomra is, mely a hidrogén után következő legegyszerűbb atom, a Schrödinger egyenlet exakte zárt alakban nem oldható meg. A megoldást itt közelítő eljárásokkal, mégpedig a legtöbb esetben igen jól átgondolt és igen sok intuiciót követelő eljárásokkal kellett előállítani. A közelítő eljárások fontosságát mutatja pl. az a tény, hogy ezek nélkül az atomokra vonatkozóan csak a legegyszerűbb atom, a hidrogén atom esetében ismernénk a megoldást, tehát egyáltalán nem lehetnénk biztosak afelől, hogy a hullámmechanika a többi atom, pl. a hélium atom esetében vajjon a helyes energia-sajátértékeket szolgáltatja-e. E problémakör ugyan nem sorolható be a hullámmechanikának úgynevezett elvi jelentőségű problé-

makörébe, de e problémakör megoldása nélkül a hullámmechanika csonka maradna.

Olyan esetekben, amidőn a probléma azoktól a problémáktól, melyeknél a megoldást exakte ismerjük, csak kissé különbözik, a megoldást a perturbáció elmélet segítségével tudjuk előállítani. Ebben az esetben a Hamilton-operátor a következő alakú

$$H = H_0 + u,$$

ahol u a H_0 -hoz, a nem perturbált probléma Hamilton-operátorához képest egy kis perturbáló tag. Ebben az esetben a sajátfüggvényeket és sajátértékeket a nem perturbált probléma ismert sajátfüggvényeivel és sajátértékeivel tudjuk előállítani egy sorfejtés segítségével. Ez az eljárás eléggé közismert módszer, melyet éppen ezért itt részletesen nem akarok ismertetni és csak az eredményeket írom fel, melyek szerint a k -ik állapotban az elsőrendű és másodrendű perturbációs energia ϵ_k , ill. η_k és a sajátfüggvény elsőrendű perturbációja χ_k a nem degenerált esetben a következő kifejezésekkel állítható elő

$$\epsilon_k = \int \psi_k^* u \psi_k d\tau, \quad \eta_k = \sum_i' \frac{|\int \psi_i^* u \psi_k d\tau|^2}{E_k - E_i}, \quad (9)$$

$$\chi_k = \sum_i' \frac{\psi_i \int \psi_i^* u \psi_k d\tau}{E_k - E_i}, \quad (10)$$

ahol a \sum' jelek mellett a vessző azt jelenti, hogy a szummázás $i = k$ -ra nem terjesztendő ki. Amint látható, az elsőrendű perturbációs energia egyszerűen számítható ki, de a másodrendű perturbációs energia és a sajátfüggvény elsőrendű perturbációja eléggé komplikált alakú, és a praxisban csak ritkán talál alkalmazásra. Egyrészt ugyanis ennek az eljárásnak a konvergenciája nem kielégítő, másrészt pedig a formulák alkalmazásához szükséges, hogy a nem perturbált probléma sajátfüggvényei és sajátértékei ismertek legyenek, ami csak a fentebb említett kevés számú esetben áll fenn, miáltal a perturbációs számítás alkalmazása igen szűk területre korlátozódik.

A következőkben a közelítő módszerekkel kívánok foglalkozni. Hogy ezek lényegét lássuk, szükséges néhány szót szólnunk a hullámmechanikai többtestproblémáról általában. Abban az esetben, ha a rendszer részecskéit egymástól függetlennek lehet tekinteni, vagyis ha a részecskék között kölcsönhatás nem áll fenn, akkor könnyen ki lehet mutatni, hogy az összetett rendszer sajátfüggvénye az egyes részecskék sajátfüggvényének a szorzata, az összetett rendszer energiasajátértéke pedig az egyes részecskék sajátértékeinek összege. Ha az összetett rendszer egyenlő részecskékből áll, akkor a probléma általában degenerált, ami azt jelenti, hogy egy bizonyos sajátértékhez általában több, egymástól különböző sajátfüggvény tartozik, melyeket jelen esetben úgy kapunk, hogy az egymással egyenlő részecskéket egymással felcseréljük, vagyis a különböző sajátfüggvények argumentumában a részecske-koordinátákat ill. a spin-koordinátákat felcseréljük. Az így nyert új sajátfüggvények mind

ugyanazon energiasajátértékhez tartoznak. Ezen sajátfüggvényekből előállított lineárkombinációk tehát újra sajátfüggvények. A tapasztalat azt mutatja, hogy feles spinű részecskékből, tehát pl. elektronokból álló rendszerek csak olyan állapotokban létezhetnek, amelyek sajátfüggvényei két részecske helykoordinátái ill. spinjei felcserélésével szemben antiszimmetrikusak. Egy ilyen sajátfüggvényt a következő alakban lehet előállítani

$$\psi = A \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}, \quad (11)$$

ahol $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ az egyes részecskék sajátfüggvényei, a q_1, q_2, \dots, q_N argumentumok pedig a részecskék helykoordinátáit és spinkoordinátáit reprezentálják. A sajátfüggvénynek ez az alakja megfelel a Pauli-elvnek és abban az esetben, ha a részecskék közötti kölcsönhatástól eltekintünk, exakte érvényes. Közelítésképpen használhatunk a sajátfüggvény számára egy egyszerű szorzatalakot is, amely a fenti szimmetriatulajdonságokkal nem rendelkezik, de ebben az esetben gondoskodnunk kell arról, hogy az egyes kvantumállapotokat csak egy részecskével töltsük be és azonkívül, hogy a különböző állapotoknak megfelelő sajátfüggvények egymásra ortogonálisak legyenek.

Ezek után rátérhetünk a sajátértékproblémák megoldására szolgáló közelítő módszerekre. Egy igen hatásos közelítő módszer a fentebbi sajátértékprobléma megoldására az úgynevezett variációs módszer. Ehhez a következőképpen juthatunk el. A fenti időtől független Schrödinger egyenlet levezethető a következő variációs problémából. Meghatározandó az a ψ hullámfüggvény, amely a következő integrált minimummá teszi

$$J = \int L \, dv, \quad (12)$$

ahol L egy N részecskéből álló rendszer esetében, melynek potenciális energiája U , a következő

$$L = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial x_i} \frac{\partial \psi}{\partial x_i} + \frac{\partial \psi^*}{\partial y_i} \frac{\partial \psi}{\partial y_i} + \frac{\partial \psi^*}{\partial z_i} \frac{\partial \psi}{\partial z_i} \right) + U \psi^* \psi, \quad (13)$$

m_i az i -ik részecske tömege.

Itt figyelembe kell venni azt, hogy a ψ hullámfüggvénynek teljesítenie kell a következő mellékfeltételt

$$\int \psi^* \psi \, dv = 1. \quad (14)$$

A variációs elv tehát egy E Lagrange-féle multiplikátor bevezetésével a következőképpen alakul

$$\delta \int (L - E \psi^* \psi) \, dv = 0. \quad (15)$$

Ha ψ szerint variálunk, akkor ebből a variációs elvből következik a Schrö-

dinger egyenlet

$$H\psi = E\psi. \quad (16)$$

A variációs problémának a következő alakot is adhatjuk. Meghatározandó az a ψ függvény, amely az energiaintegrált

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (17)$$

minimumná teszi.

A Schrödinger egyenlet megoldásához tehát oly módon is eljuthatunk, hogy a variációs problémát direkte oldjuk meg, pl. a Ritz-féle módszerrel. Ez a módszer abban áll*, hogy a ψ függvényt sorbafejtjük a $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ függvények teljes rendszerében, amely függvényekről csak azt tesszük fel, hogy kielégítik a határfeltételeket. A ψ függvényt tehát a következő sorral állítjuk elő

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i, \quad (18)$$

ahol a c_i koefфициenseket a minimum-elvből határozzuk meg. A módszer konvergenciájára nézve döntő befolyással bír, hogy hogyan választhatjuk meg a $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ függvényrendszert. A hullámmechanikában ezt a módszert úgy alkalmazzuk, hogy egy gyakran nem teljes függvényrendszerből indulunk ki, amelyről fizikai okoknál fogva előre tudjuk, hogy a belőle alkotott lineárkombináció a sajátfüggvény számára egy jó közelítést jelenthet és egy ilyen függvényekből alkotott lineárkombináció segítségével végezzük el a számítást. Hogy így járunk el, vagyis, hogy a Ritz-féle módszert nem alkalmazzuk az eredeti szigorú formájában, az egy a fizikai problémák bonyolultsága következtében előálló szükségesség. Ha mi a Ritz módszer eredeti formájával, egy határátmenettel tényleg elő akarnók állítani a valódi megoldást, akkor ez komplikált fizikai problémáknál végeláthatatlan számításokhoz vezetne. A lényeges a fizikus számára főképpen az, hogy a $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$ függvényeket hogyan választja meg és éppen ez az a pont, amelyre nézve általános irányvonalakat ugyan lehet leszögezni, de egészen precíz választ nem lehet adni. Ez az a pont, ahol a fizikus intuíciójára és rátermettségére van szükség, hogy a problémát megoldja, ellenkező esetben ugyanis a rossz konvergencia és ennek következményeképpen fellépő bonyodalmak miatt a számítások praktice keresztülvihetetlenek.

A variációs számításnak egyik legszebb példája a hélium-atom. A problémával többen foglalkoztak a variációs számítás alapján, anélkül azonban, hogy teljesen kielégítő eredményekre jutottak volna, míg *Hylleraas* megmutatta, hogy a probléma igen egyszerű és spektroszkópiailag pontos, tehát hat jegynyi pontosságú megoldásához hogyan lehet eljutni a variációs számítás

* A módszer részletesebb és precízebb megfogalmazása megtalálható pl. P. Gombás *Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik*, Birkhäuser Basel, 1950.

segítségével. E végből az volt szükséges, hogy a kiinduló függvényrendszert az előbbi értelemben alkalmas módon vegye fel, másrészt pedig a probléma természetének megfelelő koordinátákat válasszon, melyek a következők

$$s = r_1 + r_2 \quad t = r_2 - r_1 \quad u = r_{12}, \quad (19)$$

ahol r_1 és r_2 a két elektronnak a magtól való távolsága, r_{12} pedig a két elektronnak egymástól való távolsága. A sajátfüggvényt *Hylleraas* a következő alakban vette fel

$$\psi = e^{-ks} F(ks, kt, ku), \quad (20)$$

ahol $F(s, t, u)$ az s, t, u koordinátáknak egy polinomja. *Hylleraas* ezt a kilencedik közelítésben a következő alakban vette fel

$$F(s, t, u) = 1 + c_1 u + c_2 t^2 + c_3 s + c_4 s^2 + c_5 u^2 + c_6 s u + c_7 t^2 u + c_8 u^3, \quad (21)$$

ahol a c_i -k és k variációs paraméterek, melyeket az energia minimum-elvéből kell meghatározni. *Hylleraas*nak ezzel a módszerrel a He alaptermjét spektroszkópai pontossággal sikerült meghatározni és ezzel megmutatta, hogy a hullámmechanika kételektronprobléma esetében is a tapasztalattal egyező eredményre vezet. Ez a *Hylleraas*-féle módszer ma már klasszikusnak nevezhető. A módszer természetesen más atomokra is alkalmazható. Így pl. *Fock* és *Petrashen* a Na atomot tárgyalták a variációs módszer alapján. Mindezekben az esetekben az energiaértékek a mért energiaértékekkel igen jó egyezést mutattak, de nem érték el a *Hylleraas*-féle hélium-atom-számítás pontosságát, ami érthető is, mert pl. egy 10 elektron-probléma esetében az elektronok kölcsönhatásának oly pontossággal való figyelembevétele mint *Hylleraas* esetében egészen lényegesen bonyolultabb, mint a két elektront tartalmazó hélium esetében. A variációszámítást sajnos e formájában 10-nél lényegesen több elektront tartalmazó atomokra alkalmazni nem lehetett, mégpedig azért, mert ezekben az esetekben rendkívül nagy bonyodalmat jelentett az a körülmény, hogy a különböző elektronállapotokhoz tartozó sajátfüggvényeknek, amint azt már említettem, egymásra ortogonálisaknak kell lenniök. Ezt a nehézséget át lehetett hidalni, mégpedig oly módon, hogy az atom statisztikus elméletének továbbfejlesztésével lehetségessé vált ezeknek az ortogonalitási feltételeknek a kiküszöbölése. Ily módon lehetőség kínálkozott a variációszámításnak magas rendszámú atomokra való alkalmazására is.

A variációs módszer nem csak atomokra nyert alkalmazást, hanem molekulákra is. Így pl. a legegyszerűbb molekula a H_2 molekula esetében az alaptermet spektroszkópai pontossággal határozta meg *James* és *Coolidge*. A molekulák esetében, minthogy a probléma itt nem egy egycentrum, hanem két- vagy többcentrum probléma, a számítások keresztülvitele természetesen egészen lényegesen bonyolultabb, úgyhogy a komplikáltabb molekulák esetében a pontosság egészen lényegesen kisebb, mint azt az atomoknál láttuk.

A variációszámítás keretében véleményem szerint igen lényeges perturbációs eljárást dolgozott ki *Hellmann*. Módszerének lényege abban áll, hogy

a perturbált sajátfüggvényt a következő alakban veszi fel

$$\psi = \psi_0(1 + \lambda u), \quad (22)$$

ahol ψ_0 a nem perturbált sajátfüggvény, u a perturbációs potenciál, a λ pedig egy variációs paraméter, melyet az energia minimum-elvéből határozott meg. Ennek a módszernek hátránya, hogy bonyodalmak merülnek fel akkor, ha u szingularitásokkal rendelkezik. Ebben az esetben ugyanis a perturbált sajátfüggvény szingulárisává válik. Sajnos, ilyen szinguláris perturbációs potenciálok az atomfizikában gyakran fellépnek. Pl. mindannyiszor, amidőn a perturbációt egy ion Coulomb-szerű potenciálja idézi elő, amely Coulomb-szerű potenciál a centrum helyén szinguláris. Hogy ezekben az esetekben hogyan lehet ezt az eljárást alkalmazni, arra vonatkozóan utalok *Hellmann* könyvére.*

A következőkben rá szeretnék térni a *Hartree* és a *Hartree-Fock* módszerre. E két módszer a „self-consistent field“ módszer elnevezés alatt is ismeretes. Ez a módszer a variációs és a statisztikus módszer mellett a hullámmechanikának egyik leghatásosabb módszere. A módszert *Hartree* dolgozta ki atomok esetére és később *Fock* lényegesen továbbfejlesztette. A módszer több elektronnal bíró atomok energia-sajátértékeinek és sajátfüggvényeinek meghatározására szolgál. *Hartree* a következőképpen járt el. A több elektront tartalmazó atom egyes elektronjait, bizonyos $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ sajátfüggvényekkel irt le és durva közelítés gyanánt feltételezte, hogy az atom egyes sajátfüggvényei ezen egy-elektron-sajátfüggvényeknek egyszerű szorzata, és ennek megfelelően mindegyik elektronállapotot csak a Pauli-elv által megengedett számú elektronnal töltötte be és gondoskodott arról, hogy a sajátfüggvények egymásra ortogonálisak legyenek. Mindegyik elektron a mag potenciálterében és az összes többi elektron potenciálterében mozog. A p -, d -, f -, ... elektronok esetében a sajátfüggvénynek vannak iránytól függő részei, minek következményeképpen ezen elektronok potenciálja szintén mutat iránytól való függést. *Hartree* úgy járt el, hogy az ilyen iránytól függő potenciálok helyett egy gömbszimmetrikus átlagértéket vett, amit megfelelő középértékképzéssel állított elő. Mindegyik elektronra ily módon egy gömbszimmetrikus potenciál hat és a feladat az elektronok sajátfüggvényeinek és sajátértékeinek meghatározása ezen gömbszimmetrikus potenciálterben. A probléma megoldását az úgynevezett *Hartree* egyenletek megoldása révén nyerhetjük, amelyek nem mások, mint az egyes elektronok Schrödinger egyenletei, vagyis a következők

$$H\psi_i - \left(E_i + e \sum_{k=1}^N V_k \right) \psi_i = 0,$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta - \frac{Ze^2}{r},$$

$$(i = 1, 2, \dots, N),$$

* *H. Hellmann*, Einführung in die Quantenchemie, Vlg. Deuticke, Leipzig und Wien...

ahol E_i az energiaparaméter, e a pozitív elemi töltés, r a magtól való távolság és a V_k potenciálok a következő kifejezésekkel állíthatók elő.

$$V_k = -e \int \frac{|\psi_k(r')|^2}{|r-r'|} dr'.$$

$$(k = 1, 2, \dots, N).$$

A potenciálok tehát az integranduszban még tartalmazzák a keresett sajátfüggvényeket.

A feladat ezen differenciálegyenletrendszernek a megoldása. Ezt *Hartree* a következőképpen végezte el. Az egyes elektronok sajátfüggvényeit $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ -et egy bizonyos közelítő alakban vette fel, pl. úgy, hogy ezeket hidrogén-sajátfüggvényekkel approximálta, megfelelően redukált magtöltéssel. Ezen kezdeti sajátfüggvényekből meg tudta határozni pl. a k -ik elektronra ható potenciált. E közelítő potenciált behelyettesítve a k -ik elektron Schrödinger egyenletébe, azt megoldotta ψ_k -ra és így a k -ik elektronra egy új sajátfüggvényhez jutott. Ezt mindegyik elektron esetében véghezvitte, miáltal a sajátfüggvényeknek egy új rendszerét kapta. Ezek a sajátfüggvények általában nem egyeztek a kiinduló sajátfüggvényekkel. Ezen eredmény-sajátfüggvényeket kiinduló sajátfüggvényeknek tekintve, az egész eljárást meg lehetett ismételni, miáltal újabb eredmény-sajátfüggvényeket lehetett előállítani, ezek általában már jobban egyeztek a második lépés kiinduló sajátfüggvényeivel, mint az előző lépés esetében. Az eljárást mindaddig kell folytatni, amíg az eredmény-sajátfüggvények az illető lépés kiinduló sajátfüggvényeivel nem egyeznek meg, vagyis míg a sajátfüggvények nem reprodukálják önmagukat. Ebben az esetben azt mondjuk, hogy az elektronok elektromos tere önmagát tartja fenn, az elektroneloszlás a potenciálból következik és viszont, tehát nincs a megoldásban ellentmondás, idegen szóval a tér self-consistent field. Ez a reprodukció általában 6—7, vagy ennél több lépés után következik be. Így pl. higany esetében a Hartree egyenletrendszer alkotó egyenleteknek száma 14 és a sajátfüggvények 9 lépésben reprodukálódtak elegendő pontossággal. Ez tehát azt jelenti, hogy kilencszer kell megoldani egy 14 differenciálegyenlethől álló differenciálegyenletrendszer. A számításokat belátható időn belül csak gépek segítségével lehetett lebonyolítani, úgy, hogy sajnos, ez a módszer gépi berendezésekhez van kötve.

Ki lehet mutatni, hogy a Hartree egyenleteket le lehet vezetni egy variációs elvből, mely a következő alakú

$$\delta E = 0$$

$$E = \frac{\int \psi^* H_A \psi dr}{\int \psi^* \psi dr},$$

ahol H_A az összes elektronokra vonatkozó Hamilton-operátor. Ez a Hamilton-operátor a következőképpen állítható elő

$$H_A = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{e^2}{r_{jk}},$$

ahol H_i az egyes elektronokra vonatkozó és fentebb már említett Hamilton-operátor,

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta_i - \frac{Ze^2}{r_i},$$

a második tag pedig az elektronok kölcsönhatását jelenti, lévén r_{jk} a j -ik és k -ik elektronok egymástól való távolsága. Ha a hullámfüggvényt ψ -t az egyes elektronállapotok hullámfüggvényeinek egyszerű szorzata gyanánt állítjuk elő, vagyis ψ -t a következő alakban tételezzük fel

$$\psi = \psi_1 \psi_2 \dots \psi_N,$$

ahol fennállnak a következő mellékfeltételek

$$\int \psi_j^* \psi_k = \delta_{jk}$$

és ezen mellékfeltételek figyelembevételével a ψ_i -k szerint variálunk, akkor ezen variációs elvből, amint azt *Fock* megmutatta, következnek a Hartree egyenletek. Ennek alapján *Fock*nak sikerült a Hartree módszert továbbfejlesztenie. Ha a ψ sajátfüggvény számára nem tételezünk fel egy egyszerű szorzatot, hanem pontosabban a sajátfüggvényt a $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$ sajátfüggvényekből, a fentebb említett antiszimmetrikus determináns [(11) kifejezés] alakban állítjuk elő, akkor az eljárás nyilván konzekvensebb és pontosabb lesz. *Fock* kimutatta, hogy ily módon egy újabb egyenletrendszerhez, az úgynevezett Fock vagy Hartree-Fock-féle egyenletrendszerhez jut el az ember, mely a *Hartree*-énál lényegesen komplikáltabb és a következő alakú

$$\left(H + e^2 \sum_{k=1}^N \int \frac{|\psi_k(r')|^2}{|r-r'|} dV' \right) \psi_i(r) - \sum_{l=1}^p \left(e^2 \int \frac{\psi_l^*(r') \psi_i(r')}{|r-r'|} dV' + E_{il} \right) \psi_l(r) = 0,$$

($i = 1, 2, \dots, p$)

$$\left(H + e^2 \sum_{k=1}^N \int \frac{|\psi_k(r')|^2}{|r-r'|} dV' \right) \psi_i(r) - \sum_{l=p+1}^N \left(e^2 \int \frac{\psi_l^*(r') \psi_i(r')}{|r-r'|} dV' + E_{il} \right) \psi_l(r) = 0,$$

($i = p+1, p+2, \dots, N$),

ahol $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_p$ azon állapotok sajátfüggvényei, melyek spinje egyirányú és $\psi_{p+1}, \psi_{p+2}, \dots, \psi_N$ azon állapotok sajátfüggvényei, melyek spinje a $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_p$ állapotok spinjével ellentétes irányú, E_{il} az energiaparaméter. Ezen egyenletek megoldása természetszerűen még lényegesen komplikáltabb mint a Hartree egyenleteké és éppen ezért a megoldást aránylag kevés számú esetben vitték véghez és e kevés számú esetből csak közép-nehez atomokig, mégpedig *Cu*-ig léteznek Hartree-Fock-féle megoldások. A Hartree-Fock-féle energiaparaméterek és sajátfüggvények a tapasztalattal jobban egyeznek mint a Hartree félék. A módszernek *Fock* által való továbbfejlesztése az elektron-sűrűség szempontjából, különösen az atom külső részeinél fontos, tehát az

atomnak oly tulajdonságait befolyásolja, melyeknél az elektronsűrűség az atom külső részeiben mérvadó.

Az atom potenciáeloszlását és elektronsűrűségét igen jó közelítésben lehetett meghatározni az úgynevezett statisztikus módszerrel, amelynél a magot körülvevő elektronokat egy elektrongáz gyanánt kezeljük. Itt a potenciál-, ill. sűrűségeloszlás egyetlen differenciálegyenlet megoldásából adódik. Mivel ennek a megoldása teljesen kielégítő pontossággal rendelkezésre áll, a probléma matematikai szempontból megoldottnak tekinthető. Ezért itt a statisztikus módszerrel részletesebben foglalkozni nem kívánok és csak a teljesség kedvéért említettem meg.

A statisztikus módszer felhasználásával *Gáspár Rezső* a self-consistent field módszerében egy fontos eredményt ért el. A statisztikus módszerből ugyanis következik az, hogy az atom összes effektív magtöltése osztva Z -vel, röviden a redukált effektív magtöltés, minden atom esetében ugyanúgy függ az

$$x = r/\mu, \quad \mu = 0,4685 \cdot 10^{-8} \text{ cm} \cdot Z^{1/3}$$

változótól, vagyis a redukált effektív magtöltés x -nek univerzális függvénye. Ennek alapján *Gáspár* megvizsgálta, hogy vajon az atomoknak self-consistent field potenciáljai esetében nem adható-e meg egy hasonló univerzális függvény. Végigvizsgálva a különböző atomok self-consistent field potenciáljait a 4-es rendszámú Be-től a 80-as rendszámú Hg-ig, arra a meglepő eredményre jutott, hogy a redukált effektív magtöltés a self-consistent field módszerben x -nek tényleg univerzális függvénye, amely a következő alakú

$$\frac{Z_p}{Z} = \frac{e^{-\lambda x}}{1 + Ax}$$

ahol λ és A x -től független univerzális állandók. Ezen függvénytől való eltérések Be-től egészen Hg-ig igen kicsinyek. *Gáspár*nak ez a felismerése egy lényeges egyszerűsítést jelent a self-consistent field módszernek alkalmazása terén, mert ezek után bármely atomra ezen *Gáspár* által talált univerzális függvény segítségével rögtön megadható az atom összpotenciálja, mely már csaknem self-consistent teret létesít és így a további számításokat nagy mértékben lerövidíti. Az univerzális potenciál az atom belsejében annyira jól írja le a tényleges potenciált, hogy a belőle számított 1s-, 2p-, 3d- Röntgen-termek a tapasztalattal szinte teljesen megegyeznek.

Sajátértékproblémák megoldására még egy módszert, a Wentzel-Kramers-Brillouin módszert kell megemlítenünk, mely egy atomhoz kötött elektron esetében a következőképpen alakul. A sajátfüggvény radiális részének Schrödinger egyenlete a következő alakban írható

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

ahol m a részecske tömege, l pedig a mellékkvantumszám, mely 0-tól kezdve vehet fel egészszámú értékeket, f a sajátfüggvény radiális részének r -szerese,

E pedig az energiaparaméter. U a részecske potenciális energiája. Ha a hullámmechanika és a klasszikus elmélet közti kompromisszumnak megfelelően $l(l+1)$ -et $\left(l + \frac{1}{2}\right)^2$ -el helyettesítjük és a következő jelölést vezetjük be

$$p = \left[2m(E - U) - \frac{\hbar^2}{4\pi^2} \frac{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2}{r^2} \right]^{1/2},$$

ahol p az elektron radiális impulzusának felel meg, akkor a fenti egyenlet a következő alakban is írható

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{4\pi^2}{\hbar^2} p^2 f = 0.$$

Tételezzük fel a sajátfüggvényt a következő alakban

$$f = A e^{\frac{2\pi i}{\hbar} \int y dr},$$

ahol A egy normálási tényező. Ekkor y számára a következő Riccati-féle differenciálegyenletet nyerjük

$$\frac{\hbar}{2\pi i} \frac{dy}{dr} = p^2 - y^2,$$

melyet *Wentzel*, *Kramers* és *Brillouin* a következő sorfejtéssel oldanak meg

$$y = y_0 + \frac{\hbar}{2\pi i} y_1 + \left(\frac{\hbar}{2\pi i}\right)^2 y_2 + \dots,$$

ami azzal az előnnyel jár, hogy a sor általában egyrészt gyorsan konvergál, másrészt pedig az y_0, y_1, y_2, \dots függvények számára egyszerűen kezelhető rekurziós formulákat lehet levezetni, melyek segítségével ezek a függvények egyszerűen állíthatók elő. A megoldásánál bizonyos fokú komplikációkat okoz az, hogy a megoldást azon tartományokban, melyekben p reális, más-kép kell előállítani, mint azon tartományban, ahol p imaginér. Az előző tartomány a n -kvantumpályának úgynevezett klasszikus része, az utóbbi a klasszikusan nem értelmezhető pályatartomány, mert ott az impulzus imaginér. A két pályatartomány határain a sajátfüggvényeknek és deriváltjaiknak folytonosan kell átmenniök. Ki lehet mutatni azt, amire én itt részletesebben nem kívánok rátérni, hogy a sajátértékeket ennél a módszernél a Bohr-Sommerfeld féle kvantumfeltételeknek megfelelő következő összefüggéssel lehet meghatározni

$$\oint p dr = \left(n_r + \frac{1}{2}\right) h,$$

ahol n_r a radiális kvantumszám. Az integrációt az elektronnak a klasszikus pályán való teljes körülfutására kell kiterjeszteni. A Bohr-Sommerfeld-féle kvantumfeltételekkel ellentétben ennek az összefüggésnek jobb oldalán n_r helyett $n_r + \frac{1}{2}$ áll, ami sajátos módon mindannyiszor előáll, ha hullám-

mechanikai és klasszikus elképzeléseket próbálunk egy módszerbe összeolvasztani.

Ezzel az energiasajátértékek meghatározására szolgáló módszereket alapvonásaikban letárgyaltuk. Természetszerűen egyes speciális esetekben még nagyon sok a problémák természetéhez szabott variáns nyerhet alkalmazást, ezek száma igen nagy.

Amint ebből az áttekintésből látható, jóllehet még külön nem emeltük ki, e módszereknél, eltekintve egyes speciális esetektől, mint pl. a hélium atom esetétől, nem tudjuk megbecsülni matematikailag azt a hibát, amelyet a közelítés felhasználásánál elkövetünk. Első pillanatra úgy tűnhetne, hogy e módszerek alkalmazhatóságát kizárólag az dönti el, hogy e módszerekkel számított fizikai adatok, fizikai állandók a tapasztalattal milyen mértékben egyeznek. Ez persze valójában nincs így. Ezen eljárásokat elsősorban nem az indokolja, hogy a tapasztalattal egyező eredményekre vezetnek, hanem indokolja elsősorban a fizikai tartalom és ennek alapján az a körülmény, hogy — bár a hibát matematikailag exakte nem is tudjuk megbecsülni — a fizikai alapokból kiindulva, a hiba nagyságrendjét illetően semmi kétségünk nincs. Természetszerűen rendkívül fontos volna, hogy ezen felül rendelkezésünkre álljanak exakt matematikai hibabecslések, de a problémák bonyolultsága miatt nem valószínű, hogy ezeket belátható időn belül meg lehet adni. Mindenesetre nagyon örülnénk, ha ebben a hazai matematikusok szívesek volnának segítségünkre lenni és ha ezen a téren termékeny kooperáció alakulna ki.

*Budapesti Műszaki Egyetem
Fizikai Intézete.*

HOZZÁSZÓLÁSOK

GÁSPÁR REZSŐ:

A kvantummechanikai közelítő módszerekkel kapcsolatos nehézségek két csoportba sorolhatók. Az egyik csoportban említjük meg azokat a nehézségeket, melyek az egyelektron Schrödinger-egyenlet megoldásával kapcsolatosak és amelyek a kölcsönhatást képviselő potenciálfüggvény — általánosságban véve — bonyolult alakjára vezethetők vissza. Ilyen természetű problémákkal különösen akkor találkozunk szembe magunkat, amikor már az atomfizikai többtest problémát egyelektron problémára sikerült redukálni. Ezek a nehézségek azok tulajdonképpen, amelyek megakadályozzák azt, hogy analitikus eljárásokat dolgozzunk ki a problémák megoldására, de ha fáradtságot nem kímélünk, az ilyen természetű problémák legnagyobb része numerikus úton megoldható. A kvantummechanikai közelítő módszerekkel kapcsolatos második legfőbb nehézség akkor lép fel, amikor többelektronos rendszereket akarunk tárgyalni és amikor a többelektronos rendszerek tárgyalásában nem óhajtunk azokkal az egyszerűsítő feltevésekkel élni, amelyek végeredményben az előző pontban említett egyelektron Schrödinger-egyenletre vezetnek, tehát pl. több elektron mozgásának vizsgálatánál nem akarjuk az egyes elektronok mozgását a többi elektron átlagterében vizsgálni, hanem az átlagtér helyett a konkrét valóságos térnek jobb közelítésével akarjuk a probléma vizsgálatát elvégezni. Ez utóbbi természetű vizsgálatok elvégzésére különösen mód nyílik a variációs módszer alkalmazásával kapcsolatban, amikor a teljes energia minimalizálása segítségével határozzuk meg a részelektronok sajátfüggvényeit meghatározó paramétereket és ezzel kapcsolatban a teljes atom sajátfüggvényét is. Lényeges segítséget jelent tehát, ha a fenti nehézségeket alkalmas közelítő lépések bevezetése segítségével csökkenteni lehet.

A fent két csoportba felsorolt problémákat most szeretnénk részletesen megbeszélni s rámutatni arra, hogy melyek azok a lehetőségek, melyeknek segítségével a hullámmechanikai közelítő módszerekkel kapcsolatos nehézségeket csökkenteni lehet. Legyen a hullámmechanikai probléma egyrészecske Schrödinger-egyenlete

$$\psi + \frac{\Delta^2 m}{\hbar^2} [E - V] \psi = 0, \quad (1)$$

ahol ψ a részecske sajátfüggvénye, V az az átlag potenciális energia, melynek terében a részecske mozog és E az energiaparaméter, Δ pedig a Laplace-operátor. Az (1) Schrödinger-egyenletnek legyenek a megoldásai $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ és a sajátértékei E_1, E_2, E_3, \dots . Mint az közismert, különböző energiájú állapotokat jellemző saját függvények egymásra ortogonálisak s az azonos energiájú állapotokhoz tartozó sajátfüggvényeket is hullámmechanikai közelítő számítások elvégzése céljából úgy szokás felvenni, hogy azok egymásra ortogonálisak legyenek. A sajátfüggvények alakja az ortogonalitás következményeképpen, minél nagyobb energiájú állapotokra térünk át, annál bonyolultabb lesz. Tekintve, hogy az egyes részecskék, ha ezek a Pauli-elvet követik, az egyes állapotokat csak véges számban töltik be, több részecskével rendelkező komplexumoknál — atomok, molekulák, stb. — feltétlenül sor kerül a magasabb energiájú állapotok betöltésére is, tehát ezeknek a meghatározására is szükség van. *Gombás* mutatott rá először¹, hogy elő lehet állítani egy olyan potenciálteret, amely potenciáltér ugyan elektronról elektronra

változik, de amely potenciáltérnek a felállítása nem követel feltétlenül „self consistent-field“ számításokat egyrészt, másrészt ebben a potenciáltérben a magasabb energiájú állapotok sajátfüggvényei ugyanazzal az egyszerű alakkal írhatók le, mint amely alak a klasszikus potenciáltérben mozgó elektronnál csupán a legkisebb energiájú elektron esetében lép fel. Ez a potenciáltér

$$\Phi = V - \gamma_0 (\rho^2 - \rho_i^2), \quad (2)$$

ahol a második tag a nem klasszikus potenciáltérrel képviseli, melyben ρ a vizsgált elektronnál kisebb energiájú teljesen betöltött állapotokban lévő elektronok teljes sűrűsége, ρ_i pedig azon elektronok sűrűsége, melyek a vizsgálat alá vett elektrontípushoz tartozó legkisebb energiájú állapotnál is kisebb energiájú állapotokban vannak. Gombás statisztikus elméleti megfontolásokból kiindulva vezette le ezt a kiegészítő potenciált és ezekben természetesen a statisztikusan megfogalmazott Pauli-elv is jelentős szerepet játszik. Az utóbbi időben² a fenti potenciáltól egy lényegesen eltérő alakú potenciált adott meg

$$V = V - \frac{r^2 e a_0}{8(2l+1)^2} D_l^2 - \frac{1}{4} e a_0 \frac{1}{r^2}, \quad (3)$$

ahol D_l a vizsgálat alá vett elektronnal azonos l mellékvantumszámú, de nálánál kisebb energiájú elektronoknak a radiális sűrűségét jelenti és amely alak nem tartalmazza az előző potenciálban előforduló törtekitevőket és éppen ezért alkalmazási lehetősége is sokkal tágabb és egyszerűbb, ezzel szemben viszont lényegesen mélyebb bepillantást enged fizikai szempontból is. Meglepő tény az, hogy a kétfajta potenciáltér, dacára annak, hogy teljesen különböző alakúak, lényegében véve, ahol eredményeik összehasonlíthatók, mindenütt azonos eredményt produkálnak. Ez természetes is azonban, hiszen ezek tulajdonképpen mind ugyanannak a fizikai ténynek a megfogalmazásai, t. i. azt a tényt fejezik ki, hogy ha egy részecskét (elektront) olyan térrészben akarunk elhelyezni, amelyben már más részecskék jelen vannak, akkor ezen részecskék elhelyezéséhez a Pauli-elv következményeképpen energia szükséges (részecskék csak egy magasabb energiájú állapotba kerülhetnek) és ezek a statisztikus alapon megfogalmazott potenciálok éppen ezen energiefelvételről gondoskodnak. Igen érdekes matematikai probléma volna kideríteni, hogy mi a matematikai oka ennek az egyezésnek, és szorosan véve milyen matematikai feltételek esetén állhat fenn jó megegyezés!

Ki szeretném emelni a következőkben ezen statisztikus kiegészítő potenciálok egy fontos sajátosságát. Atomokban az egyelektron közelítésben úgy szokás eljárni, hogy a magnak és a többi elektronoknak az átlagterét vesszük kiindulási pontul s ezt a teret még a szögek szerint is átlagoljuk. A szögek szerinti átlagolás eredményeképpen így egy gömbszimmetrikus potenciáltérrel kapunk, melyben az elektron sajátfüggvényei két kvantumszám, a mellék és a mágneses kvantumszám szerint könnyen csoportosíthatók, annak megfelelően, hogy a sajátfüggvény szögtől függő részei az ezen kvantumszámoktól függő gömbfelületi függvények lesznek.

Amidőn egy magasabb energiájú elektron kiegészítő potenciálját meg akarjuk határozni, természetesen legcélszerűbben úgy járhatunk el, hogy ezen kvantumszámok szerinti csoportosítást már eleve tekintetbe vesszük, hiszen a Pauli-elvnek azon része, mely szerint a különböző mellék, illetőleg mágneses kvantumszámú állapotok egymásra ortogonálisak és ennek következményeképpen az elektronok egy meghatározott mellék és mágneses kvantumszám

szerint az összes többi más mellék, illetőleg mágneses kvantumszámmal rendelkező állapotba már eleve nem kerülhetnek, így figyelembe vettük. Így tehát a kiegészítő potenciálnak csupán arról kell gondoskodnia, hogy az azonos mellékkvantumszámú alacsonyabb állapotokba ne juthasson a kiválasztott elektron. Hogy a valóságban a kiegészítő potenciálok tényleg ezt a funkciót töltik be, az a (3) potenciálnál jut a legvilágosabban kifejezésre, amennyiben itt csak az azonos mellékkvantumszámú, kisebb energiájú állapotok sajátfüggvényei, ill. sűrűségeloszlásai szerepelnek a potenciálban, a (2) potenciálban ez kevésbé látható és csupán bizonyos közelítésben is igaz.

Egy igen érdekes probléma akkor vetődik fel, amidőn a kiegészítő potenciált olyan elektron számára akarjuk megfogalmazni, amely elektronhoz meghatározott mellékkvantumszám nem rendelhető, tehát nem gömb-szimmetrikus potenciáltérben mozog. Ilyen probléma gyakran előfordul az összefüggő anyag szerkezetével kapcsolatos problémáknál, mint amilyenek pl. a szilárd testek, a molekulák, stb. Ilyen esetben az elektronok két csoportba oszthatók: az elektronoknak az egyik csoportja, mint közismert, a megfelelő komplexumban, tehát molekulában, vagy, szilárd testben az atomhoz képest teljesen változatlan sűrűségeloszlással kerül be, ezek az u. n. törzselektronok, amelyeknek tehát a valószínűségi sűrűségei az atommagnak aránylag kis környezetére vannak lokalizálva. Az elektronoknak egy másik csoportja, mint pl. a fémelektronok, vagy a molekulában a valenciaelektronok, ellenben a molekulákban, illetőleg fémekben teljesen egyes atomokhoz nem lokalizálható sűrűségeloszlással rendelkeznek, ennek megfelelően ezen elektronok számára mellékkvantumszám sem definiálható, [a közismert hozzárendelési elvek alapján az egyes molekulapályákon mozgó elektronok számára megadott mellékkvantumszámok csupán szélső határesetekben bírnak fizikai jelentéssel (tehát a sűrűségeloszlással kapcsolatos értelemmel); a közbeeső esetekben, melyek távol állanak szélső határesetek atomi állapotaitól a valenciaelektronok eloszlása a mellékkvantumszám segítségével, semmiképpen sem jellemezhető] míg a törzselektronok esetében a mellékkvantumszámok megtartják érvényességüket. Arra való tekintettel, hogy ezek a törzselektronok a kiegészítő potenciálban jelentős szerepet játszanak, nyilvánvaló, hogy a valenciaelektronokra ható kiegészítő potenciál megfogalmazásánál úgy kell eljárunk, hogy a most definiálandó kiegészítő potenciál az atomi határesetben a (2), illetőleg (3) potenciálokba menjen át, míg a molekula, szilárd test stb. esetben könnyen alkalmazható célszerű általánosítása legyen ennek. Az ehhez vezető legcélszerűbb utat úgy találhatjuk meg, hogy definiálunk egy hermitikus operátort Φ -t, amely operátornak sajátfüggvényei a gömbfelületi függvények, sajátértékei pedig a (2), illetőleg (3) potenciálok második tagjai, melyek az r változót paraméterenként még tartalmazzák. Ennek az operátornak az alkalmazása tetszés szerinti függvényre most már célszerűen úgy történhet meg, hogy a függvényt gömbfelületi függvények szerint sorba fejtjük és a sorfejtés egyes tagjaira már könnyen alkalmazhatjuk a Φ operátort.

A (2) és (3) potenciálokban szereplő kiegészítő potenciálok néhány alkalmazására szeretnék rámutatni még. Optikai termek meghatározására különösen nehezebb atomok esetén a direkt hullámmechanikai közelítő módszerek nem alkalmasak (a „self consistent field“ módszer már alapfeltevései miatt sem, a variációs módszer pedig matematikai nehézségek miatt). A Gombás által bevezetett kiegészítő potenciállal rövid idő alatt aránylag igen jó (1—3%) pontossággal határozhatók meg ezek a termek.¹ Ion kristályok és fémek elméletében

is igen nagy fontosságra tett szert a kiegészítő potenciál két alakja.¹ Az alkáli és földalkáli fémek kötésének tisztázása után a több valenciás fémek kötésének vizsgálata és szerkezetének tisztázása van soron. Ebben az irányban a baráti népi demokratikus Csehszlovákiában egy egész kutató gárda dolgozik Z. Mátyás irányítása mellett (*E. Antončík, L. Valenta, M. Trlifaj*)⁴. Igen jelentős alkalmazása volt ezeknek a kiegészítő potenciáloknak egy nagyobb rendszámú elemekre is alkalmazható variációs módszer kidolgozásánál, valamint egy, az atomokra vonatkozó Hartree-féle „self consistent field“ módszerből kiinduló analitikus közelítő módszer felépítésénél is⁵. További alkalmazási lehetőségek egész sokasága áll fenn és remélhetőleg kerül kidolgozásra a közel jövőben.

Általában a statisztikus atomfizika egy viszonylagos lezártság elérése után az utóbbi fél évtizedben új fejlődésnek indult és mint a tiszta hullámmechanikai módszerek kiegészítője és segítő társa tör újabb sikerek felé. *J. C. Slater* a Hartree—Fock-egyenleteket egyszerűsíti egy a statisztikus atomfizikában már jól ismert kicserélődési potenciállal. *S. R. de Groot* és *C. A. Ten Seldam* az összenyomott argon atom belső kinetikus energiáját és polarizálhatóságát számítják a Gombás-féle statisztikus modell alapján. A Szovjetunióban *D. Ivanenko* és *Sz. Larin, V. M. Klecskovszkij* és még mások alkalmazzák a statisztikus elméletet atomfizikai problémák megoldására⁶. Új lépéseket tettek a többatomos molekulák statisztikus elméleté felé is. Általában mind többen jönnek rá arra a közismert, de sohasem eléggé figyelembe vett mondás igazságára, hogy egy fizikai probléma megoldásánál egy fizikailag jól megalapozott gondolat sokszor többet ér a legmodernebb számolóberendezésnél is, s ilyen gondolatok felkeltésére a statisztikus módszer igen alkalmas.

IRODALOM

- ¹ Irodalomra vontkozáon lásd pl. *P. Gombás*: Die Statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer Verlag, Wien, 1949.
² *P. Gombás*, Acta Phys. Hung. I. 285, 1952.
³ Részletesebben lásd *R. Gáspár*, Acta Phys. Hung. II., 31, 1952.
⁴ Lásd pl. *E. Antončík*, Cs. Cas. Fys., 2, 49, 1952.
⁵ *P. Gombás* és *R. Gáspár*, Acta Phys. Hung. I. 317, 1952; *R. Gáspár*, Acta Phys. Hung. II. 151, 1952; *R. Gáspár* és *P. Gombás*, Acta Phys. Hung. II. 335, 1953.
⁶ *J. C. Slater*, Phys. Rev. 81, 385, 1951; *A. Ten Seldam* és *S. R. de Groot*, Physica, 18, 910, 1952; *D. Ivanenko* és *Sz. Larin*, Dokladi, Akad. Nauk SSSR. Tom. 88, 6, 45. (1953); *V. M. Klecskovszkij*, Dokladi, Akad. Nauk SSSR. Tom. 86, 4, 691 (1952).

RÉNYI ALFRÉD lev. tag :

Tisztelt III. Osztály! A III. Osztály nagygyűlési programjának egyik legfőbb célkitűzése, hogy elősegítse a fizikusok és matematikusok szorosabb együttműködését. Ebből a szempontból örömmel üdvözlöm *Gombás* akadémikus mai előadását, amely komoly lépést jelent ebbe az irányba. Nemcsak azért, mert számos olyan konkrét problémát vetett fel, amelyekkel kapcsolatban az együttműködés kialakulhat, hanem azért is, mert az elvi szempontokat helyesen világította meg. Az eredményes együttműködésnek ugyanis vannak bizonyos elvi előfeltételei is. A matematikusok részéről az együttműködés előfeltétele, hogy meg legyen bennük a készség és szándék, hogy igyekezzenek a fizikusok problémáival megismerkedni és azokban elmélyedni. E készség egyre több hazai matematikusban van meg és egyre erősödik. Van egy elő-

feltétel a fizikusok részéről is, mégpedig, hogy azt az álláspontot képviseljük, amelyet *Gombás* akadémikus kifejtett, hogy nincs egy külön — alacsonyabb — matematikai precizitási színvonal a fizikusok részére. Ezt ilyen határozott formában kifejezve vezető fizikus részéről nálunk eddig nem hallottam és ezért igen nagy örömmel üdvözölöm ezt az állásfoglalást *Gombás* akadémikus részéről. Tapasztalatom szerint a matematikusok és fizikusok együttműködésének egyik akadálya, hogy egyes fizikusok a matematikai szabatosság követelményét lebecsülik és hajlanak a matematika formális alkalmazására. Teljesen egyetértek azzal a megállapítással, hogy az, hogy egy módszer bizonyos szűk határok között egyezik a tapasztalattal, önmagában még keveset mond. Itt merül fel az extrapoláció problémája, amelyre *Fogarasi* akadémikus előadásához való hozzászólásomban is utaltam. Ha egy képlet bizonyos határok között egyezik a tapasztalatokkal, de elméletileg nincs megalapozva, akkor az extrapoláció nem indokolt.

Mint mondtam, egy matematikai képlet fizikai alkalmazásánál is ügyelni kell arra, hogy abból, hogy az bizonyos határok között jól egyezik a tapasztalatokkal, ne vonjunk le elhamarkodott következtetéseket. Még fokozottabban vonatkozik ez egy tisztán matematikai kérdésre, például egy közelítő képletre. Annak illusztrálására, hogy mennyire óvatosnak kell lenni, egy példát szeretnék felhozni, éppen *Gombás* akadémikus egy munkájából.

Gombás akadémikus „Die statistische Theorie des Atomkerns“ c. igen érdekes dolgozatában (*Acta Physica*, I. 329—390.) foglalkozik

$$\int_0^{\infty} f(x)g(x)dx$$

alakú integrálok kiszámításával, ahol $g(x) = \ln(1 + q^2 e^{-2qx})$ és $f(x) = x^r e^{-\lambda x^2}$; szüksége van ennek az integrálnak az értékére az $r = 2, \lambda = 0, 2, 4$ értékekre, továbbá q -nak több 1 és 12 közé eső értékére. Az integrál kiszámítására vonatkozólag a következőket mondja (id. munka 386—387. o.):

„Nach dem Mittelwertsatz der Integralrechnung kann man im Integral

$\int_0^{\infty} f(x)g(x)dx$ die eine Funktion, z. B. die flach verlaufende Funktion $g(x)$ durch einen entsprechend gewählten konstanten Wert ersetzen. Wegen des schon beschriebenen Verlaufes von $f(x)$ erhält man für das Integral einen guten Näherungswert, wenn man für den konstanten Wert von $g(x)$ denjenigen Wert von $g(x)$ wählt, den $g(x)$ an der Stelle x_m des steilen Maximums von $f(x)$ annimmt. Es ergibt sich so

$$(216) \quad \int_0^{\infty} f(x)g(x)dx \approx g(x_m) \int_0^{\infty} f(x)dx = g(x_m) \frac{\pi^{1/2}}{4n^{3/2}}$$

mit

$$(217) \quad x_m = \frac{1}{n^{1/2}}$$

Die Genauigkeit dieser Näherung reicht für unsere Zwecke noch nicht aus. Man gelangt jedoch sofort zu einer Näherungsformel mit ausreichender

Genauigkeit, wenn man in der Formel (216) $g(x_m)$ durch $\frac{1}{2} [g(x_1) + g(x_2)]$

ersetzt, wo x_1 und x_2 diejenigen Abszissenwerte sind, bei denen $f(x)$ den halben Wert des Maximums, d. h. den Wert $\frac{1}{2}f(x_m)$ annimmt.“

• *Gombás* akadémikus felkérésére az Alkalmazott Matematikai Intézet foglalkozott a szóbanforgó integrál kiszámításával és a következő eredményre jutottunk. Ha q értéke kicsiny, úgy az integrál értéke sorbafejtéssel igen nagy pontossággal meghatározható. Ugyanis

$$\ln(1 + q^2 e^{-2x^2}) = \ln\left(1 + \frac{q^2}{2}\right) - \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{q^2}{2 + q^2}\right)^n \frac{(1 - 2e^{-2x^2})^n}{n} \quad (1)$$

és így

$$\int_0^{\infty} x^r e^{-\lambda x^2} \ln(1 + q^2 e^{-2x^2}) dx = \ln\left(1 + \frac{q^2}{2}\right) \int_0^{\infty} x^r e^{-\lambda x^2} dx - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \left(\frac{q^2}{2 + q^2}\right)^n \int_0^{\infty} x^r e^{-\lambda x^2} (1 - 2e^{-2x^2})^n dx \quad (2)$$

és a (2) jobboldalán szereplő integrálok mind zárt alakban kiszámíthatók. Ez az eljárás azonban csak akkor célravezető, ha $\frac{q^2}{2 + q^2}$ kicsiny, tehát pl. ha $q \leq 2$.

(Vegyük figyelembe, hogy $-1 \leq 1 - 2e^{-2x^2} \leq +1$ miatt a jobboldalon álló integrálok maguk is kicsinyek.) Ugyanis a sor ugyan q minden értékére konvergál, de nagy q értékekre tulságosan lassan konvergál ahhoz, hogy gyakorlatilag jól felhasználható legyen. Ez esetben numerikus integrálási módszerhez kell folyamodni (pl. a Simpson-szabály alkalmazásához). Megvizsgáltuk a *Gombás* akadémikus dolgozatában említett két közelítés pontosságát is, mégpedig oly módon, hogy az

$$\int_0^{\infty} x^r e^{-\lambda x^2} \ln(1 + q^2 e^{-2x^2}) dx \quad (3)$$

integrálban r értékét $r = 2$ -től elindulva változtattuk. Az eredményt az alábbi 1. ábra mutatja, amelyből kitűnik, hogy míg r közel van 2-höz, addig a *Gombás*-féle 2. közelítés, vagyis

$$\int_0^{\infty} f(x)g(x) dx \approx \frac{g(x_1) + g(x_2)}{2} \int_0^{\infty} f(x) dx,$$

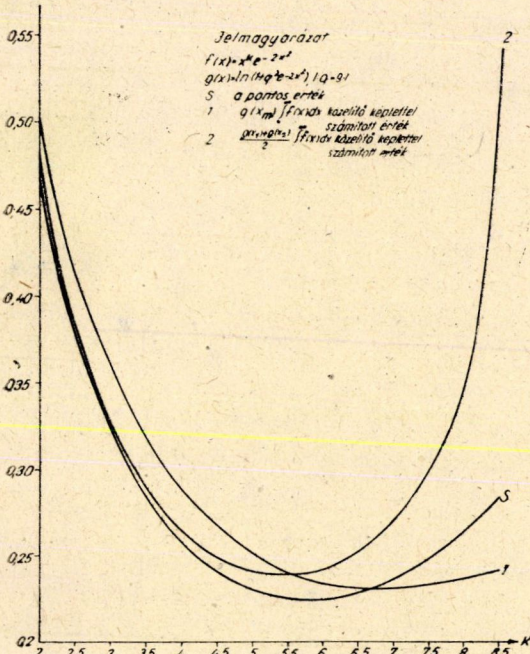
igen jó közelítést ad, azonban r növelésével a közelítés pontossága állandóan romlik: $r = 8$ fölött már többszáz százalék az eltérés, és ott már ez a közelítés sokkal rosszabb, mint a triviális 1. közelítés

$$\int_0^{\infty} f(x)g(x) dx \approx g(x_m) \int_0^{\infty} f(x) dx.$$

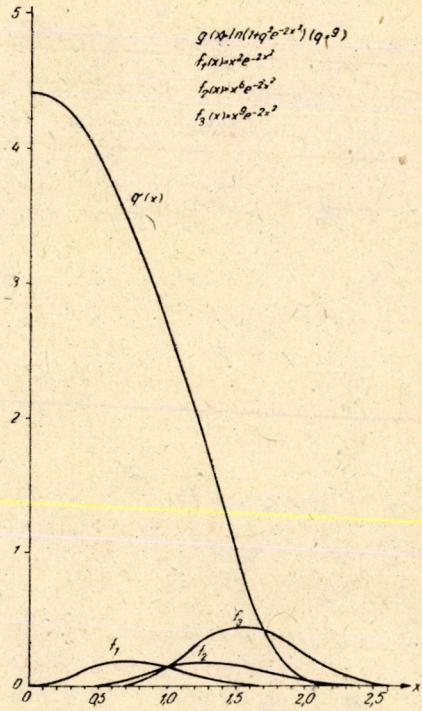
Túl messze vezetne, ha belemennénk annak megvizsgálásába, hogy min múlik az, hogy a 2. közelítés bizonyos esetekben jó, más esetekben nem, csak annyit említek meg, hogy itt szerepet játszik az a körülmény, hogy a $g(x)$ függvény inflexiós pontja, vagyis a

$$(4x^2 - 1)e^{2x^2} = q^2$$

egyenlet pozitív gyöke és $f(x)$ maximumhelye $(x_m = \sqrt{\frac{r}{2\lambda}})$ egymáshoz képest hogyan helyezkednek el. Az $f(x)$ függvény menetét az $r=2$, $r=6$ és $r=9$ esetekben, és $g(x)$ menetét $q=9$ -re a 2. ábra mutatja; láthatjuk erről az ábráról, hogy $g(x)$ meglehetősen meredeken esik le és $f(x)$ maximuma nem túlságosan éles.



1. ábra



2. ábra

A kérdést itt azért említettem meg, mert igen jól mutatja, hogy egy közelítő eljárást pontos hibabecslés nélkül nem tanácsos alkalmazni és hogy az, hogy egy eljárás bizonyos speciális esetekben jó közelítést szolgáltat, még nem bizonyítja az eljárás helyességét. Természetesen még fokozottabban vonatkozik ez olyan esetekre, amikor a fizikában empirikus összefüggéseket igyekeznek képlettel leírni. Remélem, hogy az elvi kérdések tisztázása hozzá fog járulni a fizikusok és matematikusok együttműködéséhez; felszólalásommal is ezt a célt kívántam szolgálni.

KALMÁR LÁSZLÓ lev. tag:

Engedjék meg, hogy egy matematikai logikus is hozzászóljon Gombás akadémikus előadásához. Mindenekelőtt a megközelítés kérdésével foglalkozom. Nagyon helyesen hangsúlyozta Gombás akadémikus, hogy a kvantummechanika használhatósága jelentős mértékben csökkenne, ha mindig exakt megoldásokra törekednénk, ill. ha csak ilyenekre szorítkoznánk és a közelítő módszereket kizárnók a kvantummechanikából. A közelítő módszerek a mate-

matikában már régen polgárjogot kaptak. A „polgárjog“ kifejezés annyiban is találó, hogy a közelítő módszerek kiterjedt használata a polgári forradalom, a haladó kapitalizmus korában indult meg az iparosodással kapcsolatban felvetődő matematikai problémák megoldására. Ma már a matematikai analízisben egy lépést sem tehetünk közelítő módszerek használata nélkül; de még a matematika régebbi ágai számára is nélkülözhetetlenek az ilyen módszerek; gondoljunk például magasabbfokú egyenletek megoldására, vagy adott szög három egyenlő részre osztására.

Ha még mindig nem ment át a köztudatba, hogy a matematika is lépten-nyomon közelítő módszereket használ, akkor ez a matematikusok hibája. Úgy látszik sikerült a közelítő módszereket olyan matematikai szakkifejezések mögé bújtatnunk, amelyek megakadályozzák azt, hogy a más tudományok szakemberei is rájuk ismerjenek. Ehhez hozzájárul még az is, hogy a matematikus kissé más módon bánik a megközelítés fogalmával, mint a matematika alkalmazója. Ez a körülmény a matematika sajátos jellegéből folyik. Gondoljunk például arra az esetre, amikor egy atomnak kell meghatározni az alapenergia állapotát. A fizikus számára ilyenkor egy dolog kívánatos, és szükséges is, t. i., hogy az objektív valóságban meglévő energiaérték helyett olyan közelítőértéket találjon, amely mondjuk csak az ötödik tizedesben tér el tőle. Általában, ha valamely E értéket keresünk a gyakorlati életben, akkor mindig meg van adva az is, hogy milyen pontosságú megközelítő értékkel elégedünk meg helyette, más szóval adva van egy ε hibahatár és megelégszünk E helyett olyan E' közelítő értékkel, amelyre $|E - E'| \leq \varepsilon$ teljesül. A matematikus e helyett az E_1, E_2, \dots közelítőértékek olyan végtelen sorozatát keresi, hogy minden (pozitív) ε hibahatárhoz legyen olyan ν „küszöbszám“, hogy mihelyt $n > \nu$, teljesüljön az $|E - E_n| \leq \varepsilon$ egyenlőtlenség. A matematikus ilyenkor azt mondja, hogy a közelítőértékek E_n sorozata a megközelítendő E számhoz konvergál. Magában véve az, hogy a matematikus az éppen adott ε hibahatár helyett tetszőleges pozitív ε -nal dolgozik, nem volna baj; olyanféle absztrakció ez, mint amikor egy feladatot a konkrét adatok helyett tetszőleges értékekre oldunk meg. Ily módon előre dolgozik a matematikus a fizikusnak, hogy a jövő században, amikor majd a mérőeszközök a mainál tökéletesebbek lesznek és ezzel együtt nő a fizikus pontossági igénye is, ne kelljen előről kezdenie mindent. A kérdés csak az, vajjon a matematikus a gyakorlati alkalmazások szempontjából helyesen absztrahált-e, amikor a megközelítés fogalmából a konvergencia fogalmát megalkotta. Az a körülmény, hogy a fizikus sokszor nem törődik az általa alkalmazott matematikai eljárás konvergenciájával, annak a jele, hogy az absztrakció nem minden szempontból szerencsésen történt. A fizikusnak ez az eljárása teljesen érthető, hiszen mit sem ért el azzal, hogy minden ε -hoz van olyan ν , hogy $n > \nu$ esetén $|E - E_n| \leq \varepsilon$, ha az ő konkrét problémájában szereplő ε esetében ez a ν mondjuk 1 000 000-nak adódik, hiszen akkor n még nagyobb és a szóbanforgó eljárás rendszerint olyan, hogy minél nagyobb az n , annál több számítást kell végezni az E_n közelítőérték meghatározására. A bökkenő tehát az ominózus „van olyan“-ban van, amely megengedi, hogy ν akármilyen nagy legyen, sőt még azt is, hogy meg se lehessen határozni, hanem esetleg csak onnét tudjuk, hogy van, mert az a feltevés, hogy nincs, ellentmondásra vezetett.

Azt a véleményemet, hogy az analízis logikailag szabatos felépítése alkalmából elsikkadt a gyakorlat szempontja, amikor a matematikus megelégedett a konvergencia definíciójában evvel a „van olyan“-nal, az 1951 decem-

beri nagygyűlésen tartott előadásomban fejtettem ki. Akkor ez nagy vitát eredményezett, amely még az 1952-es nagygyűlésen is folytatódott. A vitában felvetett ellenérvék közül teljesen jogos volt az, hogy nem mondtam meg, milyen más lehetőségei volnának a megközelítés fogalma absztrakciójának a konvergencia fogalma helyett. Erre a kérdésre valóban adós vagyok a válaszzal. Mindenekelőtt megjegyzém, hogy nem a konvergencia fogalmának „intuicionista” élesítésére gondolok, amely abban áll, hogy a „van olyan” helyett azt kívánja, hogy legyen olyan véges algoritmus, amellyel, mihelyt meg van adva az ε , ki lehet számítani a ν -t. Hiszen ez nem zárja ki, hogy az alkalmazásban adott ε -hoz olyan ν tartozzék, amely csillagászati szám. Ugyanílyen okból nem segít a „rekurzív konvergencia” fogalma sem, amely azt kívánja, hogy pl. $\varepsilon = 10^{-k}$ esetén a ν küszöbszám rekurzív függvénye legyen k -nak. Hiszen például $(\dots((k!)!) \dots)!$, ahol a $!$ -ek száma k , szintén rekurzív függvénye k -nak, már pedig ennek értéke még a nagyon mérsékelt $k = 3$, tehát $\varepsilon = 0,001$ pontossági követelmény esetén is $720!$, ami már minden csillagászati, sőt atomfizikai számnál is nagyobb. Hanem például a következő fogalomra gondolok, amely véleményem szerint a gyakorlat szempontjából is használható absztrakciója a megközelítés fogalmának: az $E(\varepsilon)$ függvény „közelítő függvénye” E -nek, ha minden pozitív ε -ra $|E - E(\varepsilon)| \leq \varepsilon$. Ha egy ilyen közelítő függvénye adva van valamely keresett E mennyiségnek, akkor csak a gyakorlati problémában éppen adott hibahatárt kell ε helyébe helyettesíteni, hogy megkapjuk belőle E kielégítő közelítőértékét.

Természetesen nem gondolok arra, hogy a közelítő függvény fogalma, vagy valamely más hasonló fogalom, kizorítsa a konvergencia fogalmát az analízisből, amely említett fogyatéksága mellett is nagy szolgáltatokat tett az analízisben és alkalmazásaiban. Csak arra gondolok, hogy — azon kívül, hogy a matematikus minden egyes konkrét esetben legyen segítségére a fizikusnak a hibabecslés elvégzésében, hogy a fizikus ne legyen kénytelen matematikai rátermettségét is igénybe venni, — fésűljük át az analízis tételeit a határérték elméletétől elkezdve egészen mondjuk a variációs számítás direkt módszereiig, vagy a Hilbert-tér lineáris operátorainak sajátérték-problémájáig és minden egyes esetben próbáljunk találni a fenti értelemben vett közelítő függvényt. Ezzel olyan rendszeres munkát végeznénk, amely biztosan nagyon sok termékeny és egy-egy konkrét gyakorlati problémában felhasználható eredményt adna.

Néhány apró megjegyzésem van még. Egyetértek Gombás akadémikus azon megállapításával, hogy egy módszer jogosságát a tapasztalattal való megegyezés még nem bizonyítja. Szeretnék erre még más szempontból is rávilágítani. Az elmélet feladata mindig a tapasztalat általánosítása. Ha a matematikai módszer nem ad többet, mint a kísérletek és mérések, akkor mire való? A matematikai módszertől azt várjuk, hogy annak alapján előre meg tudjuk azt is jósolni, hogy más körülmények között mit tapasztalnánk vagy mit mérnénk; ehhez valóban nem elegendő az, hogy csak az eddig tapasztalt esetekben egyezzek a módszer szolgáltatja eredmény a tapasztalattal.

Végül még azzal kapcsolatban, amit Gombás akadémikus a spin matematikai tárgyalásáról mondott, a matematikai logikának egy újabb alkalmazási lehetőségét látom. Ha jól értettem, a fizikusokat esetleg érdekelhetik olyan függvények, amelyek független változói is spin-állapotokon futnak át és értékeik is spin-állapotokat fejeznek ki. Az ilyen függvények lényegében logikai műveletek. Ezt azért jegyzem meg, mert alig várom, hogy a matematikai

logikának más alkalmazása is legyen, mint a számológépekre és a jelfogó-relé-rendszerekre való ismert alkalmazások.

SZŐKEFALVI-NAGY BÉLA lev. tag:

Gombás akadémikus említette, hogy e közelítő számítások matematikai szempontból nem teljesen kielégítők, mert az eljárások konvergenciájának bizonyítása és az egyes közelítések hibájának megbecslése hiányzik. Ez jórészt valójában úgy van, de nem teljesen. Igenis vannak már matematikailag teljes szigorúsággal kivizsgált esetek. Az Akadémia három évvel ezelőtti nagygyűlésén alkalmam volt beszámolni az utóbbi évtizedben a perturbációszámítás terén elért eredmények egy egész soráról, amelyek a perturbációszámításnak matematikailag exakt megalapozását és az egyes közelítések hibáinak becslését is szolgáltatják. Ami a Rayleigh—Ritz-féle eljárást illeti, ennek konvergenciája szintén be van bizonyítva, és vannak a hibabecslésre vonatkozó eredmények is. Utalok itt *Courant* és *Hilbert* ismert műve második kötetének utolsó fejezetén kívül elsősorban *Mihlin*-nek kiváló összefoglaló cikkére, amely 1950-ben az „Uszpehi matematiszeszkizh nauk“ folyóiratban jelent meg a következő címmel: „A matematikai fizika feladatainak megoldásai variációs módszerekkel“.

GOMBÁS PÁL r. tag:

Válaszolva *Rényi Alfréd* lev. tag az integrálhoz kapcsolódó megjegyzésére, azzal teljesen egyetértek. Annyira óvatos voltam, hogy ráadásul nem is használtam ezt a közelítő formulát, mindig numerikusan számoltam. *Szőkefalvi-Nagy Béla* lev. tag megjegyzésére válaszolva megjegyzem, hogy ismerem azt az előadást és a perturbációs eljárásokat is, de nem hiszem, hogy ezeket a hibabecslési eljárásokat a fizikusok alkalmazni tudnák. Úgy vélem, hogy itt nagy komplikációk állnának elő.

HOFFMANN TIBOR:

A felvetett problémánál kialakult, hogy kétféle közelítést lehetne megkülönböztetni, ha nem is egészen élesen. Van egy fizikai és egy matematikai közelítés. Ha először fel tudjuk írni *exaktul* a problémát, meg tudjuk mondani, hogy milyen fizikai jelentéssel bíró tagokat tudunk, mint kicsinyeket elhanyagolni. Ennek a felírás matematikai alakjában is nyoma van. Sajnos, nem áll rendelkezésünkre megfelelő matematikai módszer az exakt megoldásra, ezért hanyagoljuk el a fizikai jelenségek egy részét. Ellenben mégis van valamilyen fizikai támpont arra, hogy ha ezt az elhanyagolást tesszük, fizikai indokolása van az elhanyagolásnak. Ha az ilyen módon egyszerűsített problémát sem tudjuk megoldani, akkor jön a tisztán matematikai közelítés, melyre fizikai megokolást nem tudunk adni. Nem a fizikai elhanyagolás, hanem a matematikai elhanyagolás okozta hibának a megállapítása a matematikusok feladata. Ezzel kapcsolatban felemlíték egy problémát, melynek exakt kidolgozását még nem láttam. A degenerált perturbáció számításnál sok esetben az alább következő példához hasonló eset áll elő. A Heitler—London-féle eljárásban pl. a H_2 probléma esetében

$$H = H_1 + U_1,$$

ahol a H teljes exakt Hamilton operátort két részre bonthatjuk, a H_1 exakt

megoldással bíró Hamilton operátorra és az annak perturbációját képező U_1 részre. Azonban itt a felbontás még a

$$H = H_2 + U_2$$

alakban is lehetséges, ahol a H_2 -nek megfelelő probléma ugyancsak exaktul megoldható. Degenerált esetben az volt a helyzet, hogy a $H = H_0 + U$ felírásban, ahol H_0 az exakt megoldással bíró rész H_0 -hoz több sajátfüggvény tartozott.

A Heitler—London eljárásnál azonban nem az a helyzet, hanem kétféle felbontás lehetséges. H_1 és H_2 is exaktul megoldható problémához tartozik. A H_1 probléma sajátértéke ugyanaz, mint a H_2 sajátértéke, de maga a differenciálegyenlet nem ugyanaz. Ennek ellenére az eljárást úgy tekintik, mint *egyetlen egy problémának degenerált perturbáció számítását*. A valóságban ez attól lényegesen különbözik. A matematikusokra hárul a feladat, hogy annak utána nézzenek, milyen hibát jelent ez a módszer alkalmazásában.