

COMMUNICATIO BREVIS

EINE NEUE FORM DES NICHT-KLASSISCHEN ABSTOSSUNGSPOTENTIALS ZUR ERSETZUNG DES PAULISCHEN BESETZUNGSVERBOTES IM FALLE ZYLINDERSYMMETRISCHER ELEKTRONENVERTEILUNG

Von

T. SZONDY

FORSCHUNGSGRUPPE FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Eingegangen: 1. XI. 1961)

Auf Grund der statistischen Theorie atomarer Systeme kann ein Abstossungspotential abgeleitet werden, welches die Bildpunkte der Elektronen aus den schon besetzten Phasenraum-Zellen ausstösst, und damit für die annähernde Erfüllung des Paulischen Besetzungsverbotes auch dann sorgt, wenn die Faktoreigenfunktionen der Elektronen in einer Hartreeschen Variationsfunktion nicht orthogonalisiert sind [1]. In dieser Arbeit wird das Abstossungspotential für zylindersymmetrische Systeme abgeleitet. Diese Symmetrieeigenschaft kommt häufig vor, und das Potential hat in diesem Fall eine besonders einfache Form.

Betrachten wir ein System mit der als zylindersymmetrisch vorausgesetzten Elektronendichte ρ , welche aus den Teildichten ρ_m der Elektronen mit der magnetischen Quantenzahl m ($m = 0, \pm 1, \dots$) zusammengesetzt ist [2]. Die Symmetrieachse des Systems sei gleichzeitig die z -Achse eines Zylinderkoordinatensystems, und der Impuls der Elektronen sei in die orthogonalen Komponenten p_R , p_z und p_φ zerlegt (Abb. 1).

Zu den Elektronen in einem kleinen herausgegriffenen Volumenelement dv (Abb. 1) gehört im Impulsraum eine Impulskugel mit dem Radius $P = 3^{1/2} \pi^{2/3} \hbar \rho^{1/3}$. Wir nehmen an, dass die Bildpunkte derjenigen Elektronen, welche sich in dv befinden und deren magnetische Quantenzahl m ist, im Impulsraum in einem Kugelschnitt enthalten sind, welcher aus der Impulskugel durch die Flächen $Rp_\varphi = (m \pm 1/2) \hbar$ herausgeschnitten ist (Abb. 2).

Ein neues Elektron kann infolge des Paulischen Besetzungsverbotes im Volumenelement dv nur dann untergebracht werden, wenn sein Bildpunkt in eine noch nicht besetzte, also ausserhalb der Impulskugel liegende Impulszelle fällt. Dasselbe Ergebnis erhält man aber [1], wenn man annimmt, dass das neue Elektron unter der Wirkung eines nicht-klassischen Abstossungspotentials steht, für welches $\frac{1}{2\mu} P^2$ eine gut annähernde untere Grenze gibt

(μ bezeichnet die Elektronenmasse). Dieses Abstossungspotential muss man zu den elektrostatischen Potentialen addieren. Es ist zweckmässig, P^2 durch

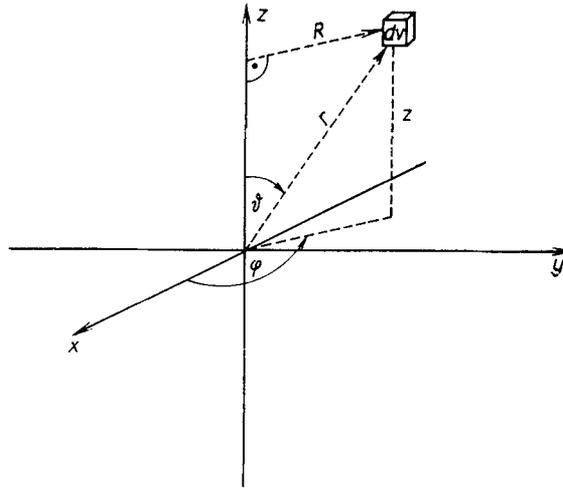


Abb. 1

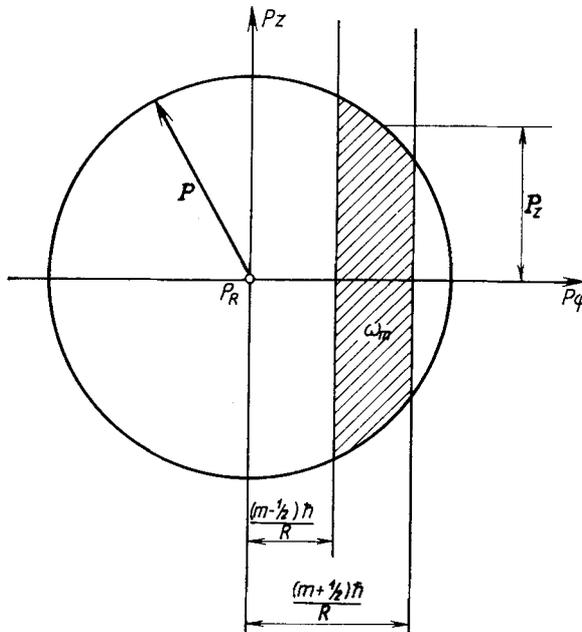


Abb. 2

Q_m auszudrücken, wobei m wieder die magnetische Quantenzahl des Elektrons bedeutet.

Es bezeichne $P_z = P_z(p_\varphi)$ den zu einem gegebenen p_φ -Wert gehörenden Maximalwert von p_z (siehe Abb. 2). Aus dem Zusammenhang: Elektronendichte im Phasenraum $= \frac{1}{4\pi^3 \hbar^3} = 2/h^3$ folgt für das Volumen des Kugelschnitts

ω_m (siehe Abb. 2): $\omega_m = 4\pi^3 \hbar^3 \varrho_m$. Ebenfalls aus der Abbildung folgt $\omega_m = \hbar R^{-1} \pi \overline{P_z^2}$, wo mit $\overline{P_z^2}$ der Mittelwert der zu ω_m gehörenden P_z^2 -Werte bezeichnet wurde. Wir haben also:

$$\overline{P_z^2} = 4\pi^2 \hbar^2 R \varrho_m. \quad (1)$$

Der Mittelwert der zu ω_m gehörenden p_φ^2 -Werte ist

$$\frac{\int_{(m-1/2)\hbar R^{-1}}^{(m+1/2)\hbar R^{-1}} p_\varphi^2 dp_\varphi}{\int_{(m-1/2)\hbar R^{-1}}^{(m+1/2)\hbar R^{-1}} dp_\varphi} = \frac{\hbar^2 (m^2 + 1/12)}{R^2}. \quad (2)$$

Wir haben also für das Abstossungspotential, welches auf ein Elektron mit der magnetischen Quantenzahl m wirkt, den Näherungsausdruck

$$H_{m,1} \approx \frac{1}{2\mu} P^2 \approx \frac{1}{2\mu} (\overline{P_z^2} + \overline{P_\varphi^2}) = \frac{\hbar^2}{\mu} \left[2\pi^2 \varrho_m R + \frac{m^2 + 1/12}{2R^2} \right]. \quad (3)$$

In der unmittelbaren Nähe der z -Achse wird das Abstossungspotential durch diesen Ausdruck überschätzt, da die Integrationsgrenzen in der Gl. (2) ausserhalb der Impulskugel liegen. Dieser Fehler ist nur im Falle $m = 0$ von Bedeutung. Da das Abstossungspotential in allen praktisch wichtigen Fällen von den inneren, mindestens teilweise abgeschlossenen Schalen der Atomrümpfe stammt, welche auch bei einer Molekülbildung in guter Näherung unverändert bleiben, und da das Abstossungspotential in der besprochenen Näherung nur von der Verteilung der inneren Schalen abhängt, genügt es, den Fehler nur für den Fall freier Atome zu korrigieren.

Im Falle von p, d, \dots -Zuständen kann man zur Beseitigung des Fehlers davon Gebrauch machen, dass man aus den zu derselben Nebenquantenzahl aber verschiedenen magnetischen Quantenzahlen gehörenden Wellenfunktionen physikalisch gleichwertige Linearkombinationen bilden kann. Das Verfahren kann man am einfachsten durch ein Beispiel erklären. Nehmen wir an, dass wir das auf ein p_z -Elektron wirkende Abstossungspotential berechnen wollen. Man berechnet dann zunächst das auf ein p_x (oder ein p_y)-Elektron wirkende Potential. Das auf ein p_z -Elektron wirkende Abstossungspotential erhält man daraus infolge von Symmetriegründen durch eine Drehung der Koordinatenachsen um 90° .

Im Falle von s -Zuständen kann man von der Kenntnis Gebrauch machen, dass die genaue Form des Abstossungspotentials kugelsymmetrisch sein muss. Der Kern liege im Nullpunkt des Koordinatensystems. In den in der xy -Ebene liegenden, vom Kern ausgehenden Richtungen (siehe Abb. 1) lautet der Ausdruck (3)

$$H_0 = \frac{\hbar^2}{\mu} \left[2\pi^2 \varrho_0 r + \frac{1}{24r} \right], \quad (4)$$

wo mit r die in der Abb. 1 dargestellte Polarkoordinate bezeichnet wurde. Die in der Nähe der z -Achse liegende »fehlerhafte Zone« verlässt man aber am schnellsten in einer zur z -Achse senkrechten Richtung. Infolge der Kugelsymmetrie kann man dann den Ausdruck (4) auch in allen anderen Richtungen als gültig annehmen, womit ein überwiegender Teil des Fehlers beseitigt ist.

Selbstverständlich kann man den vor dem Abstossungspotential stehenden Proportionalitätsfaktor auch aus empirischen Daten bestimmen [3], wodurch die Näherung verbessert werden kann.

Um eine Abschätzung der Genauigkeit des neuen Abstossungspotentials zu erhalten, wurde es in das statistische Atommodell, in welchem die Elektronen nach der Hauptquantenzahl gruppiert sind [4], eingebaut und die Energie bzw. die Elektronendichte des Argon-Atoms berechnet. Die erhaltenen Werte für den Variationsparameter bzw. die Energie stimmen mit den von GOMBÁS und LADÁNYI berechneten Werten ausserordentlich gut überein, die Unterschiede sind kleiner als 1,2%.

LITERATUR

1. P. GOMBÁS, Statistische Behandlung des Atoms, Hdb. der Phys. Bd. XXXVI, Ziff. 20. S. 168—71, Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956.
2. Vgl. A. KÓNYA, Acta Phys. Hung., **13**, 219, 1961.
3. H. HELLMANN, Einführung in die Quantenchemie, Deuticke Verlag, Leipzig-Wien, 1937.
4. P. GOMBÁS und K. LADÁNYI, Acta Phys. Hung., **5**, 313, 1955; **7**, 263, 1957.