

ÜBER EIN ANALYTISCHES NÄHERUNGSVERFAHREN ZUR BESTIMMUNG VON EIGENFUNKTIONEN UND ENERGIE- EIGENWERTEN VON ATOMELEKTRONEN I.

Von

R. GÁSPÁR

PHYSIKALISCHES INSTITUT DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT, BUDAPEST

(Vorgelegt von P. Gombás. — Eingegangen : 27. III. 1952.)

Der erste Teil der vorliegenden Abhandlung befasst sich mit der Untersuchung der mit der Methode des »self-consistent field« bestimmten Potentiale sowie mit ihrer Verallgemeinerung für sämtliche Elemente des periodischen Systems. Es wird der Nachweis geführt, dass die reduzierte effektive Kernladung der Atome, die nach der üblichen Benennung mit Z_p/Z bezeichnet wird, in guter Näherung eine universale (von der Ordnungszahl unabhängige) Funktion der Entfernung vom Atomkern ist, wenn diese mit der sich von Atom zu Atom verändernden Thomas-Fermischen Einheit $\mu = 0,8853 a_0/Z^{1/3}$ gemessen wird. Diese universale Funktion kann auch mit einem analytischen Ausdruck von einfacher Gestalt in guter Näherung dargestellt werden.

Eine der möglichen Anwendungen des obigen Ergebnisses besteht darin, dass nunmehr die Möglichkeit geboten wird, gute Anfangspotentiale für die mit der Methode des »self-consistent field« durchzuführenden Berechnungen zu erhalten. Die erwähnte universale Darstellung der reduzierten effektiven Kernladung ermöglicht auf analytischem Wege die wellenmechanischen Berechnungen wichtiger atomphysikalischer Konstanten für alle Elemente des periodischen Systems. Im zweiten Teil des Aufsatzes wird eine Methode von *Rasetti* zur Lösung der Eielektron-Schrödinger-Gleichung angewendet und entwickelt, so dass die Möglichkeit gegeben wird, die Eigenfunktionen und Energieeigenwerte der in den tiefsten *s*-, *p*-, *d*- und *f*-Energiezuständen befindlichen Elektronen sämtlicher Elemente analytisch auszurechnen. Die Eigenfunktionen wurden mit den von *Slater* mit einer halbempirischen Methode berechneten verglichen. Die mit der hier beschriebenen Methode berechneten sowie die gemessenen Röntgenterme, weiterhin die mit der Methode des »self-consistent field« berechneten stimmen miteinander gut überein.

Einleitung

Vom Gesichtspunkt der theoretischen Untersuchung von Problemen der Elektronenstruktur der Materie ist es wesentlich, die Elektronenverteilung der Atome und die möglichen Elektronenenergie-Eigenwerte zu kennen. Zu einer wellenmechanischen Lösung des Problems sind mehrere Verfahren geeignet, von denen aber bisher zur Lösung von Atomproblemen regelmässig nur zwei herangezogen wurden: das Variationsverfahren und die Methode des »self-consistent field« [1]. Mit beiden Verfahren wurden jedoch infolge der mit diesen verbundenen Rechnungsschwierigkeiten nur eine beschränkte Anzahl von Berechnungen durchgeführt. Die Anwendung des Variationsverfahrens wird durch den Umstand erschwert, dass bei Elementen von hoher Ordnungszahl die Eigenfunktionen der in Betracht zu ziehenden Elektronen von grösserer Energie eine überaus komplizierte Gestalt annehmen und dass demgemäss auch der zu variierende Energieausdruck kompliziert wird. In letzterer Zeit gelang es, die Schwierigkeiten, die sich der Anwendung des Variationsverfahrens auf Elemente von

höherer Ordnungszahl entgegenstellten, durch Heranziehung der statistischen Theorie des Atoms zu überwinden [2]. Bei der Anwendung der Methode des »self-consistent field« besteht hingegen die Hauptschwierigkeit darin, dass die bei dieser Methode erforderliche numerische Rechenarbeit — besonders im Fall von Elementen von höherer Ordnungszahl — so gross ist, dass sie in absehbarer Zeit nur mit entsprechenden, eigens für diesen Zweck gebauten Rechenmaschinen durchgeführt werden kann.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, mit Hilfe einer aus der statistischen Theorie des Atoms entlehnten Überlegung die Potentiale der bisher durchgeführten »self-consistent field«-Berechnungen für fast alle Elemente des periodischen Systems zu verallgemeinern, und so die Bestimmung von wichtigen atomphysikalischen Konstanten für sämtliche Elemente des periodischen Systems zu ermöglichen. Als erste Anwendung wurde das Potential als universale Potentialfunktion in die Einelektron-Schrödinger-Gleichung eingesetzt. Auf diese Weise gelang es, mit Hilfe eines analytischen Näherungsverfahrens die Eigenfunktionen und Energieterme der $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -, $4f$ -Elektronen für sämtliche Elemente des periodischen Systems zu bestimmen.

Die Bestimmung des Potentials

Zunächst soll ein neutrales Atom untersucht werden, das die Ordnungszahl Z besitzt. Sein Potential beträgt

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

wo $Z_p e$ die effektive Kernladung, e die elementare Ladung und r die Entfernung vom Kern bezeichnet. Z_p verändert sich in einem neutralen Atom wie folgt: am Ort des Kernes stimmt Z_p mit der Ordnungszahl Z überein; bei zunehmender Entfernung vom Kern beginnt der abschirmende Einfluss der Elektronen zu wirken, was eine Wertverminderung der effektiven Kernladung zur Folge hat; bei grösserer Entfernung vom Atomkern wird Z_p — da es sich ja um ein neutrales Atom handelt — sehr schnell verschwinden. Der Verlauf von Z_p wird im wesentlichen durch die sich von Atom zu Atom ändernde Ordnungszahl und durch die Elektronenwolke bestimmt. Infolgedessen zeigt die effektive Kernladung bei Atomen von verschiedenen Ordnungszahlen einen ganz anderen Verlauf. Man kann aber versuchen, die effektiven Kernladungen in ein solches Koordinatensystem zu transformieren, dass sie in guter Näherung miteinander übereinstimmen. Der Weg zu dieser Transformation wird von der statistischen Theorie des Atoms gewiesen.

In der statistischen Atomtheorie wird die im Atomsystem herrschende Potentialverteilung durch die wohlbekannte Thomas-Fermische Gleichung [3]

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

bestimmt. Die im Ausdruck (2) vorkommende Funktion $\varphi(x)$ hängt mit dem Potential laut der Gleichung

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

zusammen. Die im Ansatz (3) ausser den bereits bekannten Grössen stehende Konstante V_0 ist im Falle von neutralen Atomen 0, während die Variable x mit μ gemäss der Gleichung

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

zusammenhängt. Die Lösung der Gleichung (2) im Falle der Grenzbedingungen $\varphi(0) = 1$, $\varphi(x_0) = 0$ und $\varphi'(x_0) = 0$, d. h. für neutrale Atome [4], ist durch die universale Funktion $\varphi_0(x)$ gegeben.

Die effektive Kernladung steht mit der Funktion $\varphi_0(x)$ in einem engen Zusammenhang. Es soll nun ähnlich wie bei dem in Gleichung (1) vorkommenden Z_p auch in der statistischen Atomtheorie eine effektive Kernladung Z'_p bestimmt werden. Setzt man die Gleichung (1) in den Ausdruck (3) ein und berücksichtigt man, dass $V_0 = 0$ ist, so ergibt sich, dass für ein neutrales Atom in der statistischen Atomtheorie

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

beträgt. Die *reduzierte effektive Kernladung* Z'_p/Z ist also im Thomas-Fermischen statistischen Atommodell in Bezug auf ein neutrales Atom eine universale Funktion.

Der in der statistischen Atomtheorie gebräuchlichen Thomas-Fermischen Näherung entspricht in der wellenmechanischen Methode des »self-consistent field« ein Näherungsverfahren ohne Austauschglieder, das nach *Hartree* als Hartreesche Methode bekannt ist. Wenn Z'_p/Z in der statistischen Theorie universal ist, so ist zu erwarten, dass sich auch die Hartreeschen reduzierten effektiven Kernladungen Z'_p/Z nicht allzusehr voneinander unterscheiden werden, wenn man sie in ein entsprechendes Koordinatensystem transformiert. Nach der statistischen Theorie muss die im Ausdruck (4) definierte Variable x als unabhängige Variable eingeführt werden, damit der erwartete einheitliche Verlauf in Erscheinung trete. In Abb. 1 sind die nach der Hartreeschen Näherung der Methode des »self-consistent field« berechneten reduzierten effektiven

Kernladungen der Atome von einigen Elementen dargestellt. Um die Abbildung übersichtlicher zu machen, wurde nicht jeder berechnete Punkt eingetragen. In die Abbildung wurde auch $\varphi_0(x)$, die reduzierte effektive Kernladung des Thomas-Fermischen statistischen Atommodells mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet. Vor allem fällt auf, dass die Streuung der mit der Methode des »self-consistent field« berechneten reduzierten effektiven Kernladungen überaus gering ist, und dies tritt besonders klar zutage, wenn man in Betracht zieht, dass sich unter diesen Elementen solche von so verschiedenen Ordnungszahlen befinden wie Beryllium ($Z = 4$), Eisen ($Z = 26$) und Quecksilber ($Z = 80$). Weiterhin ist gut sichtbar, dass die mit der Thomas-Fermischen Methode

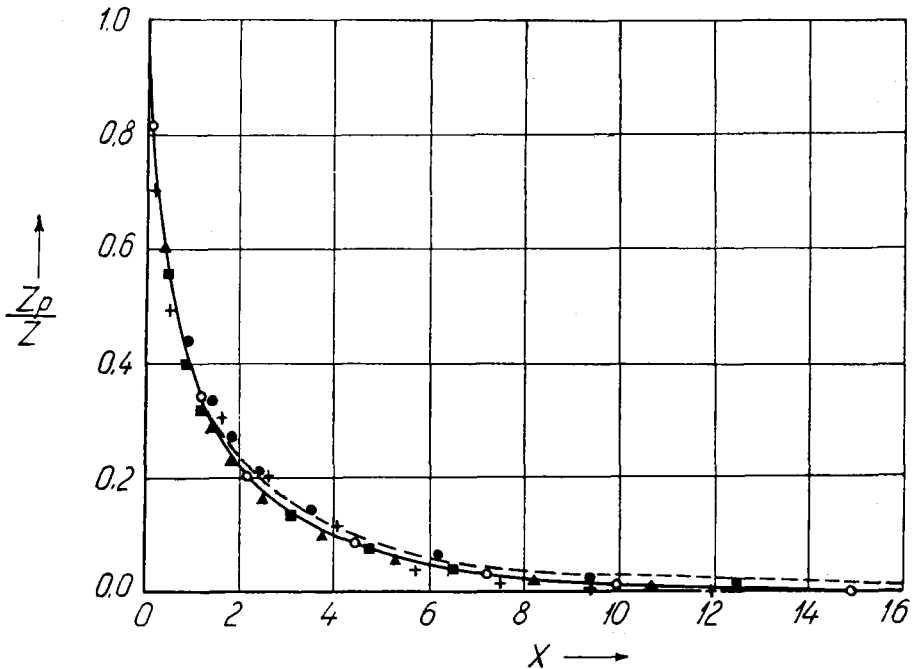


Abb. 1. Darstellung der reduzierten effektiven Kernladungen im universalen Koordinatensystem. Die mit der Methode des »self-consistent field« berechneten Punkte:

○ Hg ■ W ▲ Kr ● Ca + Be
 - - - - - Kurve $\varphi_0(x)$ der Thomas-Fermischen Theorie
 ————— $Z_p/Z = e^{-\lambda_0 x}/(1 + A_0 x)$ mit den Parameterwerten (7)

berechnete reduzierte effektive Kernladung in den inneren Teilen des Atoms sich der mit der Methode des »self-consistent field« berechneten gut annähert. Bei einer grösseren Entfernung vom Kern ergeben aber die beiden Methoden wesentlich anders verlaufende Z_p/Z -Kurven; die mit der Methode des »self-consistent field« berechneten Kurven verschwinden exponential, während die mit der Thomas-Fermischen Methode bestimmte Kurve oberhalb dieser verläuft und weit langsamer, so wie $1/r^3$ verschwindet. Aus Abb. 1 ist auch gut

ersichtlich, dass die reduzierte effektive Kernladung auch in der Hartreeschen Formulierung der Methode des »self-consistent field« in guter Näherung als universale Funktion angesehen werden kann. Hier ist aber die Bemerkung am Platze, dass diese Behauptung nur in einem besonders gewählten Koordinatensystem, d. h. bei Einführung der Variablen x der Wirklichkeit entspricht. Umgekehrt gilt jedoch, dass man, wenn man von der Variablen x auf r übergeht, den Verlauf der effektiven Kernladung der einzelnen Atome und auf diese Weise auf Grund des Ansatzes (1) das Potential erhalten kann.

Die weiteren Schritte können auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Es ist möglich, für jedes beliebige Element angenäherte effektive Kernladungswerte zu erhalten, wenn man die für ein Element, z. B. Hg, bereits ohne Austauschglieder durchgeführten Berechnungen nach der Methode des »self-consistent field« mittels der Transformation (4) in das der gewünschten Ordnungszahl entsprechende Koordinatensystem transformiert. Bei dieser Transformation ist natürlich in Betracht zu ziehen, dass die reduzierte effektive Kernladung Z_p/Z die universale Funktion darstellt und dass daher bei der Transformation deren Werte unverändert übernommen werden müssen. Auf diese Weise kann man zu einem guten numerischen Näherungspotential gelangen, welches den Verlauf in den dem Kern naheliegenden Gebieten gut widerspiegelt, und in den vom Kern entfernten Gebieten einen den Bedingungen der Wellenmechanik entsprechenden Verlauf zeigt.

Eine äusserst wichtige andere Möglichkeit ist jene, einen analytischen Ausdruck zu suchen, der den Verlauf der reduzierten effektiven Kernladung für alle Atome angibt. Als eine sehr gute analytische Form erweist sich der Ausdruck

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

weil er nur zwei Parameter enthält und weil er, wenn die Parameter λ_0 und A_0 zweckmässig gewählt werden, gute Durchschnittswerte für die auf Abb. 1 sichtbaren Werte von Z_p/Z gibt. Die in Abb. 1 aufgetragene voll ausgezogene Kurve ist die zu den Parameterwerten des Ausdrucks (6)

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

gehörende Kurve; sie zeigt in guter Näherung den Wert Z_p/Z der schweren Atome. In Tabelle I sind zu Vergleichszwecken die für das Quecksilberatom bestimmten Z_p/Z -Werte angeführt, und zwar sowohl für den Fall der Berechnung mit der Methode des »self-consistent field« als auch für den der Berechnung aus dem Ausdruck (6). Wenn man in Betracht zieht, dass die hier verwendete analytische Formel lediglich zwei Parameter aufweist, so ist die Übereinstimmung als vorzüglich zu bezeichnen.

Die auf diese Weise für sämtliche Atome berechnete reduzierte effektive Kernladungszahl Z_p/Z kann zur Lösung von zahlreichen Problemen Verwendung finden. Als erste Anwendung soll nun gezeigt werden, dass die Eigenfunktionen und Energieterme der in den Atomen sämtlicher Elemente des periodischen Systems befindlichen $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - und $4f$ -Elektronen in guter Näherung bestimmt werden können, wenn das durch die Kombination der Ausdrücke (6) und (1) erhaltene Potential in der Einelektron-Schrödinger-Gleichung als universale Potentialfunktion benutzt wird.

Die Aufstellung und Lösung der Schrödinger-Gleichung

Ähnlich wie bei der Hartreeschen Formulierung der Methode des »self-consistent field« soll vorausgesetzt werden, dass die Eigenfunktion des ganzen Atoms aus den Eigenfunktionen der einzelnen Elektronen als ein einfaches Produkt bestimmt werden kann und dass sich die Elektronen in einem kugelsymmetrischen Potentialfeld bewegen. Da nach der obigen Annahme das die Bewegung der Elektronen bestimmende Potential immer kugelsymmetrisch ist, kann der vom Winkel abhängige Teil der Eigenfunktion als Kugelflächenfunktion dargestellt werden. Die vollständige Eigenfunktion eines Elektrons ist also von der Form

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

Hier bezeichnen l und m die Neben- bzw. magnetische Quantenzahl des untersuchten Elektrons und Y_{lm} die Kugelflächenfunktion mit den Kennzahlen l und m . Die den radialen Teil $R(r)$ bestimmende Schrödinger-Gleichung kann in folgender Form geschrieben werden

$$\frac{d^2f}{dr^2} + \left[\frac{8\pi^2m_0}{h^2} \left(\varepsilon + \frac{Z_p e^2}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] f = 0, \quad (9)$$

wo $f(r) = rR(r)$ ist. Wird Z_p aus dem Ansatz (6) in die Gleichung (9) eingesetzt, so erhält man die Schrödinger-Gleichung, die zur Bestimmung der Eigenfunktion und Energie der Elektronen mit der Nebenquantenzahl l verwendet werden kann [10]. Auf Grund des Obengesagten ist der Ausdruck (8) für sämtliche vorkommende Elemente gültig, so dass seine Lösung als besonders interessant gelten darf.

Die Lösung der Differentialgleichung (9) mittels des Potentials $Ze^{-\lambda_0 x}/r(1 + A_0 x)$ wäre kompliziert und ist in analytischer Form auch nicht möglich. Es gibt jedoch einen anderen Weg, der hier zum Ziel führt. Er wurde von *Rasetti* [5] besprochen, der zeigte, wie die Differentialgleichung (9) in guter Näherung gelöst werden kann. Die Lösung bereitet keine Schwierigkeiten, wenn das Potential in der Form

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

geschrieben werden kann. In diesem Falle hat die Lösung der Schrödinger-Gleichung die Gestalt

$$f = Ar^{n^*} e^{-\gamma r}, \quad (11)$$

wo n^* und γ die Gestalt der Eigenfunktion bestimmende Konstanten sind und A eine normierende Konstante darstellt. Die in den Gleichungen (9), (10) und (11) vorkommenden Grössen stehen miteinander in folgendem Zusammenhang

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

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

Der Wert der Energie wird durch die Gleichung

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

gegeben. Die in der Gleichung (10) befindlichen drei Parameter Z^* , λ und χ_0 werden so gewählt, dass Z_p/r und Z_p^0/r , sowie deren erste und zweite Differentialquotienten an der Stelle des Maximums der Funktion (11), also an der Stelle

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

übereinstimmen. Diese Wahl gewährleistet, dass das Näherungspotential an jener Stelle, wo die radiale Dichte

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

des hier behandelten Elektrons ihren grössten Wert annimmt, sowie in der nächsten Nähe davon, grösstenteils mit dem wirklichen übereinstimmt. Da dieses Verfahren die Eigenschaft besitzt, immer die beste Näherung des Potentials an der für die untersuchte Eigenfunktion wichtigsten Stelle und in deren Umgebung zu erreichen, so ist es gewiss, dass unter den Eigenfunktionen von der Form (11) die mit der obigen Methode gegebene Lösung die beste Näherung der wirklichen Eigenfunktion liefern wird. Besonders gut wird diese Näherung ausfallen, wenn das Maximum der Eigenfunktion genügend steil ist, wie dies bei den Eigenfunktionen der inneren Elektronen der Atome tatsächlich der Fall ist. Die Näherung wird jedoch weniger gut sein, wenn das Maximum der Eigenfunktion weniger steil ist, weil dann auch die vom Maximum weiter entfernt liegenden Werte des Potentials in Rechnung zu stellen sind. In diesem Falle muss die Veränderung der Energie und der Eigenfunktion durch Anwendung der Störungsrechnung entsprechend berücksichtigt werden.

Die Bestimmung der einzelnen Parameter geht danach folgendermassen vor sich. Der Wert des Parameters χ_0 kommt im ersten und zweiten Differential-

quotienten nicht vor, infolgedessen können die Parameter Z^* und λ unabhängig von ihm berechnet werden. Aus der Übereinstimmung der Funktionen Z_p/r und Z_p^0/r an der Stelle r_m lässt sich andererseits der Parameter χ_0 bestimmen, wenn Z^* und λ bereits vorher festgestellt wurden. Nach einigen Differenzierungen und nach entsprechender Gruppierung der Glieder erhält man bei Verwendung der Gleichungen (6) und (10)

$$\lambda = Z\mu f_\lambda(x_m)/a_0 = \quad (17)$$

$$= \frac{Z\mu}{a_0} \frac{x_m^3 e^{-\lambda_0 x_m}}{(1 + A_0 x_m)^3} [2\lambda_0 A_0 + 2A_0^2 + \lambda_0^2 + 2(\lambda_0 A_0^2 + \lambda_0^2 A_0)x_m + \lambda_0^2 A_0^2 x_m^2],$$

$$Z^* r_m = Z\mu f_{Z^*}(x_m) = \quad (18)$$

$$= Z\mu \frac{x_m e^{-\lambda_0 x_m}}{(1 + A_0 x_m)^3} [1 + (\lambda_0 + 3A_0)x_m - \lambda_0^2 x_m^2 - (\lambda_0 A_0^2 + 2\lambda_0^2 A_0)x_m^3 - \lambda_0^2 A_0^2 x_m^4].$$

Das in den Gleichungen (17) und (18) vorkommende $x_m = r_m/\mu$ bestimmt den Ort des Maximums der radialen Dichte. Bemerkenswert ist, dass λ und $Z^* r_m$ von der Ordnungszahl — wenn man von der Abhängigkeit von x_m von der Ordnungszahl absieht — lediglich durch den Faktor $Z\mu$ abhängen, während f_λ und f_{Z^*} durch die Einführung der Variablen x zu universalen, von der Ordnungszahl unabhängigen Funktionen werden. Wenn man von den Gleichungen (17) und (18) ausgeht, so erhält man aus den Zusammenhängen (12), (13) und (15) zur Bestimmung der Grösse

$$Z\mu/a_0 = \xi \quad (19)$$

die Gleichung zweiten Grades,

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

deren physikalisch interpretierbare Lösung

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

lautet. Die Gleichung (20) stellt den Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl (durch ξ) und der Stelle x_m des Maximums der Eigenfunktionen (11) (durch f_{Z^*} und f_λ) her. Durch Heranziehung der Gleichung (2) kann der Zusammenhang $Z = Z(x_m)$ bzw. durch Anwendung der Formel (4) der Zusammenhang $Z = Z(r_m)$ leicht tabellarisch dargestellt werden. Aus Abb. 2a und 2b sind die Zusammenhänge $Z = Z(r_m)$ für die tiefsten s -, p -, d -, f -Zustände, also für die $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - und $4f$ -Zustände ersichtlich. Um die Zusammenhänge besser überblicken zu können, wurde als Abszisse $1/r_m$, der Reziprokwert der Stelle des Maximums gewählt. In diesem Koordinatensystem ist der Zusammenhang $Z = Z(1/r_m)$ durch eine einfache Gerade dargestellt. Eine ausführliche Besprechung dieser Tatsache soll später folgen.

Wenn die Stelle des Maximums bekannt ist, kann aus den Gleichungen (17) und (18) der Wert der Konstanten λ und Z^* bestimmt werden. Es sind nunmehr sämtliche Parameter, die das angenäherte Potential bestimmen, bekannt, da auch die Berechnung des Wertes der Konstanten χ_0 , die den an der Stelle des Maximums der Funktion angenommenen Wert bestimmt, auf keinerlei Schwierigkeiten stösst.

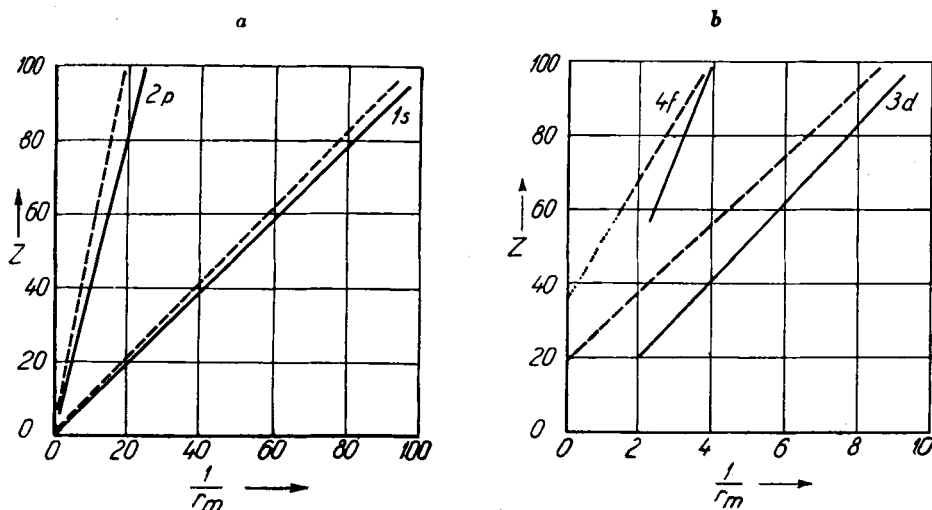


Abb. 2a. Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl und dem Maximum der radialen Dichte der 1s- und 2p-Elektronen.

----- $Z = Z(1/r_m)$ nach Slater
 ————— $Z = Z(1/r_m)$ nach der hier beschriebenen Methode

Abb. 2b. Zusammenhang zwischen der Ordnungszahl und dem Maximum der radialen Dichte der 3d- und 4f-Elektronen.

----- $Z = Z(1/r_m)$ nach Slater
 ————— $Z = Z(1/r_m)$ nach der hier beschriebenen Methode

Bestimmung der Eigenfunktionen

Die die von Slater angegebene Gestalt aufweisenden Eigenfunktionen, welche die Form der Gleichung (11) besitzen, werden durch die Parameter n^* und γ bestimmt. Wenn die das Potential bestimmenden Konstanten bekannt sind, so können mittels der Gleichungen (12), (13) und (15) diese Parameter ohne weiteres bestimmt werden. Nach Durchführung von kleineren Rechnungen gelangt man zu

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

und

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

In Abb. 3 und 4 ist die Abhängigkeit dieser Parameter von der Ordnungszahl dargestellt. Es ist bemerkenswert, dass, während im Falle des 1s-Zustandes die effektive Hauptquantenzahl n^* sehr nahe an die tatsächliche Hauptquantenzahl zu liegen kommt, bei Zuständen mit höheren Hauptquantenzahlen eine derartige Korrelation nicht festgestellt werden kann. Der Parameter γ , durch den die Form der Eigenfunktion hauptsächlich in den äusseren, vom Kern entfernten Gebieten determiniert wird, ändert sich, wie aus Abb. 4 ersichtlich, in guter Näherung proportional zur Ordnungszahl.

Die Bestimmung der Parameter n^* und γ konnte bisher, wenn man die Berechnungen nicht für die einzelnen Atome, sondern für sämtliche Atome des

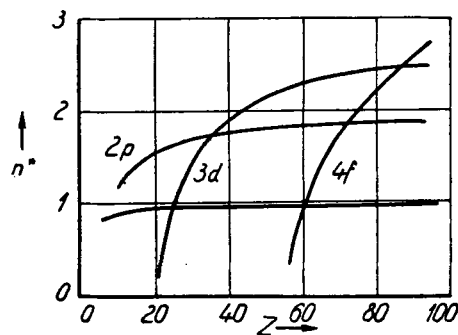


Abb. 3. Abhängigkeit der effektiven Hauptquantenzahl von der Ordnungszahl. Nach Slater beträgt die effektive Hauptquantenzahl unabhängig von der Ordnungszahl für die einzelnen Elektronenzustände :

Zustand	1s	2p	3d	4f
n^*	1	2	3	3,7

periodischen Systems vornehmen wollte, nur auf Grund der von Slater eingeführten halbempirischen Methode durchgeführt werden [6]. Die Definition des in der Methode von Slater vorkommenden Parameters stimmt mit der hier gegebenen überein mit dem Unterschied, dass Slater an Stelle des Parameters die besser zu veranschaulichende Abschirmungskonstante s verwendet. Der Zusammenhang zwischen den zwei Parametern ist folgender :

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

wo Z die Ordnungszahl des Atoms, s die Abschirmungskonstante, n^* die Slater'sche effektive Hauptquantenzahl und a_0 den kleinsten Bohrschen Wasserradius darstellt. Slater nimmt die Bestimmung der Werte von n^* und s so vor, dass die Eigenfunktionen für die leichteren Atome vom Helium bis zum Neon

so gut wie möglich mit den durch das Variationsverfahren bestimmten Eigenfunktionen übereinstimmen, und dass sich mit diesen Eigenfunktionen die wichtigsten Atomkonstanten, wie z. B. die Röntgenterme, die Ionisierungsenergien, die diamagnetischen Suszeptibilitäten, für die schwereren Atome im Einklang mit den empirisch gewonnenen Werten ergeben. Die Berechnung der effektiven Hauptquantenzahl n^* und der Abschirmungskonstante s geht nach Slater folgenderweise vor sich.

Für n^* sind folgende Werte zu verwenden :

$$\begin{array}{l} \text{wahre Hauptquantenzahl } n = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6, \\ \text{effektive Hauptquantenzahl } n^* = 1 \ 2 \ 3 \ 3,7 \ 4,0 \ 4,2. \end{array}$$

Die Bestimmung der Abschirmungskonstante s geschieht folgendermassen. Zuerst werden die Elektronen in die folgenden Gruppen eingeteilt

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

Es werden also jeweils die zu derselben Hauptquantenzahl gehörenden s - und p -Elektronen zu einer Gruppe zusammengefasst, während die d -, f -, ... Elektronen eine andere Gruppe bilden. Es wird angenommen, dass die energetische Reihenfolge der einzelnen Zustände im Inneren des Atoms mit der oben angegebenen Reihenfolge übereinstimmt, und dass die Elektronen die Zustände auch in dieser Reihenfolge besetzen. Weiterhin wird vorausgesetzt, dass sich die stabilere Elektronengruppe im Atom im allgemeinen weiter innen, näher zum Kern befindet als die weniger stabile. Auf Grund dieser Annahmen bestehen für die Bestimmung der Abschirmungskonstante s folgende Regeln.

1. Alle Elektronengruppen, die weiter aussen liegen als die untersuchte Gruppe, tragen nichts zu s bei.

2. Jedes Elektron, das zu der Gruppe des untersuchten Elektrons gehört, trägt zur Abschirmungszahl s 0,35 bei. Eine Ausnahme bilden die Elektronen der $1s$ -Gruppe, wo der Beitrag 0,30 ausmacht.

3. Falls das untersuchte Elektron einer (s , p)-Gruppe angehört, so trägt jedes Elektron einer Gruppe, deren Hauptquantenzahl um 1 kleiner ist, 0,85 zur Abschirmungskonstante bei, während der Beitrag der noch weiter innen befindlichen Gruppen 1,00 ist. Wenn das untersuchte Elektron einer (d , f)-Gruppe angehört, so leistet jedes Elektron der weiter innen befindlichen Gruppen, auch jenes von einer Hauptquantenzahl, die um 1 kleiner ist, zur Abschirmungskonstante s einen Beitrag von 1,00.

Nach Slater ist also der Wert der effektiven Hauptquantenzahl n^* innerhalb einer Gruppe von gleicher Hauptquantenzahl eine von der Ordnungszahl unabhängige Konstante, während sich γ gemäss der Formel (23) linear zur Ordnungszahl verändert und die Achse Z an der Stelle $Z = s$ schneidet. In Abb. 4 sind zu Vergleichszwecken auch die von Slater bestimmten Geraden durch gestrichelte Linien eingetragen. Die Übereinstimmung der hier berechneten Kurven

mit den Slaterschen Geraden ist als gut anzusprechen. Grössere prozentuale Abweichungen sind im Fall der $2p$ - und $4f$ -Zustände festzustellen, doch stimmt auch hier der allgemeine Verlauf der Kurven miteinander überein. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, in welcher Weise die effektiven Hauptquantenzahlen der in den $1s$ -, $2p$ -, $3d$ -, und $4f$ -Zuständen befindlichen Elektronen von der Ordnungszahl

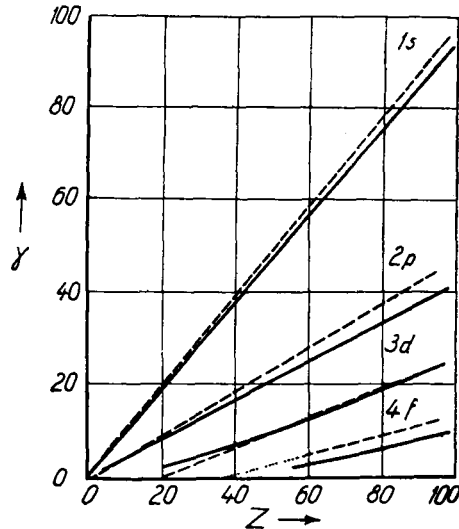


Abb. 4. Abhängigkeit des mit der Abschirmungskonstante zusammenhängenden Parameters γ von der Ordnungszahl.

----- nach Slater
 ————— nach der hier beschriebenen Methode

abhängen. Es ist gut sichtbar, dass im Falle von Zuständen mit einer Hauptquantenzahl 1 und 2 sich die hier berechnete effektive Hauptquantenzahl bei Atomen von höherer Ordnungszahl der nach der Slaterschen Methode bestimmten effektiven Hauptquantenzahl asymptotisch nähert. Bei den Hauptquantenzahlen 3 und 4 zeigt sich eine ähnliche Tendenz, doch kann das asymptotische Verhalten nur bei Elementen von höherer Ordnungszahl, die im periodischen System vorkommen, wahrgenommen werden.

Die Parameter n^* und γ spielen auch noch eine andere wichtige Rolle, indem sie nämlich die Stelle des Maximums der radialen Dichte bestimmen. Nach Gleichung (15) geben die Quotienten der zwei Parameter den Ort an, wo die radiale Dichte ihren Maximalwert erreicht. Die effektive Hauptquantenzahl n^* weist nach den hier durchgeführten Berechnungen im allgemeinen einen kleineren Wert auf als den durch das Slatersche Verfahren bestimmten. Der Parameter γ ist mit Ausnahme des $3d$ -Zustandes gleichfalls kleiner als der von Slater berechnete, es ist deshalb zu erwarten, dass die hier bestimmten Eigenfunktionsmaxima abgesehen vom $3d$ -Zustand nur eine geringere Abweichung

von den durch Slater berechneten aufweisen werden. Im Falle des $3d$ -Zustandes, wo der hier berechnete Parameter fast genau mit dem von Slater berechneten übereinstimmt, kann auch die Stelle der Maxima infolge der Abweichung in der effektiven Hauptquantenzahl n^* wesentlich voneinander verschieden sein. In Abb. 2a und 2b ist die Ordnungszahl als Funktion von $1/r_m$ angegeben, u. zw. sowohl für die hier als auch für die mit der Slaterschen Methode bestimmten Eigenfunktionen. Wird der Slatersche Wert des Parameters γ aus der Formel (23) in den Ansatz (15) eingesetzt, so ergibt sich

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

$1/r_m$ ist also eine lineare Funktion der Ordnungszahl. Aus den Abbildungen 2a und 2b kann man gut ersehen, dass diese lineare Abhängigkeit auch durch die hier berechnete Funktion $1/r_m = 1/r_m(Z)$ in sehr guter Näherung erfüllt wird.

Bestimmung der Energie

Eine der wichtigsten Probleme des wellenmechanischen Atomproblems ist die Bestimmung der Elektronenterme. Diese bestimmen nämlich die Wellenlänge der vom Atom emittierten elektromagnetischen Strahlung und infolgedessen das ganze optische und Röntgenspektrum. Wie wir später zeigen werden, ist die hier angewandte Methode in der geschilderten Form zur Bestimmung von optischen Termen ungeeignet, doch lassen sich mit ihr die Röntgenterme leicht und mit einer genügenden Genauigkeit berechnen.

Bei Berücksichtigung der in den vorhergehenden Abschnitten gemachten Ausführungen ist die Bestimmung der Energieterme eine einfache Aufgabe. Aus dem Ausdruck (6) ergibt sich, wenn die Formeln (1) und (10) in Betracht gezogen werden, dass

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

ist, oder, falls die Gleichungen (17) und (18) eingesetzt und die Glieder geordnet werden :

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

Die Bestimmung der Energie kann danach mittels der Gleichungen (22) und (26) aus dem Ansatz (14) vorgenommen werden. Demgemäss ist

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

Die Gleichung (27) ist — abgesehen vom Faktor Z/μ — eine universale Funktion der Variablen x_m , was die Berechnungen in hohem Grade erleichtert, da die Funktion $E(x_m)$ unabhängig von der Ordnungszahl in tabellarische Form gebracht und in den weiteren Berechnungen verwendet werden kann. Durch Heranziehung der Formel (19) wurde die Energie der $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - und $4f$ -Zustände als Funktion der Ordnungszahl bestimmt. Diese Energierterme sind

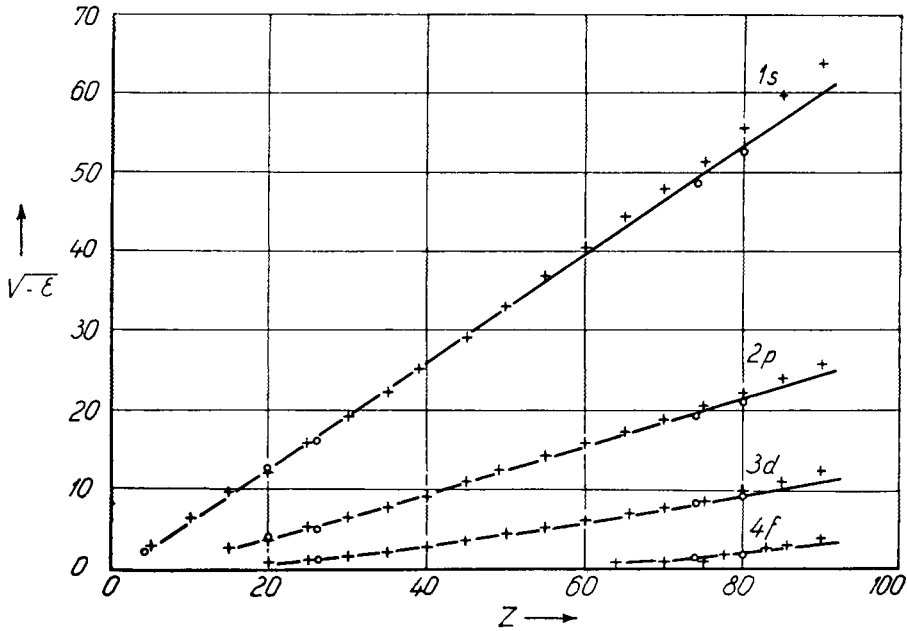


Abb. 5. Abhängigkeit der Energierterme der $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - und $4f$ -Elektronen von der Ordnungszahl.
 + + + + + + + + + + experimentelle Röntgentermwerte
 ————— nach der hier beschriebenen Methode berechnet (auf Grund der Perturbationsrechnung korrigierte Werte)
 o o o o o o o o o o o nach der Methode des »self-consistent field« berechnet (ohne Berücksichtigung der Austauschenergie)

aus der Röntgenspektroskopie wohlbekannt und können auf Grund der charakteristischen Strahlung der Elemente bestimmt werden. Die Energie der in den $1s$ -, $2p$ -, $3d$ - und $4f$ -Zuständen befindlichen Elektronen kann mit den Termen K_I , L_{II} und L_{III} , M_{IV} und M_V , N_{VI} und N_{VII} bzw. mit deren Mittelwerten gleichgesetzt werden. Die Aufspaltung der L -, M - und N -Terme ist das Ergebnis der vom Spin herrührenden Dublettaufspaltung. Beim Vergleich mit den empirischen Werten wurde deren arithmetischer Mittelwert als Wert ohne Spinaufspaltung angenommen. Die für die Röntgenterme gültigen charakteristischen Gesetzmässigkeiten treten am klarsten zutage, wenn $\sqrt{-\epsilon}$ als Funktion der Ordnungszahl aufgetragen wird. Die in Abb. 5 mit Kreuzen bezeichneten Punkte ent-

sprechen den auf Grund von röntgenspektroskopischen Messungen festgestellten Termwerten [7], während die Kreise die mit der Methode des »self-consistent field« ohne Berücksichtigung der Austauschglieder berechneten $\sqrt{-\varepsilon}$ Werte darstellen [8]. Die voll ausgezogene Linie zeigt das Ergebnis der mit der hier beschriebenen Methode durchgeführten Berechnungen. Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Werte ist als gut zu bezeichnen.

Zu einem interessanten Vergleich bietet sich Gelegenheit, wenn die Termwerte der 1s-, 2p-, 3d- und 4f-Elektronen der Ca-, Fe-, W- und Hg-Atome einer Prüfung unterzogen werden. Aus den »self-consistent field«-Berechnungen von *D. R. Hartree* und *W. Hartree*, sowie von *Manning* und *Goldberg* sind diese Energieterme gleichfalls bekannt. Sie sind in Tabelle II angegeben, zusammen mit den auf Grund der hier beschriebenen Methode berechneten und gemessenen Röntgentermwerten. Die nach den zwei Verfahren erhaltenen Termwerte weichen weder voneinander noch von den experimentellen Werten wesentlich ab.

Kritische Prüfung der Methode ; das Selbstpotential

Im Laufe der hier entwickelten Methode wurden mehrere Näherungen durchgeführt. Es erscheint daher geboten, nunmehr die Güte dieser Näherungen zu überprüfen und sich von ihrer Berechtigung zu überzeugen.

1. Der erste Näherungsschritt im Laufe der hier entwickelten Methode bestand darin, dass die reduzierte effektive Kernladung sämtlicher Atome als universale Funktion angenommen wurde, was — wie auch aus Abb. I ersichtlich — nur approximativ der Wirklichkeit entspricht. Abweichungen zeigen sich jedoch lediglich in den äusseren, vom Atomkern weit entfernten Gebieten. Diese Abweichungen bilden die Ursache für den Umstand, dass diejenigen Eigenfunktionen und Energiewerte, bei deren Bestimmung diese Gebiete eine entscheidende Rolle spielen, weniger gut mit der Erfahrung übereinstimmen als die inneren Teile. Immerhin sind die Verhältnisse besser, als wenn das Thomas-Fermische $\varphi_0(x)$ als reduzierte effektive Kernladung gewählt worden wäre, weil die hier gewählte reduzierte effektive Kernladung ein den wellenmechanischen Erfordernissen entsprechendes exponentiales Verschwinden zeigt, während $\varphi_0(x)$ wie $1/x^3$ im Unendlichen verschwindet. Eine Korrektur des hier begangenen Fehlers soll nicht vorgenommen werden, da es ja diese Vernachlässigung war, die eine analytische Durchführung der Berechnungen und ihre Ausdehnung auf das periodische System ermöglicht hatte.

2. Der zweite Näherungsschritt bestand in der Nichtberücksichtigung des Umstandes, dass das mit dem vorher berechneten Z_p/Z bestimmbare Potential auch das Potential des untersuchten Elektrons enthält, und dass daher das Elektron gleichsam auf sich selbst eine Wirkung ausübt. Dieses Selbstpotential fällt am deutlichsten am Rande des Atoms ins Gewicht, wo infolge dieses Fehlers

das Potential exponential verschwindet und nicht in e/r übergeht, wie es sein sollte. Dieses Selbstpotential beeinflusst die Elektronen in verschiedener Weise. Da das Elektron einer grösseren Abstossungskraft unterworfen ist, verschiebt sich das Maximum der Eigenfunktion in eine grössere Entfernung vom Kern und weist natürlich auch eine lockerere Bindung auf, seine Energie wird also einen kleineren absoluten Wert haben als in der Wirklichkeit.

Die aus dieser Selbstwechselwirkung des Elektrons stammende Energie des Elektrons kann durch eine Perturbationsrechnung berücksichtigt und folgendermassen korrigiert werden.

Die Coulombsche Energie des in einer Entfernung $r_1(r_1, \vartheta_1, \varphi_1)$ vom Kern befindlichen, mit 1 bezeichneten Elektrons und des in einer Entfernung $r_2(r_2, \vartheta_2, \varphi_2)$ vom Kern befindlichen, mit 2 bezeichneten Elektrons lautet

$$\varepsilon'_1 = \iint \frac{|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2 |\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} dv_1 dv_2, \quad (28)$$

wo ψ_1 die Eigenfunktion des Elektrons 1 und ψ_2 die des Elektrons 2 bedeutet, und wo die Integrale auf dem ganzen Raum auszudehnen sind. Die Berechnung der Integrale kann ohne Schwierigkeit erfolgen. Wenn man den Ausdruck (8) sowie die Gleichung

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} \frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!} \frac{r(a)^k}{r(b)^{k+1}} P_k^{|m|}(\cos \vartheta_1) P_k^{|m|}(\cos \vartheta_2) e^{im(\varphi_1 - \varphi_2)} \quad (29)$$

angewendet, weiterhin in Betracht zieht, dass die Eigenfunktionen der zwei Elektronen im gegebenen Fall miteinander übereinstimmen, ergibt sich

$$\varepsilon'_1 = \sum_{k=0}^{\infty} a_k F^k, \quad (30)$$

wo die Konstanten a_k im wesentlichen aus den Integralen der dreifachen Legendreschen Polynome zusammengesetzt werden können und wo

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

ist. In den Gleichungen (29) und (31) bezeichnet $r(a)$ bzw. $r(b)$ den kleineren bzw. den grösseren der beiden Werte r_1 und r_2 , während $f(r) = rR(r)$ den unter (11) definierten radialen Teil der Eigenfunktion darstellt. Die Konstanten a_k wurden unter anderem auch von Slater bestimmt, und für sie von Gaunt eine analytische Formel eingeführt [9]. Die hier benutzten Koeffizienten a_k sind aus der Tabelle III zu ersehen. F^k kann nach partieller Integration in der Form

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

geschrieben werden. Wird der Ausdruck (11) in die Gleichung (32) eingesetzt und die neue Integrationsvariable $y = 2\gamma r$ eingeführt, so gelangt man zu

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

Der Ausdruck (33) kann sofort integriert und in geschlossener Form angegeben werden, wenn die effektive Hauptquantenzahl n^* eine ganze Zahl ist. Die hier ausgerechneten effektiven Hauptquantenzahlen sind aber von einigen Ausnahmefällen abgesehen nicht ganze Zahlen, und deshalb muss die in (33) angegebene Form verwendet werden.

3. Der in der hier beschriebenen Methode vorkommende dritte Näherungsschritt besteht darin, dass die Schrödinger-Gleichung (9) anstatt mit dem aus dem Ausdruck (6) berechenbaren Potential $Z_p e/r$ mittels der durch den Zusammenhang (10) definierten Potentials $Z_p^0 e/r$ gelöst wurde. Dieses approximiert an der Stelle r_m des Maximums der radialen Dichte sehr gut das Potential $Z_p e/r$ — der Funktionswert sowie die ersten und zweiten Differentialquotienten sind identisch — doch kann die Abweichung in den von r_m entfernt liegenden Gebieten bedeutend sein. Besonders auffallend ist diese Abweichung an den nahe zum Kern gelegenen Gebieten, wo $Z_p^0 e/r$ wie $1/r^2$, $Z_p e/r$ dagegen nur wie $1/r$ unendlich wird. Aus der Gleichung (17) folgt, dass λ immer positiv ist, und dass deshalb das sich im Näherungspotentialfeld $Z_p^0 e/r$ bewegende Elektron sich im allgemeinen näher zum Kern befinden wird, als es ohne diese Näherung zu erwarten gewesen wäre. Die im Punkt 2. und 3. angeführten Näherungen heben sich zum Teil auf; wodurch die Korrektur unbedeutend wird.

Die letztere Näherung soll hier mittels des Perturbationsverfahrens korrigiert werden. Der Perturbationsoperator ev kann wie folgt angesetzt werden :

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

Dies soll nun in eine Reihe an der Stelle r_m , des Maximums der radialen Dichte des Elektrons, entwickelt werden. Da der Wert beider Potentials sowie der ihrer ersten und zweiten Differentialquotienten an dieser Stelle miteinander übereinstimmt, erhält man

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

Die Perturbationsenergie erster Ordnung lautet :

$$\begin{aligned} \varepsilon_1'' &= \int \psi^* e^2 v \psi \, dv = \\ &= \frac{e^2}{3!} \left[\frac{\partial^3 v}{\partial r^3} \right]_{r=r_m} \int (r - r_m)^3 \psi^* \psi \, dv + \frac{e^2}{4!} \left[\frac{\partial^4 v}{\partial r^4} \right]_{r=r_m} \int (r - r_m)^4 \psi^* \psi \, dv + \dots \end{aligned} \quad (36)$$

Die hier vorkommenden Integrale und Differentialquotienten können leicht ausgerechnet werden, führen jedoch zu langen Formeln, von deren Veröffentlichung hier abgesehen wird.

Bei Berücksichtigung dieser Perturbation ergibt sich, dass bei denjenigen Atomen, bei denen die 1s- und 2p-Elektronen eng an den Kern gebunden sind, die im Punkt 2. und 3. erwähnten Näherungen einander fast vollständig kompensieren, während bei den lockerer gebundenen Elektronen die Störungsenergie der dritten Näherung ihrem Betrage nach die der zweiten übertrifft.

LITERATUR

1. P. Gombás, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Birkhäuser, Basel, 1950.
2. P. Gombás und R. Gáspár, Acta Physica Hungarica, I. No. 3., 1952.
3. E. Fermi, Rend. Accad. Lincei **6**, 602, 1927; Zs. f. Phys. **48**, 73, 1928; P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien, 1949.
4. Man vgl. z. B. P. Gombás l. c.
5. E. Rasetti, Rend. Lincei **6**, 7, 915, 1928; Zs. f. Phys. **49**, 546, 1928.
6. J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.
7. Landolt—Börnstein, Zahlenwerte u. Funktionen, Springer, Berlin, 1950.
8. D. R. Hartree und W. Hartree, Proc. Roy. Soc. **149**, 210, 1935; M. F. Manning und J. Millmann, Phys. Rev. **49**, 848, 1936; M. F. Manning und L. Goldberg, Phys. Rev. **63**, 662, 1938.
9. J. C. Slater: Phys. Rev. **34**, 1293, 1929; F. A. Gaunt, Trans. Camb. Phil. Soc. 1929; E. U. Condon und G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, University Press, 1935, S. 176 ff.
10. In (9) sollte für Z_p die effektive Kernladung eines einfach ionisierten Atoms eingesetzt werden, während die von uns eingesetzte Kernladung (6) bezieht sich auf neutrale Atome. Bezüglich des Fehlers siehe S. 165—168.

TABELLE I

Einige für das Hg-Atom berechnete Werte der reduzierten effektiven Kernladung

| x | Z_p/Z
nach Hartree | $Z_p/Z =$
$= e^{-\lambda_0 x} / (1 + A_0 x)$ |
|-------|-------------------------|---|
| 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 |

TABELLE II

Energierterme des Röntgenspektrums der Ca-, Fe-, W- und Hg-Atome

| | | Ca | Fe | W | Hg |
|----------|----------------------------|--------|--------|---------|---------|
| K | experimentelle Werte | 148,7 | 261,95 | 2560,15 | 3057,95 |
| | hier berechnet | 143,2 | 254,6 | 2357,0 | 2780,2 |
| | nach Hartree | 149,2 | 261,6 | 2382,0 | 2776,5 |
| LII, III | experimentelle Werte | 12,825 | 26,35 | 400,25 | 487,98 |
| | hier berechnet | 13,3 | 27,3 | 381,0 | 452,8 |
| | nach Hartree | 12,795 | 26,51 | 370,25 | 446,0 |
| MIV, V | experimentelle Werte | | 0,155? | 67,53 | 86,32 |
| | hier berechnet | | 0,658 | 66,2 | 84,5 |
| | nach Hartree | | 0,7578 | 67,75 | 85,25 |
| NVI, VII | experimentelle Werte | | | 1,99 | 3,675 |
| | hier berechnet | | | 1,863 | 4,295 |
| | nach Hartree | | | 1,689 | 4,194 |

TABELLE III

| l | m _l | | k=0 | | | |
|---|------------------|---|-----|--------|--------|----------|
| | m _l ' | | 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 |

АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ПРИБЛИЖЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
СОБСТВЕННЫХ ФУНКЦИЙ И ЭНЕРГИЙ ЭЛЕКТРОНОВ АТОМОВ

Р. Гашпар

РЕЗЮМЕ

Первая часть статьи занимается исследованием потенциалов, определенных при помощи метода самосогласованного поля, и обобщением их на все элементы периодической системы. В статье показывается, что приведенный эффективный заряд ядер нейтральных атомов — используя принятые обозначения — Z_p/Z является с хорошим приближением универсальной (независимой от порядкового номера) функцией места, если расстояние от атомного ядра $\mu = 0,8853a_0 Z^{1/3}$ измеряется у разных атомов разнй единицей. Универсальная функция может быть хорошо аппроксимирована также с аналитическим выражением простого вида. Одно из возможных применений вышеуказанного результата состоит в том, что открывается возможность определить хорошие исходные потенциалы для расчетов при помощи метода самосогласованного поля. Универсальный приведенный ядерный заряд особенно в аналитической форме, делает возможным также определение посредством расчетов волновой механики важных постоянных атомной физики для всех элементов периодической системы. Во второй части статьи один метод Разетти используется для решения одноэлектронного уравнения Шредингера и развивается дальше таким образом, что открылась возможность аналитического определения собственных функций и энергий электронов всех элементов в состоянии s , p , d и f с наиболее глубокой энергией. Автор сравнил эти собственные функции с собственными функциями, определенными при помощи полуэмпирического метода Слетера. Определенные при помощи этого метода Рентгеновые термы хорошо совпадают с измеренными и термами рассчитанными по методу самосогласованного поля.