

ÜBER DIE GRUPPIERUNG DER ELEKTRONEN NACH DER HAUPTQUANTENZAHL IN DER STATISTISCHEN THEORIE DES ATOMS

Von
P. GOMBÁS

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen 2. XII. 1955.)

Auf Grund der in zwei vorangehenden Arbeiten vom Verfasser vorgenommenen Einteilung des Impulsraumes durch konzentrische Kugelflächen in Kugelschalen von gleicher Dicke wird das Paulische Besetzungsverbot durch eine neue Form des Zusatzpotentials ersetzt, das mit einem von Slater eingeführten vereinfachten Potential in einfacher Beziehung steht. Mit Hilfe dieser Beziehung lässt sich die mit Kugelflächen vorgenommene Einteilung des Impulsraumes verfeinern, wobei man dem empirischen Befund, dass die Besetzung von Zuständen mit kleiner Nebenquantenzahl gegenüber von Zuständen mit grosser Nebenquantenzahl bevorzugt wird, ohne jeder Zusatzhypothese Rechnung tragen kann.

In einer vorangehenden Arbeit¹ wurde vom Verfasser in die statistische Theorie des Atoms eine neue kinetische Energiekorrektur eingeführt, die darauf beruht, dass bei Berücksichtigung der Weizsäcker'schen Korrektur die kinetische Selbstenergie² der freien Elektronen in Abzug zu bringen ist. Diese wurde auf Grund einer Einteilung des Impulsraumes berechnet, die darin besteht, dass wir in der Entfernung r vom Atomkern die Impulskugel durch konzentrische Kugelflächen vom Radius

$$p_n = np_\epsilon = n \frac{h}{2\pi r} \quad (1)$$

in Kugelschalen von der Dicke

$$p_\epsilon = \frac{h}{2\pi r} \quad (2)$$

einteilen, wo h die Plancksche Konstante bezeichnet. Die ganze Zahl n entspricht der Hauptquantenzahl und es befinden sich vom Zentrum der Impulskugel nach aussen hin fortschreitend in den aufeinander folgenden Kugelschalen die Elektronen mit der Hauptquantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$

Unser Ziel ist zunächst die mittlere kinetische Energie eines Elektrons festzustellen und hieraus — ganz ähnlich wie in zwei vorangehenden Arbei-

¹ P. Gombás, Acta Phys. Hung. 3, 127, 1953.

² Näheres hierüber findet man in den Arbeiten P. Gombás, Acta Phys. Hung. 3, 105, 1953; 3, 127, 1953, sowie in der Arbeit P. Gombás, Ann. d. Phys. im Erscheinen.

ten³ — ein nicht-klassisches Abstossungspotential herzuleiten, das das Besetzungsverbot der energetisch tiefer liegenden vollbesetzten Elektronenzustände zu ersetzen vermag. Da dieses Abstossungspotential immer in der Schrödinger-Gleichung zur Anwendung gelangt, in der der radiale Anteil der kinetischen Selbstenergie des Elektrons schon in Betracht gezogen ist, müssen wir hier in der zu berechnenden mittleren kinetischen Energie des Elektrons den radialen Anteil der Selbstenergie in Abzug bringen.

Die mittlere kinetische Energie eines Elektrons in der n -ten Kugelschale, d. h. eines Elektrons mit der Hauptquantenzahl n beträgt

$$\frac{1}{2m} \left(p_{n-1} + \frac{1}{2} p_e \right)^2.$$

Die mittlere kinetische Selbstenergie des Elektrons in der n -ten Kugelschale wird also⁴

$$u_s = \frac{1}{2m} \left(p_{n-1} + \frac{1}{2} p_e \right)^2 - \frac{1}{2m} p_{n-1}^2. \quad (3)$$

Der radiale Anteil dieser Energie beträgt⁵ $\frac{1}{3} u_s$. Man erhält also für die durch den radialen Anteil der kinetischen Selbstenergie reduzierte mittlere kinetische Energie eines Elektrons in der n -ten Kugelschale

$$u = \frac{2}{3} \frac{1}{2m} \left(p_{n-1} + \frac{1}{2} p_e \right)^2 + \frac{1}{3} \frac{1}{2m} p_{n-1}^2. \quad (4)$$

Hier stellt das erste Glied auf der rechten Seite den azimutalen und das zweite den durch die Selbstenergie reduzierten radialen Anteil der mittleren kinetischen Energie des Elektrons in der n -ten Kugelschale dar. Mit Rücksicht auf (1) lässt sich u in folgender Form schreiben

$$u = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left[\frac{2}{3} \left(n - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{3} (n-1)^2 \right] \frac{1}{r^2} = \frac{1}{2} e^2 a_0 \left[\frac{2}{3} \left(n - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{3} (n-1)^2 \right] \frac{1}{r^2}, \quad (5)$$

wo e die positive Elementarladung und a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet. u ist die Mindestenergie, die man dem Elektron zuführen

³ P. Gombás, ZS. f. Phys. **118**, 164, 1941 und Acta Phys. Hung. **1**, 285, 1952.

⁴ Man vgl. hierzu P. Gombás, Acta Phys. Hung. **3**, 105, 1953; **3**, 127, 1953, weiterhin die Arbeit P. Gombás, Ann. d. Phys. im Erscheinen.

⁵ Man vgl. hierzu P. Gombás, Ann. d. Phys. im Erscheinen sowie die voranstehende Arbeit des Verfassers im vorliegenden Heft.

muss, um es in der n -ten Kugelschale, d. h. in einem Quantenzustand mit der Hauptquantenzahl n unterzubringen.

Dies bedeutet, dass auf das Elektron, falls man es in einem Quantenzustand mit der Hauptquantenzahl n unterbringen will, zufolge des Paulischen Besetzungsverbot es der energetisch tiefer liegenden vollbesetzten Quantenzustände das nicht-klassische Abstossungspotential

$$P = -\frac{1}{2} ea_0 \left[\frac{2}{3} \left(n - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{3} (n - 1)^2 \right] \frac{1}{r^2} \quad (6)$$

wirkt. Dieses Potential hat eine ganz ähnliche Bedeutung wie die in zwei früheren Arbeiten⁶ hergeleiteten Zusatzpotentiale F_l und G_l . Das Potential P gibt jedoch eine weniger gute Näherung als die Potentiale F_l und G_l , wie dies auch in der Abhängigkeit von r zum Ausdruck kommt, als eine natürliche Folge der zugrunde gelegten groben Annahmen.

Energieniveaus von Atomen können gerade so wie im Falle der Zusatzpotentiale F_l und G_l in der Weise berechnet werden, dass man das elektrostatische Potential V des Atoms durch das Zusatzpotential P ergänzt, d. h. der Berechnung das modifizierte Potential

$$\Phi = V + P \quad (7)$$

zugrunde legt, wodurch man von der Orthogonalisierung der Eigenfunktion auf die energetisch tiefer liegenden Elektronenzustände frei wird. Dies bedeutet, dass man im modifizierten Potential Φ den energetisch absolut tiefsten Zustand des Elektrons zu bestimmen hat.

Wir wollen nun Φ mit dem von Slater⁷ eingeführten Potential vergleichen, das den von ihm angegebenen vereinfachten Eigenfunktionen zugrunde liegt. Dieses hat folgende Gestalt

$$\Phi_s = \frac{(Z - \gamma) e}{r} - \frac{1}{2} ea_0 \frac{n^* (n^* - 1)}{r^2}, \quad (8)$$

wo Z die Ordnungszahl, γ eine Abschirmungskonstante und n^* eine effektive Hauptquantenzahl bezeichnet. Die Werte von n^* sind in der Tabelle 1 angegeben, bezüglich γ verweisen wir auf die Originalarbeit. Das erste Glied auf der rechten Seite von (8) ist der elektrostatische Anteil des Potentials, dem in (7) V entspricht, das zweite Glied auf der rechten Seite in (8), das ein Abstossungspotential darstellt, entspricht dem Abstossungspotential P in (7). Da beide auf

⁶ P. Gombás, ZS. f. Phys. **118**, 164, 1941 und Acta Phys. Hung. **1**, 285, 1952.

⁷ J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

dieselbe Weise von r abhängen, können wir die beiden Glieder sehr einfach vergleichen. Hierzu schreiben wir P in derselben Gestalt wie das entsprechende Slatersche Glied, wir schreiben also

$$P = -\frac{1}{2} ea_0 \frac{n'(n'-1)}{r^2}, \quad (9)$$

d. h. wir setzen

$$n'(n'-1) = \frac{2}{3} \left(n - \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{3} (n-1)^2. \quad (10)$$

Hieraus ergibt sich

$$n' = \frac{1}{2} + \left(n^2 - \frac{4}{3}n + \frac{3}{4} \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Wir können nun n' ebenfalls als eine effektive Hauptquantenzahl betrachten und diese mit der Slaterschen effektiven Hauptquantenzahl n^* vergleichen. Die aus (11) für die verschiedenen Werte der wahren Hauptquantenzahl n berechneten Werte für n' sind zusammen mit n^* in der Tabelle.1 angegeben.

TABELLE 1

Wahre Hauptquantenzahl	1	2	3	4	5	6
Effektive Hauptquantenzahl n'	1,15	1,94	2,90	3,88	4,87	5,86
Slatersche effektive Hauptquantenzahl n^*	1	2	3	3,7	4,0	4,2

Wie aus einem Vergleich der effektiven Hauptquantenzahlen n' und n^* zu sehen ist, stimmen diese bis zu $n = 4$ sehr gut überein, für $n \geq 5$ ist n' bedeutend grösser als n^* . Letzteres ist auf zwei Ursachen zurückzuführen. Erstens dürfte für grosse n , d. h. für schwere Atome der elektrostatische Anteil des Slaterschen Näherungspotentials Φ_s — zufolge der mit wachsendem n zunehmenden Unbestimmtheit der Abschirmungskonstante γ — mit einem Fehler behaftet sein, der durch das Abstossungsglied kompensiert wird, was bedeutet, dass mit wachsendem n eine entsprechende Ungenauigkeit in den Werten von n^* auftritt. Zweitens ist der Unterschied zwischen n' und n^* darauf zurückzuführen, dass in unserem Abstossungspotential dem Umstand, dass die Besetzung von Elektronenzuständen mit grosser Hauptquantenzahl und kleiner Nebenquantenzahl gegenüber von Zuständen mit kleiner Hauptquantenzahl und grosser Nebenquantenzahl bevorzugt wird, nicht Rechnung getragen wird, während dies bei Slater durch eine mit wachsendem n steigende Reduktion von n^* gegenüber n berücksichtigt ist.

Wenn man nun annimmt, dass die Slaterschen n^* -Werte richtig sind, so lässt sich der ganze Gedankengang umdrehen und man kann dann hiervon

ausgehend auf die Einteilung des Impulsraumes weitere Schlüsse ziehen. Für die Werte $n = 1, 2, 3$ und 4 , für die n^* mit n' gut übereinstimmt, sind die Kugelflächen, mit denen der Impulsraum auf Grund der Slaterschen effektiven Hauptquantenzahlen n^* eingeteilt werden kann, praktisch dieselben wie die eingangs von uns gewählten, deren Radien durch (1) gegeben sind. Für $n > 4$ werden jedoch bei Zugrundelegung der Slaterschen n^* -Werte die von uns

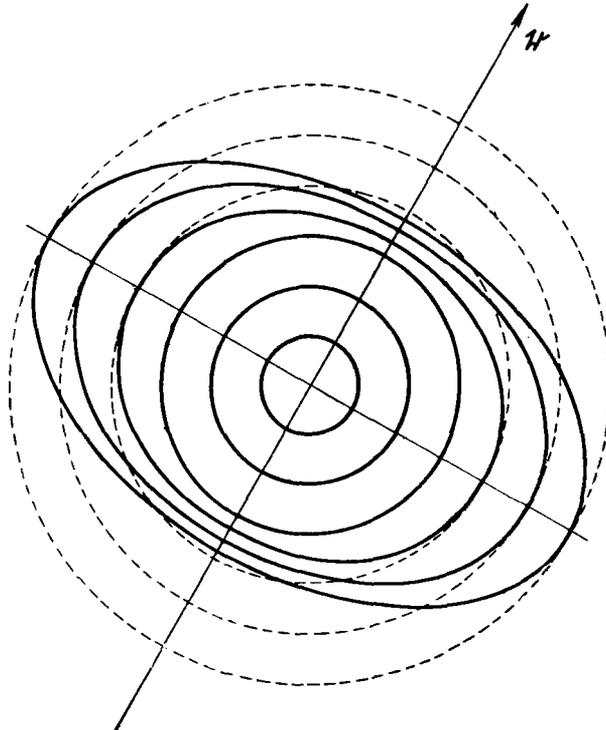


Fig. 1. Zur Einteilung des Impulsraumes.

gewählten Kugelflächen abgeändert. Aus dem Anwachsen der Differenz $n' - n^*$ mit wachsendem n folgt, dass sich die Impulskugelschalen für $n > 4$ mit wachsendem n verschmälern. Eine Verschmälerung in Richtung des azimuthalen Impulses kann jedoch nicht stattfinden, da für einen vorgegebenen Wert der Nebenquantenzahl l die azimuthale Impulskomponente am Ort r durch die Bedingung

$$r p_l = \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \tag{12}$$

festgelegt ist, wo wir gemäss dem üblichen Kompromiss zwischen der Wellenmechanik und der halbklassischen Betrachtungsweise $[l(l + 1)]^{1/2}$ durch $l + \frac{1}{2}$ ersetzen. Aus (12) folgt

$$p_l = \left(l + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi r}$$

$$(l = 0, 1, 2 \dots).$$

p_l ist also der algebraische Mittelwert der Radien (1) der von uns gewählten Kugelschalen; in Richtung des azimuthalen Impulses kann demnach eine Verschmä-

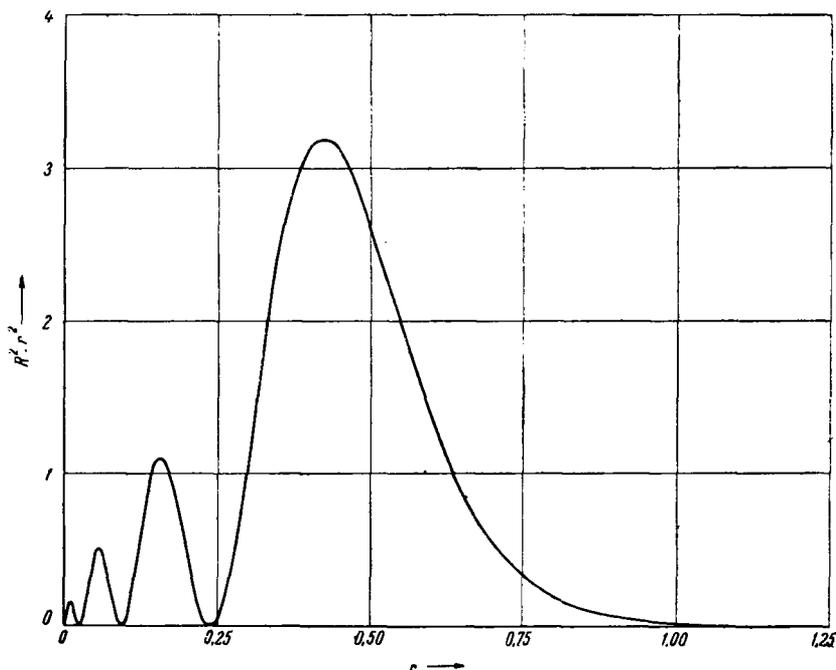


Fig. 2. Verlauf des Quadrates der mit r multiplizierten radialen Eigenfunktion des 4s-Zustandes für Hg nach Hartree; r in a_0 -, $R^2 r^2$ in $\frac{1}{a_0}$ -Einheiten.

lerung der Kugelschalen, d. h. eine Kürzung der Radien der Kugelflächen (1) keinesfalls vorgenommen werden. Eine Verschmälerung der Impulskugelschalen kann daher nur in Richtung der radialen Impulskomponente stattfinden. Bei Zugrundelegung der Slaterschen effektiven Hauptquantenzahl n^* werden also oberhalb $n = 4$ die Impulskugelflächen in der radialen Richtung abgeplattet und zwar umso stärker je grösser n ist. Die Verhältnisse sind ohne Rücksicht auf quantitative Zusammenhänge schematisch in Fig. 1 dargestellt, in der entlang eines Meridians ein Querschnitt der Impulskugel und der einteilenden Kugelflächen, bzw. abgeplatteten Kugelflächen veranschaulicht ist. Das Slatersche Abstossungspotential ist dann als ein entsprechender Mittelwert in den abgeplatteten Kugelschalen zu betrachten.

Diese Impulsraumeinteilung entspricht dem empirischen Befund, dass die Besetzung von Elektronenzuständen mit kleiner Nebenquantenzahl gegenüber von Zuständen mit grosser Nebenquantenzahl bevorzugt wird.

Die Ursache dessen dürfte darin zu suchen sein, dass für eine vorgegebene Hauptquantenzahl die radialen Teile der Eigenfunktionen von Quantenzu-

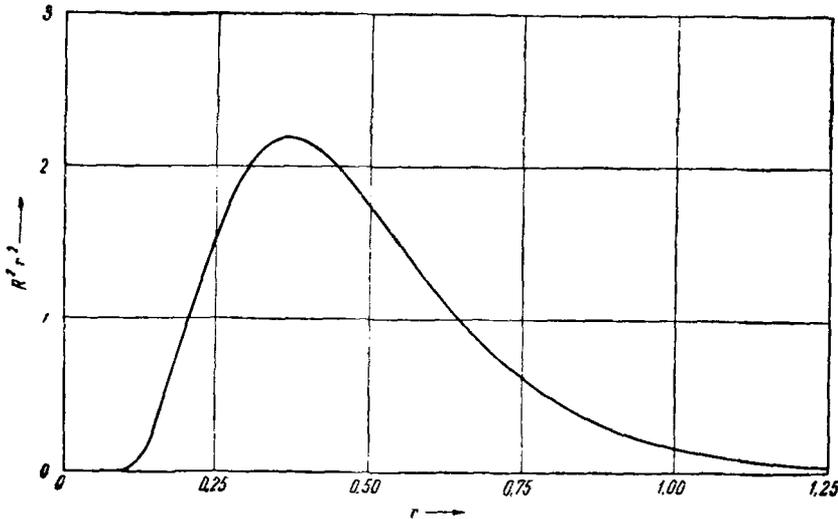


Fig. 3. Verlauf des Quadrates der mit r multiplizierten radialen Eigenfunktion des $4f$ -Zustandes für Hg nach Hartree. r in a_0 , $R^2 r^2$ in $\frac{1}{a_0}$ -Einheiten.

ständen mit kleiner Nebenquantenzahl im Verhältnis zu Zuständen mit grosser Nebenquantenzahl also z. B. für die Zustände $4s$ und $4f$ eines Atoms einen wesentlichen Unterschied aufweisen. Das Quadrat des mit r multiplizierten radialen Teils R der Eigenfunktion dieser Zustände für das Hg-Atom⁸ als Funktion von r ist in den Figuren 2 und 3 veranschaulicht. Während im Falle des $4s$ -Zustandes — zufolge der Orthogonalitätsbedingungen des radialen Anteils der $4s$ -Eigenfunktion auf die radialen $1s$ -, $2s$ - und $3s$ -Eigenfunktionen — im inneren des Atoms Nebenmaxima auftreten, ist dies beim $4f$ -Zustand nicht der Fall, da dies der energetisch tiefste f -Zustand ist. Zuzufolge dieser Nebenmaxima besitzt das Elektron im $4s$ -Zustand im inneren des Atoms eine bedeutend grössere Aufenthaltswahrscheinlichkeit als im $4f$ -Zustand. Hieraus folgt, dass die Energie des $4s$ -Zustandes tiefer liegt als die des $4f$ -Zustandes, d. h. dass die Besetzung des $4s$ -Zustandes gegenüber der des $4f$ -Zustandes bevorzugt wird. Dies kommt sehr anschaulich in der in Fig. 1 dargestellten Impulsraumeinteilung zum Ausdruck.

⁸ Nach D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) 149, 210, 1935.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass einerseits durch das von Slater eingeführte und dem empirischen Befund angepasste Näherungspotential (8) unsere in zwei vorangehenden Arbeiten vorgenommene Impulsraumeinteilung gut unterstützt wird und andererseits mit Hilfe des Slaterschen Potentials die Impulsraumeinteilung weiter verfeinert werden kann und zwar in einer Weise, die der Bevorzugung der Besetzung von Elektronenzuständen mit kleiner Nebenquantenzahl gegenüber von Zuständen mit grosser Nebenquantenzahl ohne Zusatzhypothesen Rechnung trägt.

О ГРУППИРОВКЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ГЛАВНОМУ КВАНТОВОМУ ЧИСЛУ В ТЕОРИИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ АТОМА

П. ГОМБАШ

Резюме

На основе разделения фазового пространства импульсов равноотстоящими концентрическими сферическими поверхностями, предположенными в двух предыдущих работах автора, заменяется правило заполнения Паули некоторой новой формой дополнительного потенциала, которая находится в простом соотношении с упрощенным потенциалом, введенным Слэтером. С помощью этого соотношения разделение фазового пространства импульсов сферическими поверхностями можно сделать более тонким, итак безо всякой дополнительной гипотезы объясняется экспериментальный факт, что заполнение состояний с большими главными квантовыми числами и малыми орбитальными квантовыми числами более выгодно, чем заполнение состояний с малыми главными квантовыми числами и большими орбитальными квантовыми числами.