

A-21-2

H-76

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

R O Z P R A W A D O K T O R S K A

MAREK CINAL

MAGNETYCZNY ATOM THOMASA-FERMIEGO
I JEGO ZASTOSOWANIE W TEORII METALI

Promotor:

Prof. dr hab. Stanisław Olszewski

H. N. Kal

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.276/1990



7000000002058

Warszawa, luty 1990 r.



B 276/90

Składam serdeczne podziękowania
Profesorowi dr. hab.
Stanisławowi Olszewskiemu
za poświęcony czas i
wszechstronną pomoc,
której mi udzielał

SPIS TREŚCI.

<i>Rozdział I: Wstęp. Cel i zakres pracy.</i>	1
<i>Rozdział II: Podstawy i konstrukcja modelu.</i>	5
II.1. Teoria funkcjonału gęstości. Energia wymiennie-korelacyjna.	5
II.2. Przybliżenie lokalnej gęstości: energia kinetyczna i wymienna.	17
II.3. Funkcjonał energii magnetycznego atomu kwantowo-statystycznego.	24
<i>Rozdział III: Atom kwantowo-statystyczny w przybliżeniu stałej względnej magnetyzacji.</i>	29
III.1. Rozwiązanie modelu.	29
III.2. Relacje skalowania.	33
III.3. Zależność własności atomowych od stopnia namagnesowania atomu.	38
III.4. Minimalizacja energii jako funkcji względnego namagnesowania atomu. Własności atomu w zewnętrznym polu magnetycznym.	48
<i>Rozdział IV: Metoda minimalizacji funkcjonału energii atomu w przybliżeniu lokalnej gęstości.</i>	63
IV.1. Podstawowe równania wariacyjne.	64
IV.2. Nieciągłość rozkładów $n(r)$, $\zeta(r)$ i promienie graniczne. Ogólny schemat minimalizacji energii atomu.	67
IV.3. Równanie kwantowo-statystyczne.	76
IV.4. Minimalizacja energii jako funkcji promienia atomowego.	80
IV.5. Warunki równowagi wewnątrz atomu.	83
IV.6. Algorytm rozwiązania równania kwantowo-statystycznego.	94

Rozdział V: Atom kwantowo-statystyczny w polu

<i>magnetycznym.</i>	99
V.1. Brak spontanicznej magnetyzacji spinowej.	99
V.2. Podstawowa funkcja gęstości elektronowej i względnej magnetyzacji oraz jej własności.	113
V.3. Atom I typu : $\zeta < 1$	124
A. Równanie różniczkowe na ζ	124
B. Warunki brzegowe.	127
C. Krytyczne pole magnetyczne.	130
D. Uzasadnienie założenia (V.72).	132
E. Metoda rozwiązania. Rozwinięcia dla małych ζ i r	136
V.4. Atom II typu : $\zeta=1$ w pewnym obszarze brzegowym.	140
V.5. Brak innych typów atomu.	149

Rozdział VI: Przypadek graniczny słabego pola

<i>magnetycznego.</i>	154
VI.1. Rozwinięcia podstawowych wielkości fizycznych względem pola B	154
VI.2. Ścisłe uzasadnienie rozwinięć podanych we wzorach (VI.1-6).	157
VI.3. Równanie różniczkowe na współczynniki rozwinięć potęgowych.	168
VI.4. Warunki brzegowe.	170
VI.5. Metoda rozwiązania.	173
VI.6. Wielkości graniczne ζ_1^- , y_1^- i y_1^+ dla atomu II typu.	176
VI.7. Zależność promieni r_0 i r_1 od słabego pola B w atomie II typu.	180
VI.8. Nieadekwatność teorii atomu II typu w słabym polu magnetycznym.	186

<i>Rozdział VII: Własności objętościowe, energetyczne</i>	
<i> i magnetyczne atomu kwantowo-statystycznego</i>	
<i> w zastosowaniu do teorii metali.</i>	189
VII.1. Przydatność modelu magnetycznego atomu	
kwantowo-statystycznego do opisu metali.	189
VII.2. Promień i objętość atomowa.	193
VII.3. Rozkłady względnej magnetyzacji, gęstości	
elektronowej oraz potencjału	
elektrostatycznego w atomie I typu.	205
A. Względna magnetyzacja.	206
B. Gęstość elektronowa.	212
C. Zmiany gęstości elektronowej w pobliżu	
jądra.	222
D. Potencjał elektrostatyczny.	229
VII.4. Rozkłady względnej magnetyzacji, gęstości	
elektronowej i potencjału elektrostatycznego	
w atomie II typu.	236
A. Względna magnetyzacja.	236
B. Gęstość elektronowa.	243
C. Potencjał elektrostatyczny.	257
VII.5. Własności energetyczne.	264
A. Energia atomu i jej składniki.	264
B. Relacje pomiędzy składnikami energii.	
Twierdzenie wirialne.	266
C. Zmiana energii pod wpływem pola	
magnetycznego.	273
D. Porównanie energii atomu I i II typu.	
Problem zastosowania obu typów atomu	
do opisu rzeczywistych atomów.	286
E. Energia jonizacji.	291
VII.6. Rozkład gęstości magnetyzacji, moment	
magnetyczny i podatność magnetyczna.	293
<i>Rozdział VIII: Podsumowanie.</i>	303

<i>Dodatek A: Atomowy układ jednostek.</i>	<i>309</i>
<i>Dodatek B: Relacje skalowania składników energii atomu kwantowo-statystycznego w przybliżeniu stałej względnej magnetyzacji.</i>	<i>312</i>
<i>Dodatek C: Uogólniona metoda mnożników Lagrange'a.</i>	<i>317</i>
<i>Dodatek D: Współczynniki rozwinięć funkcji $Y(\zeta)$ (V.59) i $G(\zeta)$ (V.77).</i>	<i>321</i>
<i>Literatura.</i>	<i>325</i>

ROZDZIAŁ I :

WSTĘP: CEL i ZAKRES PRACY .

Obszar zjawisk magnetycznych w fizyce ciała stałego jest ogromny. Wystarczy przypomnieć niektóre z nich: para- i diamagnetyzm (oddziaływanie z zewnętrznym polem magnetycznym), istnienie różnych typów uporządkowania magnetycznego: para-, ferro-, antyferro-, ferrimagnetyki i inne bardziej złożone struktury, przejścia fazowe, fale spinowe, (kwantowy) efekt Halla, efekt Kondo (wpływ domieszek magnetycznych na opór w metalach) - można wymienić by jeszcze wiele innych zjawisk (patrz np. [1-9]). Taka różnorodność związana jest z istnieniem, bądź pojawianiem się momentów magnetycznych, które oddziałują w różny sposób: z polami zewnętrznymi, między sobą lub z układem, w którym się znajdują, co pociąga za sobą różnorodne efekty fizyczne. Do ich opisu stosuje się wiele metod teoretycznych: począwszy od prostych (choć bardzo ważnych) koncepcji pola molekularnego Weissa [10] i hamiltonianu Heisenberga [11], poprzez równania samouzgodnione Hartree-Focka(-Slatera) [12-15] lub Kohna-Shama [16-17] i zaawansowane metody oparte o funkcje Greena (patrz np. [18]), a kończąc na teorii grupy renormalizacji [19] oraz ścisłych rozwiązaniach 2-wymiarowego układu spinów Isinga [20,21] i problemu Kondo [22,23].

Niektóre typy wielkości fizycznych związanych z polem magnetycznym (moment magnetyczny, podatność magnetyczna,

zmiany objętości i energii pod wpływem tego pola) występujące dla ciał stałych można rozważać lokalnie. Znaczy to, że obserwowana wielkość fizyczna jest sumą wkładów pochodzących od poszczególnych atomów próbki. Wówczas metal można potraktować jako zbiór atomów wypełniających objętość próbki, a poszukiwane wielkości fizyczne można obliczać dla poszczególnych atomów metalu. Takiego potraktowania metalu jako zbioru atomów można dokonać na gruncie kwantowo-statystycznego modelu atomu (patrz np. [24-29]) typu Thomasa-Fermiego (TF) [30-31], przy czym atomy zastępują w tym przypadku komórki objętości metalu typu Wignera-Seitza. Głębsze uzasadnienie takiego postępowania wynika z twierdzenia Hohenberga-Kohna, według którego pełny opis fizyczny układu (w stanie podstawowym) może być dokonany przy pomocy gęstości elektronowej i gęstości magnetyzacji. Jeśli więc gęstość elektronowa i gęstość magnetyzacji obszaru atomowego powtarzają się w próbce, można pokusić się o możliwie poprawne wyznaczenie tych gęstości dla takiego obszaru elementarnego. Warto przy tym pamiętać, że atomy typu Thomasa-Fermiego są na ogół pierwszym przybliżeniem do obliczenia dokładnych rozkładów gęstości elektronowej w układach wieloelektronowych (patrz np. [26]).

W przypadku opisu struktury elektronowej ciał stałych szczególnie przydatna wydaje się modyfikacja modelu TF poprzez uwzględnienie efektu wymiany, czyli tzw. model Thomasa-Fermiego-Diraca (TFD) [32]. Po pierwsze atom TFD ma

skończony promień o wielkości rzędu odległości międzyatomowych w kryształach, po drugie gęstość elektronowa na brzegu tego modelowego atomu też jest skończona. Można zatem przyjąć, że model TFD opisuje układ jądro+gaz elektronowy zawarte w pojedynczej komórce Wignera-Seitza przybliżonej przez kulę o tej samej objętości co komórka. Ładunek elektronów w kuli rozłożony jest sferycznie [33,34] - to przybliżenie (lub jego modyfikacje) jest stosowane również w obliczeniach teorii pasmowej (patrz np. [34,35], a także [36-38]). W przypadku metali (lub kryształów innych pierwiastków) potencjał elektrostatyczny na granicach (neutralnych) atomów-komórek Wignera-Seitza ma w modelu TFD zerową pochodną, co zapewnia wymaganą fizycznie ciągłość pola elektrycznego w kryształach. Czwarty powód, który czyni model TFD odpowiednim do opisu ciał stałych, to uwzględnienie w nim oddziaływań wymiennych, odgrywających - jak wiadomo - podstawową rolę w wielu zjawiskach, także magnetycznych. Wreszcie warto podkreślić, że model TFD należy do tzw. teorii *ab initio*, w których nie występują żadne parametry fenomenologiczne poza fundamentalnymi stałymi przyrody.

Celem obecnej pracy jest rozszerzenie modelu Thomasa-Fermiego-Diraca o możliwość występowania magnetyzacji gazu elektronowego w tym modelu. Takie rozszerzenie nie było dotychczas opracowane mimo ważności modelu TFD w wielu zastosowaniach [39-47,24,25]. W dalszym etapie pracy celem jej jest zbadanie przy pomocy wyprowadzonego modelu wpływu

magnetyzacji spinowej na własności objętościowe i energetyczne metali oraz obliczenie podatności magnetycznych tych metali. Względna prostota modelu umożliwia stosunkowo łatwe wyznaczenie zależności tych własności od liczby atomowej Z oraz wielkości zewnętrznego pola magnetycznego B , które to pole wywołuje magnetyzację atomu. Jednocześnie opisu własności atomu można dokonać w szerokich zakresach wartości Z i B . Z uwagi na uproszczenia modelu celem pracy nie jest jednak uzyskanie dobrej zgodności wielkości obliczonych z wynikami doświadczalnymi dla poszczególnych metali, lecz stwierdzenie tendencji występujących we wspomnianych zależnościach fizycznych, przy czym zgodność rzędów wielkości uznać można za zadowalającą.

Ponieważ w modelu TFD jako parametry podstawowe pojawiają się jedynie fundamentalne stałe przyrody, zatem naturalnym układem jednostek dla tego modelu jest układ jednostek atomowych zbudowany w oparciu o te stałe (patrz dodatek A). Jednostki atomowe będą stosowane systematycznie w całej pracy, chyba że w danym miejscu wyraźnie zostanie zaznaczone, że jest inaczej.

ROZDZIAŁ II :

PODSTAWY I KONSTRUKCJA MODELU.

II.1. Teoria funkcjonału gęstości.

Energia wymiennie-korelacyjna.

Proponowany w obecnej pracy rozszerzony model TFD stanowi jedno z najprostszych przybliżeń w ramach teorii funkcjonału gęstości (w skrócie DFT - od ang. "Density Functional Theory") (patrz np. [48]), które jest oparte o rezultaty wyprowadzone dla jednorodnego gazu elektronowego.

Nasze rozważania na temat ogólnej teorii DFT ograniczymy w zasadzie do twierdzenia Hohenberga-Kohna (HK) [48-50,16,29], które stanowi centralny punkt tej teorii. Stosowana poniżej rozszerzona wersja twierdzenia HK [17,48] - udowodniona przez Gunnarssona i ^dLunqvista - dopuszcza możliwość polaryzacji spinowej elektronów. Twierdzenie składa się z dwu części: w pierwszej uzasadnia się fakt, że znajomość gęstości elektronów i gęstości magnetyzacji wystarcza do obliczenia wszystkich w zasadzie własności układu w jego stanie podstawowym; w drugiej części dowodzi się, że istnieje uniwersalny funkcjonał energii zależny od tych gęstości, który osiąga minimum dla gęstości odpowiadających stanowi podstawowemu układu. Twierdzenie HK lub jego rozszerzoną wersję uzasadnia się zazwyczaj w obrazie drugiej kwantyzacji. Nie jest to jednak konieczne - w obecnej pracy dowód tego twierdzenia przeprowadzony jest w przestrzeni wieloelektronowych funkcji falowych opisujących

układ o ustalonej liczbie elektronów. Dowód ten przytaczamy tu dlatego, że dla układów magnetycznych w tym ujęciu nie spotyka się go w literaturze - stanowi on rozszerzenie na przypadek magnetyczny dowodu zamieszczonego w książce [29].

Rozważmy zatem układ N oddziaływujących ze sobą elektronów poruszających się w statycznych polach zewnętrznych: elektrycznym i magnetycznym, opisanych odpowiednio przez potencjał elektrostatyczny $V_{\text{ext}}(\bar{r})$ i indukcję magnetyczną $\bar{B}(\bar{r})$. W jednostkach atomowych hamiltonian takiego układu ma postać (por. np. [29,51]):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{\text{ext}} \quad , \quad (\text{II.1})$$

gdzie po prawej stronie występują następujące operatory:

(a) energii kinetycznej

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \hat{p}_i^2 \right] \quad , \quad (\text{II.2})$$

(b) energii oddziaływania kulombowskiego elektronów ze sobą

$$\hat{U}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} \quad (\text{II.3})$$

i (c) energii oddziaływania elektronów z zewnętrznymi polami

$$\hat{U}_{\text{ext}} = - \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\bar{r}_i) - \sum_{i=1}^N \bar{B}(\bar{r}_i) \hat{M}^{(i)} \quad . \quad (\text{II.4})$$

Wektor \bar{r}_i oznacza położenie i -tego elektronu, \hat{p}_i jest operatorem jego pędu. Wielkość

$$\hat{M}^{(i)} = -\mu_B \hat{\sigma}^{(i)} \quad (\text{II.5})$$

jest operatorem momentu magnetycznego i -tego elektronu związanym z operatorem jego spinu $+\frac{1}{2}\hat{\sigma}^{(i)}$, gdzie $\hat{\sigma}^{(i)}$ oznacza

wektor macierzy Pauliego: $\left[\hat{\sigma}^{(i)}\right]_{\alpha\beta} = \left[\bar{\sigma}_{\alpha\beta}\right]^{(i)} = (\sigma_{\alpha\beta}^x, \sigma_{\alpha\beta}^y, \sigma_{\alpha\beta}^z)^{(i)}$, którego każda składowa działa w 2-wymiarowej przestrzeni spinowej i -tego elektronu, natomiast $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ jest magnetonem Bohra. Indeksy α i β mogą przybierać 2 wartości: \uparrow, \downarrow , które numerują stany własne operatora z-wej składowej operatora spinu $\frac{1}{2}\hat{\sigma}^{z(i)}$: $|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle$ (odpowiednio o wartościach własnych $+\frac{1}{2}$ i $-\frac{1}{2}$) obrane jako stany bazowe w przestrzeni spinowej. W \hat{U}_{ext} pominięto oddziaływanie pola magnetycznego z prądami elektronowymi, co oznacza, że zaniedbano efekty diamagnetyczne. Nie uwzględniono również w hamiltonianie oddziaływań magnetycznych pomiędzy elektronami.

Aby uprościć dalsze rozumowanie, zakładamy, że stan podstawowy $|\Phi_0\rangle$ hamiltonianu \hat{H} jest niezdegenerowany. Gęstość elektronów $n(\bar{r})$ i gęstość magnetyzacji $\bar{m}(\bar{r})$ w tym stanie dane są przez wartości oczekiwane odpowiednich operatorów jednocząstkowych:

$$\hat{n}(\bar{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\bar{r}-\bar{r}_i) \quad , \quad (\text{II.6})$$

$$\hat{m}(\bar{r}) = \sum_{i=1}^N \hat{H}^{(i)} \delta(\bar{r}-\bar{r}_i) \quad (\text{II.7})$$

Wobec tego otrzymujemy

$$n(\bar{r}) = \langle \Phi_0 | \hat{n}(\bar{r}) | \Phi_0 \rangle = \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_N} \int \dots \int d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N \\ \langle \Phi_0 | \sum_{i=1}^N \delta(\bar{r}-\bar{r}_i) | \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N \rangle \langle \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \Phi_0 \rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_N} \int \dots \int d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N \delta(\bar{r} - \bar{r}_i)$$

$$\langle \bar{\Phi}_0 | \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N \rangle \langle \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \bar{\Phi}_0 \rangle =$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_N} \int \dots \int d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_{i-1} d\bar{r}_{i+1} \dots d\bar{r}_N$$

$$| \langle \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_{i-1}, \alpha_{i-1}; \bar{r}, \alpha_i; \bar{r}_{i+1}, \alpha_{i+1}; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \bar{\Phi}_0 \rangle |^2 =$$

$$= N \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_N} \int \dots \int d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N | \langle \bar{r}, \alpha_1; \bar{r}_2, \alpha_2; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \bar{\Phi}_0 \rangle |^2 \quad (\text{II.8})$$

oraz

$$\bar{m}(\bar{r}) = \langle \bar{\Phi}_0 | \hat{m}(\bar{r}) | \bar{\Phi}_0 \rangle = \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_N} \int \dots \int d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N$$

$$\langle \bar{\Phi}_0 | \sum_{i=1}^N (-\mu_B) \hat{\sigma}_i^{\omega} \delta(\bar{r} - \bar{r}_i) | \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N \rangle \langle \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \bar{\Phi}_0 \rangle =$$

$$= -\mu_B \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_N} \int \dots \int d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N \delta(\bar{r} - \bar{r}_i)$$

$$\sum_{\beta_i} \bar{\sigma}_{\beta_i \alpha_i} \langle \bar{\Phi}_0 | \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_{i-1}, \alpha_{i-1}; \bar{r}_i, \beta_i; \bar{r}_{i+1}, \alpha_{i+1}; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N \rangle$$

$$\langle \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \bar{\Phi}_0 \rangle =$$

$$= -\mu_B \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_N} \int \dots \int d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_{i-1} d\bar{r}_{i+1} \dots d\bar{r}_N$$

$$\sum_{\beta_i} \bar{\sigma}_{\beta_i \alpha_i} \langle \bar{\Phi}_0 | \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_{i-1}, \alpha_{i-1}; \bar{r}, \beta_i; \bar{r}_{i+1}, \alpha_{i+1}; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N \rangle$$

$$\langle \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_{i-1}, \alpha_{i-1}; \bar{r}, \alpha_i; \bar{r}_{i+1}, \alpha_{i+1}; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \Phi_0 \rangle =$$

$$= -\mu_B \sum_{\alpha, \beta} \bar{\sigma}_{\beta\alpha} n_{\alpha\beta}(\bar{r}) \quad , \quad (II.9)$$

gdzie

$$n_{\alpha\beta}(\bar{r}) = N \sum_{\alpha_2} \dots \sum_{\alpha_N} \int \dots \int d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N$$

$$\langle \Phi_0 | \bar{r}, \beta; \bar{r}_2, \alpha_2; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N \rangle \langle \bar{r}, \alpha; \bar{r}_2, \alpha_2; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \Phi_0 \rangle \quad . \quad (II.10)$$

Macierz spinowa $n_{\alpha\beta}(\bar{r})$, choć została tu wprowadzona jako wielkość pomocnicza (por. [52]), ma swoją interpretację fizyczną, a przynajmniej taką interpretację mają jej diagonalne elementy

$$n_{\uparrow\uparrow}(\bar{r}) \equiv n_{\uparrow}(\bar{r}) \quad (II.11)$$

i

$$n_{\downarrow\downarrow}(\bar{r}) \equiv n_{\downarrow}(\bar{r}) \quad . \quad (II.12)$$

Wielkości $n_{\uparrow}(\bar{r})$ i $n_{\downarrow}(\bar{r})$ spełniają bowiem - zgodnie z równaniami (II.8-10) - następujące związki:

$$n(\bar{r}) = n_{\uparrow}(\bar{r}) + n_{\downarrow}(\bar{r}) \quad , \quad (II.13)$$

$$m_z(\bar{r}) = -\mu_B [n_{\uparrow}(\bar{r}) - n_{\downarrow}(\bar{r})] \quad (II.14)$$

i wobec tego $n_{\uparrow}(\bar{r})$ i $n_{\downarrow}(\bar{r})$ można uważać za efektywne gęstości elektronów o spinie \uparrow i \downarrow odpowiednio - będziemy je nazywać gęstościami spinowymi. [Trzeba jednak zwrócić uwagę, że ta interpretacja wcale nie oznacza, że każdemu elektronowi przypisujemy ustaloną wartość spinu (\uparrow lub \downarrow); należy natomiast rozumieć to tak: w każdym punkcie \bar{r} średnio $n_{\uparrow}(\bar{r})/n(\bar{r})$ część elektronów ma spin \uparrow , natomiast

średnio $n_{\downarrow}(\bar{r})/n(\bar{r})$ część elektronów ma spin \downarrow .]

Dwie fizycznie różne pary pól zewnętrznych $\{V_{\text{ext}}(\bar{r}), \bar{B}(\bar{r})\}$ i $\{V'_{\text{ext}}(\bar{r}), \bar{B}'(\bar{r})\}$ ($V_{\text{ext}}(\bar{r}) \neq V'_{\text{ext}}(\bar{r}) + \text{const.}$) prowadzą do dwu różnych stanów podstawowych $|\Phi_0\rangle$ i $|\Phi'_0\rangle$ - ponieważ różne są odpowiednie równania własne spełniane przez te stany. Skoro zatem $|\Phi_0\rangle$ jest jednoznacznym funkcjonałem $\{V_{\text{ext}}(\bar{r}), \bar{B}(\bar{r})\}$, funkcjonałami takimi są również $n(\bar{r})$ i $\bar{m}(\bar{r})$ określone przez równania (II.8-10).

Okazuje się, że prawdziwe jest również twierdzenie odwrotne: para pól $\{V_{\text{ext}}, \bar{B}\}$ jest jednoznacznie wyznaczona przez parę gęstości $\{n, \bar{m}\}$ (z dokładnością do nieistotnej fizycznie stałej addytywnej w V_{ext}). Aby tego dowieść, założmy, że tak nie jest (dowód *reductio ad absurdum*), tzn. niech dwie fizycznie różne pary $\{V_{\text{ext}}, \bar{B}\}$ i $\{V'_{\text{ext}}, \bar{B}'\}$ prowadzą do tej samej pary gęstości $\{n, \bar{m}\} = \{n', \bar{m}'\}$. Oznaczmy odpowiadające im hamiltoniany, stany podstawowe i ich energie odpowiednio przez \hat{H} i \hat{H}' , $|\Phi_0\rangle$ i $|\Phi'_0\rangle$ oraz E i E' . Jak stwierdziliśmy powyżej $|\Phi_0\rangle \neq |\Phi'_0\rangle$. Wobec tego dla stanu podstawowego $|\Phi_0\rangle$, tj. stanu własnego hamiltonianu \hat{H} o najmniejszej energii, spełniona jest nierówność

$$E = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle < \langle \Phi'_0 | \hat{H} | \Phi'_0 \rangle = \langle \Phi'_0 | \hat{H}' + \hat{U}_{\text{ext}} - \hat{U}'_{\text{ext}} | \Phi'_0 \rangle = \\ = E' + \langle \Phi'_0 | \hat{U}_{\text{ext}} - \hat{U}'_{\text{ext}} | \Phi'_0 \rangle \quad . \quad (\text{II.15})$$

Obydwa człony, które pojawiają się po wstawieniu \hat{U}_{ext} (II.4) do średniej $\langle \Phi'_0 | \hat{U}_{\text{ext}} | \Phi'_0 \rangle$ można wyrazić przy pomocy gęstości $n'(\bar{r})$ i $\bar{m}'(\bar{r})$ [określonych w stanie $|\Phi'_0\rangle$ przez równania analogiczne do (II.8-10)] :

$$\begin{aligned}
\langle \Phi'_0 | \sum_{i=1}^N V_{\text{ext}}(\bar{r}_i) | \Phi'_0 \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_N} \int \dots \int d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N V_{\text{ext}}(\bar{r}_i) \\
&\langle \Phi'_0 | \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N \rangle \langle \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \Phi'_0 \rangle = \\
&= \int d\bar{r}_1 V_{\text{ext}}(\bar{r}_1) \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_N} \int \dots \int d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N |\langle \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \Phi'_0 \rangle|^2 = \\
&= \int d\bar{r} V_{\text{ext}}(\bar{r}) n'(\bar{r}) \quad , \quad (\text{II.16})
\end{aligned}$$

$$\langle \Phi'_0 | \sum_{i=1}^N \bar{B}(\bar{r}_i) \hat{M}^{(i)} | \Phi'_0 \rangle = -\mu_B \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha_1} \dots \sum_{\alpha_N} \int \dots \int d\bar{r}_1 \dots d\bar{r}_N \bar{B}(\bar{r}_i)$$

$$\sum_{\beta_i} \bar{\sigma}_{\beta_i \alpha_i} \langle \Phi'_0 | \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_{i-1}, \alpha_{i-1}; \bar{r}_i, \beta_i; \bar{r}_{i+1}, \alpha_{i+1}; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N \rangle$$

$$\langle \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_{i-1}, \alpha_{i-1}; \bar{r}_i, \alpha_i; \bar{r}_{i+1}, \alpha_{i+1}; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \Phi'_0 \rangle =$$

$$= -\mu_B \sum_{\alpha_1 \beta_1} \sum \int d\bar{r}_1 \bar{B}(\bar{r}_1) \bar{\sigma}_{\beta_1 \alpha_1} \sum_{\alpha_2} \dots \sum_{\alpha_N} \int \dots \int d\bar{r}_2 \dots d\bar{r}_N$$

$$\langle \Phi'_0 | \bar{r}_1, \beta_1; \bar{r}_2, \alpha_2; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N \rangle \langle \bar{r}_1, \alpha_1; \bar{r}_2, \alpha_2; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \Phi'_0 \rangle =$$

$$= \int d\bar{r} \bar{B}(\bar{r}) \left[-\mu_B \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \bar{\sigma}_{\beta \alpha} n_{\alpha \beta}(\bar{r}) \right] = \int d\bar{r} \bar{B}(\bar{r}) \bar{m}'(\bar{r}) \quad . \quad (\text{II.17})$$

Powyższe równości pozostaną oczywiście słuszne, gdy V_{ext} i \bar{B} zastąpimy odpowiednio przez V'_{ext} i \bar{B}' . Wykorzystując poczynione założenie, że $n(\bar{r})=n'(\bar{r})$ i $\bar{m}(\bar{r})=\bar{m}'(\bar{r})$, nierówność (II.15) możemy zatem zapisać w następującej postaci:

$$E < E' - \int d\bar{r} [V_{\text{ext}}(\bar{r}) - V'_{\text{ext}}(\bar{r})]n(\bar{r}) - \\ - \int d\bar{r} [\bar{B}(\bar{r}) - \bar{B}'(\bar{r})]\bar{m}(\bar{r}) \quad . \quad (\text{II.18})$$

Analogicznie otrzymujemy nierówność (II.18), w której wielkości primowane są zamienione miejscami z nieprimowanymi:

$$E' < E - \int d\bar{r} [V'_{\text{ext}}(\bar{r}) - V_{\text{ext}}(\bar{r})]n(\bar{r}) - \\ - \int d\bar{r} [\bar{B}'(\bar{r}) - \bar{B}(\bar{r})]\bar{m}(\bar{r}) \quad . \quad (\text{II.19})$$

Dodanie stronami dwóch ostatnich nierówności prowadzi do fałszywej relacji

$$E + E' < E' + E \quad . \quad (\text{II.20})$$

Wynika stąd, że gęstości $n(\bar{r})$ i $\bar{m}(\bar{r})$ związane ze stanem podstawowym układu, który odpowiada polom zewnętrznym $V_{\text{ext}}(\bar{r})$ i $\bar{B}(\bar{r})$, nie mogą być odtworzone przez inne (fizycznie różne) pola $V'_{\text{ext}}(\bar{r})$ i $\bar{B}'(\bar{r})$. Wobec tego para gęstości $\{n(\bar{r}), \bar{m}(\bar{r})\}$ (odpowiadających pewnemu niezdegenerowanemu stanowi podstawowemu) jednoznacznie wyznacza parę pól zewnętrznych $\{V_{\text{ext}}(\bar{r}), \bar{B}(\bar{r})\}$.

Wypływa stąd zasadniczy wniosek, że zarówno stan podstawowy (niezdegenerowany), jak i wartości oczekiwane obserwabli (\hat{T} , \hat{U}_{ee} , \hat{U}_{ext} i innych) w tym stanie są jednoznacznie określone przez parę gęstości $\{n(\bar{r}), \bar{m}(\bar{r})\}$. Stwierdzenie powyższe stanowi istotę twierdzenia Hohenberga-Kohna i jest bardzo ważne z punktu widzenia fizyki. Po pierwsze mówi ono, że informacja zawarta w parze jednocząstkowych gęstości $\{n(\bar{r}), \bar{m}(\bar{r})\}$ jest taka sama jak w funkcji falowej $\langle \bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N | \Phi_0 \rangle$ opisującej stan

podstawowy układu N cząstek. Po drugie z twierdzenia HK wynika, że wartości oczekiwane

$$\langle \Phi_0 | \hat{T} | \Phi_0 \rangle \equiv E_{\text{kin}}[n, \bar{m}] \quad , \quad (\text{II.21})$$

$$\langle \Phi_0 | \hat{U}_{ee} | \Phi_0 \rangle \equiv E_{ee}[n, \bar{m}] \quad (\text{II.22})$$

są funkcjonalami gęstości $n(\bar{r})$ i $\bar{m}(\bar{r})$, które to funkcjonały nie zależą od pól $V_{\text{ext}}(\bar{r})$ i $\bar{B}(\bar{r})$, a jedynie od postaci operatorów \hat{T} i \hat{U}_{ee} , które w ogólności - dla innego rodzaju cząstek - mogłyby się różnić od operatorów danych przez (II.2) i (II.3). [Zauważmy bowiem, że choć przyjęte postacie energii kinetycznej \hat{T} (II.2) i energii oddziaływania 2-cząstkowego \hat{U}_{ee} (II.3) ograniczyły nasze rozważania do układu oddziaływujących elektronów, to dowód twierdzenia HK obowiązuje dla dowolnych \hat{T} i \hat{U}_{ee} , a zatem dla dowolnych cząstek: fermionów lub bozonów - pod warunkiem, że \hat{U}_{ext} ma postać (II.4).]

Powyższe twierdzenie pozwala sformułować zasadę wariacyjną dla następującego funkcjonału gęstości:

$$E[n', \bar{m}'] = E_{\text{kin}}[n', \bar{m}'] + E_{ee}[n', \bar{m}'] + \\ + \int d\bar{r} [-V_{\text{ext}}(\bar{r})n'(\bar{r}) - \bar{B}(\bar{r})\bar{m}'(\bar{r})] \quad , \quad (\text{II.23})$$

gdzie $V_{\text{ext}}(\bar{r})$ i $\bar{B}(\bar{r})$ są ustalone [nie są funkcjonalami $n'(\bar{r})$ i $\bar{m}'(\bar{r})$]. Funkcjonał (II.23) ma niższą wartość dla rzeczywistych gęstości $n(\bar{r})$ i $\bar{m}(\bar{r})$ [odpowiadających polom zewnętrznym $V_{\text{ext}}(\bar{r})$ i $\bar{B}(\bar{r})$] niż dla jakichkolwiek innych gęstości $n'(\bar{r})$, $\bar{m}'(\bar{r})$ takich, że

$$\int n'(\bar{r})d\bar{r} = \int n(\bar{r})d\bar{r} = N \quad . \quad (\text{II.24})$$

Dowód tego faktu jest prawie natychmiastowy. Jeśli bowiem parze gęstości $\{n', \bar{m}'\}$ odpowiada stan $|\Phi'_0\rangle$, to przy założonym niezdegenerowaniu stanu podstawowego $|\Phi_0\rangle$ mamy

$$\begin{aligned}
 E[n, \bar{m}] &= \\
 &= E_{\text{kin}}[n, \bar{m}] + E_{\text{ee}}[n, \bar{m}] + \int d\bar{r} [-V_{\text{ext}}(\bar{r})n(\bar{r}) - \bar{B}(\bar{r})\bar{m}(\bar{r})] = \\
 &= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = \langle \Phi'_0 | \hat{H} | \Phi'_0 \rangle = \\
 &= E_{\text{kin}}[n', \bar{m}'] + E_{\text{ee}}[n', \bar{m}'] + \int d\bar{r} [-V_{\text{ext}}(\bar{r})n'(\bar{r}) - \bar{B}(\bar{r})\bar{m}'(\bar{r})] = \\
 &= E[n', \bar{m}'] \quad , \quad (II.25)
 \end{aligned}$$

co wyraża sformułowaną powyżej zasadę wariacyjną; dla napisania drugiej i trzeciej równości w (II.25) skorzystaliśmy ze związków (II.16-17) oraz ich analogów uzyskanych po podstawieniu $|\Phi_0\rangle$ w (II.16-17) w miejsce $|\Phi'_0\rangle$. Oczywiście - jak wynika z drugiej równości w (II.25) - $E[n, \bar{m}]$ jest energią stanu podstawowego związanego z polami $V_{\text{ext}}(\bar{r})$, $\bar{B}(\bar{r})$ i liczbą elektronów N .

W powyższej zasadzie wariacyjnej należy rozważać oczywiście tylko nieujemne wariacyjne gęstości elektronowe

$$n'(\bar{r}) \geq 0 \quad . \quad (II.26)$$

Podobnie wariacyjna gęstość magnetyzacji podlega pewnemu naturalnemu ograniczeniu. Gęstości spinowe $n_{\uparrow}(\bar{r})$ i $n_{\downarrow}(\bar{r})$, jako wielkości dodatnie [por. (II.11,12) oraz (II.10)], nie mogą bowiem - zgodnie z relacją (II.13) - przekraczać wartości gęstości elektronów $n'(\bar{r})$. Stąd, wobec zależności (II.14), wynika ograniczenie na z-wą składową wektora gęstości magnetyzacji :

$$|m'_z(\bar{r})| \leq \mu_B n'(\bar{r}) \quad . \quad (II.27)$$

Analogiczne nierówności muszą być spełnione przez pozostałe składowe wektora $\bar{m}'(\bar{r})$:

$$|m'_x(\bar{r})| \leq \mu_B n'(\bar{r}) \quad , \quad (II.28)$$

$$|m'_y(\bar{r})| \leq \mu_B n'(\bar{r}) \quad ; \quad (II.29)$$

wystarczy bowiem jako stany bazowe w przestrzeni spinowej wybrać stany własne x-wej (lub y-wej) składowej operatora spinu $\frac{1}{2}\hat{\sigma}$, a wtedy macierz tej składowej w nowej bazie będzie miała taką samą postać jak macierz składowej z-wej w starej bazie i wobec tego będą spełnione zależności analogiczne do (II.13,14) oraz (II.27) w odniesieniu od x-wej (lub y-wej) składowej wektora gęstości magnetyzacji.

Nie jest znana obecnie procedura pozwalająca uzyskać postać funkcjonałów $E_{kin}[n,\bar{m}]$ i $E_{ee}[n,\bar{m}]$ na podstawie znajomości hamiltonianu \hat{H} . W celu optymalnego zastosowania teorii DFT w przedstawionej formie należy dokonać takiego przybliżenia funkcjonałów $E_{kin}[n,\bar{m}]$ i $E_{ee}[n,\bar{m}]$, które uwzględniłoby najważniejsze cechy opisywanego układu. Oczywiście takie podejście prowadzi do pewnej dowolności w konstrukcji tych funkcjonałów i zdaniu się w dużym stopniu na intuicję fizyczną.

Z $E_{ee}[n,\bar{m}]$ wydziela się zazwyczaj człon odpowiadający klasycznemu oddziaływaniu kulombowskiemu:

$$E_{ee}[n,\bar{m}] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\bar{r})n(\bar{r}')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}d\bar{r}' + E_{xc}[n,\bar{m}] \quad . \quad (II.30)$$

Pozostałość $E_{xc}[n,\bar{m}]$ nazywana jest funkcjonałem energii

wymienno-korelacyjnej.

Energia E_{xc} jest bowiem związana z występowaniem korelacji ruchu poszczególnych elektronów. Wyróżniamy dwa typy korelacji. Pierwszy z nich - korelacje wymienne - jest rezultatem antysymetrii wieloelektronowej funkcji falowej i wynikającego z niej zakazu Pauliego. Korelacje wymienne mają miejsce dla elektronów o tym samym spinie (ściślej: stwierdzenie powyższe jest prawdziwe, jeśli każdemu elektronowi można przypisać funkcję falową o pewnym ustalonym spinie - tak, jak ma to miejsce w przybliżeniu Hatree-Focka [13-15,26,51]). Drugi typ - korelacje kulombowskie - to wynik odpychania kulombowskiego pomiędzy elektronami, które oczywiście nie zależy od ich spinów. Oba rodzaje korelacji, choć różnego pochodzenia, mają ostatecznie ten sam skutek: zwiększa się średnia odległość każdego elektronu od pozostałych elektronów (jest to efekt dynamiczny, gdyż ma miejsce przy nie zmienionej gęstości elektronów n), a tym samym zmniejsza się energia oddziaływania elektronów pomiędzy sobą. To obniżenie energii oddziaływania jest właśnie energią wymienno-korelacyjną E_{xc} , którą można wyrazić przez jej gęstość $\epsilon_{xc}(\bar{r})$ następująco:

$$E_{xc} = \int \epsilon_{xc}(\bar{r}) d\bar{r} \quad . \quad (II.31)$$

Podstawowym składnikiem w $\epsilon_{xc}(\bar{r})$ jest gęstość energii wymiennej $\epsilon_x(\bar{r})$, związanej z korelacjami wymiennymi, choć podział

$$\epsilon_{xc}(\bar{r}) = \epsilon_x(\bar{r}) + \epsilon_c(\bar{r}) \quad , \quad (II.32)$$

gdzie $\epsilon_c(\bar{r})$ oznacza gęstość energii związanej z korelacjami kulombowskimi, nie zawsze jest właściwy (w pracy [53] wykazano, że rozwinięcie gradientowe w gęstości n nie istnieje osobno dla ϵ_x i ϵ_c , ale tylko dla ich sumy ϵ_{xc}). Obniżenie energii oddziaływania pomiędzy elektronami wynikające z korelacji wymiennych jest nazywane energiami wymiennymi i wynosi

$$E_x = \int \epsilon_x(\bar{r}) d\bar{r} \quad . \quad (II.33)$$

II.2. Przybliżenie lokalnej gęstości: energia kinetyczna i wymienna.

Podstawowym zadaniem w budowie (przybliżonego) funkcjonału gęstości jest określenie postaci $E_{kin}[n, \bar{m}]$ i $E_{xc}[n, \bar{m}]$. Pierwszym naszym krokiem będzie przyjęcie tzw. przybliżenia lokalnej gęstości (LDA) - od ang. "Local Density Approximation", znanym też, w przypadku $\bar{m} \neq 0$, jako LSDA - od ang. "Local Spin Density Approximation") (np. [48,16,49]). W tym przybliżeniu gęstość energii kinetycznej $\epsilon_{kin}(\bar{r})$ [spełniająca relację $E_{kin} = \int \epsilon_{kin}(\bar{r}) d\bar{r}$] i gęstość energii wymiennie-korelacyjnej $\epsilon_{xc}(\bar{r})$ zależą tylko od gęstości $n(\bar{r})$ i $\bar{m}(\bar{r})$ w punkcie \bar{r} :

$$E_{kin}[n, \bar{m}] = \int \epsilon_{kin}(n(\bar{r}), \bar{m}(\bar{r})) d\bar{r} \quad , \quad (II.34)$$

$$E_{xc}[n, \bar{m}] = \int \epsilon_{xc}(n(\bar{r}), \bar{m}(\bar{r})) d\bar{r} \quad . \quad (II.35)$$

Założmy, że rozważany układ elektronów znajduje się w jednorodnym zewnętrznym polu magnetycznym



$$\vec{B}(\vec{r}) = \vec{B} = (0, 0, B) \quad (\text{II.36})$$

(skierowanym wzdłuż osi z prostokątnego układu współrzędnych Oxyz). Wtedy, przy założeniu braku oddziaływań magnetycznych pomiędzy elektronami, wektor gęstości magnetyzacji jest w każdym punkcie \vec{r} skierowany w kierunku pola \vec{B} :

$$\vec{m}(\vec{r}) = (0, 0, m(\vec{r})) \quad , \quad (\text{II.37})$$

gdyż wówczas takie ustawienie odpowiada najmniejszej wartości funkcjonału $E[n, \vec{m}]$ (II.23) (przy oczywistym założeniu izotropowej zależności ϵ_{kin} i ϵ_x od wektora \vec{m}). Do określenia stopnia namagnesowania gazu elektronowego wygodniejszym niż $m(\vec{r})$ parametrem jest względna magnetyzacja $\zeta(\vec{r})$ zdefiniowana jako

$$\zeta(\vec{r}) = \frac{m(\vec{r})}{m_{\text{max}}(\vec{r})} \quad ; \quad (\text{II.38})$$

wielkość

$$m_{\text{max}}(\vec{r}) = \mu_B n(\vec{r}) \quad (\text{II.39})$$

jest maksymalną magnetyzacją odpowiadającą całkowitej polaryzacji spinowej w punkcie \vec{r} [por. (II.27)]. Względna magnetyzacja wyraża się poprzez gęstości spinowe $n_{\uparrow}(\vec{r})$ i $n_{\downarrow}(\vec{r})$:

$$\zeta(\vec{r}) = \frac{n_{\downarrow}(\vec{r}) - n_{\uparrow}(\vec{r})}{n_{\uparrow}(\vec{r}) + n_{\downarrow}(\vec{r})} \quad (\text{II.40})$$

[por. (II.37-39) oraz (II.13-14)] i zatem jest liczbą z przedziału $\langle -1, 1 \rangle$:

$$-1 \leq \zeta(\vec{r}) \leq 1 \quad . \quad (\text{II.41})$$

[por. (II.27)]. W równaniach (II.34-35) $\epsilon_{\text{kin}}(n, \vec{m})$ i $\epsilon_{\text{xc}}(n, \vec{m})$

są zastąpione obecnie przez funkcje $\epsilon_{\text{kin}}(n, \zeta)$ i $\epsilon_{\text{xc}}(n, \zeta)$.

Ponieważ $\epsilon_{\text{kin}}(n, \zeta)$ i $\epsilon_{\text{xc}}(n, \zeta)$ powinny mieć zgodnie z duchem teorii DFT uniwersalny charakter, zatem uzasadnione jest przyjęcie ich w postaci otrzymanej dla jednorodnego gazu elektronowego (j.g.e.). Oczywiście postępowanie to jest słuszne w takim stopniu, w jakim słuszne jest przybliżenie LDA dla danego układu. Podchodząc rygorystycznie do tej kwestii, przybliżenie LDA jest odpowiednim pierwszym przybliżeniem dla układów, w których gradienty przestrzenne gęstości są małe. Wtedy uwzględnienie tych gradientów w ϵ_{kin} i ϵ_{xc} powinno poprawiać wyniki. Okazuje się jednak, że przybliżenie LDA daje zadowalające rezultaty również w przypadku, gdy występują duże gradienty gęstości, natomiast uwzględnienie tych gradientów z reguły wyniki pogarsza. W ten sposób LDA stanowi w istocie samodzielne przybliżenie, którego zakres stosowalności wydaje się dużo większy niż można tego oczekiwać. Problemu stosowalności przybliżenia LDA oraz konstrukcji innych przybliżeń w teorii DFT nie będziemy tu dalej omawiać, dając jedynie odsyłacze do literatury [49,17,52-54].

Gęstość energii kinetycznej nienamagnesowanego j.g.e. o gęstości n jest równa (np. [24,51]):

$$\epsilon_{\text{kin}}(n, \zeta=0) = \kappa_{\text{k0}} n^{5/3}, \quad (\text{II.42})$$

gdzie

$$\kappa_{\text{k0}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}. \quad (\text{II.43})$$

Gdy namagnesowanie ζ gazu elektronowego staje się niezerowe, postać ϵ_{kin} musi ulec odpowiedniej modyfikacji. Aby obliczyć

$\epsilon_{\text{kin}}(n, \zeta)$ dla namagnesowanego j.g.e., zauważmy, że całkowita energia kinetyczna jest sumą energii kinetycznych grupy elektronów o spinie \uparrow i grupy elektronów o spinie \downarrow - - prawdziwa jest zatem poniższa równość spełniona przez odpowiadające gęstości energii:

$$\epsilon_{\text{kin}} = \epsilon_{\text{kin}}^{\uparrow} + \epsilon_{\text{kin}}^{\downarrow} \quad . \quad (\text{II.44})$$

Zakładamy przy tym - tak samo, jak to czyni się podczas wyprowadzenia zależności (II.42) (patrz np. [24]) - że każdemu elektronowi odpowiada funkcja falowa (fala płaska) o pewnym ustalonym spinie (\uparrow lub \downarrow); wtedy wieloelektronowa funkcja układu jest wyznacznikiem Slatera zbudowanym z tych 1-elektronowych funkcji, a więc jest to po prostu znane przybliżenie Hartree-Focka (HF) [13-15,24,51]. Gęstość elektronów o spinie \uparrow jest równa wprowadzonej uprzednio gęstości spinowej n_{\uparrow} , a elektrony o spinie \downarrow mają gęstość n_{\downarrow} . (Zwróćmy uwagę, że obecnie, tj. w przybliżeniu HF, n_{\uparrow} lub n_{\downarrow} nie jest jedynie efektywną gęstością spinową, lecz rzeczywistą gęstością elektronów o ustalonym spinie: \uparrow lub \downarrow odpowiednio.) Gęstość energii kinetycznej związana z grupą elektronów o spinie \uparrow , tzn. $\epsilon_{\text{kin}}^{\uparrow}$, zależy tylko od n_{\uparrow} , podobnie $\epsilon_{\text{kin}}^{\downarrow}$ wyznaczona jest jednoznacznie tylko przez n_{\downarrow} (jest to słuszne w przybliżeniu HF). Zależność ta jest identyczna w obu przypadkach, tzn. zachodzi równość

$$\epsilon_{\text{kin}}^{\uparrow}(\tilde{n}) = \epsilon_{\text{kin}}^{\downarrow}(\tilde{n}) \quad (\text{II.45})$$

dla każdego \tilde{n} - bo w j.g.e. części przestrzenne funkcji falowych elektronów [a tylko na te części działa operator

energii kinetycznej \hat{T} (II.2)] nie zależą od kierunków ich spinów. Zatem, jeśli chwilowo przyjmiemy, że n_{\downarrow} równa się n_{\uparrow} , wówczas mamy przypadek nienamagnesowanego j.g.e. o gęstości elektronów $2n_{\uparrow}$, a z równań (II.44-45) dostajemy

$$\epsilon_{\text{kin}}^{\uparrow}(n_{\uparrow}) = \frac{1}{2} \epsilon_{\text{kin}}(2n_{\uparrow}, \zeta=0) \quad . \quad (\text{II.46})$$

Analogicznie - przyjmując tym razem, że n_{\uparrow} równa się n_{\downarrow} - otrzymujemy

$$\epsilon_{\text{kin}}^{\downarrow}(n_{\downarrow}) = \frac{1}{2} \epsilon_{\text{kin}}(2n_{\downarrow}, \zeta=0) \quad . \quad (\text{II.47})$$

Wstawiając otrzymane związki (II.46-47) do równania (II.44), a następnie korzystając z zależności (II.42,13,40) dostajemy ostatecznie formułę na gęstość energii kinetycznej namagnesowanego j.g.e. [56,57]:

$$\epsilon_{\text{kin}}(n, \zeta) = \kappa_{\text{k}}(\zeta) n^{5/3} \quad . \quad (\text{II.48})$$

Stałą $\kappa_{\text{k}0}$ (II.43), występującą w (II.42), zastąpiła tu funkcja

$$\kappa_{\text{k}}(\zeta) = \frac{1}{2} [(1-\zeta)^{5/3} + (1+\zeta)^{5/3}] \kappa_{\text{k}0} \quad , \quad (\text{II.49})$$

której wartość dla $\zeta=0$ wynosi oczywiście $\kappa_{\text{k}0}$.

Dla j.g.e. możemy również dokonać dokładnego obliczenia analitycznego energii wymiennej. W przypadku braku namagnesowania ($\zeta=0$) gęstość energii wymiennej ϵ_{x} wyraża się jako funkcja gęstości elektronów n w następujący sposób (np. [24,51]):

$$\epsilon_{\text{x}}(n, \zeta=0) = -\kappa_{\text{a}0} n^{4/3} \quad , \quad (\text{II.50})$$

gdzie

$$\kappa_{\text{a}0} = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \quad . \quad (\text{II.51})$$

Znalezienie optymalnej formuły na gęstość energii korelacyjnej ϵ_c nienamagnesowanego j.g.e. było przedmiotem badań wielu autorów [58-71]. Obecnie znane są analityczne wzory będące rezultatem z jednej strony rozważań teoretycznych, z drugiej - dopasowania wyników uzyskanych w metodzie Monte Carlo [72,73], które to wzory odtwarzają energię korelacji j.g.e. w całym zakresie gęstości z dokładnością %1-%2 [74-76]. Otrzymane wzory są jednak na ogół złożone i niezbyt czytelne pod względem fizycznego znaczenia poszczególnych członów i dlatego energia korelacyjna nie zostanie włączona do budowanego w naszym przypadku funkcjonału gęstości. Postępowanie takie jest równoważne przyjęciu dla j.g.e. przybliżenia HF .

Uwzględnienie możliwości wystąpienia niezerowej polaryzacji spinowej j.g.e. wprowadza do problemu oddziaływujących elektronów dodatkowy stopień złożoności i czyni funkcję $\epsilon_{xc}(n,\zeta)$ jeszcze trudniejszą do określenia. Barth i Hedin [77] zaproponowali następującą ogólną formułę dla $\epsilon_{xc}(n,\zeta)$:

$$\epsilon_{xc}(n,\zeta) = \epsilon_{xc}(n,\zeta=0) + f(\zeta)[\epsilon_{xc}(n,\zeta=1) - \epsilon_{xc}(n,\zeta=0)], \quad (\text{II.52})$$

gdzie funkcja $f(\zeta)$ musi spełniać oczywiste warunki

$$f(0) = 0 \quad , \quad f(1) = 1 \quad . \quad (\text{II.53})$$

Formuła (II.52) jest jednak przybliżeniem, gdyż zaniedbano w niej zależność f od n . W literaturze można spotkać kilka wersji przybliżonych wzorów, które odtwarzają wyniki obliczeń numerycznych z dokładnością %1 [77,17,74]. Najczęściej wykorzystywane są wyrażenia podane w pracy

Gunnarssona i Lundqvista [17] - funkcja $f(\zeta)$ ma wtedy postać:

$$f(\zeta) = [(1-\zeta)^{4/3} + (1+\zeta)^{4/3} - 2] / [2^{4/3} - 2] \quad . \quad (\text{II.54})$$

Jest ona taka sama jak w przybliżeniu Hartree-Focka, w którym $\epsilon_{xc} = \epsilon_x$, a $\epsilon_x(n, \zeta)$ dla namagnesowanego j.g.e. równa się [56,57]:

$$\epsilon_x(n, \zeta) = -\kappa_a(\zeta) n^{4/3} \quad , \quad (\text{II.55})$$

gdzie

$$\kappa_a(\zeta) = \frac{1}{2} [(1-\zeta)^{4/3} + (1+\zeta)^{4/3}] \kappa_{a0} \quad . \quad (\text{II.56})$$

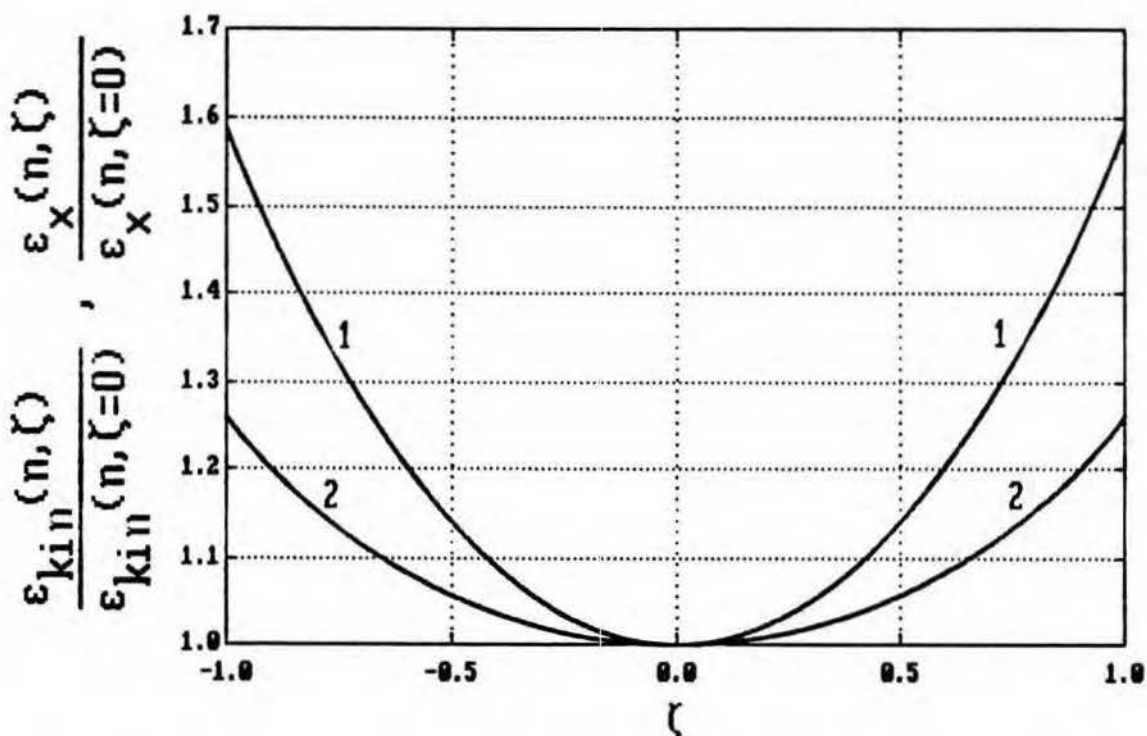
Aby wykazać prawdziwość równań (II.55-56), zauważmy, że - analogicznie jak ϵ_{kin} - również gęstość energii wymiennej ϵ_x jest sumą dwu składników pochodzących od grup elektronów o spinach \uparrow i \downarrow - oznaczmy je odpowiednio ϵ_x^\uparrow i ϵ_x^\downarrow . Pierwszy z tych składników zależy tylko od n_\uparrow , drugi - tylko od n_\downarrow , a obie zależności są identyczne [por. (II.44-45)] (patrz np. [24]). Zatem postępując tą samą drogą jak w przypadku energii kinetycznej, dostajemy związki analogiczne do równań (II.46-47):

$$\epsilon_x^\uparrow(n_\uparrow) = \frac{1}{2} \epsilon_x(2n_\uparrow, \zeta=0) \quad , \quad (\text{II.57})$$

$$\epsilon_x^\downarrow(n_\downarrow) = \frac{1}{2} \epsilon_x(2n_\downarrow, \zeta=0) \quad , \quad (\text{II.58})$$

które wobec (II.50) i (II.13-40) prowadzą ostatecznie do zależności (II.55-56).

Porównanie gęstości energii kinetycznej ϵ_{kin} i energii wymiennej ϵ_x jako funkcji ζ przeprowadzono na rys. II.1. Jak łatwo można zauważyć, zależność ϵ_{kin} od ζ jest bardziej stroma niż zależność ϵ_x .



Rys.II.1. Zależność $\frac{\epsilon_{kin}(n, \zeta)}{\epsilon_{kin}(n, \zeta=0)}$ (krzywa 1) i $\frac{\epsilon_x(n, \zeta)}{\epsilon_x(n, \zeta=0)}$ (krzywa 2) od ζ [por. (II.48) i (II.55)].

II.3. Funkcjonał energii magnetycznego atomu kwantowo-statystycznego.

Układ rozważany w obecnej pracy to atom zbudowany z punktowego jądra o ładunku Z i otaczającej je kulisto-symetrycznej chmury N elektronów, umieszczony w jednorodnym zewnętrznym polu magnetycznym B (II.36). Spinowe momenty magnetyczne elektronów oddziałują z polem B ; zanedbujemy jednak wzajemne oddziaływanie tych momentów. Nie uwzględniamy również efektów diamagnetycznych, co oznacza założenie, że zjawiska związane z magnetyzacją spinową i orbitalną można odseparować i opisać oddzielnie. Dla takiego modelowego atomu można zastosować przedstawiony w rozdz. II.1 formalizm teorii DFT. W tym celu należy przede

wszystkim określić dokładnie funkcjonal energii naszego atomu, którego ogólna postać dana jest przez równanie (II.23).

Gdy pominiemy energię korelacji kulombowskich (por. rozdz. II.1) i użyjemy przybliżenia lokalnej gęstości przedstawionego w rozdz. II.2, wówczas funkcjonalami energii kinetycznej $E_{kin}[n, \zeta]$ i wymiennej $E_x[n, \zeta]$ są :

$$E_{kin}[n, \zeta] = \int \kappa_k(\zeta(r)) n^{5/3}(r) d\bar{r} \quad , \quad (II.59)$$

$$E_x[n, \zeta] = - \int \kappa_a(\zeta(r)) n^{4/3}(r) d\bar{r} \quad , \quad (II.60)$$

gdzie zależności współczynników κ_k i κ_a od ζ dane są przez wzory (II.49) i (II.56). Zgodnie z uczynionym założeniem dotyczącym układu przyjęliśmy w powyższych wyrażeniach, że rozkłady $n(\bar{r})$ i $\zeta(\bar{r})$ mają symetrię kulistą, tzn. są funkcjami $r=|\bar{r}|$. Następne człony w funkcjonale energii naszego atomu to: (i) energia oddziaływania elektronów ze sobą - ściślej: elektrostatyczna (klasyczna) część tej energii [por. (II.30)] - oraz (ii) energia oddziaływania z zewnętrznym potencjałem wytworzonym przez jądro

$$V_{ext}(r) = \frac{Z}{r} \quad . \quad (II.61)$$

Energie te wynoszą odpowiednio:

$$E_{ee}^{cl}[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}d\bar{r}' \quad (II.62)$$

i

$$E_{en}[n] = - \int \frac{Z}{r} n(r) d\bar{r} \quad (II.63)$$

[por. (II.23) i (II.30)]. Gęstość energii oddziaływania spinów elektronowych z polem magnetycznym B wynosi $-B \cdot m(r)$

[por. (II.23) oraz (II.36-37)], gdzie gęstość magnetyzacji $m(r)$ wyraża się - zgodnie z (II.38-39) - poprzez $n(r)$ i $\zeta(r)$:

$$m(r) = \mu_B n(r) \zeta(r) \quad . \quad (II.64)$$

Energia związana z tym oddziaływaniem

$$E_B[n, \zeta] = -\mu_B B \int n(r) \zeta(r) d\bar{r} \quad (II.65)$$

stanowi ostatni składnik w funkcjonale energii rozważanego atomu

$$E[n, \zeta] = E_{kin}[n, \zeta] + E_x[n, \zeta] + \\ + E_{ee}^{cl}[n] + E_{en}[n] + E_B[n, \zeta] \quad . \quad (II.66)$$

Tylko trzy człony w powyższym funkcjonale zmieniają się wraz z $\zeta(r)$, a zależność ta jest lokalna. Pozwala to napisać $E[n, \zeta]$ w następującej postaci:

$$E[n, \zeta] = \int F(n(r), \zeta(r)) d\bar{r} + \\ + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}d\bar{r}' - \int \frac{Z}{r} n(r) dr \quad , \quad (II.67)$$

gdzie została wprowadzona nowa funkcja zmiennych n i ζ (sparametryzowana przez indukcję pola magnetycznego B):

$$F(n, \zeta) = \alpha_k(\zeta)n^{5/3} - \alpha_a(\zeta)n^{4/3} - \mu_B B n \zeta \quad . \quad (II.68)$$

Zgodnie z ideą teorii DFT rozwiązanie problemu atomu sprowadza się w naszym modelu do znalezienia rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$, dla których energia $E[n, \zeta]$ jest mniejsza niż dla wszystkich innych rozkładów $n'(r)$ i $\zeta'(r)$ odpowiadających tej samej liczbie elektronów N , tzn.

$$E[n, \zeta] < E[n', \zeta'] \quad , \quad (II.69)$$

gdy

$$\int n(r) d\bar{r} = \int n'(r) d\bar{r} = N \quad (II.70)$$

[por. (II.25,24)]. Oczywiście muszą być przy tym spełnione naturalne ograniczenia fizyczne :

$$n \geq 0 \quad , \quad -1 \leq \zeta \leq 1 \quad , \quad (II.71)$$

$$n' \geq 0 \quad , \quad -1 \leq \zeta' \leq 1 \quad (II.72)$$

[por. (II.26,41)].

Jeśli w funkcjonale (II.67) położymy $\zeta(r)=0$, otrzymamy funkcjonał energii atomu w znanym modelu Thomasa-Fermiego-Diraca (TFD) [32,24-28]. Funkcjonał (II.67) stanowi naturalne rozszerzenie funkcjonału TFD, gdyż namagnesowanie gazu elektronowego zostało w nim uwzględnione - pod postacią $\zeta(r)$ - na poziomie przybliżenia obowiązującym w modelu TFD, tzn. poprzez gęstości energii kinetycznej ϵ_{kin} i wymiennej ϵ_x obliczone tak, jak dla jednorodnego gazu elektronowego. Gdy założymy - oprócz zerowej wartości $\zeta(r)$ - brak korelacji wymiennych, tzn. przyjmiemy $\kappa_{a0}=0$, funkcjonał (II.67) staje się funkcjonałem energii atomu w modelu Thomasa-Fermiego (TF) [30-31,24-28], który to model stanowi chyba najprostszą samouzgodnioną teorię atomu. Modele TF, TFD oraz ich różne dalsze modyfikacje często określa się wspólną nazwą "teorii kwantowo-statystycznych". Stosowanie tej nazwy wynika z użycia kwantowej statystyki Fermiego-Diraca do otrzymania wyrażeń ϵ_{kin} (II.42) i ϵ_x (II.50) . Ponieważ przy wyprowadzaniu analogicznych wyrażeń w przypadku $\zeta \neq 0$, tzn.

związków (II.48) i (II.55), założenie statystyki Fermiego-Diraca zostaje utrzymane, określenie "kwantowo-statystyczny" będziemy stosować również w stosunku do obecnego modelu. Odpowiednio, atom opisywany przy użyciu tego modelu będziemy nazywać atorem kwantowo-statystycznym.

ROZDZIAŁ III :

ATOM KWANTOWO-STATYSTYCZNY W PRZYBLIŻENIU

STAŁEJ WZGLĘDNEJ MAGNETYZACJI.

III.1. Rozwiązanie modelu.

Minimalizacja funkcjonału energii atomu $E[n, \zeta]$ (II.67) ze względu na n i ζ (jednocześnie!) nie jest łatwym zadaniem. Dlatego zanim zajmiemy się jego ścisłym rozwiązaniem, rozważymy przybliżony model, który jest wynikiem przyjęcia w funkcjonałe (II.67) stałej wartości względnej magnetyzacji w całym obszarze atomu:

$$\zeta(r) = \tilde{\zeta} = \text{const.} \quad . \quad (\text{III.1})$$

Założenie to pozwala znaleźć przybliżone rozwiązanie rozważanego problemu atomu w relatywnie znacznie prostszy sposób, bowiem wówczas energia atomu staje się funkcjonałem jedynie gęstości elektronowej $n(r)$ sparametryzowanym przez $\tilde{\zeta}$. Funkcjonał ten ma następującą postać:

$$E[n] = E^0[n] + E_B \quad , \quad (\text{III.2})$$

gdzie

$$E^0[n] = \int \tilde{\alpha}_k n^{5/3}(r) d\bar{r} - \int \tilde{\alpha}_a n^{4/3}(r) d\bar{r} - \\ - \frac{1}{2} \int n(r) V_e(r) d\bar{r} - \int \frac{Z}{r} n(r) d\bar{r} \quad , \quad (\text{III.3})$$

$$E_B = -\mu_B B N \tilde{\zeta} \quad (\text{III.4})$$

[por. (II.65,67)]; wielkości $\tilde{\alpha}_k$ i $\tilde{\alpha}_a$ są współczynnikami zależnymi od $\tilde{\zeta}$ (lecz nie zależą one od r):

$$\tilde{x}_k = x_k(\tilde{\zeta}) \quad , \quad (\text{III.5})$$

$$\tilde{x}_a = x_a(\tilde{\zeta}) \quad , \quad (\text{III.6})$$

natomiast

$$V_e(r) = - \int \frac{n(r')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}' \quad (\text{III.7})$$

jest potencjałem elektrostatycznym wytworzonym przez ładunek elektronów. W składniku E_B (III.4) uwzględniliśmy już warunek normalizacyjny (II.70) [por. (II.65)]. Energia E^0 , choć nie jest całkowitą energią atomu, odgrywa rolę jego energii wewnętrznej - tzn. tej części energii atomu, która nie jest bezpośrednio związana z zewnętrznym polem magnetycznym B . Energia wewnętrzna zależy od wartości pola B , lecz jedynie poprzez wielkości $n(r)$ i $\tilde{\zeta}$, które zmieniają się wraz z B . Gdy $B=0$ lub $\tilde{\zeta}=0$, energia E^0 pokrywa się z całkowitą energią atomu E .

Dla ustalonej wartości $\tilde{\zeta}$ minimalizacja funkcjonału $E[n]$ sprowadza się do minimalizacji funkcjonału $E^0[n]$, gdyż E_B nie zależy od n (przy ustalonym N). Funkcjonał $E^0[n]$ ma taką samą postać jak funkcjonał energii w modelu TFD (patrz np. [24]) - wystarczy bowiem w oryginalnym funkcjonałe TFD dokonać następującej zamiany współczynników :

$$x_{k0} \rightarrow \tilde{x}_k \quad , \quad (\text{III.8})$$

$$x_{a0} \rightarrow \tilde{x}_a \quad , \quad (\text{III.9})$$

aby otrzymać funkcjonał $E^0[n]$; x_{k0} i x_{a0} są odpowiednio współczynnikami przy energii kinetycznej i wymiennej atomu TFD [ich wartości określone są w równaniach (II.43,51)].

Zamiana ta oznacza, że również wszystkie równania wynikające z warunku minimalizacji funkcjonału $E^0[n]$ są takie same jak odpowiednie równania w modelu TFD, gdy dokonamy w nich podstawienia (III.8-9). Nie ma zatem potrzeby powtarzania całej procedury minimalizacyjnej dla funkcjonału energii $E^0[n]$ - wystarczy bowiem skorzystać ze znanych równań i zależności obowiązujących w modelu TFD (patrz np. [24-26,28]).

Wynika stąd, że - analogicznie jak w oryginalnym modelu TFD - zachodzi związek pomiędzy gęstością elektronową $n(r)$ a zredukowanym potencjałem $\psi(x)$:

$$n(r) = \frac{Z}{4\pi a^3} \left[\left(\frac{\psi(x)}{x} \right)^{1/2} + \beta \right]^3, \quad (\text{III.10})$$

gdzie

$$x = \frac{r}{a} \quad (\text{III.11})$$

oznacza odległość zredukowaną, natomiast współczynniki a i β zależą od $\tilde{\zeta}$ i określone są następująco:

$$a = \frac{5}{3}(4\pi)^{-2/3} \tilde{\kappa}_k Z^{-1/3}, \quad (\text{III.12})$$

$$\beta = \frac{2}{3}(4\pi)^{-1/3} \tilde{\kappa}_a Z^{-2/3}. \quad (\text{III.13})$$

Potencjał zredukowany

$$\psi(x) = \frac{r}{Z} \left[V(r) + \mu + \frac{4\tilde{\kappa}_a^2}{15\tilde{\kappa}_k} \right] \quad (\text{III.14})$$

wyraża się poprzez całkowity potencjał elektrostatyczny

$$V(r) = \frac{Z}{r} + V_e(r) \quad (\text{III.15})$$

oraz potencjał chemiczny μ [tj. mnożnik Lagrange'a związany

z warunkiem normalizacyjnym (II.70)], który dany jest przez następujące wyrażenie [24]:

$$\mu = -\frac{Z-N}{r_0} - \frac{\tilde{\kappa}_a^2}{4\tilde{\kappa}_k}, \quad (\text{III.16})$$

gdzie r_0 jest promieniem atomu (skończonym w modelu TFD [24,78]).

Równanie Poissona zapisane - po uwzględnieniu (III.10) - w zmiennych zredukowanych ma postać

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = x \left[\left(\frac{\psi(x)}{x} \right)^{1/2} + \beta \right]^3 \quad (\text{III.17})$$

znaną jako (zredukowane) równanie TFD. Potencjał $\psi(x)$ spełnia trzy warunki brzegowe

$$\psi(0) = 1, \quad (\text{III.18})$$

$$\psi(x_0) = \frac{1}{16} \beta^2, \quad (\text{III.19})$$

$$\psi(x_0) - x_0 \psi'(x_0) = q \equiv \frac{Z-N}{Z}, \quad (\text{III.20})$$

z których dwa ostatnie określone są na brzegu atomu, tzn. w punkcie

$$x_0 = \frac{r_0}{a}; \quad (\text{III.21})$$

x_0 nazywamy zredukowanym promieniem atomu, zaś q - stopniem jonizacji atomu. Związek (III.19) wiąże się z wartością gęstości elektronów na brzegu atomu, która - zgodnie z wynikami modelu TFD - wynosi

$$n_0 \equiv n(r_0) = \left[\frac{\tilde{\kappa}_a}{2\tilde{\kappa}_k} \right]^3 \quad (\text{III.22})$$

i - jak widać - nie zależy ani od Z ani od N , ale jedynie od ζ (poprzez $\tilde{\kappa}_a$ i $\tilde{\kappa}_k$).

Rozwiązanie równania TFD (III.17) wraz z warunkami brzegowymi (III.18-20) polega na wyznaczeniu zredukowanego promienia x_0 oraz zredukowanego potencjału $\psi(x)$ w przedziale $0 \leq x \leq x_0$. Po znalezieniu tego rozwiązania możemy przy pomocy związku (III.10) wyznaczyć również gęstość elektronową $n(r)$, a następnie gęstość magnetyzacji $m(r)$ [por. równania (II.64) i (III.1)], moment magnetyczny atomu, energię atomu i jej składowe oraz inne wielkości.

III.2. Relacje skalowania.

Otrzymywane w rozważanym modelu wyniki będą zależeć od Z , q oraz - poprzez współczynniki $\tilde{\kappa}_k$ i $\tilde{\kappa}_a$ - od wybranej na początku wartości $\tilde{\zeta}$. Oczywiście, aby je uzyskać, dla każdej wartości $\tilde{\zeta}$ należy numerycznie rozwiązać równanie TFD (III.17). Okazuje się jednak, że postać równania (III.17) oraz warunków brzegowych (III.18-20) pozwala na pewne uproszczenie obliczeń, a dzieje się to za sprawą relacji skalowania przedstawionych poniżej.

Parametrami występującymi w równaniu różniczkowym (III.17) oraz w związanych z nim warunkach brzegowych (III.18-20), a przez to określającymi jednoznacznie rozwiązanie tego zagadnienia [tzn. x_0 i $\psi(x)$] są q i β . Współczynnik β zależy z kolei od $\tilde{\kappa}_a$ i Z poprzez ich kombinację $\tilde{\kappa}_a Z^{-2/3}$. Ponieważ

$$\tilde{\kappa}_a Z^{-2/3} = \kappa_{a0} \left[(\tilde{\kappa}_a / \kappa_{a0})^{-3/2} Z \right]^{-2/3}, \quad (\text{III.23})$$

rozwiązanie: x_0 , $\psi(x)$ odpowiadające danym Z , q i $\tilde{\kappa}_a$ jest

zatem identyczne z rozwiązaniem : x_0 , $\psi(x)$ odpowiadającym temu samemu q , zmienionej liczbie atomowej: $(\tilde{x}_a/x_{a0})^{-3/2}Z$ oraz zerowej magnetyzacji $\tilde{\zeta}=0$ (gdy $\tilde{x}_a=x_{a0}$), czyli pewnemu rozwiązaniu w oryginalnym modelu TFD. Innymi słowy, dla x_0 i $\psi(x)$ spełnione są następujące relacje skalowania:

$$x_0(Z, q, \tilde{x}_a) = x_0(s_a^{-3/2}Z, q, x_{a0}) \quad , \quad (\text{III.24})$$

$$\psi(x; Z, q, \tilde{x}_a) = \psi(x; s_a^{-3/2}Z, q, x_{a0}) \quad , \quad (\text{III.25})$$

gdzie

$$s_a = \frac{\tilde{x}_a}{x_{a0}} \quad . \quad (\text{III.26})$$

Współczynnik a (III.12) zależy od \tilde{x}_k i Z poprzez kombinację $\tilde{x}_k Z^{-1/3}$, co w połączeniu z relacją (III.24) pozwala na ustalenie , jak skaluje się promień atomu r_0 :

$$\begin{aligned} r_0(z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) &= a(Z, \tilde{x}_k) x_0(Z, q, \tilde{x}_a) = a(Z, \tilde{x}_k) x_0(s_a^{-3/2}Z, q, x_{a0}) = \\ &= a(Z, \tilde{x}_k) \frac{r_0(s_a^{-3/2}Z, q, x_{a0}, x_{k0})}{a(s_a^{-3/2}Z, x_{k0})} = \\ &= s_a^{-1/2} s_k r_0(s_a^{-3/2}Z, q, x_{a0}, x_{k0}) \quad , \quad (\text{III.27}) \end{aligned}$$

gdzie

$$s_k = \frac{\tilde{x}_k}{x_{k0}} \quad . \quad (\text{III.28})$$

Podobnie na podstawie równań (III.10) i (III.25) dostajemy relację skalowania dla gęstości elektronowej $n(x)$ (tu występującej jako funkcja x):

$$n(x; Z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) = s_a^3 s_k^{-3} n(x; s_a^{-3/2}Z, q, x_{a0}, x_{k0}) \quad . \quad (\text{III.29})$$

[Zwróćmy jednak uwagę na to, że choć x jest takie samo po obu stronach tego równania, to wartość $r=ax$ jest różna, bo

różne jest a w sytuacji odpowiadającej lewej ($\tilde{\zeta} \neq 0$) i prawej stronie ($\tilde{\zeta} = 0$).] Szczególnego przykładu tej relacji dostarcza równanie (III.22), które można zapisać jako

$$n_0 = s_a^3 s_k^{-3} n_{00} \quad , \quad (\text{III.30})$$

gdzie n_{00} oznacza gęstość elektronów na brzegu atomu w oryginalnym modelu TFD ($\tilde{\zeta} = 0$) :

$$n_{00} \equiv n(r_0) \Big|_{\tilde{\zeta}=0} = \left[\frac{x_{a0}}{2x_{k0}} \right]^3 \quad . \quad (\text{III.31})$$

Również energia E^0 podlega skalowaniu, a odpowiednia relacja ma postać:

$$E^0(Z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) = s_a^{7/2} s_k^{-1} E^0(s_a^{-3/2} Z, q, x_{a0}, x_{k0}) \quad . \quad (\text{III.32})$$

Aby uzasadnić jej prawdziwość, wystarczy wykazać, że analogiczne relacje skalowania spełnione są dla każdej ze składowych energii E^0 , tzn. E_{kin} , E_x , E_{ee}^{cl} i E_{en} [zdefiniowanych odpowiednio przez równania (II.59,60,62,63)], z osobna:

$$E_{kin}(Z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) = s_a^{7/2} s_k^{-1} E_{kin}(s_a^{-3/2} Z, q, x_{a0}, x_{k0}), \quad (\text{III.33})$$

$$E_x(Z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) = s_a^{7/2} s_k^{-1} E_x(s_a^{-3/2} Z, q, x_{a0}, x_{k0}) \quad , \quad (\text{III.34})$$

$$E_{ee}^{cl}(Z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) = s_a^{7/2} s_k^{-1} E_{ee}^{cl}(s_a^{-3/2} Z, q, x_{a0}, x_{k0}) \quad , \quad (\text{III.35})$$

$$E_{en}(Z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) = s_a^{7/2} s_k^{-1} E_{en}(s_a^{-3/2} Z, q, x_{a0}, x_{k0}) \quad . \quad (\text{III.36})$$

Wyprowadzimy teraz - przykładowo - relację skalowania (III.33) dla energii kinetycznej E_{kin} [dowód pozostałych relacji (III.34-36) jest podobny i jest zamieszczony w dodatku B]. W tym celu, w całości definiującej energię E_{kin} [por. (II.59), a także (III.3)] dokonujemy najpierw zmiany

zmiennych:

$$\bar{x} = \frac{\bar{r}}{a(Z, \tilde{x}_k)} \quad , \quad (\text{III.37})$$

gdzie \bar{x} i \bar{r} oznaczają tu wektory o długościach x i r odpowiednio, a następnie korzystamy z relacji (III.29):

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}}(Z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) &= \\ &= \tilde{x}_k \int n^{5/3} \left(x = \frac{r}{a(Z, \tilde{x}_k)}; Z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k \right) d\bar{r} = \\ &= \tilde{x}_k a^3(Z, \tilde{x}_k) \int n^{5/3} (x; Z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) d\bar{x} = \\ &= \tilde{x}_k a^3(Z, \tilde{x}_k) \left(s_a^3 s_k^{-3} \right)^{5/3} \int n^{5/3} (x; s_a^{-3/2} Z, q, x_{a0}, x_{k0}) d\bar{x} = \\ &= \tilde{x}_k a^3(Z, \tilde{x}_k) s_a^5 s_k^{-5} \left[x_{k0} a^3 (s_a^{-3/2} Z, x_{k0}) \right]^{-1} \cdot \\ &\left\{ x_{k0} a^3 (s_a^{-3/2} Z, x_{k0}) \int n^{5/3} (x; s_a^{-3/2} Z, q, x_{a0}, x_{k0}) d\bar{x} \right\} . (\text{III.38}) \end{aligned}$$

Gdy w powyższej całce wprowadzimy nową zmienną wektorową

$$\bar{R} = a(s_a^{-3/2} Z, x_{k0}) \bar{x} \quad (\text{III.39})$$

o długości R , wyrażenie w nawiasach klamrowych występujące po prawej równania (III.38) staje się równe

$$\begin{aligned} x_{k0} \int n^{5/3} \left(x = \frac{R}{a(s_a^{-3/2} Z, x_{k0})}; s_a^{-3/2} Z, q, x_{a0}, x_{k0} \right) d\bar{R} &= \\ &= E_{\text{kin}}(s_a^{-3/2} Z, q, x_{a0}, x_{k0}) \quad , \quad (\text{III.40}) \end{aligned}$$

wobec czego dostajemy ostatecznie żadaną relację skalowania (III.33).

Otrzymane relacje skalowania (III.24-25, 27, 29, 32-36) pozwalają wyznaczyć wielkości odpowiadające atomowi w

stanie namagnesowanym ($\tilde{\zeta} \neq 0$), tzn. promień r_0 , gęstość $n(x)$, energię E i jej składowe, przy pomocy odpowiednich wielkości obliczonych dla $\tilde{\zeta} = 0$, tzn. w oryginalnym modelu TFD. Trudność, jaka się jednak pojawia w stosowaniu tych relacji, polega na tym, że w procesie skalowania wraz z $\tilde{\zeta}$ zmienia się również liczba atomowa Z oraz ładunek jonowy

$$Q \equiv Z - N = qZ \quad . \quad (III.41)$$

W miejsce całkowitych wartości Z i Q po przeskalowaniu mamy, w ogólności, niecałkowite wartości $s_a^{-3/2} Z$ i $s_a^{-3/2} Q$. Jeżeli jednak nie jesteśmy zainteresowani w uzyskaniu dużej dokładności wyniku, możemy dokonać interpolacji wykorzystując np. bardzo obszerne tablice Thomasa [78], w których przedstawione są promienie r_0 oraz poszczególne składowe energii atomów TFD w szerokim zakresie Z i Q : $1 \leq Z \leq 105$, $Q = 0, 1, 2, 3, 4$.

Relacje skalowania mają również swoją wartość z czysto teoretycznego punktu widzenia. Na potwierdzenie tej tezy zauważmy, że prostą konsekwencją relacji (III.32) jest ogólna postać energii w modelu TFD:

$$E(Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) = \kappa_{k0}^{-1} Z^{7/3} f(q, \kappa_{a0} Z^{-2/3}) \quad , \quad (III.42)$$

gdzie f pewną nieznaną funkcją. Aby dowieść zależność (III.42), wystarczy zauważyć, że relacja (III.32) zachodzi w istocie dla dowolnych dodatnich stałych κ_{a0} , κ_{k0} , $\tilde{\kappa}_k$, $\tilde{\kappa}_a$, a w szczególności dla $\kappa_{k0} = 1$, $\kappa_{a0} = \tilde{\kappa}_a Z^{-2/3}$, co dla $\tilde{\zeta} = 0$ - gdy $\tilde{\kappa}_a = \kappa_{a0}$ (II.51), $\tilde{\kappa}_k = \kappa_{k0}$ (II.43) - prowadzi do (III.42). Gdy pominiemy energię wymienną, tzn. położymy $\kappa_{a0} = 0$, otrzymamy

dobrze znaną ogólną zależność energii w modelu TF (por. [28,29]):

$$E^{TF}(Z, q, \kappa_{k0}) = \kappa_{k0}^{-1} Z^{7/3} f(q) \quad , \quad (III.43)$$

gdzie f jest ponownie pewną funkcją q (postać tej funkcji dla małych q została wyznaczona analitycznie w [79]; por. też [29]). Inne zastosowanie relacji skalowania znajdziemy w następnej sekcji.

III.3. Zależności własności atomowych od stopnia namagnesowania atomu.

Przedstawiony w tym rozdziale model atomu magnetycznego pozwala na zbadanie, jak zmieniają się własności fizyczne atomu wraz z namagnesowaniem określonym przez $\tilde{\zeta}$. Względna magnetyzację atomu $\tilde{\zeta}$ traktujemy jako wielkość niezależną o dowolnych wartościach z przedziału $\langle 0,1 \rangle$. Oznacza to, że nie interesuje nas - przynajmniej na razie - zależność $\tilde{\zeta}$ od pola B indukującego namagnesowanie atomu, albo wręcz zakładamy, że wartość $\tilde{\zeta}$ jest wyznaczona przez jakieś inne oddziaływania magnetyczne, których nie uwzględniliśmy w funkcjonale energii *explicite*, a jedynie poprzez niezerową magnetyzację $\tilde{\zeta}$, którą to oddziaływanie wywołało (np. sprzężenia spinów elektronów należących do różnych atomów). W ten sposób nasz model może być zastosowany również do opisu atomu ferromagnetyka, w którym $\tilde{\zeta} \neq 0$, choć $B=0$.

Dla małych wartości $\tilde{\zeta}$ zależność od $\tilde{\zeta}$ gęstości elektronowej $n(r)$, promienia atomowego r_0 , energii

wewnętrznej atomu E^0 i jej składowych oraz innych wyrażających się przez nie wielkości jest jakościowo taka sama. Zgodnie bowiem ze spełnionymi przez te wielkości relacjami skalowania, zależą one od $\tilde{\zeta}$ jedynie poprzez współczynniki s_a i s_k . Ponieważ dla małych $\tilde{\zeta}$ obowiązują rozwinięcia:

$$s_a = 1 + \frac{2}{9} \tilde{\zeta}^2 + O(\tilde{\zeta}^4) \quad , \quad (\text{III.44})$$

$$s_k = 1 + \frac{5}{9} \tilde{\zeta}^2 + O(\tilde{\zeta}^4) \quad , \quad (\text{III.45})$$

[symbol typu $O(x)$ określa tu, a także wszędzie poniżej, wielkość rzędu x , co oznacza, że granica $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{O(x)}{x}$ jest skończona i różna od 0], zatem zmiany wymienionych wyżej wielkości (w porównaniu z przypadkiem $\tilde{\zeta}=0$) - które w pierwszym przybliżeniu wyrażają się przez zmiany s_a^{-1} , s_k^{-1} wspomnianych współczynników - powinny być wówczas proporcjonalne do $\tilde{\zeta}^2$; pokażemy poniżej, że ma to w istocie miejsce.

W przypadku objętości atomowej

$$v_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3 \quad (\text{III.46})$$

jej zmiana wywołana namagnesowaniem gazu elektronowego - w stopniu określonym przez wartość $\tilde{\zeta}$ - wynosi

$$\Delta v_0 = \frac{4\pi}{3} \left[r_0^3(Z, q, \tilde{\kappa}_a, \tilde{\kappa}_k) - r_0^3(Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) \right] \quad . \quad (\text{III.47})$$

Stąd - wobec relacji skalowania (III.27) oraz związków (III.44,45) - wynika, że dla małych $\tilde{\zeta}$ mamy:

$$\Delta v_0 = \Delta v_0(M) \approx k M^2 \quad . \quad (\text{III.48})$$

Współczynnik proporcjonalności

$$k = 4\pi r_0^2 \left[\frac{4}{9}r_0 - \frac{1}{3}Z \left(\frac{\partial r_0}{\partial Z} \right)_Q - \frac{1}{3}Q \left(\frac{\partial r_0}{\partial Q} \right)_Z \right] N^{-2} \mu_B^{-2} \quad (\text{III.49})$$

obliczamy dla

$$r_0 = r_0(Z, q = \frac{Q}{Z}, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) \quad (\text{III.50})$$

Wprowadzona w równaniu (III.48) wielkość

$$M = \mu_B N \tilde{\zeta} \quad (\text{III.51})$$

jest po prostu całkowitym momentem magnetycznym atomu, w ogólnym przypadku zdefiniowanym jako

$$M = \int m(\bar{r}) d\bar{r} \quad ; \quad (\text{III.52})$$

ściślej: jest to składowa wektora momentu magnetycznego w kierunku osi z (kierunek pola B) - jednak pozostałe składowe (tzn. składowe w kierunkach prostopadłych do osi z) zerują się.

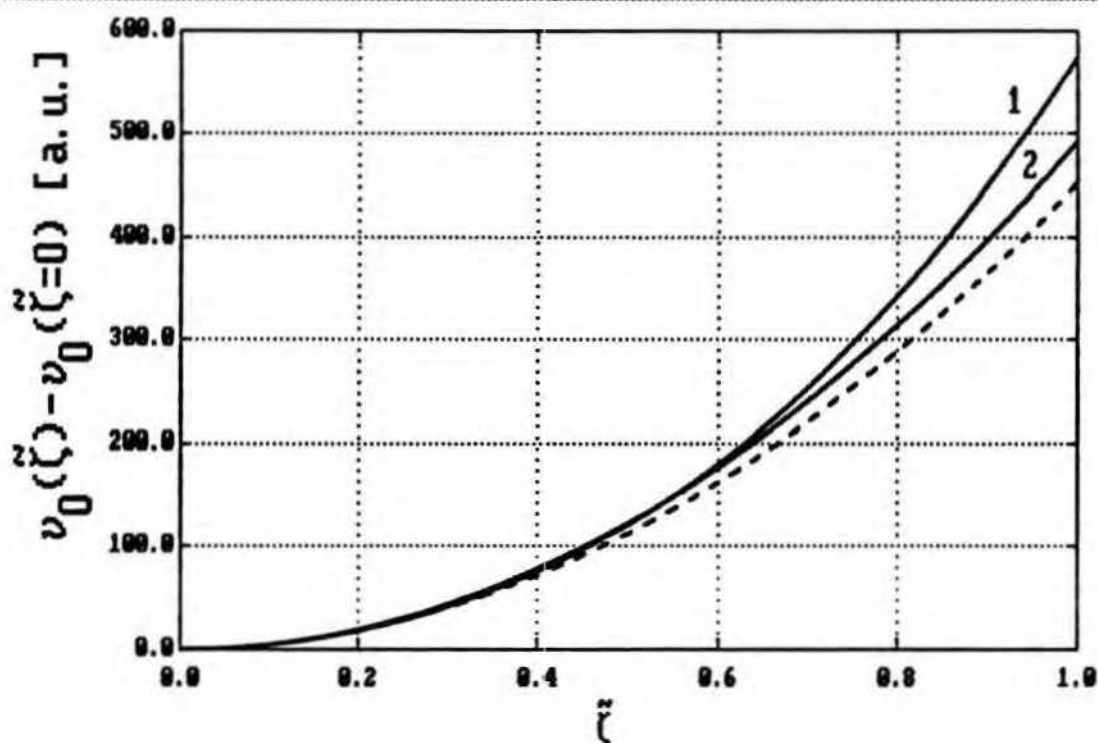
Na rys. III.1 przedstawiono zależność $\Delta\nu_0$ (III.47) od $\tilde{\zeta}$ oraz porównano ją z przybliżoną formułą (III.48). Ponieważ s_a i s_k są parzystymi funkcjami $\tilde{\zeta}$ (fizycznie oznacza to, że gęstości energii ϵ_{kin} i ϵ_x nie zależą od kierunku gęstości magnetyzacji \bar{m} , a jedynie od jej wartości), dlatego na rys. III.1 i również na pozostałych rysunkach w tej sekcji ograniczyliśmy się do przedziału $0 \leq \tilde{\zeta} \leq 1$. Jak można zauważyć na rys. III.1, zależność (III.48) jest bardzo dobrym przybliżeniem dokładnej formuły (III.47), gdyż dla

$$0 \leq \tilde{\zeta} \leq 0.4 \quad (\text{III.53})$$

wzór (III.48) odtwarza dokładne wyniki z dokładnością lepszą niż 2%, natomiast w całym przedziale $0 \leq \tilde{\zeta} \leq 1$ jego błąd nie przekracza 30%. Przedział (III.53) obejmuje cały zakres

fizycznych wartości $\tilde{\zeta}$; np. dla żelaza $M=2.2\mu_B$, co odpowiada $\tilde{\zeta}=0.086$.

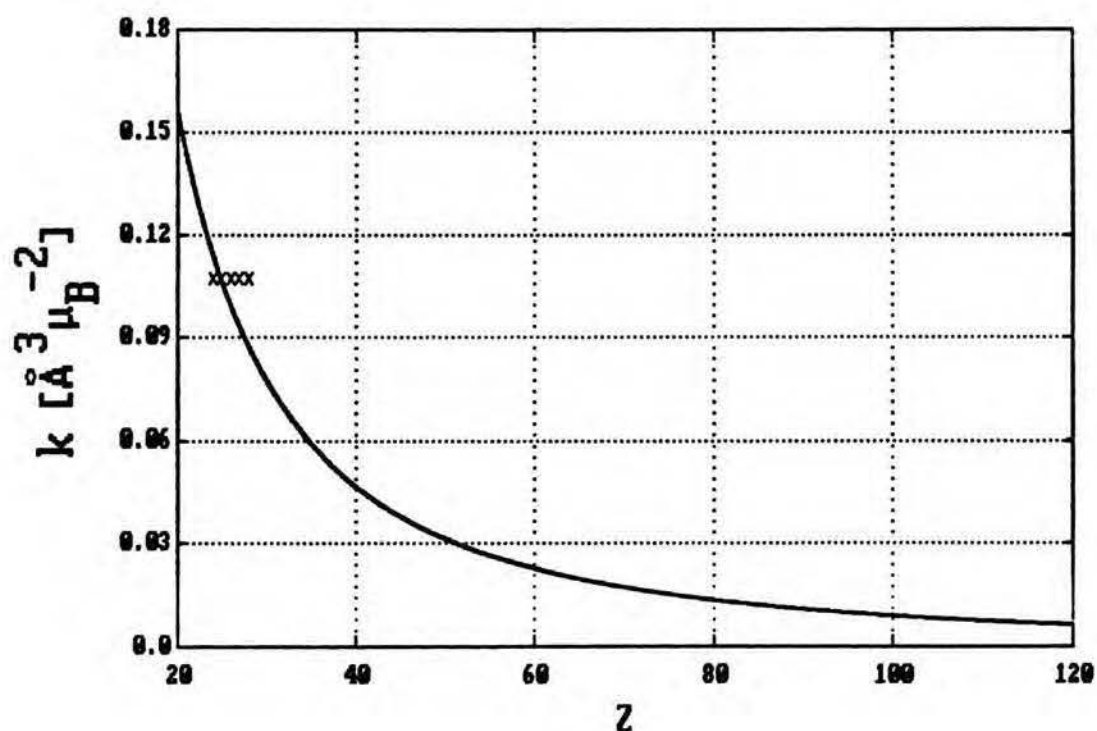
Kwadratowa zależność przyrostu objętości atomowej Δv_0 od momentu magnetycznego atomu M została zaobserwowana doświadczalnie w metalach przejściowych grupy 3-d : Cr , Mn , Fe , Co , Ni i ich stopach [80,81]. Schlosser ustalił empirycznie, że współczynnik k jest taki sam dla wszystkich wymienionych metali i wynosi $0.108 \text{ \AA}^3 \mu_B^{-2}$. Wartości k uzyskane na podstawie wzoru wzoru (III.49), w oparciu o promienie atomowe otrzymane w modelu TFD [78] są zebrane w tabeli III.1. (por. też [82]). Biorąc pod uwagę duże uproszczenia naszego modelu, uzyskano bardzo dobrą zgodność



Rys. III.1. Przyrost objętości Δv_0 atomu żelaza ($Z=26, Q=0$) w zależności od średniej względnej magnetyzacji atomu $\tilde{\zeta}$: model TFD - krzywa 1, empiryczny model Schlossera - krzywa 2, przybliżenie kwadratowe w modelu TFD (III.48) - krzywa kreskowana.

Tabela III.1. Współczynnik k (III.49) dla metali przejściowych grupy 3-d : Cr , Mn , Fe , Co , Ni obliczony w modelu TFD ($Q=0$).

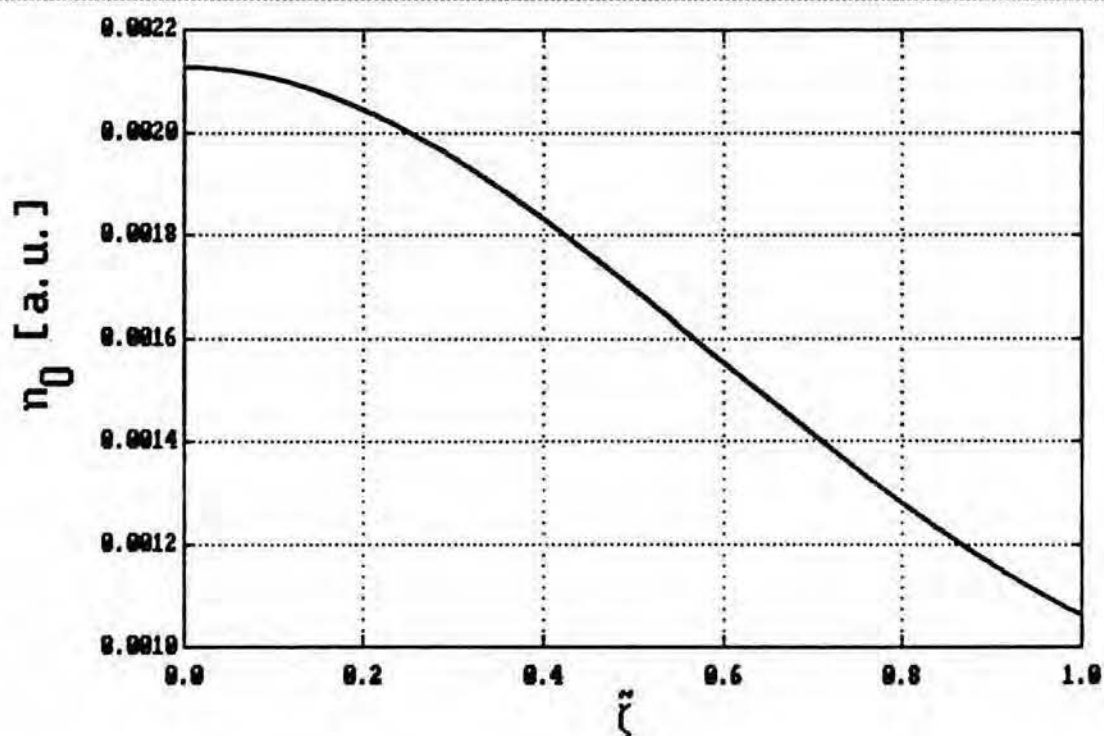
Metal	Z	$k [\text{Å}^3 \mu_B^{-2}]$
Cr	24	0.1138
Mn	25	0.1060
Fe	26	0.0990
Co	27	0.0927
Ni	28	0.0870



Rys. III.2. Zależność współczynnika k (III.49) od Z dla neutralnych atomów ($Q=0$) modelu TFD ; wartości doświadczalne zaznaczone są krzyżykami (x).

obliczonych wartości k z empirycznym wynikiem Schlossera (por. też rys. III.1), choć - być może - zgodność ta jest przypadkowa, szczególnie, jeśli weźmie się pod uwagę dużą niezgodność objętości atomowych przewidywanych przez model TFD w porównaniu z objętościami doświadczalnymi [24, 83].

Przyrostowi objętości atomu związanemu z jego namagnesowaniem towarzyszyć powinno zmniejszenie gęstości elektronowej $n(r)$ - przynajmniej średnio w całym atomie - tak, aby liczba elektronów w atomie nie uległa zmianie. Jest tak w istocie - gęstość elektronów na brzegu atomu wyrażająca się wzorem (III.22) zmniejsza się o połowę podczas przejścia atomu od stanu nienamagnesowanego ($\tilde{\zeta}=0$) do stanu pełnego namagnesowania ($\tilde{\zeta}=1$) (por. rys. III.3).



Rys. III.3. Gęstość elektronowa na brzegu atomu n_0 w zależności od $\tilde{\zeta}$ [por. (III.22)].

Wewnątrz atomu gęstość elektronowa $n(r)$ nie zachowuje się w sposób tak jednoznaczny - gęstość ta bowiem wraz ze wzrostem $\tilde{\zeta}$ maleje w pobliżu jądra (dla $r \lesssim 0.6$ a.u.), lecz w przeważającej części atomu rośnie (patrz rys. III.4). Oczywiście, w sumarycznym efekcie otrzymujemy zmniejszenie liczby elektronów w obszarze $0 \leq r \leq r_0(\tilde{\zeta}=0)$ (tzn. całka z funkcji przedstawionej na rys. III.4 jest ujemna). Przedstawiona na rys. III.4 wielkość $4\pi r^2 [n(r;\tilde{\zeta}) - n(r;\tilde{\zeta}=0)]/\tilde{\zeta}^2$ jest - dla każdego $0 \leq r \leq r_0(\tilde{\zeta}=0)$ - funkcją niezbyt silnie zależną od $\tilde{\zeta}$, a w przedziale $0 \leq \tilde{\zeta} \leq 0.3$ prawie nie zależy od $\tilde{\zeta}$. Oznacza to, że również w przypadku gęstości elektronowej - dla małych $\tilde{\zeta}$ (tu $0 \leq \tilde{\zeta} \leq 0.3$) - zachodzi proporcjonalność:

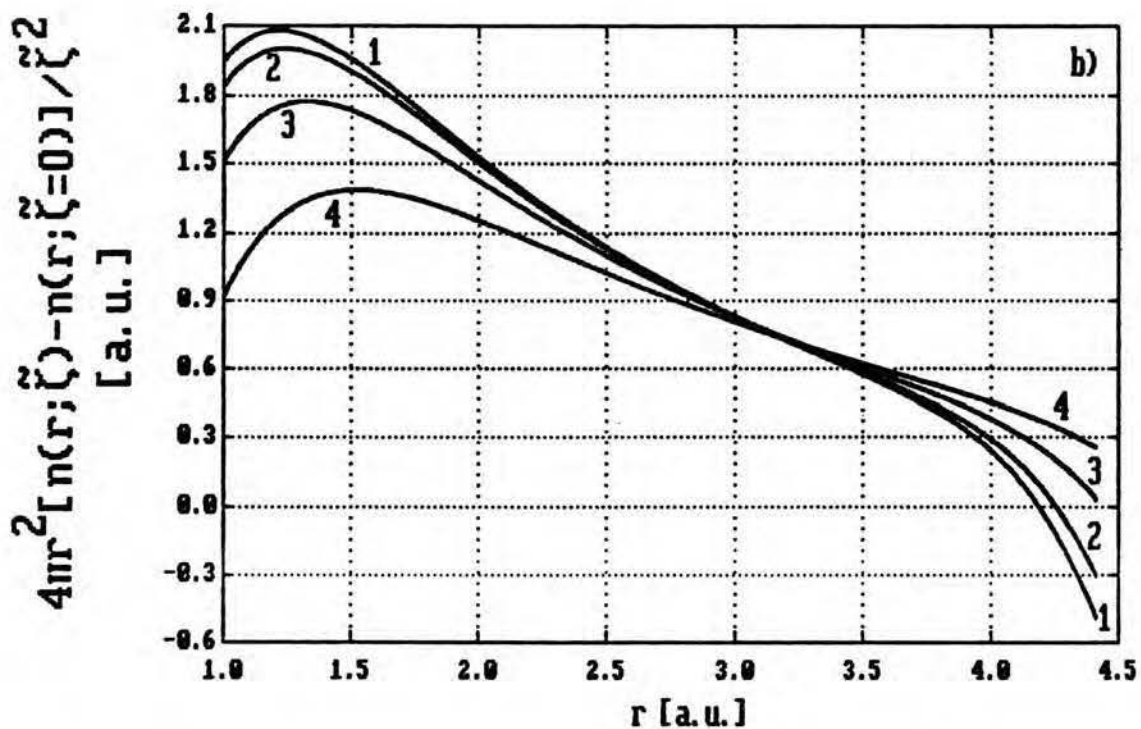
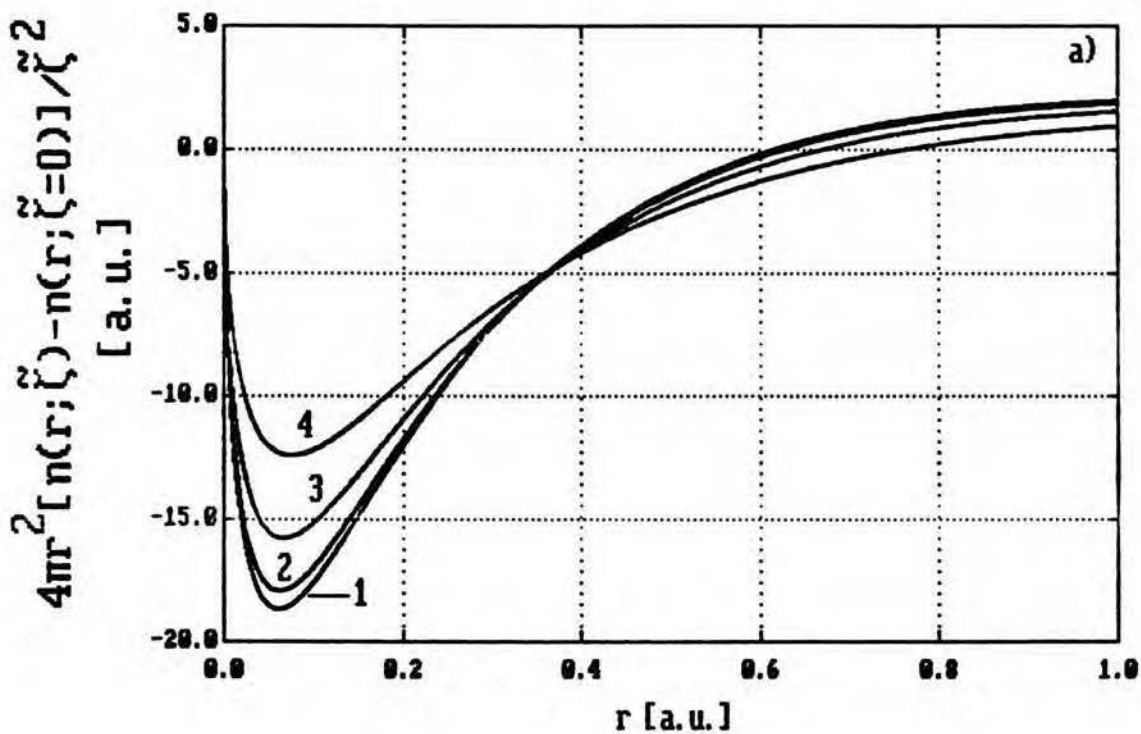
$$n(r;\tilde{\zeta}) - n(r;\tilde{\zeta}=0) \propto \tilde{\zeta}^2 \quad (\text{III.54})$$

(współczynnik proporcjonalności jest oczywiście funkcją r), co jest zgodne z wcześniejszymi przewidywaniami.

W pracy wyjścia elektronu z metalu wyróżniamy dwa podstawowe składniki: objętościowy i powierzchniowy. Składnik objętościowy, który zwykle ma dużo większy wkład do pracy wyjścia niż składnik powierzchniowy, można przybliżyć przez energię jonizacji pojedynczej komórki metalu reprezentowanej przez atom kwantowo-statystyczny. Energia jonizacji I_1 zdefiniowana jest jako różnica energii atomu o $Z-1$ elektronach i energii atomu o Z elektronach, tzn.

$$I_1 = E(Z, Q=1) - E(Z, Q=0) \quad . \quad (\text{III.55})$$

Pojawienie się niezerowego namagnesowania elektronów metalu sprawia, że - podobnie jak całkowita energia E - ulega zmianie również energia jonizacji I_1 . Jeśli rozpatrujemy



Rys. III.4. Stosunek zmiany radialnej gęstości elektronowej $4\pi r^2[n(r;\tilde{\zeta})-n(r;\tilde{\zeta}=0)]$ do $\tilde{\zeta}^2$ w zależności od r dla $\tilde{\zeta}=0.1$ (krzywa 1), $\tilde{\zeta}=0.3$ (krzywa 2), $\tilde{\zeta}=0.6$ (krzywa 3) i $\tilde{\zeta}=1.0$ (krzywa 4); $Z=26, Q=0$. Rys. a) odpowiada przedziałowi $0 \leq r \leq 1.0$, rys. b): przedziałowi $1.0 \leq r \leq r_0(\tilde{\zeta}=0) \approx 4.4158$ a.u. .

przypadek ferromagnetyka - to jest sytuację, gdy $\tilde{\zeta} \neq 0$ w zerowym polu magnetycznym B - wówczas w modelu TFD energia jonizacji I_1 maleje wraz ze wzrostem $\tilde{\zeta}$ (por. rys. III.5).

Gdy wartość $\tilde{\zeta}$ jest mała, przyrost energii wewnętrznej E^0 jest proporcjonalny do $\tilde{\zeta}^2$:

$$E^0(Z, N, \tilde{\alpha}_a, \tilde{\alpha}_k) = E^{00} + A \tilde{\zeta}^2 \quad , \quad (\text{III.56})$$

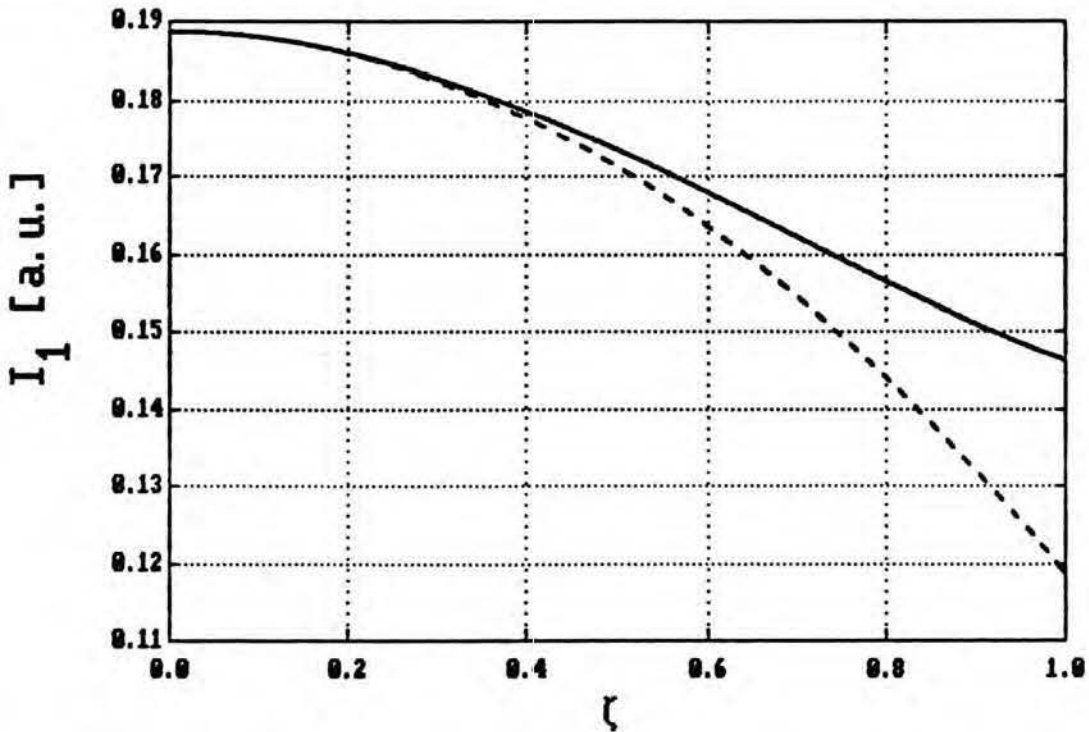
gdzie

$$A = \frac{2}{9} E^{00} - \frac{1}{3} Z \left(\frac{\partial E^{00}}{\partial Z} \right)_N - \frac{1}{3} N \left(\frac{\partial E^{00}}{\partial N} \right)_Z \quad , \quad (\text{III.57})$$

zaś

$$E^{00} = E^0(Z, N, \alpha_{a0}, \alpha_{k0}) \quad (\text{III.58})$$

oznacza po prostu energię nienamagnesowanego atomu TFD (tu



Rys. III.5. Energia jonizacji atomu I_1 (krzywa ciągła) oraz jej przybliżenie kwadratowe (III.59) (krzywa kreskowana) w zależności od $\tilde{\zeta}$; $Z=26$, $Q=0$.

E^0 jest traktowana jako funkcja Z , N , α_{a0} , α_{k0} . Zależność (III.56) wynika z równania (III.32) po wstawieniu do niego s_a i s_k w postaci przybliżonych wyrażeń (III.44-45) obowiązujących dla małych $\tilde{\zeta}$. W ten sposób uzyskujemy przybliżenie kwadratowe dla energii jonizacji I_1 w poniższej postaci:

$$I_1(Z, \tilde{\zeta}) = I_1(Z, \tilde{\zeta}=0) - [A(Z, Q=0) - A(Z, Q=1)] \tilde{\zeta}^2, \quad (\text{III.59})$$

które również i w tym przypadku okazuje się bardzo dokładne w szerokim zakresie $\tilde{\zeta}$: dla $0 \leq \tilde{\zeta} \leq 0.4$ błąd tego przybliżenia jest mniejszy niż 2% (por. rys. III.5).

Dla danych Z i N współczynnik A wyznaczony jest przez wartości energii E^{00} oraz jej pochodnych $(\partial E^{00}/\partial Z)_N$ i $(\partial E^{00}/\partial N)_Z$. Pochodnych tych nie trzeba wyznaczać numerycznie (tzn. obliczając E^{00} dodatkowo dla $Z+\Delta Z$ i $N+\Delta N$). Pochodna energii atomu TFD E^{00} ($\tilde{\zeta}=0$) względem liczby elektronów N jest bowiem równa potencjałowi chemicznemu μ (patrz np. [24]), który wyraża się przy pomocy wzoru (III.16) :

$$\begin{aligned} \frac{\partial E^{00}}{\partial N}(Z, N, \alpha_{a0}, \alpha_{k0}) &= \mu(Z, N, \alpha_{a0}, \alpha_{k0}) = \\ &= - \frac{Z-N}{r_0(Z, N, \alpha_{a0}, \alpha_{k0})} - \frac{\alpha_{a0}^2}{4\alpha_{k0}}, \end{aligned} \quad (\text{III.60})$$

Z kolei pochodną $(\partial E^{00}/\partial Z)_N$ wyznaczamy z twierdzenia Hellmana-Feynmana w następującej postaci [84,85] :

$$\frac{\partial E^{00}}{\partial Z}(Z, N, \alpha_{a0}, \alpha_{k0}) = V_e(r=0) \Big|_{Z, N, \alpha_{a0}, \alpha_{k0}}. \quad (\text{III.61})$$

Powyższe równanie jest ścisłe, tzn. obowiązuje zarówno w

mechanice kwantowej jak i w ogólnej teorii funkcjonału gęstości; jego słuszności w przybliżonym modelu TFD dowodzi się analogicznie jak we wspomnianych ścisłych teoriach [por. też relację (VII.79) i dyskusję poniżej w rozdziale VII.5, punkt C]. Użyteczność przedstawienia $(\partial E^{00}/\partial Z)_N$ jako $V_e(r=0)$ widać od razu, gdy zauważymy, że z zależności (III.14) - po uwzględnieniu w niej związku (III.15), a następnie zróżniczkowaniu jej obustronnie względem x (dla $\tilde{\zeta}=0$) - wynika równość:

$$V_e(r=0) \Big|_{Z,N,\kappa_{a0},\kappa_{k0}} = \frac{Z}{a(\kappa_{k0}, Z)} \psi'(x=0) \Big|_{Z,N,\kappa_{a0},\kappa_{k0}} - \mu(Z,N,\kappa_{a0},\kappa_{k0}) - \frac{4\kappa_{a0}^2}{15\kappa_{k0}} ; \quad (\text{III.62})$$

występująca tu pochodna $\psi'(x=0)$ jest wielkością, którą zawsze wyznacza się podczas całkowania równania TFD, podobnie jak r_0 .

III.4. Minimalizacja energii jako funkcji względnej magnetyzacji. Własności atomu w zewnętrznym polu magnetycznym.

Do tej pory traktowaliśmy $\tilde{\zeta}$ jako ustaloną wielkość z przedziału $\langle 0,1 \rangle$. Jeśli jednak przyjmiemy, że czynnikiem określającym wartość $\tilde{\zeta}$ jest wyłącznie zewnętrzne pole magnetyczne B , to - aby znaleźć dla danego B wartość $\tilde{\zeta}$ - należy zminimalizować energię atomu E ze względu na $\tilde{\zeta}$ przy ustalonych: Z , N i B . Z równań (III.2) i (III.4), relacji skalowania (III.32) oraz definicji q (III.20) wynika

następująca zależność

$$E(Z, N, B, \tilde{\zeta}) = E^0(Z, N, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) - \mu_B B N \tilde{\zeta} =$$

$$= s_a^{7/2} s_k^{-1} E^0(s_a^{-3/2} Z, s_a^{-3/2} N, x_{a0}, x_{k0}) - \mu_B B N \tilde{\zeta} \quad (\text{III.63})$$

Warunek konieczny minimum:

$$\frac{\partial E(Z, N, B, \tilde{\zeta})}{\partial \tilde{\zeta}} = 0 \quad (\text{III.64})$$

prowadzi zatem do następującego równania

$$\left[\frac{7}{2} s_a^{5/2} s_k^{-1} \frac{ds_a}{d\tilde{\zeta}} - s_a^{7/2} s_k^{-2} \frac{ds_k}{d\tilde{\zeta}} \right] E^0(Z_1, N_1, x_{a0}, x_{k0}) +$$

$$- \frac{3}{2} s_a s_k^{-1} \frac{ds_a}{d\tilde{\zeta}} \left[Z \frac{\partial E^0}{\partial Z_1}(Z_1, N_1, x_{a0}, x_{k0}) + N \frac{\partial E^0}{\partial N_1}(Z_1, N_1, x_{a0}, x_{k0}) \right] -$$

$$- \mu_B B N = 0 \quad , \quad (\text{III.65})$$

gdzie oznaczyliśmy

$$Z_1 = s_a^{-3/2} Z \quad , \quad (\text{III.66})$$

$$N_1 = s_a^{-3/2} N \quad . \quad (\text{III.67})$$

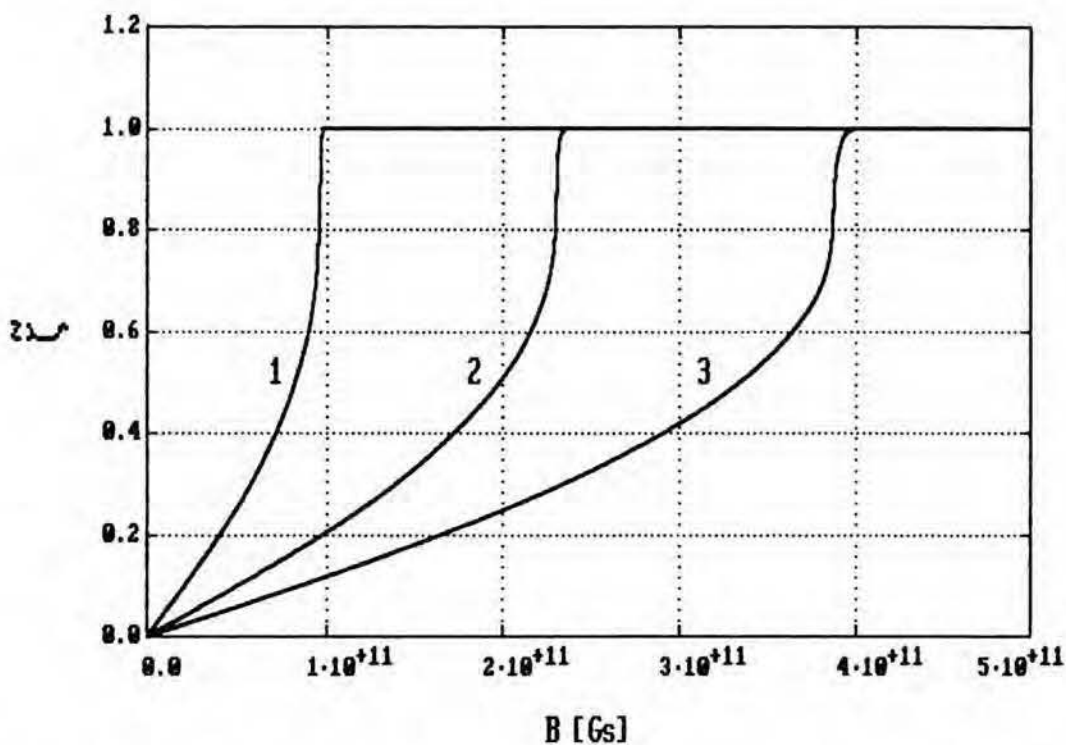
Pochodne $\frac{\partial E^0}{\partial Z_1}(Z_1, N_1, x_{a0}, x_{k0})$ i $\frac{\partial E^0}{\partial N_1}(Z_1, N_1, x_{a0}, x_{k0})$ wyznaczamy tak jak uprzednio, tzn. przy pomocy wzorów (III.60-62). Dla każdego $0 \leq \tilde{\zeta} \leq 1$ jesteśmy zatem w stanie obliczyć lewą stronę równania (III.65), jeśli tylko znamy rozwiązanie: x_0 , $\psi(x)$ [a więc również $\psi'(x=0)$] oraz energię $E=E^0$ dla nienamagnesowanego atomu TFD ($\tilde{\zeta}=0$) o liczbie atomowej Z_1 i N_1 elektronach. Oczywiście - gdy nie żądamy dużej dokładności - możemy unikać numerycznego rozwiązywania równania TFD dla niecałkowitych i zmieniających się - bo zależnych od $\tilde{\zeta}$ - wartości Z_1 i N_1 , rozwiązując równanie TFD

dla całkowitych wartości Z i N (lub korzystając ze znanych wyników dla całkowitych Z i N [78]) i stosując odpowiednią interpolację. Ponieważ dla każdego $\tilde{\zeta}$ umiemy obliczyć lewą stronę równania (III.65), równanie to możemy rozwiązać numerycznie i znaleźć wartość $\tilde{\zeta}$ odpowiadającą danemu B . Wyznaczona w ten sposób zależność $\tilde{\zeta}=\tilde{\zeta}(B)$ przedstawiona jest na rys. III.6-7 dla kilku wartości Z oraz $Q=0$ i $Q=1$. Dla każdego Z i Q istnieje pewna graniczna wartość pola magnetycznego $B_c=B_c(Z,Q)$, powyżej której równanie (III.65), równoważne warunkowi (III.64), nie może być spełnione. Oznacza to po prostu, że dla $B>B_c(Z,Q)$ minimum absolutne funkcji $E(Z,N,B,\tilde{\zeta})$ ze względu na $\tilde{\zeta}$ leży w punkcie $\tilde{\zeta}=1$ (na brzegu przedziału dozwolonego dla $\tilde{\zeta}$), a wtedy - w ogólności - nie jest spełniony warunek (III.64). Zależność B_c od Z dla $Q=0$ pokazana jest na rys. III.8; przebieg $B_c(Z,Q)$ dla $Q=1$ jest prawie taki sam - pole magnetyczne $B_c(Z,Q=1)$ jest nieco większe od pola $B_c(Z,Q=0)$, a ich różnica nie przekracza 3% w zakresie $1\leq Z\leq 120$ (por. rys. III.6-7).

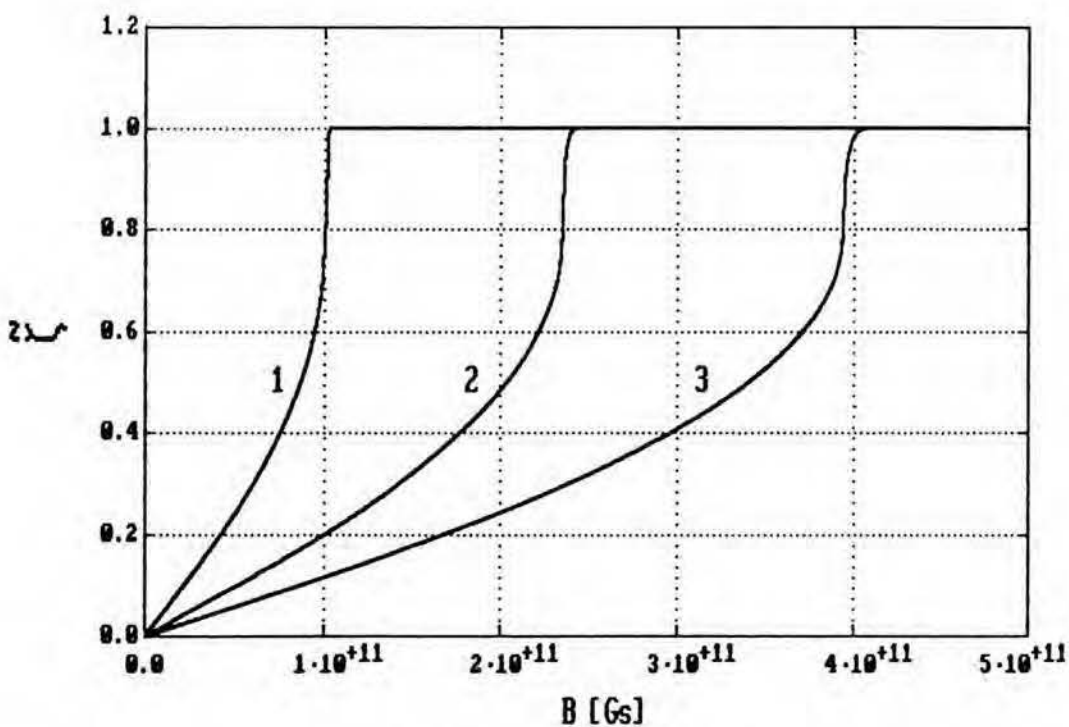
Dla słabych pól magnetycznych B odpowiadająca im względna magnetyzacja $\tilde{\zeta}$ jest mała, a wtedy z dokładnością do członów drugiego rzędu energia atomu równa się:

$$E(Z,N,B,\tilde{\zeta}) = E^{00} + A\tilde{\zeta}^2 - \mu_B B N \tilde{\zeta} \quad (\text{III.68})$$

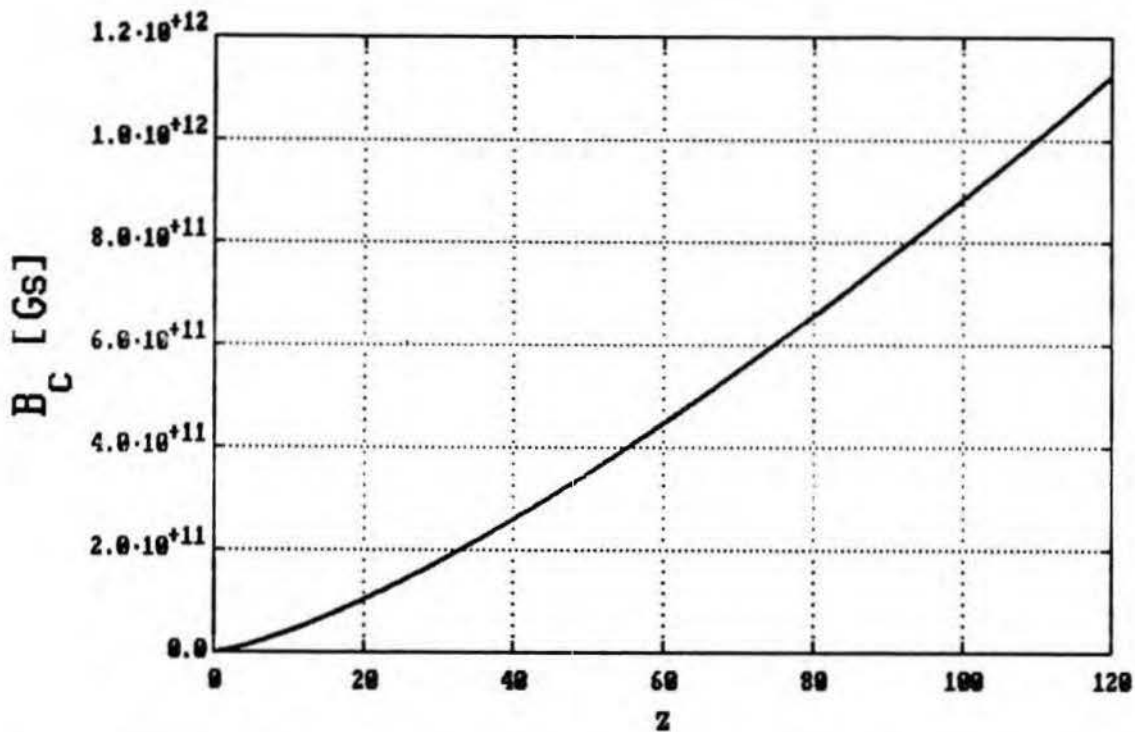
[por. (III.2,4,56)], gdzie E^{00} (III.58) jest energią nienamagnesowanego atomu TFD, zaś współczynnik A dany jest przez wyrażenie (III.57). Warunek znikania pochodnej $\partial E/\partial \tilde{\zeta}$ (III.64) daje w tym przypadku od razu wartość $\tilde{\zeta}$:



Rys. III.6. Zależność $\tilde{\zeta}$ od B ; $Q=0$, $Z=19$ (krzywa 1), $Z=37$ (krzywa2), $Z=55$ (krzywa3).



Rys. III.7. Zależność $\tilde{\zeta}$ od B ; $Q=1$, $Z=19$ (krzywa 1), $Z=37$ (krzywa2), $Z=55$ (krzywa3).



Rys. III.8. Krytyczne pole magnetyczne B_C w zależności od Z ; $Q=0$.

$$\tilde{\zeta} = \frac{\mu_B N}{2A} B, \quad (\text{III.69})$$

która, jak widać, zależy liniowo od B (co uzasadnia *a posteriori* uczynione wcześniej założenie o małości $\tilde{\zeta}$, gdy małe jest B). Stąd - wobec (III.51) - dostajemy liniową zależność momentu magnetycznego M od pola B :

$$M = \frac{\mu_B^2 N^2}{2A} B, \quad (\text{III.70})$$

która obowiązuje dla dostatecznie słabych pól B , tzn. takich, aby dla $\tilde{\zeta}$ wyznaczonych z równania (III.69) można dokonać rozwinięcia (III.68). Liniowa zależność momentu magnetycznego M od wymuszającego ten moment pola magnetycznego B jest typowym przykładem liniowej odpowiedzi układu na słabe zaburzenie zewnętrzne, tak jak to zakłada się często w elektrodynamice klasycznej [86,87], a co

znajduje swoje uzasadnienie na gruncie mechaniki Kwantowej, w formie teorii liniowej reakcji układu na jego zewnętrzne zaburzenie [88].

Współczynnik stojący przed B w zależności (III.70) interpretujemy zgodnie z elektrodynamiką jako podatność magnetyczną atomu $\chi_{\text{at}}^{\text{SP}}$:

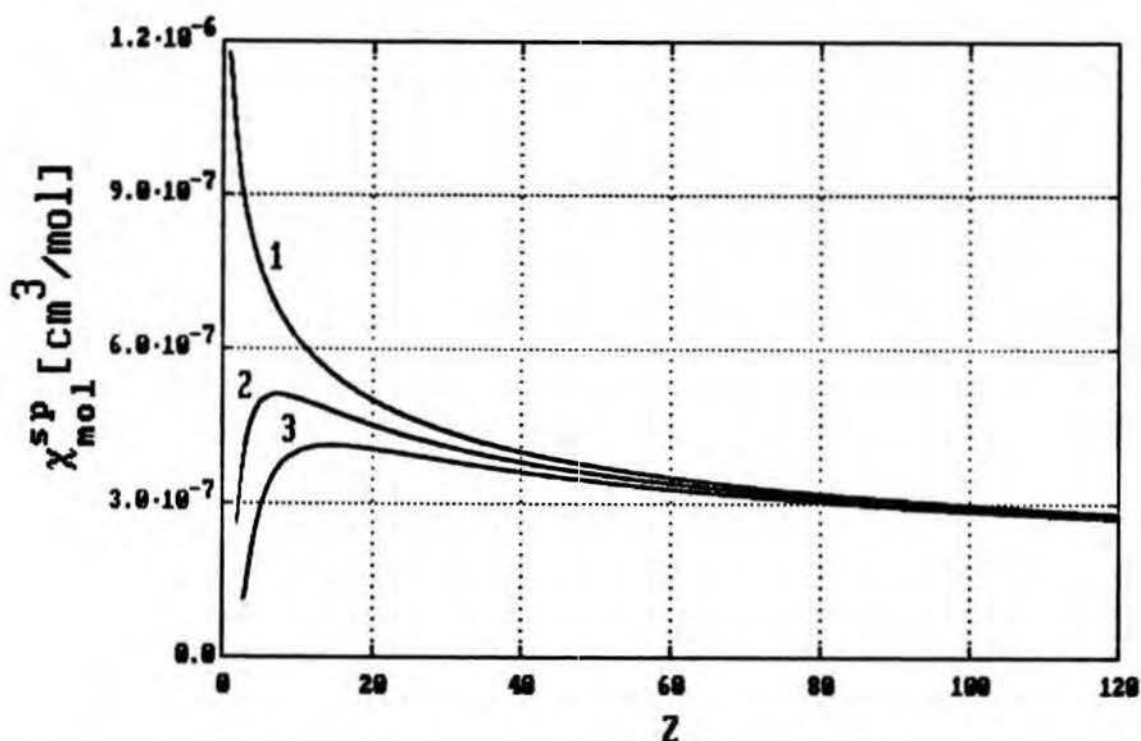
$$\chi_{\text{at}}^{\text{SP}} = \frac{\mu_B^2 N^2}{2A} \quad . \quad (\text{III.71})$$

A zatem - traktując rozważany atom kwantowo-statystyczny jako komórkę metalu - otrzymujemy następujące wyrażenie na podatność molową $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ metalu:

$$\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}} = N_A \frac{\mu_B^2 N^2}{2A} \quad , \quad (\text{III.72})$$

gdzie N_A jest liczbą Avogadro. Wielkość $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ odpowiada jedynie temu wkładowi do całkowitej podatności magnetycznej metalu χ_{mol} , który pochodzi od spinów elektronowych. Dlatego $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ będziemy poniżej nazywać spinową podatnością magnetyczną, co zaznaczono również *explicite* w symbolu tej wielkości wprowadzając w nim górny wskaźnik "sp" (por. też rozdz. VII.6).

Zależność tak wyznaczonej spinowej podatności magnetycznej $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ od liczby atomowej Z i ładunku jonowego Q przedstawiona została na rys. III.9 . Zwróćmy uwagę , że w stosowanym tu przybliżeniu stałej względnej magnetyzacji $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ maleje, gdy Z rośnie, wszędzie poza wąskim przedziałem małych Z ($Z < 10$), gdzie w przypadku $Q=1$ i $Q=2$ obserwujemy wzrost $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ wraz z Z ; dla $Q=0$ podatność $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ maleje w całym zakresie $1 \leq Z \leq 120$. Podatność $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ (III.72) jest zawsze



Rys. III.9. Spinowa podatność magnetyczna $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ w zależności od liczby atomowej Z dla $Q=0$ (krzywa 1), $Q=1$ (krzywa 2), $Q=2$ (krzywa 3).

dodatnia, co formalnie wynika z dodatniej wartości współczynnika A , a fizycznie oznacza to, że moment magnetyczny \vec{M} ma kierunek i zwrot indukującego go pola magnetycznego \vec{B} . Nasz modelowy atom wykazuje zatem zachowanie paramagnetyczne, tak samo jak układ spinów elektronowych w jednorodnym gazie elektronowym (por. np. [89]).

W tabeli III.2 porównujemy obliczone wartości $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ z wartościami doświadczalnymi dla metali alkalicznych. Z tego porównania wynika, że obliczone wartości χ_{mol} są o 2 rzędy wielkości mniejsze od rzeczywistych wartości. Oznacza to, że w stosowanym modelu atom jest zbyt słabo podatny na działanie pola magnetycznego. Podstawową przyczyną tego nie

Tabela III.2. Spinowa podatność magnetyczna $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ metali alkalicznych w modelu TFD w przybliżeniu stałego ζ w porównaniu z wartościami doświadczalnymi.

Metal	Z	$\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}} [10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}]$	
		model TFD	doświadczenie ^{a)}
Li	3	0.8885	25.5
Na	11	0.6040	25.6
K	19	0.5087	42.1
Rb	37	0.4109	46.1
Cs	55	0.3613	68.7

^{a)}Dane obliczone na podstawie wartości stosunku $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}/\chi_{\text{mol}}^{\text{Pauli}}$ zamieszczonych w pracy [90]; podatność Pauliego $\chi_{\text{mol}}^{\text{Pauli}}$ wyznaczono przy pomocy objętości atomowych ν_0 [por. wyrażenia (VII.104,105) w rozdz. VII.6] wziętych z książki [89].

jest jednak przybliżona postać (II.67) funkcjonału energii, lecz przyjęcie założenia stałości względnej magnetyzacji w obszarze atomu: $\zeta(r)=\tilde{\zeta}$. Gdy bowiem w dalszej części pracy odejdziemy od tego założenia, otrzymane wówczas wartości podatności magnetycznej $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ będą w znacznie lepszej zgodności z danymi doświadczalnymi.

Zwróćmy uwagę, że postępując ściśle z konwencją przyjętą w elektrodynamice (por. np. [7,86]), powinniśmy obliczać podatność magnetyczną $\chi_{\text{at}}^{\text{SP}}$ dzieląc moment magnetyczny atomu nie przez pole B, lecz przez pole H :

$$\chi_{\text{at}}^{\text{SP}} = \frac{M}{H} \quad \text{(III.73)}$$

Natężenie pola magnetycznego H różni się jednak od jego

indukcji B bardzo nieznacznie w rozważanym przypadku. Oba pola są bowiem związane relacją

$$B = H + 4\pi\mathcal{M} \quad , \quad (\text{III.74})$$

gdzie \mathcal{M} oznacza makroskopową gęstość magnetyzacji, która w naszym przypadku równa się średniej gęstości magnetyzacji w obszarze atomu:

$$\mathcal{M} = \frac{M}{\nu_0} \quad . \quad (\text{III.75})$$

Z równań (III.73-75) wynika zatem liniowa zależność pól B i H :

$$B = (1 + 4\pi\chi_{\text{vol}}^{\text{sp}}) H \quad , \quad (\text{III.76})$$

gdzie

$$\chi_{\text{vol}}^{\text{sp}} = \frac{\chi_{\text{at}}^{\text{sp}}}{\nu_0} = \frac{\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}}}{N_A \nu_0} \quad (\text{III.77})$$

jest podatnością jednostki objętości metalu. Ponieważ doświadczalne wartości podatności $\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}}$ i objętości atomowej ν_0 są odpowiednio rzędu $10^{-5} \text{cm}^3/\text{mol}$ (por. tab. III.2) i $10^2 \text{a.u.} \sim 10^{-23} \text{cm}^3$ (por. [89]) zaś $N_A \approx 6 \cdot 10^{23} \text{1/mol}$, zatem podatność $\chi_{\text{vol}}^{\text{sp}}$ jest wielkością rzędu 10^{-6} :

$$\chi_{\text{vol}}^{\text{sp}} \sim 10^{-6} \quad (\text{III.78})$$

[jest to wielkość bezwymiarowa (w układzie CGS); por. (III.76)]; przy użyciu teoretycznych wartości $\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}}$ (por. tab. III.2) i ν_0 (także rzędu 10^2a.u. ; por. tab. III.3 poniżej) otrzymujemy jeszcze mniejszy rząd podatności $\chi_{\text{vol}}^{\text{sp}}$ (10^{-8}). Wynika stąd - zgodnie z zależnością (III.76) - że pola B i H są równe sobie z dokładnością względną rzędu 10^{-5} . Dlatego - jeśli nie żądamy większej dokładności przy

obliczaniu podatności magnetycznej $\chi_{\text{at}}^{\text{sp}}$ i $\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}} = N_A \chi_{\text{at}}^{\text{sp}}$ (doświadczalne wartości podatności mają z reguły mniejszą dokładność; por. tab III.2) - możemy zamiast z równania (III.73) korzystać bezpośrednio z zależności:

$$\chi_{\text{at}}^{\text{sp}} = \frac{M}{B} \quad ; \quad (\text{III.79})$$

w ten sposób uzyskaliśmy wyrażenia (III.71,72) na $\chi_{\text{at}}^{\text{sp}}$ i $\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}}$. Analogiczny wniosek jest również słuszny w przypadku całkowitej podatności χ_{mol} metali, gdyż jej maksymalne doświadczalne wartości są rzędu $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$ (por. tab. III.4 poniżej, a także [91]).

W wielu metalach zaobserwowano doświadczalnie zjawisko magnetostrykcji i bezpośrednio z nim związany efekt zmiany objętości metalu pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego [92,93]. Stwierdzono przy tym, że względna zmiana objętości $\Delta\nu/\nu$ jest proporcjonalna do kwadratu pola B ; zmierzone doświadczalnie współczynniki magnetostrykcji, tzn. wielkości $\Delta\nu/(\nu B^2)$, zebrane są w tabeli III.3. Tego typu zależność uzyskujemy również w naszym modelu atomu. Dla dostatecznie słabych pól magnetycznych B zachodzi bowiem - zgodnie z równaniami (III.48) i (III.70) - związek

$$\frac{\Delta\nu}{\nu B^2} = \frac{\Delta\nu_0}{\nu_0 B^2} = \frac{k \left[\chi_{\text{at}}^{\text{sp}} \right]^2}{\nu_0} = \frac{k \left[\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}} \right]^2}{\nu_0 N_A^2} \quad , \quad (\text{III.80})$$

gdzie k i $\chi_{\text{at}}^{\text{sp}}$ i $\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}}$ są stałymi danymi odpowiednio przez równania (III.49) i (III.71) i (III.72), zaś ν_0 oznacza objętość atomu w stanie nienamagnesowanym ($\tilde{\zeta}=0$). Współczynnik magnetostrykcji $\Delta\nu/(\nu B^2)$ jest dodatni w całym

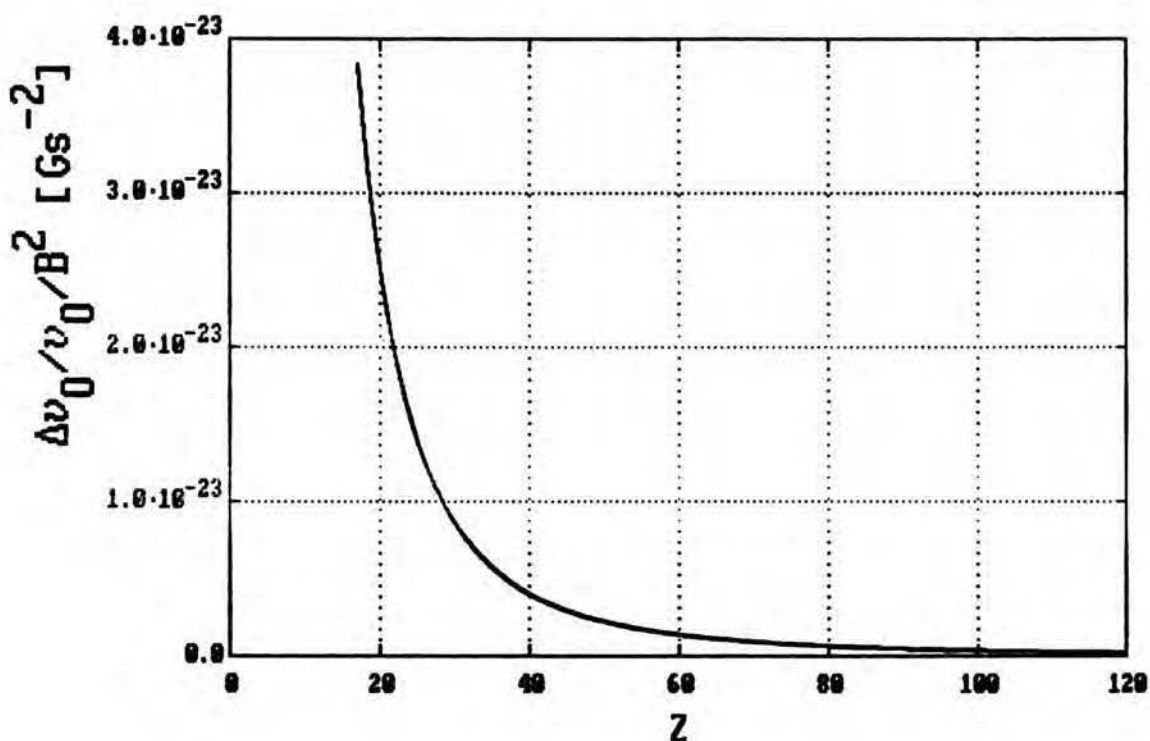
Tabela III.3. Objętość atomowa ν_0 , spinowa podatność magnetyczna $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ i współczynnik magnetostrykcji $\Delta\nu/\nu/B^2$ w modelu TFD w przybliżeniu stałego ζ oraz doświadczalne wartości $\Delta\nu/\nu/B^2$.

Metal	Z	ν_0 [a.u.]	$\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ [$10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$]	$\Delta\nu/\nu/B^2$ [10^{-18}Gs^{-2}]	
				model TFD	dośw.
Sc	21	342.17	0.493	$2.21 \cdot 10^{-5}$	130 ^{a)}
Ti	22	346.20	0.486	$1.93 \cdot 10^{-5}$	-2.07 ^{b)}
V	23	350.05	0.479	$1.74 \cdot 10^{-5}$	16 ^{a)}
Zr	40	397.76	0.401	$4.06 \cdot 10^{-6}$	-10 ^{a)}
Nb	41	399.87	0.397	$3.81 \cdot 10^{-6}$	10.8 ^{b)}
Mo	42	401.92	0.394	$3.57 \cdot 10^{-6}$	1.9 ^{a)}
Pd	46	409.67	0.383	$2.81 \cdot 10^{-6}$	105 ^{a)}
Ta	73	448.39	0.329	$8.31 \cdot 10^{-7}$	3.75 ^{b)}
W	74	449.52	0.328	$8.02 \cdot 10^{-7}$	0.4 ^{a)}

^{a)} Dane z pracy [93].

^{b)} Dane z pracy [92].

zakresie wartości Z (por. rys. III.10), gdyż dodatni jest współczynnik k (por. rys. III.2). Oznacza to, że atomy TFD zawsze zwiększają swoją objętość w polu magnetycznym - tak jak ma to zazwyczaj miejsce w rzeczywistości. Niestety otrzymane wartości współczynnika magnetostrykcji są o 5, 6, 7 rzędów mniejsze od wielkości zmierzonych doświadczalnie (por. tab. III.3). Jest to związane z błędnymi przewidywaniami dotyczącymi wielkości objętości atomowej ν_0 , a przede wszystkim spinowej podatności magnetycznej $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$, której kwadrat występuje w równaniu (III.80). Widać to



Rys. III.10. Współczynnik magnetostrykcji $\Delta\nu/(\nu B^2) = \Delta\nu_0/(\nu_0 B^2)$ w modelu TFD w zależności od Z .

wyrażnie, gdy porównamy tabelę III.3 zawierającą teoretyczne wartości ν_0 i $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ z tabelą III.4, w której umieszczono doświadczalne wartości objętości atomowej ν_0 i całkowitej podatności magnetycznej χ_{mol} (doświadczalne wartości $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ udaje się wyznaczyć z reguły tylko dla metali alkalicznych; por. [7]⁵²); ta ostatnia wielkość - choć zawiera oprócz składnika spinowego $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ inne składniki, a przede wszystkim ujemny składnik diamagnetyczny - jest co najmniej o 2 rzędy większa od teoretycznej podatności $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$. Okazuje się, że jeśli we wzorze (III.80) przyjmiemy doświadczalną wartość ν_0 i zastąpimy - nieprawidłowo co do wartości, lecz prawidłowo co rzędu - $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ przez doświadczalną wartość całkowitej

Tabela III.4. Doświadczalne objętości atomowe ν_0 , całkowite podatności magnetyczne χ_{mol} i współczynniki magnetostrykcji $\Delta\nu/\nu/B^2$ metali oraz wartości $\Delta\nu/\nu/B^2$ obliczone wg wzoru (III.80) przy pomocy doświadczalnych wartości ν_0 , χ_{mol} i teoretycznego współczynnika k (por. dyskusję powyżej).

Metal	Z	ν_0 [a.u.] ^{a)}	χ_{mol} ^{b)} [10^{-6} cm ³ /mol]	$\Delta\nu/\nu/B^2$ [10^{-18} Gs ⁻²]	
				wg (III.80)	dośw.
Sc	21	168.7	315	18.30	130 ^{c)}
Ti	22	120.3	153	5.58	-2.07 ^{d)}
V	23	93.48	230	15.02	16 ^{c)}
Zr	40	139.9	122	0.99	-10 ^{c)}
Nb	41	119.2	204	3.36	10.8 ^{d)}
Mo	42	102.7	89	0.71	1.9 ^{c)}
Pd	46	99.67	549	23.74	105 ^{c)}
Ta	73	120.82	149	0.63	3.75 ^{d)}
W	74	106.33	59	0.11	0.4 ^{c)}

^{a)} Dane z książki [94].

^{b)} Dane z tablic [91].

^{c)} Dane z pracy [93].

^{d)} Dane z pracy [92].

podatności χ_{mol} , natomiast współczynnik k będzie miał nadal wartość otrzymaną w modelu TFD, wówczas uzyskamy w większości przypadków zgodność co do rzędu ze zmierzoną wartością $\Delta\nu/(\nu B^2)$ (patrz tab. III.4).

Wszystkie wielkości poza energią E i wielkościami wyrażającymi się przez E nie zależą w rozważanym modelu atomu od pola magnetycznego B bezpośrednio, a jedynie

poprzez średnią względną magnetyzację $\tilde{\zeta}$, którą to pole indukuje. Wystarczy wtedy w miejsce $\tilde{\zeta}$ wstawić $\tilde{\zeta}(B)$ wyznaczone z równania (III.65), lub po prostu $(\mu_B N/2A)B$ dla małych B [por. (III.69)], aby uzyskać zależność tych wielkości od B . W przypadku energii całkowitej E jednym z jej składników jest energia oddziaływania pola B ze spinami elektronowymi $E_B = -\mu_B N \tilde{\zeta}$ [por. (III.2-4)], która zależy bezpośrednio od pola B . Dla słabych pól magnetycznych energia E wyraża się przy pomocy wzoru (III.68), skąd - po wstawieniu liniowej zależności $\tilde{\zeta}$ od B (III.69) - otrzymamy

$$E(Z, N, B) \equiv E(Z, N, B, \tilde{\zeta}(B)) = E^{00} - \frac{\mu_B^2 N^2}{4A(Z, Q)} B^2 \quad (III.81)$$

A zatem energia atomu E w polu magnetycznym ulega obniżeniu w porównaniu z energią $E^{00} = E(Z, N, B=0)$ oryginalnego atomu TFD. Jednocześnie sama energia wewnętrzna E^0 atomu ulega zwiększeniu - również o $(\mu_B^2 N^2 B^2)/(4A)$. Staje się to lepiej zrozumiałe, gdy zauważymy, że zgodnie z zależnościami (III.4) i (III.69) zmiana energii całkowitej E , określona w równaniu (III.81), równa się połowie ujemnej energii E_B :

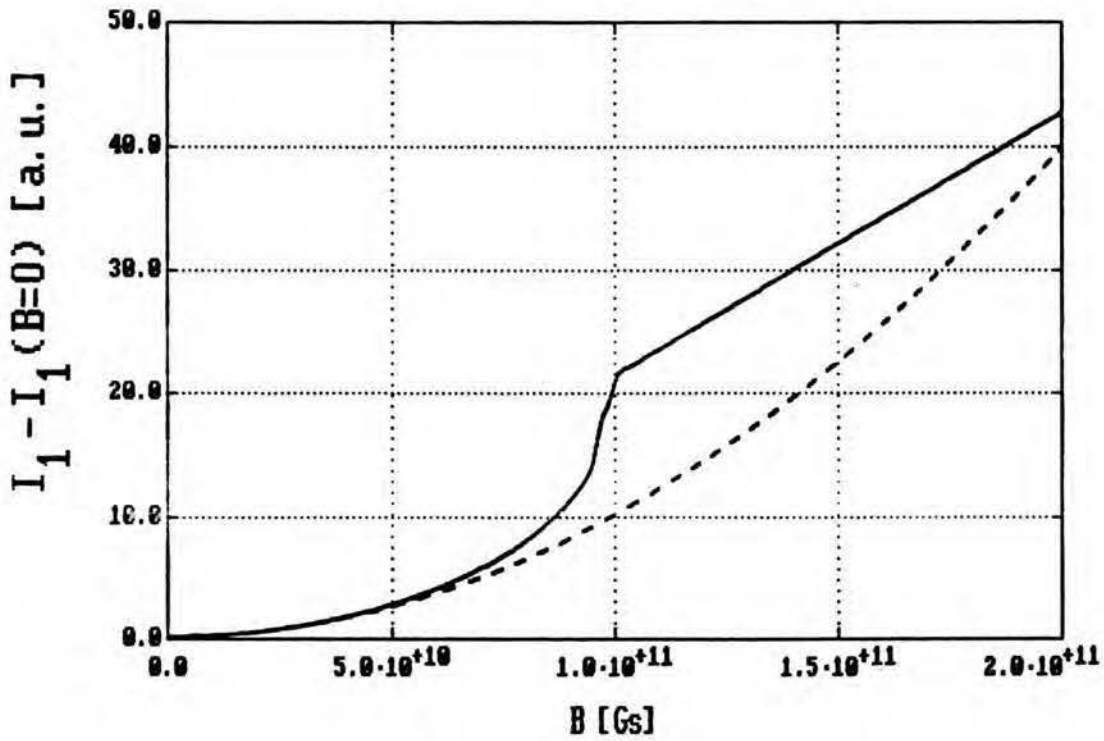
$$E(Z, N, B) - E(Z, N, B=0) = \frac{1}{2} E_B \quad ; \quad (III.82)$$

natomiast z drugiej strony $E^0 = E - E_B$ [por. (III.2)].

Równanie (III.81) pociąga za sobą następujące wyrażenie na zmianę energii jonizacji I_1 [zdefiniowanej w (III.55)]:

$$\begin{aligned} I_1(Z, B) - I_1(Z, B=0) &= \\ &= \frac{\mu_B^2}{4} \left[\frac{Z^2}{A(Z, Q=0)} - \frac{(Z-1)^2}{A(Z, Q=1)} \right] B^2 \quad . \quad (III.83) \end{aligned}$$

Obliczenia numeryczne wykazują, że wyrażenie zawarte w



Rys. III.11. Zależność energii jonizacji I_1 od pola magnetycznego B dla $Z=19$; linią przerywaną zaznaczono rezultaty przybliżenia kwadratowego (III.83).

nawiasach kwadratowych jest zawsze dodatnie - zatem energia jonizacji I_1 rośnie wraz polem B (por. rys. III.11) podczas, gdy jej zależność od $\tilde{\zeta}$ w zerowym polu B (przypadek ferromagnetyka) jest wprost przeciwna; por. rys. III.5.

ROZDZIAŁ IV :

METODA MINIMALIZACJI FUNKCJONAŁU ENERGII ATOMU W PRZYBLIŻENIU LOKALNEJ GĘSTOŚCI.

Przechodzimy teraz do rozwiązania podstawowego zadania w tej pracy, jakim jest znalezienie rozkładu gęstości elektronowej $n(r)$ i względnej magnetyzacji $\zeta(r)$ w atomie kwantowo-statystycznym dla dowolnego zewnętrznego pola magnetycznego B . W tym celu wyznaczamy minimum funkcjonału energii w postaci

$$E[n, \zeta] = \int F(n(\bar{r}), \zeta(\bar{r})) d\bar{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\bar{r}) n(\bar{r}')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' - \int n(\bar{r}) V_{\text{ext}}(\bar{r}) d\bar{r} \quad (\text{IV.1})$$

przy spełnieniu warunku normalizacyjnego

$$\int n(\bar{r}) d\bar{r} = N \quad (\text{IV.2})$$

Pierwszy składnik po prawej stronie (IV.1) to suma

$$E_{\text{kin}}[n, \zeta] + E_{\text{xc}}[n, \zeta] + E_{\text{B}}[n, \zeta] \quad (\text{IV.3})$$

wyrażona w przybliżeniu lokalnej gęstości (LDA) (patrz. rozdz. II.2,3). W przypadku atomów mamy do czynienia z układami o symetrii kulistej, a więc V_{ext} , n i ζ zależą tylko od $r = |\bar{r}|$. Potencjał zewnętrzny $V_{\text{ext}}(r)$ - który na ogół może być w znacznej mierze dowolny - jest tutaj kulombowskim potencjałem jądra Z/r (II.61). Gdy $E_{\text{xc}} = E_{\text{x}}$, funkcja $F(n, \zeta)$ dana jest wzorem (II.68), a funkcjonał $E[n, \zeta]$ (IV.1) jest wtedy po prostu funkcjonałem energii atomu kwantowo-statystycznego (II.67), który jest przedmiotem naszego bezpośredniego zainteresowania; otrzymane w tym

rozdziale rezultaty są jednak słuszne dla dowolnej funkcji $F(n, \zeta)$ (np. takiej, która uwzględnia korelacje kulombowskie elektronów).

IV.1. Podstawowe równania wariacyjne.

Gdy funkcjonał $E[n, \zeta]$ osiąga minimum dla pewnych rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$, oznacza to, że dla dowolnych innych rozkładów fizycznych $n'(r)$ i $\zeta'(r)$ spełniających warunek (II.70) zachodzi nierówność (II.69). Zakładamy przy tym - z uwagi na warunki fizyczne problemu - że na rozkłady $n(r)$, $\zeta(r)$ oraz $n'(r)$, $\zeta'(r)$ narzucone są naturalne ograniczenia wyrażone przez nierówności (II.71-72). Minimalizujące rozkłady $n(r)$ i $\zeta(r)$ znajdujemy rozpatrując funkcjonał

$$K_{\mu}[n', \zeta'] = E[n', \zeta'] - \mu N[n'] \quad , \quad (IV.4)$$

gdzie

$$N[n'] = \int n'(r) d\bar{r} \quad , \quad (IV.5)$$

a μ jest stałą zwaną mnożnikiem Lagrange'a (patrz dodatek C).

Zakładamy mianowicie, że w każdym punkcie r rozkłady $n'(r)$ i $\zeta'(r)$ różnią się infinytezymalnie mało od poszukiwanych $n(r)$ i $\zeta(r)$, tzn.

$$n'(r) = n(r) + \delta n(r) \quad , \quad (IV.6)$$

$$\zeta'(r) = \zeta(r) + \delta \zeta(r) \quad . \quad (IV.7)$$

Obliczamy wariację funkcjonału K_{μ} :

$$\begin{aligned} \delta K_{\mu}[n, \zeta] &\equiv K_{\mu}[n + \delta n, \zeta + \delta \zeta] - K_{\mu}[n, \zeta] = \\ &= \int_0^{\infty} \left[\frac{\partial E}{\partial n}(n(r), \zeta(r)) - V(r) - \mu \right] \delta n(r) 4\pi r^2 dr + \end{aligned}$$

$$+ \int_0^{\infty} \frac{\partial F}{\partial \zeta}(n(r), \zeta(r)) \delta \zeta(r) 4\pi r^2 dr \quad , \quad (\text{IV.8})$$

gdzie

$$V(r) \equiv V_{\text{ext}}(r) - \int \frac{n(r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' \equiv V_{\text{ext}}(r) + V_e(r) \quad (\text{IV.9})$$

jest całkowitym potencjałem elektrostatycznym, a jego drugi składnik, oznaczany jako $V_e(r)$ pochodzi od gęstości elektronów $n(r)$. Dla dowolnych infinitezymalnie małych wariacji $\delta n(r)$ i $\delta \zeta(r)$, dopuszczalnych z punktu widzenia fizyki [tzn. takich, które są zgodne z warunkami (II.71-72)], musi zachodzić

$$\delta K_{\mu}[n, \zeta] \geq 0 \quad . \quad (\text{IV.10})$$

Wariacje $\delta n(r)$ i $\delta \zeta(r)$ mają dowolny znak oprócz tych punktów r , w których n lub ζ przyjmują wartości graniczne. I tak dla r , dla których gęstość elektronów zeruje się [$n(r)=0$], wariacja $\delta n(r)$ nie może być ujemna. Podobnie, gdy $\zeta(r)=-1$ lub $\zeta(r)=1$, to wariacja $\delta \zeta(r)$ musi spełniać odpowiednio nierówności: $\delta \zeta(r) \geq 0$ lub $\delta \zeta(r) \leq 0$. Warunek znikania (IV.8) - po zastosowanie standardowej procedury wariacyjnej, tzn. założeniu, że δn , $\delta \zeta$ są dowolne [$n(r) > 0$, $-1 > \zeta(r) > 1$] - prowadzi do relacji

$$\frac{\partial F}{\partial n}(n(r), \zeta(r)) - V(r) - \mu = 0 \quad , \quad (\text{IV.11})$$

$$\frac{\partial F}{\partial \zeta}(n(r), \zeta(r)) = 0 \quad , \quad (\text{IV.12})$$

przy czym - aby było spełnione (IV.10), gdy zachodzi (IV.12)

- potrzeba, aby

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \zeta^2} (n(r), \zeta(r)) > 0 \quad . \quad (IV.13)$$

Natomiast dla r , w których $n(r)$ i $\zeta(r)$ osiągają wartości graniczne, oczekujemy spełnienia (IV.10), żądając odpowiednio

$$\frac{\partial F}{\partial n} (n(r), \zeta(r)) - V(r) - \mu > 0 \quad , \quad \text{gdy } n(r)=0 \quad , \quad (IV.14)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \zeta} (n(r), \zeta(r)) > 0 \quad , \quad \text{gdy } \zeta(r)=-1 \quad , \quad (IV.15)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \zeta} (n(r), \zeta(r)) < 0 \quad , \quad \text{gdy } \zeta(r)=1 \quad . \quad (IV.16)$$

Należy jednak zwrócić uwagę, że powyższe zależności stanowią w zasadzie tylko warunki konieczne (lecz nie wystarczające) występowania minimum funkcjonału $K_\mu[n, \zeta]$.

Część $K_\mu[n, \zeta]$ zależna od ζ to całka $\int_0^\infty F(n(r), \zeta(r)) 4\pi r^2 dr$

Jeśli ustalimy n , to dla zminimalizowania $K_\mu[n, \zeta]$ ze względu na $\zeta(r)$ wystarczy zminimalizować powyższą całkę. Zostanie to osiągnięte, gdy w każdym punkcie r tak dobierzemy wartość $\zeta(r)$, aby wielkość $F(n(r), \zeta)$ osiągała minimum absolutne dla $\zeta=\zeta(r)$.

Poszukujemy minimum absolutnego funkcji $F_n(\zeta) \equiv F(n, \zeta)$, przy czym w zależności od wartości n minimum to występuje wewnątrz przedziału $-1 < \zeta < +1$, bądź dla granicznych wartości $\zeta=-1$ lub $+1$; każdemu z tych przypadków powinna odpowiadać bądź para relacji (IV.12-13) bądź relacja (IV.15) bądź (IV.16). Jednakże zachodzenie jednej z tych sytuacji nie wyklucza pozostałych, gdyż $F_n(\zeta)$ może mieć kilka minimów lokalnych, i odnalezienie jednego z nich nie wystarcza do stwierdzenia minimum absolutnego. Jeśli zatem na przykład dla pewnego ζ_m zeruje się pierwsza pochodna:

$\partial F_n / \partial \zeta(\zeta_m) = \partial F / \partial \zeta(n, \zeta_m) = 0$, a druga pochodna jest dodatnia:
 $\partial^2 F_n / \partial \zeta^2(\zeta_m) = \partial^2 F / \partial \zeta^2(n, \zeta_m) > 0$, to ζ_m może jednak nie być miejscem minimum absolutnego funkcji $F_n(\zeta)$, lecz jedynie miejscem minimum lokalnego. Należy bowiem uwzględnić dodatkowo punkty graniczne $\zeta = -1$ i $\zeta = +1$, w których również mogą wystąpić minima lokalne, jeśli tylko spełnione są odpowiednio warunki $\partial F_n / \partial \zeta(-1) > 0$ lub $\partial F_n / \partial \zeta(+1) < 0$. Dopiero porównanie wartości $F_n(\zeta_m)$ (jeśli ζ_m istnieje), $F_n(-1)$ i $F_n(+1)$ pozwala rozstrzygnąć, gdzie znajduje się poszukiwane minimum absolutne funkcji $F_n(\zeta) = F(n, \zeta)$.

IV.2. Nieciągłość rozkładów $n(r)$, $\zeta(r)$ i promienie graniczne.

Ogólny schemat minimalizacji energii atomu.

W naszych rozważaniach pojawiła się w sposób naturalny możliwość istnienia obszaru (lub obszarów), w którym $n(r) = 0$, a więc również możliwość wystąpienia skończonego promienia atomu r_0 . Rzecz jasna dla $r > r_0$, gdzie $n(r) = 0$, pojęcie względnej magnetyzacji $\zeta(r)$ traci sens; z formalnego punktu widzenia zachodzi wtedy równość $F_{n(r)}(\zeta) = \epsilon_{kin}(n(r), \zeta) + \epsilon_{xc}(n(r), \zeta) - \mu_B B n(r) \zeta = 0$ i położenie minimum funkcji $F_{n(r)}(\zeta)$ można wybrać dowolnie, np. $\zeta = 0$. We wnętrzu atomu, to znaczy dla $0 < r < r_0$ zależność $\zeta(r)$ może zmieniać swój charakter w pewnych punktach r_i ($i = 1, 2, \dots, \ell$) :

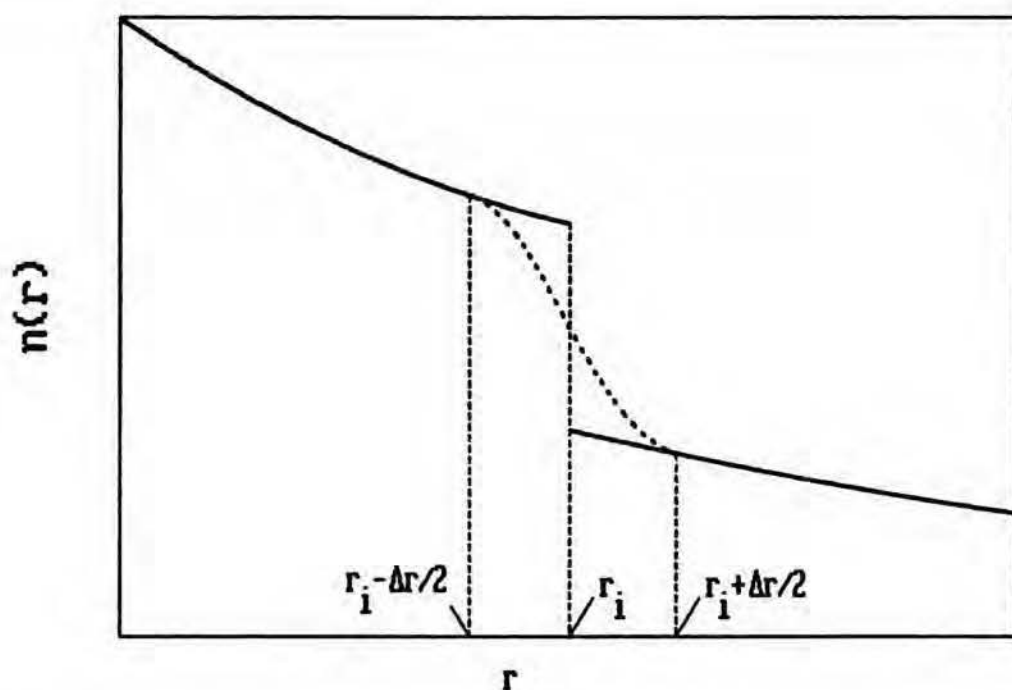
$$r_0 > r_1 > \dots > r_\ell > 0 \quad (IV.17)$$

tak, że na przykład dla $r \in (r_i, r_{i-1})$ mamy $-1 < \zeta(r) < 1$ i obowiązują tam równania (IV.12) i (IV.13), zaś w sąsiednim obszarze (r_{i-2}, r_{i-1}) [bądź (r_{i+1}, r_i)] mamy $\zeta(r) = +1$ (lub

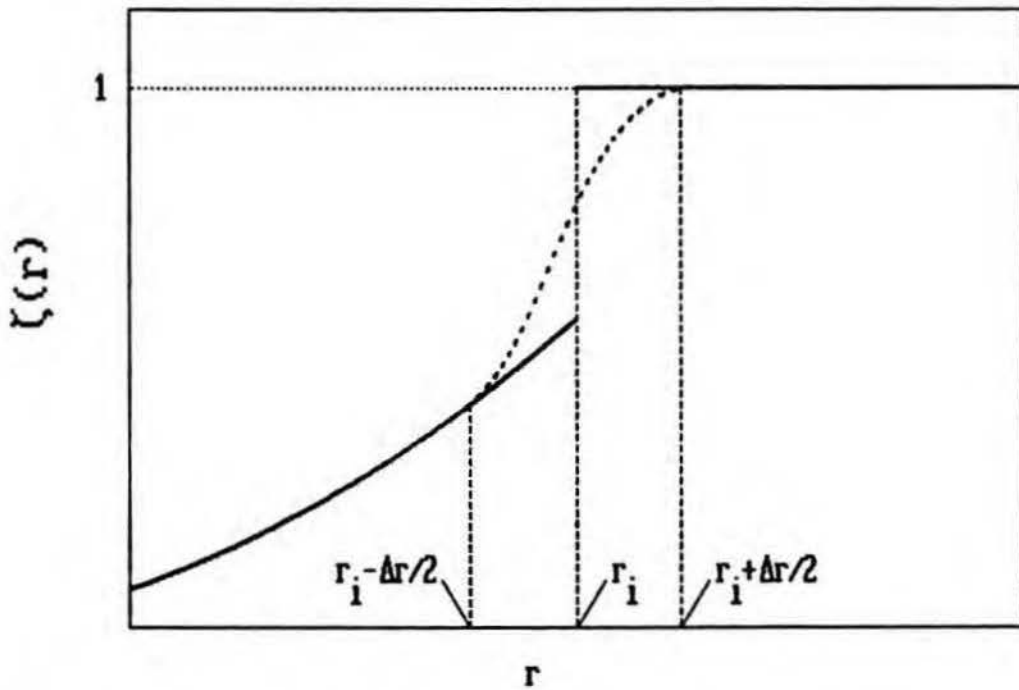
$\zeta(r)=-1$).

Oczywiście w punktach $r=r_i$ wystąpią na ogół nieciągłości funkcji $\zeta(r)$ i $n(r)$ lub przynajmniej ich pochodnych. W sensie mechaniki kwantowej Schrödingera rozkłady takie są нефизyczne, gdyż zarówno $n(r)$ jak i $\zeta(r)$ wyrażają się przez wieloelektronową funkcję falową $\psi(\bar{r}_1, \alpha_1; \dots; \bar{r}_N, \alpha_N)$ [por. (II.8-12,40)], a ta z kolei jest ciągła i różniczkowalna co najmniej dwukrotnie względem każdego swojego argumentu \bar{r}_i (bowiem operator energii kinetycznej wynosi $-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i$). Są to jednak нефизyczności nie tak istotne jak nierówności: $n(r)<0$ lub $|\zeta(r)|>1$, a ich istnienie zostało dopuszczone w modelu typu Thomasa-Fermiego [95]. Zwróćmy bowiem uwagę na to, że gdybyśmy podczas minimalizacji funkcjonału energii $E[n, \zeta]$ w przybliżeniu LDA [tj. funkcjonału w postaci (IV.1)] ograniczyli się tylko do ciągłych, różniczkowalnych funkcji wariacyjnych $n(r)$ i $\zeta(r)$, wtedy zagadnienie minimalizacji mogłoby nie mieć rozwiązania w tej klasie funkcji. Miałoby to miejsce wówczas, gdy funkcjonał $E[n, \zeta]$ osiąga - w klasie dowolnych funkcji $n(r)$ i $\zeta(r)$ - minimum dla rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$ nieciągłych w pewnym punkcie $r=r_i$. Modyfikując te nieciągłe rozkłady $n(r)$ i $\zeta(r)$ tylko w małym otoczeniu punktu r_i o szerokości Δr , tzn. dla $r_i - \Delta r/2 < r < r_i + \Delta r/2$, tak, aby rozkłady te stały się ciągłe i różniczkowalne (por. rys.IV.1 i rys. IV.2), bardzo nieznacznie zmieniamy wartość funkcjonału $E[n, \zeta]$ (IV.1). Przyczyna małej zmiany funkcjonału energii leży w tym, że używamy przybliżenia LDA, w którym ten funkcjonał nie zależy od pochodnych $dn(r)/dr$, $d\zeta(r)/dr$ (ani od

pochodnych wyższego rzędu) - wyraża się on bowiem przez całki z funkcji $n(r)$ i $\zeta(r)$. Gdy $\Delta r \rightarrow 0$, odpowiednia zmiana energii ΔE też dąży do 0, a zatem optymalne rozkłady $n(r)$ i $\zeta(r)$ minimalizujące funkcjonal energii uzyskamy przez przejście graniczne $\Delta r \rightarrow 0$. Niestety w wyniku takiego postępowania dostaniemy nieciągłe rozkłady $n(r)$ i $\zeta(r)$. A zatem w rozważanym przypadku funkcjonal $E[n, \zeta]$ nie osiąga minimum w klasie funkcji ciągłych, istnieje jedynie ciąg coraz to lepszych - z punktu widzenia zasady minimalizacyjnej - ciągłych rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$ (odpowiadających coraz to mniejszym wartościom Δr) takich, że $E[n, \zeta]$ zbliża się coraz bardziej do wartości minimalnej, odpowiadającej nieciągłym $n(r)$ i $\zeta(r)$. Stąd wypływa



Rys. IV.1. Gęstość elektronowa $n(r)$ w otoczeniu punktu nieciągłości $r=r_i$ (linia ciągła) oraz jej aproksymacja funkcją ciągłą i różniczkowalną (linia przerywana).



Rys. IV.2. Względna magnetyzacja $\zeta(r)$ w otoczeniu punktu nieciągłości $r=r_i$ (linia ciągła) oraz jej aproksymacja funkcją ciągłą i różniczkowalną (linia przerywana).

wniosek, że rozważając nieciągłe funkcje wariacyjne, wcale nie narażamy się - w przypadku funkcjonału energii LDA - na ryzyko, że w wyniku minimalizacji tego funkcjonału otrzymamy energię istotnie mniejszą niż energia uzyskana dla prawidłowych, tzn. ciągłych, różniczkowalnych funkcji wariacyjnych. Z tych powodów w obecnej pracy dopuścimy możliwość występowania nieciągłości rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$; zwłaszcza - jak się okaże w dalszej części pracy (por. rozdz. V.3, punkt C) - jest to potrzebne dla dostatecznie silnych pól magnetycznych B.

Proces minimalizacji funkcjonału $E[n, \zeta]$ (IV.1) przy spełnieniu warunku normalizacyjnego (IV.2) przeprowadzamy w dwu etapach. Po pierwsze zbiór wszystkich fizycznie dopuszczalnych funkcji wariacyjnych $n(r)$ i $\zeta(r)$ podzielimy

najpierw na klasy, z których każda odpowiada innemu zespołowi promieni granicznych :

$$\underline{x} \equiv (r_0, r_1, \dots, r_\ell) \quad . \quad (IV.18)$$

Określimy przy tym, w których przedziałach (r_i, r_{i-1}) funkcja $\zeta(r)$ ma wartość stałą i jaka jest ta wartość (-1 lub +1).

W pierwszym etapie będziemy zatem szukać minimum $E[n, \zeta]$ w obrębie klasy rozkładów n, ζ o tym samym ustalonym \underline{x} . Funkcjonał energii E przyjmie wtedy postać:

$$E_{\underline{x}}[n, \zeta] = \int_0^{r_0} F(n(r), \zeta(r)) 4\pi r^2 dr + \\ + \frac{1}{2} \iint_{\substack{0 \leq r \leq r_0 \\ 0 \leq r' \leq r_0}} \frac{n(r) n(r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' - \int_0^{r_0} n(r) V_{\text{ext}}(r) 4\pi r^2 dr \quad , \quad (IV.19)$$

zaś $n(r)$ spełnia poniższy warunek normalizacyjny:

$$N_{\underline{x}}[n] = \int_0^{r_0} n(r) 4\pi r^2 dr = N \quad . \quad (IV.20)$$

Należy przy tym jednocześnie pamiętać, że rozkłady $n(r)$ i $\zeta(r)$ mają w istocie następującą formę:

$$n(r) = \sum_{i=0}^{\ell} \eta_i(r) n_i(r) \quad , \quad (IV.21)$$

i

$$\zeta(r) = \sum_{i=0}^{\ell} \eta_i(r) \zeta_i(r) \quad , \quad (IV.22)$$

gdzie $\eta_i(r)=1$ dla $r_{i+1} < r < r_i$, $\eta_i(r)=0$ poza tym przedziałem, $i=0, 1, \dots, \ell$; $r_{\ell+1} \equiv 0$. Funkcje n_i i ζ_i , zdefiniowane tylko dla $r_{i+1} < r < r_i$, to po prostu rozkłady n i ζ wewnątrz tego przedziału. Wartości $n(r)$ i $\zeta(r)$ w punktach $r=r_i$ pozostawiamy nieokreślone [określone są tylko $n(r_i^-)$, $n(r_i^+)$, $\zeta(r_i^-)$ i $\zeta(r_i^+)$, przy czym granice lewo- i

prawostronne mogą być różne], co nie ma oczywiście wpływu na wartości funkcjonałów $E_{\underline{x}}$ i $N_{\underline{x}}$.

Wzory (IV.21) i (IV.22) unaoczniają fakt, że przy ustalonym \underline{x} funkcjami wariacyjnymi, od których zależą funkcjonały $E_{\underline{x}}$, $N_{\underline{x}}$ i zdefiniowany dalej $K_{\mu, \underline{x}}$ [wzór (IV.23)], są w istocie nie n i ζ , lecz funkcje n_0, \dots, n_ℓ oraz $\zeta_{i_1}, \zeta_{i_2}, \dots$ - tzn. te spośród $\zeta_0, \dots, \zeta_\ell$, które nie mają ustalonych wartości - równych -1 lub 1 [jeśli dla pewnego i mamy $\zeta_i(r) = \text{const.}$, to funkcja ta jako stała nie może podlegać wariacji]. Taka interpretacja - dla skrócenia i większej czytelności zapisu - nie ma swojego odbicia *explicite* w równaniach (IV.19) i (IV.20), ale będziemy o niej pamiętać w dalszym ciągu. Jednocześnie przyjęliśmy, że gęstość elektronów jest niezerowa w całym obszarze $0 \leq r \leq r_0$ - tak, jak ma to miejsce w atomie TFD, choć z formalnego punktu widzenia można by rozważać inne układy, np. takie, w których $n(r) \neq 0$ tylko dla $0 < R_0 \leq r \leq r_0$; przypadek rozkładu gęstości w formie takiej czaszy pojawi się w naszym rozumowaniu w rozdz. IV.5. Uogólnienie rozważań i otrzymywanych zależności na tego typu układy jest na ogół trywialne i może być łatwo wykonane, gdy zajdzie taka potrzeba.

W celu minimalizacji $E_{\underline{x}}[n, \zeta]$ przy więzach (IV.20) wprowadzamy funkcjonał

$$K_{\mu, \underline{x}}[n, \zeta] = E_{\underline{x}}[n, \zeta] - \mu N_{\underline{x}}[n] \quad , \quad (\text{IV.23})$$

gdzie μ oznacza mnożnik Lagrange'a. Ponieważ wariacje $\delta n(r)$

i $\delta\zeta(r)$ (a ściślej: wariacje $\delta n_1(r), \dots, \delta n_\ell(r)$ i $\delta\zeta_{i_1}(r), \delta\zeta_{i_2}(r), \dots$) mogą być dowolne, zatem wariacja funkcjonału $K_{\mu, \underline{x}}[n, \zeta]$ musi znikać dla rozkładów $n(r) = n_{\underline{x}}(r)$ i $\zeta(r) = \zeta_{\underline{x}}(r)$ minimalizujących jego wartość :

$$\delta K_{\mu, \underline{x}}[n_{\underline{x}}, \zeta_{\underline{x}}] = 0 \quad . \quad (IV.24)$$

Podstawienie $n_{\underline{x}}(r)$ do (IV.20) definiuje funkcję $N = N(\mu, \underline{x})$, jak również określa *implicite* relację odwrotną $\mu = \mu(N, \underline{x})$. Zgodnie z metodą mnożników Lagrange'a (por. dodatek C), przy ustalonych: liczbie elektronów N i promieniach granicznych \underline{x} rozkłady $n_{\underline{x}}(r)$ i $\zeta_{\underline{x}}(r)$ minimalizują energię $E_{\underline{x}}[n, \zeta]$, która staje się wtedy funkcją N i \underline{x} :

$$E_{\underline{x}}[n_{\underline{x}}, \zeta_{\underline{x}}] = E(N, \underline{x}) \quad . \quad (IV.25)$$

Drugi etap omawianego procesu minimalizacji funkcjonału $E[n, \zeta]$ to wybór takiego zespołu promieni granicznych \underline{x} , dla którego wartość funkcji $E(N, \underline{x})$ jest najmniejsza przy ustalonym N . Dla danego ℓ , N i ustalonych przedziałów stałości $\zeta(r)$ [oraz wartości $\zeta(r) = \pm 1$ w tych przedziałach] $E(N, \underline{x})$ staje się po prostu funkcją zależną, poza N , od $\ell+1$ zmiennych: r_0, r_1, \dots, r_ℓ . Przy naturalnym założeniu, że ta funkcja jest różniczkowalna, dla zespołu promieni granicznych odpowiadających jej minimum

$$\underline{x} = \underline{x}(N) = [r_0(N), \dots, r_\ell(N)] \quad (IV.26)$$

zachodzą równości

$$\left. \frac{\partial E}{\partial r_i}(N, \underline{x}) \right|_{\underline{x} = \underline{x}(N)} = 0 \quad , \quad (IV.27)$$

$i=0, 1, \dots, \ell$, pod warunkiem, że $\underline{x} = \underline{x}(N)$ leży wewnątrz obszaru

określoności $E(N, \underline{r}) : r_0 > r_1 > \dots > r_\ell > 0$. [Gdy $r_{i+1}(N) = r_i(N)$ dla kilku, np. $\tilde{\ell}$, różnych wartości i , to po zmniejszeniu liczby promieni granicznych o $\tilde{\ell}$ równania (IV.27) stają się znowu słuszne.] Dla wykazania, że $\underline{r}(N)$ daje rzeczywiście minimum (lokalne) należałoby stwierdzić, że znaki kolejnych minorów głównych macierzy $\left[\frac{\partial E}{\partial r_i \partial r_j}(N, \underline{r}(N)) \right]$ zmieniają się na przemian poczynając od dodatniego. W praktyce nie będziemy jednak tego sprawdzać - ze względu na długość czasu potrzebnego do obliczeń numerycznych. O ile bowiem - jak się to okaże później - pierwsze pochodne $E(N, \underline{r})$ względem r_i wyrażają przez wartości graniczne $n(r)$ i $\zeta(r)$ dla $r = r_i \pm$ i w ten sposób warunki (IV.27) mogą być bezpośrednio użyte w procesie rozwiązywania równania Poissona (patrz rozdz. IV.3 i IV.6), o tyle pochodnych wyższych rzędów nie da się tak wyrazić - można je obliczyć jedynie na drodze numerycznej.

Równania (IV.27) pozwalają w zasadzie wyznaczyć $\underline{r}(N)$, a w konsekwencji również rozkłady

$$n(r) = n_{\underline{r}(N)}(r) \quad , \quad (IV.28)$$

$$\zeta(r) = \zeta_{\underline{r}(N)}(r) \quad , \quad (IV.29)$$

które odpowiadają minimum funkcjonału $E[n, \zeta]$. W ten sposób energia atomu E - dla określonej liczby promieni granicznych ℓ oraz przy ustalonych przedziałach stałości względnej magnetyzacji $\zeta(r)$ - staje się ostatecznie funkcją liczby elektronów N :

$$E(N, \underline{r}(N)) = E(N) \quad . \quad (IV.30)$$

Dopiero porównanie wartości $E(N)$ dla różnych ℓ i różnych obszarów stałości funkcji $\zeta(r)$ pozwoli na wyznaczenie

prawdziwego minimum funkcjonału $E[n, \zeta]$ i odpowiadających jemu $n(r)$ i $\zeta(r)$. W tym celu należałoby wyznaczyć (numerycznie) wartość $E(N)$ dla każdego ℓ . W praktyce jednak postać $V_{\text{ext}}(r)$ i $F(n, \zeta)$ pozwala określić możliwe wartości ℓ na podstawie wstępnych rozważań analitycznych - bez konieczności przechodzenia przez całą procedurę minimalizacyjną i związane z nią obliczenia numeryczne. To samo uproszczenie dotyczy wyznaczenia dopuszczalnych przedziałów stałości względnej magnetyzacji i wartości $\zeta(r)$ w tych przedziałach (por. rozdz. V.5).

Warto zauważyć, że z warunku zerowania się $\delta K_{\mu, \xi}[n, \zeta]$ [równanie (IV.24)] otrzymujemy zależność

$$\frac{\partial E}{\partial N}(N, \xi) = \mu(N, \xi) \quad ; \quad (\text{IV.31})$$

wystarczy bowiem jako wariacje $\delta n(r)$ i $\delta \zeta(r)$ przyjąć odpowiednio $n_{\xi}(r)|_{N+\delta N} - n_{\xi}(r)|_N = [\partial n_{\xi}(r)/\partial N]\delta N$ oraz $\zeta_{\xi}(r)|_{N+\delta N} - \zeta_{\xi}(r)|_N = [\partial \zeta_{\xi}(r)/\partial N]\delta N$, gdzie ξ traktujemy jako wielkość ustaloną [a nie jako funkcję N , tj. $\xi(N)$]. Gdy ustalimy tylko wartość promienia atomu r_0 , możemy zminimalizować energię atomu $E(N, \xi) = E(N, r_0, r_1, \dots, r_{\ell})$ ze względu na pozostałe promienie graniczne (tj. r_1, \dots, r_{ℓ}), w wyniku czego zarówno te promienie, jak i energia atomu staną się funkcjami N i r_0 , tzn.

$$r_i = r_i(N, r_0) \quad (\text{IV.32})$$

dla $i=1, \dots, \ell$ oraz

$$E = E(N, r_0, r_1(N, r_0), \dots, r_{\ell}(N, r_0)) \equiv E(N, r_0) \quad . \quad (\text{IV.33})$$

Oczywiście, jeśli $r_0 = r_0(N)$ promienie $r_i = r_i(N, r_0(N))$ są równe

$r_i(N)$, zaś energia $E(n, r_0)$ wynosi $E(N)$ [por. (IV.26,30)].
 Spełnienie warunków minimum energii (IV.27) dla $r_i = r_i(N, r_0)$,
 $i=1, \dots, \ell$, pozwala dowieść, że również w przypadku
 ustalonego r_0 pochodna energii E względem N równa jest
 mnożnikowi Lagrange'a μ , analogicznie jak w równaniu
 (IV.31) - w szczególności, gdy $r_0 = r_0(N)$, zachodzi:

$$\left[\frac{\partial E(N, r_0)}{\partial N} \right]_{r_0 = r_0(N)} = \mu(N). \quad (\text{IV.34})$$

Wielkość

$$\mu(N) \equiv \mu(N, \underline{r}(N)) \quad (\text{IV.35})$$

- zgodnie z zależnością (IV.34) - jest równa pochodnej
 energii atomu E względem liczby elektronów N przy ustalonej
 objętości atomu, a więc jest to potencjał chemiczny atomu.
 Zauważmy też, że gdy założymy, że również r_0 może zmieniać
 się wraz z N - w wyniku minimalizacji energii $E(N, \underline{r})$ ze
 względu na wszystkie r_i ($i=0, 1, \dots, \ell$) - otrzymujemy energię
 E jako funkcję N [patrz (IV.30)], której pochodną względem N
 jest także równa $\mu(N)$:

$$\frac{dE}{dN}(N) = \mu(N) \quad (\text{IV.36})$$

Innymi słowy, zmiana energii atomu δE związana ze zmianą
 liczby elektronów o δN wynosi $\mu(N)\delta N$.

IV.3. Równanie kwantowo-statystyczne.

Prześledzimy teraz proces znajdowania promieni $\underline{r}(N)$
 oraz odpowiadających im rozkładów $n_N(r)$ i $\zeta_N(r)$.

Dla pewnego \underline{r} i pewnego założonego μ warunek (IV.24)
 prowadzi do równań (IV.11), (IV.9) i (IV.12), gdy podstawimy

w nich : $n=n_{\xi}$ i $\zeta=\zeta_{\xi}$. Równanie (IV.11) obowiązuje w całym zakresie $0 \leq r < r_0$, zaś (IV.12) tylko w tych przedziałach (r_{i+1}, r_i) , w których $-1 < \zeta_{\xi}(r) < 1$. W przedziałach tych można wyznaczyć $\zeta_{\xi}(r)$ jako funkcję $n_{\xi}(r)$ z równania (IV.12) i wstawić do (IV.11). W pozostałych przedziałach $\zeta_{\xi}(r)$ ma znaną wartość równą -1 lub $+1$. W ten sposób - z równań (IV.11), (IV.9) i (IV.12) - otrzymujemy jedno równanie całkowe na $n(r)=n_{\xi}(r)$, które powinno wystarczyć do znalezienia $n_{\xi}(r)$ dla danego ξ (i ustalonego μ).

Równanie całkowe rozwiązujemy zastępując je przez wynikające z niego równanie różniczkowe i warunki brzegowe. Podziałajmy najpierw na potencjał $V(r)$ (IV.9) operatorem Laplace'a $\Delta \equiv \nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r$. Uwzględniając, że w przypadku atomu $\Delta V_{\text{ext}}(r) = -4\pi Z \delta(r) = 0$ [$\delta(r)$ oznacza funkcję δ Diraca] dla $r > 0$, otrzymujemy w wyniku równanie Poissona

$$\Delta V(r) = 4\pi n(r) \quad , \quad (\text{IV.37})$$

które obowiązuje dla $n=n_{\xi}$ wszędzie w obszarze $0 < r < r_0$ poza punktami $r=r_i$, w których to punktach wartość $n_{\xi}(r)$ może być niejednoznaczna [por. wzór (IV.21) i dyskusję poniżej]. Ponieważ $\zeta(r)=\zeta_{\xi}(r)$ jest dla danego r albo wielkością znaną (równą ± 1) albo można ją wyznaczyć z zależności (IV.12), równanie (IV.11) pozwala nam znaleźć związek gęstości elektronów $n(r)=n_{\xi}(r)$ z całkowitym potencjałem $V(r)$:

$$n(r) = n(V(r)+\mu) \quad (\text{IV.38})$$

Wstawienie tego związku do równania Poissona (IV.37) daje w efekcie równanie różniczkowe 2-go rzędu spełniane przez $V(r)$

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [rV(r)] = 4\pi n(V(r) + \mu) \quad (\text{IV.39})$$

($0 < r < r_0$, $r \neq r_i$, $i=1, \dots, \ell$). Jest to równanie w postaci analogicznej do równań TF i TFD (np. [24]), dlatego też będziemy je również nazywać równaniem kwantowo-statystycznym.

Aby rozwiązać (IV.39) w całym przedziale $0 < r < r_0$, wystarczy znajomość $V(r)$ i pochodnej $\partial V / \partial r(r)$ w jednym dowolnym punkcie r , np. $r=r_0$, gdyż w punktach $r=r_i$ ($i=1, \dots, \ell$) mamy następujące warunki zszycia:

$$V(r_i^-) = V(r_i^+) \quad , \quad (\text{IV.40})$$

$$\frac{\partial V}{\partial r}(r_i^-) = \frac{\partial V}{\partial r}(r_i^+) \quad ; \quad (\text{IV.41})$$

wynikają one z żądań ciągłości potencjału elektrostatycznego $V(r)$ i pola elektrycznego $-\partial V / \partial r(r)$, które to warunki spełnione są, gdy przyjmiemy naturalne założenie, że gęstość elektronów nie ma w punktach $r=r_i$ pików typu $\delta(r-r_i)$.

Jeśli oznaczymy przez N_{ξ} liczbę elektronów odpowiadającą gęstości $n_{\xi}(r)$: $N_{\xi} = \int_0^{r_0} n_{\xi}(r) 4\pi r^2 dr$, to potencjał wytworzony przez te elektrony na zewnątrz atomu, tzn. dla $r > r_0$, wynosi $-N_{\xi}/r$, co pozwala określić wartość całkowitego potencjału $V(r) = V_{\text{ext}}(r) - N_{\xi}/r$ oraz jego pochodnej $\partial V(r) / \partial r = \partial V_{\text{ext}}(r) / \partial r + N_{\xi}/r^2$ w punkcie $r=r_0$. Uzyskane w ten sposób warunki brzegowe - wraz z warunkami zszycia (IV.40-41) -

pozwalają (dla ustalonego N_{ξ}) na przeprowadzenie całkowania równania (IV.39) od $r=r_0$ aż do $r=0$. Wprowadzenie dodatkowego warunku brzegowego w $r=0$ powinno zatem umożliwić jednoznaczne wyznaczenie N_{ξ} . W przypadku atomu, gdzie dla $r \approx 0$ najważniejszym członem w potencjale $V(r)$ jest kulombowski potencjał jądra Z/r [zakładamy oczywiście, że w gęstości $n_{\xi}(r)$ nie ma piku typu $\delta(\bar{r})$], otrzymujemy następujący warunek w $r=0$:

$$rV(r) \Big|_{r=0} = Z \quad . \quad (IV.42)$$

Po znalezieniu $V(r)$ możemy wyznaczyć z zależności (IV.11) i (IV.12) (pamiętając też o obszarach stałości względnej magnetyzacji) $n(r)=n_{\xi}(r)$ i $\zeta(r)=\zeta_{\xi}(r)$. Rozkłady te odpowiadają jednak ustalonemu ξ oraz μ . Aby znaleźć $\mu=\mu(N,\xi)$ odpowiadające danemu N , przedstawioną procedurę rozwiązania należałoby powtórzyć wielokrotnie (dla wielu μ), aż $N_{\xi}=N$. Można by wówczas obliczyć energię $E(N,\xi)$ [por. (IV.25)], a następnie zminimalizować ją - również numerycznie - ze względu na ξ .

Taka metoda postępowania stanowiłaby literalną realizację drugiego etapu przedstawionej w sekcji IV.2 formalnej procedury minimalizacyjnej. Nie jest to jednak droga najlepsza. Okazuje się bowiem, że warunki (IV.27) prowadzą do analitycznych zależności spełnianych przez $n(r)$ i $\zeta(r)$ w punktach $r=r_i$, co pozwala znacznie uprościć cały problem minimalizacji (patrz rozdz. IV.6). Następane dwa sekcje poświęcimy właśnie otrzymaniu wyrażeń na

$\partial E/\partial r_i$ ($i=0, \dots, l$), zaczynając od wyznaczenia $\partial E/\partial r_0$.

IV.4. Minimalizacja energii jako funkcji promienia atomowego.

Ustalonej liczbie elektronów N i promieniom granicznym \underline{x} odpowiadają rozkłady $n_{\underline{x}}(r)$ i $\zeta_{\underline{x}}(r)$ oraz energia $E(N, \underline{x}) = E_{\underline{x}}[n_{\underline{x}}, \zeta_{\underline{x}}]$ (IV.25). Korzystając z przedstawienia (IV.19) funkcjonału $E_{\underline{x}}[n, \zeta]$ możemy wyrazić pochodną $\partial E(N, \underline{x})/\partial r_0$ następująco

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial r_0}(N, \underline{x}) &= \frac{\partial}{\partial r_0} \left[E_{\underline{x}}[n_{\underline{x}}, \zeta_{\underline{x}}] \right] = \\ &= 4\pi r_0^2 F(n_{\underline{x}}(r_0), \zeta_{\underline{x}}(r_0)) - 4\pi r_0^2 n_{\underline{x}}(r_0) V_{\text{ext}}(r_0) + \\ &+ \int_0^{r_0} \left[\frac{\partial F}{\partial n}(n_{\underline{x}}(r), \zeta_{\underline{x}}(r)) - V_{\text{ext}}(r) \right] \frac{\partial n_{\underline{x}}(r)}{\partial r_0} 4\pi r^2 dr + \\ &+ \int_0^{r_0} \frac{\partial F}{\partial \zeta}(n_{\underline{x}}(r), \zeta_{\underline{x}}(r)) \frac{\partial \zeta_{\underline{x}}(r)}{\partial r_0} 4\pi r^2 dr + \\ &+ \frac{\partial}{\partial r_0} \left[\frac{1}{2} \iint_{r, r' < r_0} \frac{n_{\underline{x}}(r) n_{\underline{x}}(r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' \right] . \end{aligned} \quad (\text{IV.43})$$

Przedostatni składnik powyższej sumy znika, jeśli weźmie się pod uwagę, że w przedziałach (r_{i+1}, r_i) , w których $\zeta_{\underline{x}}(r)$ ma stałą wartość ($=+1$ lub -1) zeruje się pochodna $\partial \zeta_{\underline{x}}(r)/\partial r_0$, zaś w pozostałych przedziałach obowiązuje równanie (IV.12) dla $n=n_{\underline{x}}$ i $\zeta=\zeta_{\underline{x}}$. Ostatni człon w (IV.43) możemy przekształcić w następujący sposób :

$$\frac{\partial}{\partial r_0} \left[\frac{1}{2} \iint_{r, r' < r_0} \frac{n_{\underline{x}}(r) n_{\underline{x}}(r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' \right] =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial}{\partial r_0} \left\{ \frac{1}{2} \iint \frac{[\theta(r_0-r)n_{\underline{x}}(r)][\theta(r_0-r')n_{\underline{x}}(r')] }{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}d\bar{r}' \right\} = \\
&= \frac{1}{2} \iint \frac{\frac{\partial}{\partial r_0}[\theta(r_0-r)n_{\underline{x}}(r)] [\theta(r_0-r')n_{\underline{x}}(r')] }{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}d\bar{r}' + \\
&+ \frac{1}{2} \iint \frac{[\theta(r_0-r)n_{\underline{x}}(r)] \frac{\partial}{\partial r_0}[\theta(r_0-r')n_{\underline{x}}(r')] }{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}d\bar{r}' = \\
&= \iint \frac{\frac{\partial}{\partial r_0}[\theta(r_0-r)n_{\underline{x}}(r)] [\theta(r_0-r')n_{\underline{x}}(r')] }{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}d\bar{r}' = \\
&= - \int_0^{\infty} \frac{\partial}{\partial r_0} [\theta(r_0-r)n_{\underline{x}}(r)] \left[- \int_{r' < r_0} \frac{n_{\underline{x}}(r')}{|\bar{r}-\bar{r}'|} d\bar{r}' \right] 4\pi r^2 dr = \\
&= - \int_0^{\infty} \left[\delta(r_0-r)n_{\underline{x}}(r) + \theta(r_0-r) \frac{\partial n_{\underline{x}}(r)}{\partial r_0} \right] V_e(r) 4\pi r^2 dr = \\
&= -4\pi r_0^2 n_{\underline{x}}(r_0) V_e(r_0) - \int_0^{r_0} \frac{\partial n_{\underline{x}}(r)}{\partial r_0} V_e(r) 4\pi r^2 dr \quad (IV.44)
\end{aligned}$$

gdzie $V_e(r)$ jest określone drugimi członami równości (IV.9) dla $n=n_{\underline{x}}$ [ściślej: dla $n(r)=\theta(r_0-r)n_{\underline{x}}(r)$, gdzie θ jest funkcją schodkową Heaviside'a , to znaczy $\theta(x)=0$ dla $x < 0$, $\theta(x)=1$ dla $x \geq 0$; pochodną θ jest funkcja δ Diraca, tzn. $d\theta(x)/dx=\delta(x)$], natomiast symbol \iint (bez zaznaczonego *explicite* obszaru całkowania) oznacza podwójne całkowanie po całej przestrzeni. Wobec tego mamy :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial E}{\partial r_0} (N, \underline{x}) &= 4\pi r_0^2 \left[F(n_{\underline{x}}(r_0), \zeta_{\underline{x}}(r_0)) - n_{\underline{x}}(r_0) V(r_0) \right] + \\
&+ \int_0^{r_0} \left[\frac{\partial F}{\partial n} (n_{\underline{x}}(r), \zeta_{\underline{x}}(r)) - V(r) \right] \frac{\partial n_{\underline{x}}(r)}{\partial r_0} 4\pi r^2 dr \quad , \quad (IV.45)
\end{aligned}$$

gdzie $V(r)=V_{\text{ext}}(r)+V_e(r)$ [por. (IV.9)]. Skorzystanie z zależności (IV.11) pomiędzy całkowitym potencjałem $V(r)$ oraz rozkładami $n(r)=n_{\underline{x}}(r)$ i $\zeta(r)=\zeta_{\underline{x}}(r)$ dla stałej $\mu=\mu(N, \underline{x})$

umożliwia dalsze uproszczenie wyrażenia (IV.45):

$$\frac{\partial E}{\partial r_0}(N, \xi) = 4\pi r_0^2 \left[F(n_\xi(r_0), \zeta_\xi(r_0)) - n_\xi(r_0)V(r_0) \right] + \mu(N, \xi) \int_0^{r_0} \frac{\partial n_\xi(r)}{\partial r_0} 4\pi r^2 dr \quad (IV.46)$$

Następny krok na drodze do wyrażenia $\partial E(N, \xi)/\partial r_0$ to zróżniczkowanie stronami warunku normalizacyjnego (IV.20)

dla $n=n_\xi$:

$$4\pi r_0^2 n_\xi(r_0) + \int_0^{r_0} \frac{\partial n_\xi(r)}{\partial r_0} 4\pi r^2 dr = 0 \quad , \quad (IV.47)$$

gdyż N jest ustalone. Po wykorzystaniu (IV.47) do wyrażenia całki występującej w (IV.46) otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial r_0}(N, \xi) &= \\ &= 4\pi r_0^2 \left[F(n_\xi(r_0), \zeta_\xi(r_0)) - n_\xi(r_0) \left[V(r_0) + \mu(N, \xi) \right] \right] \quad (IV.48) \end{aligned}$$

Ponowne użycie podstawowego równania (IV.11) daje ostateczny rezultat w postaci zależności

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial r_0}(N, \xi) &= \\ &= 4\pi r_0^2 \left[F(n(r_0), \zeta(r_0)) - n(r_0) \frac{\partial F}{\partial n}(n(r_0), \zeta(r_0)) \right] = \\ &= -4\pi r_0^2 n^2 \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{F(n, \zeta)}{n} \right] \Big|_{r_0} \quad , \quad (IV.49) \end{aligned}$$

w której pochodna energii atomu $E(N, \xi)$ względem promienia r_0 jest wyrażona przez wartości brzegowe $n(r_0)=n_\xi(r_0)$ i $\zeta(r_0)=\zeta_\xi(r_0)$.

Warunek (IV.27) dla $i=0$, spełniony w stanie układu odpowiadającym minimum funkcjonału $E[n, \zeta]$ przy ustalonym ℓ ,

$$\frac{\partial E}{\partial r_0}(N, \xi) = 0 \quad , \quad (IV.50)$$

okazał się - wobec równości (IV.49) - zwykłym równaniem nieliniowym :

$$F(n(r_0), \zeta(r_0)) - n(r_0) \frac{\partial F}{\partial n}(n(r_0), \zeta(r_0)) = 0 \quad , \quad (IV.51)$$

które wiąże $n(r_0)$ i $\zeta(r_0)$. Wielkość $\zeta(r_0) = \zeta_{\xi}(r_0)$ jest albo znana i równa -1 lub +1 albo zależy od $n(r_0) = n_{\xi}(r_0)$ poprzez niezależne od (IV.51) równanie (IV.12). Oznacza to, że w każdym z tych przypadków mamy dostateczną liczbę równań, aby wyznaczyć wartości brzegowe rozkładów: $n(r_0)$ i $\zeta(r_0)$. Jak łatwo można zauważyć, wartości te nie zależą od N , ani od postaci potencjału $V_{\text{ext}}(r)$ (a zatem od Z w przypadku atomu), lecz zależą tylko od wyboru funkcji $F(n, \zeta)$ oraz przebiegu zależności $\zeta(r)$ w przedziale (r_1, r_0) [lub $(0, r_0)$, gdy $\ell=0$].

IV.5. Warunki równowagi wewnątrz atomu.

Gdy $i > 0$, można - w sposób analogiczny jak dla $i=0$ - otrzymać analityczne wyrażenie na $\partial E(N, \xi) / \partial r_1$ zbudowane z wartości rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$ w punkcie $r=r_1$, tzn. z wartości $n(r_1^-)$, $n(r_1^+)$, $\zeta(r_1^-)$ i $\zeta(r_1^+)$. Przedstawione poniżej rozumowanie nie będzie jednak odpowiednio zmodyfikowanym powtórzeniem obliczeń prowadzących do wyznaczenia $\partial E(N, \xi) / \partial r_0$ (IV.49). Stanowi ono alternatywną drogę uzyskania wyrażenia na $\partial E(N, \xi) / \partial r_1$, która jednocześnie nada sens fizyczny członom tego wyrażenia.

Dla określonego $i > 0$ powierzchnia graniczna $r=r_1$ rozбивa chmurę elektronów otaczającą jądro atomu na dwa podukłady: A i B. Podukład A odpowiada przedziałowi $0 \leq r < r_1$, zaś dla podukładu B mamy $r_1 < r < r_0$. Podukłady zawierają odpowiednio

$$N^A = N^A[n^A] = \int_0^{r_i} n^A(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{IV.52})$$

i

$$N^B = N^B[n^B] = \int_{r_i}^{r_0} n^B(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{IV.53})$$

elektronów. Wielkości

$$n^A(r) = n(r) \quad \text{dla } 0 < r < r_i \quad (\text{IV.54})$$

i

$$n^B(r) = n(r) \quad \text{dla } r_i < r < r_0 \quad (\text{IV.55})$$

są gęstościami elektronów odpowiednio w podukładach A i B . Tak samo definiujemy względne magnetyzacje związane z każdym podukładem:

$$\zeta^A(r) = \zeta(r) \quad \text{dla } 0 < r < r_i , \quad (\text{IV.56})$$

$$\zeta^B(r) = \zeta(r) \quad \text{dla } r_i < r < r_0 . \quad (\text{IV.57})$$

[Wszędzie dalej w tej sekcji gęstość elektronów lub względna magnetyzacja opatrzona górnym indeksem A będzie oznaczać tą wielkość ograniczoną do obszaru podukładu A , podobnie będzie dla podukładu B , por. równania (IV.54-57).] Zachodzi przy tym oczywista równość

$$N^A[n^A] + N^B[n^B] = N_{\underline{z}}[n] \quad (\text{IV.58})$$

[por. (IV.20)].

Każdy z podukładów znajduje się w zewnętrznym potencjale jądra $V_{\text{ext}}(r) = Z/r$ oraz potencjale wytworzonym przez elektrony drugiego podukładu: ich suma tworzy całkowity potencjał zewnętrzny działający na ten podukład. Wobec tego dla podukładu A potencjał zewnętrzny jest równy

$$V_{\text{ext}}^A(r) = V_{\text{ext}}(r) + C^B \quad \text{dla } 0 < r < r_1, \quad (\text{IV.59})$$

gdzie

$$C^B = C^B[n^B] = - \int_{r_1 < r' < r_0} \frac{n^B(r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' = - \int_{r_1 < r' < r_0} \frac{n^B(r')}{r'} d\bar{r}' \quad (\text{IV.60})$$

jest stałym wewnątrz kuli podukładu A potencjałem wytworzonym przez sferyczny rozkład ładunku elektronów podukładu B. Wzór (IV.60) nie jest uproszczeniem; w zasadzie C^B mogłoby zależeć od r , lecz dla $r < r'$ zachodzi równość $|\bar{r} - \bar{r}'|^{-1} = \frac{1}{r'} P_0(\cos\theta) + \frac{r}{r'^2} P_1(\cos\theta) + \dots$ (θ oznacza kąt pomiędzy \bar{r} i \bar{r}' , zaś P_0, P_1, \dots to wielomiany Lagrange'a), co daje wynik podany wyżej. Z kolei na układ B działa zewnętrzny potencjał w postaci

$$V_{\text{ext}}^B(r) = V_{\text{ext}}(r) - \frac{N^A}{r} \quad \text{dla } 0 < r < r_1, \quad (\text{IV.61})$$

gdzie $N^A = N^A[n^A]$ dane jest przez całkę (IV.52).

Funkcjonał energii całego atomu (IV.19) można rozdzielić w sposób następujący:

$$E_{\mathcal{E}}[n, \zeta] = E^A[n^A, \zeta^A] + E^B[n^B, \zeta^B] - E^{AB}[n^A, n^B] \quad (\text{IV.62})$$

Występujące tu funkcjonały energii podukładów:

$$E^A[n^A, \zeta^A] = \int_0^{r_1} F(n^A(r), \zeta^A(r)) 4\pi r^2 dr + \\ + \frac{1}{2} \int_{0 < r < r_1} \int_{0 < r' < r_1} \frac{n^A(r)n^A(r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' - \int_0^{r_1} n^A(r) V_{\text{ext}}^A(r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{IV.63})$$

i

$$E^B[n^B, \zeta^B] = \int_{r_1}^{r_0} F(n^B(r), \zeta^B(r)) 4\pi r^2 dr +$$

$$+ \frac{1}{2} \int \int_{\substack{r_1 < r < r_0 \\ r_1 < r' < r_0}} \frac{n^B(r)n^B(r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' - \int_{r_1}^{r_0} n^B(r)v_{\text{ext}}^B(r)4\pi r^2 dr \quad (\text{IV.64})$$

zależą - poprzez $v_{\text{ext}}^A(r)$ i $v_{\text{ext}}^B(r)$ - odpowiednio od C^B i N^A [patrz równ. (IV.59) i (IV.61)]. Parametry te mogą być w ogólności dowolne, jednak równanie (IV.62) jest spełnione tylko wtedy, gdy $C^B=C^B[n^B]$ i $N^A=N^A[n^A]$. Funkcjonały (IV.63) i (IV.64) zależą również od promieni granicznych podukładów, tzn. dla A od

$$\xi^A \equiv (r_1, \dots, r_l) \quad , \quad (\text{IV.65})$$

zaś dla B od

$$\xi^B \equiv (r_0, \dots, r_i) \quad . \quad (\text{IV.66})$$

W obu przypadkach dzieje się to w sposób analogiczny do zależności funkcyjonału $E_{\xi}[n, \zeta]$ (IV.19) od ξ (IV.18), tzn. poprzez granice całkowania oraz wyrażenia na n^A , ζ^A , n^B i ζ^B analogiczne do wzorów (IV.21-22). Zależności funkcyjonałów E^A od C^B i ξ^A oraz E^B od N^A i ξ^B - choć nie znalazły odbicia *explicite* w ich oznaczeniach (poza wprowadzeniem ogólnych indeksów A i B) - staną się bardzo istotne w dalszych rozważaniach.

W sumie $E^A[n^A, \zeta^A] + E^B[n^B, \zeta^B]$ występującej w (IV.62) energia oddziaływania elektronów podukładu A z elektronami podukładu B

$$E^{AB}[n^A, n^B] = \int \int_{\substack{0 < r < r_1 \\ r_1 < r' < r_0}} \frac{n^A(r)n^B(r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' =$$

$$\begin{aligned}
&= \int \int_{\substack{r_1 < r < r_0 \\ 0 < r' < r_1}} \frac{n^B(r)n^A(r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' = \\
&= -N^A[n^A] \cdot C^B[n^B] \qquad (IV.67)
\end{aligned}$$

jest liczona dwukrotnie i dlatego pojawił się składnik $-E^{AB}$ w wyrażeniu (IV.62).

Poprawnie zdefiniowane funkcjonały energii podukładów powinny osiągać swoje minima (przy ustalonej liczbie elektronów w nich zawartych) dla tych rozkładów $n^A(r)$, $\zeta^A(r)$ oraz $n^B(r)$, $\zeta^B(r)$, które w odpowiednich obszarach są równe $n(r)$, $\zeta(r)$ minimalizującym funkcjonał energii całego układu (atomu). Dowiedzimy poniżej, że funkcjonały $E^A[n^A, \zeta^A]$ i $E^B[n^B, \zeta^B]$ rzeczywiście spełniają ten warunek.

W tym celu zdefiniujemy najpierw funkcjonały $K_\mu^A[n^A, \zeta^A]$ i $K_\mu^B[n^B, \zeta^B]$ w sposób analogiczny jak $K_{\mu, \xi}[n, \zeta]$ w (IV.23):

$$K_\mu^A[n^A, \zeta^A] = E^A[n^A, \zeta^A] - \mu N^A[n^A] \quad , \quad (IV.68)$$

$$K_\mu^B[n^B, \zeta^B] = E^B[n^B, \zeta^B] - \mu N^B[n^B] \quad , \quad (IV.69)$$

gdzie μ jest stałą pełniącą rolę mnożnika Lagrange'a. Gdy C^B i N^A występujące odpowiednio w $V_{ext}^A(r)$ i $V_{ext}^B(r)$ są odpowiednio równe $C^B[n^B]$ i $N^A[n^A]$, wtedy zgodnie z równaniami (IV.23), (IV.58) i (IV.62) mamy równość

$$K_{\mu, \xi}[n, \zeta] = K_\mu^A[n^A, \zeta^A] + K_\mu^B[n^B, \zeta^B] - E^{AB}[n^A, n^B] \quad . \quad (IV.70)$$

Dla rozkładów $n=n_\xi$ i $\zeta=\zeta_\xi$, minimalizujących funkcjonał energii atomu $E_\xi[n, \zeta]$ (IV.19) przy ustalonej liczbie elektronów N , wariacja $\delta K_{\mu, \xi}[n_\xi, \zeta_\xi]$ znika - gdy $\mu=\mu(N, \xi)$ -

przy dowolnych wariacjach $\delta n(r)$ i $\delta \zeta(r)$. Wobec tego - jeśli przyjmiemy $C^B = C^B[n_{\underline{\zeta}}^B] \equiv C^B(N, \underline{\zeta})$ oraz zerowe wariacje $\delta n^B(r)$ i $\delta \zeta^B(r)$ w podukładzie B - wówczas zgodnie z równaniami (IV.70) i (IV.67) mamy

$$0 = \delta K_{\mu, \underline{\zeta}}[n_{\underline{\zeta}}, \zeta_{\underline{\zeta}}] = \delta K_{\mu}^A[n_{\underline{\zeta}}^A, \zeta_{\underline{\zeta}}^A] + \frac{\partial K_{\mu}^B}{\partial N^A}[n_{\underline{\zeta}}^B, \zeta_{\underline{\zeta}}^B] \cdot \delta N^A + \delta N^A \cdot C^B[n_{\underline{\zeta}}^B] =$$

$$= \delta K_{\mu}^A[n_{\underline{\zeta}}^A, \zeta_{\underline{\zeta}}^A] \quad , \quad (IV.71)$$

gdzie dla napisania ostatniej równości wyraziliśmy pochodną $\partial K_{\mu}^B / \partial N^A$ przy pomocy równań (IV.69), (IV.64), (IV.61) i (IV.60):

$$\frac{\partial K_{\mu}^B}{\partial N^A}[n_{\underline{\zeta}}^B, \zeta_{\underline{\zeta}}^B] = \frac{\partial E^B}{\partial N^A}[n_{\underline{\zeta}}^B, \zeta_{\underline{\zeta}}^B] =$$

$$= \int_{r_i}^{r_0} \frac{n_{\underline{\zeta}}^B(r)}{r} 4\pi r^2 dr = -C^B[n_{\underline{\zeta}}^B] \quad . \quad (IV.72)$$

Ostatecznie z równości (IV.71) wynika, że gdy ustalimy $C^B = C^B(N, \underline{\zeta})$, rozkłady $n^A = n_{\underline{\zeta}}^A$, $\zeta^A = \zeta_{\underline{\zeta}}^A$ minimalizują funkcjonal $K_{\mu}^A[n^A, \zeta^A]$ dla $\mu = \mu(N, \underline{\zeta})$. A zatem - zgodnie z metodą mnożników Lagrange'a - rozkłady te minimalizują również funkcjonal energii podukładu A : $E^A[n^A, \zeta^A]$ przy ustalonej liczbie elektronów N^A równej $N^A[n_{\underline{\zeta}}^A] \equiv N^A(N, \underline{\zeta})$ i ustalonym $C^B = C^B(N, \underline{\zeta})$. Minimum funkcjonału energii podukładu A odpowiada stała $\mu = \mu^A$ równa $\mu(N, \underline{\zeta})$ (tzn. tej samej wartości μ , która odpowiada minimum funkcjonału energii całego atomu $E_{\underline{\zeta}}[n, \zeta]$) - zachodzi zatem związek analogiczny do (IV.31):

$$\frac{\partial E^A}{\partial N^A}(N^A(N, \underline{\zeta}), \underline{\zeta}^A; C^B(N, \underline{\zeta})) = \mu^A = \mu(N, \underline{\zeta}) \quad . \quad (IV.73)$$

Energia $E^A(N^A, \xi^A; C^B)$ oznacza energię podukładu A o promieniach granicznych ξ^A znajdującego się w potencjale zewnętrznym $V_{\text{ext}}^A(r) = V_{\text{ext}}(r) + C^B$ (C^B dowolne, ale ustalone) i zawierającego ustaloną liczbę elektronów równą N^A . Energię tę wyznaczamy poprzez minimalizację funkcjonału $E^A[n^A, \zeta^A]$, który ma postać analogiczną do funkcjonału energii całego atomu $E_{\xi}[n, \zeta]$, a zatem $E^A(N^A, \xi^A; C^B)$ jest analogiem energii atomu $E(N, \xi)$ (która zależy również od Z będącego wtedy analogiem C^B). Stąd wynika, że $E^A(N^A, \xi^A; C^B)$ musi spełniać analogiczne zależności jak $E(N, \xi)$, a w szczególności związek (IV.73).

Analogiczne wnioski otrzymujemy dla podukładu B, jeśli założymy, że w podukładzie A rozkłady $n^A(r)$, $\zeta^A(r)$ są równe odpowiednio $n_{\xi}^A(r)$, $\zeta_{\xi}^A(r)$ i nie zmieniają się, a N^A występujące w $V_{\text{ext}}^B(r)$ równe jest $N^A(N, \xi)$. Wtedy bowiem - znów dla $\underline{\mu} = \underline{\mu}(N, \xi)$ - zachodzi równość analogiczna do (IV.71):

$$0 = \delta K_{\underline{\mu}, \xi}^A[n_{\xi}^A, \zeta_{\xi}^A] = \frac{\partial K_{\underline{\mu}}^A}{\partial C^B}[n_{\xi}^A, \zeta_{\xi}^A] \cdot \delta C^B + \delta K_{\underline{\mu}}^B[n_{\xi}^B, \zeta_{\xi}^B] + N^A[n_{\xi}^A] \cdot \delta C^B =$$

$$= \delta K_{\underline{\mu}}^B[n_{\xi}^B, \zeta_{\xi}^B], \quad (\text{IV.74})$$

dla wyprowadzenia której skorzystaliśmy z zależności (IV.70,67) oraz z następującego związku:

$$\frac{\partial K_{\underline{\mu}}^A}{\partial C^B}[n_{\xi}^A, \zeta_{\xi}^A] = \frac{\partial E^A}{\partial C^B}[n_{\xi}^A, \zeta_{\xi}^A] =$$

$$= - \int_0^{\xi} n_{\xi}^A(r) 4\pi r^2 dr = -N^A[n_{\xi}^A] \quad (\text{IV.75})$$

[por. (IV.68,63,59,52)]. Stąd wynika, że dla ustalonego $N^A = N^A(N, \xi)$ rozkłady $n^B = n_{\xi}^B$, $\zeta^B = \zeta_{\xi}^B$ minimalizują funkcjonał

$K_{\mu}^B[n^B, \zeta^B]$ dla $\mu = \mu(N, \xi)$, a zatem rozkłady te minimalizują również funkcjonal energii $E^B[n^B, \zeta^B]$ przy ustalonej liczbie elektronów $N^B = N^B[n_{\xi}^B] \equiv N^B(N, \xi)$. Tak samo jak dla podukładu A, minimum funkcjonału energii podukładu B odpowiada stała $\mu = \mu^B$ równa $\mu(N, \xi)$, która spełnia zależność analogiczną do (IV.73):

$$\frac{\partial E^B}{\partial N^B}(N^B(N, \xi), \xi^B; N^A(N, \xi)) = \mu^B = \mu(N, \xi) \quad . \quad (IV.76)$$

Energia $E^B(N^B, \xi^B; N^A)$ jest - wyznaczoną poprzez minimalizację funkcjonału $E^B[n, \zeta]$ (IV.64) - energią podukładu B o promieniach granicznych ξ^B , który zawiera N^B elektronów i znajduje się w zewnętrznym potencjale $V_{\text{ext}}^A(r) = V_{\text{ext}}(r) + \frac{N^A}{r}$ (N^A ustalone, ale dowolne).

Jak dowiedliśmy powyżej, gdy $N^A = N^A(N, \xi)$ i $N^B = N^B(N, \xi)$, natomiast $C^B = C^B(N, \xi)$, rozkładami minimalizującymi funkcjonały (IV.63) i (IV.64) są odpowiednio: $n_{N, \xi}^A$, $\zeta_{N, \xi}^A$ i $n_{N, \xi}^B$, $\zeta_{N, \xi}^B$. Zatem na podstawie równań (IV.62) i (IV.67) energię atomu $E(N, \xi)$ (IV.25) możemy wyrazić następująco:

$$\begin{aligned} E(N, \xi) &= \\ &= E^A(N^A(N, \xi), \xi^A; C^B(N, \xi)) + E^B(N^B(N, \xi), \xi^B; N^A(N, \xi)) + \\ &\quad + N^A(N, \xi) C^B(N, \xi) \quad . \quad (IV.77) \end{aligned}$$

Obliczymy teraz pochodną $\partial E(N, \xi) / \partial r_i$. Różniczkując wyrażenie (IV.77) otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial r_i}(N, \xi) &= \frac{\partial E^A}{\partial N^A} \cdot \frac{\partial N^A}{\partial r_i} + \frac{\partial E^A}{\partial r_i} + \frac{\partial E^A}{\partial C^B} \cdot \frac{\partial C^B}{\partial r_i} + \\ &+ \frac{\partial E^B}{\partial N^B} \cdot \frac{\partial N^B}{\partial r_i} + \frac{\partial E^B}{\partial r_i} + \frac{\partial E^B}{\partial N^A} \cdot \frac{\partial N^A}{\partial r_i} + \frac{\partial N^A}{\partial r_i} \cdot C^B + N^A \cdot \frac{\partial C^B}{\partial r_i} \quad . \quad (IV.78) \end{aligned}$$

Ponieważ suma $N^A(N, \xi) + N^B(N, \xi) = N$ [por. (IV.58)] nie zależy od ξ (N ustalone!), mamy równość pochodnych:

$$\frac{\partial N^A}{\partial r_i}(N, \xi) = - \frac{\partial N^B}{\partial r_i}(N, \xi) \quad , \quad (IV.79)$$

która wraz ze związkami (IV.73) i (IV.76) pozwala zredukować składniki: pierwszy i czwarty w wyrażeniu (IV.78):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial E}{\partial r_i}(N, \xi) = \\ & = \frac{\partial E^A}{\partial r_i} + \frac{\partial E^A}{\partial C^B} \cdot \frac{\partial C^B}{\partial r_i} + \frac{\partial E^B}{\partial r_i} + \frac{\partial E^B}{\partial N^A} \cdot \frac{\partial N^A}{\partial r_i} + \frac{\partial N^A}{\partial r_i} \cdot C^B + N^A \cdot \frac{\partial C^B}{\partial r_i} \quad . \quad (IV.80) \end{aligned}$$

Pochodne $\partial E^A / \partial C^B$ i $\partial E^B / \partial N^A$ zgodnie z (IV.75) i (IV.72) są równe odpowiednio $-N^A$ i $-C^B$, co umożliwia dalsze uproszczenia wyrażenia (IV.80) do postaci

$$\begin{aligned} & \frac{\partial E}{\partial r_i}(N, \xi) = \\ & = \frac{\partial E^A}{\partial r_i}(N^A(N, \xi), \xi^A; C^B(N, \xi)) + \frac{\partial E^B}{\partial r_i}(N^B(N, \xi), \xi^B; N^A(N, \xi)) \quad . \quad (IV.81) \end{aligned}$$

Wielkość r_i spełnia w istocie dla podukładu A taką samą rolę, jak r_0 dla całego atomu, gdyż jest promieniem podukładu. Wobec tego pochodna $\partial E^A(N^A, \xi^A; C^B) / \partial r_i$ jest odpowiednikiem pochodnej $\partial E(N, \xi) / \partial r_0$ i musi się wyrażać - analogicznie do wzoru (IV.49) - poprzez wartości brzegowe $n_{N, \xi}^A(r_i^-)$, $\zeta_{N, \xi}^A(r_i^-)$:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial E^A}{\partial r_i}(N^A(N, \xi), \xi^A; C^B(N, \xi)) = \\ & = -4\pi r_i^2 n^2 \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{F(n, \zeta)}{n} \right] \Bigg|_{\substack{n=n_{N, \xi}^A(r_i^-) \\ \zeta=\zeta_{N, \xi}^A(r_i^-)}} \quad (IV.82) \end{aligned}$$

W przypadku czaszy $r_i < r < r_0$ stanowiącej podukład B

wielkość r_i jest wewnętrznym promieniem czaszy i choć wyrażenie (IV.49) bezpośrednio nie daje wtedy wartości pochodnej $\partial E^B(N^B, \underline{r}^B; N^A) / \partial r_i$, to aby ją znaleźć, nie trzeba przeprowadzać w całości rozumowania analogicznego do tego, które doprowadziło do (IV.49). Wystarczy przypomnieć sobie, że w obliczeniach pochodnej $\partial / \partial r_0$ energii $E(N, \underline{r}) = E_{\underline{r}}[n_{N, \underline{r}}, \zeta_{N, \underline{r}}]$ z formalnego punktu widzenia istotne było tylko to, że r_0 jest w funkcjonałach $E_{\underline{r}}[n, \zeta]$ (IV.19) i $N_{\underline{r}}[n]$ (IV.20) górną granicą całkowania, a rozkłady $n(r) = n_{\underline{r}}(r)$ i $\zeta(r) = \zeta_{\underline{r}}(r)$ spełniają równania (IV.11) i (IV.12) oraz zależą - w bliżej nieokreślony sposób - od r_0 (por. rozdz. IV.4). Natomiast dolna granica całkowania w wymienionych funkcjonałach mogła być różna od 0 - mamy wtedy przypadek czaszy - i nie zmieni to końcowego wyniku (IV.49) Jeśli teraz dokonamy w funkcjonałach $E^B[n^B, \zeta^B]$ (IV.64) i $N^B[n^B]$ (IV.53) zmiany zmiennych: $r \rightarrow -r$, $r' \rightarrow -r'$, to $-r_i$ stanie się górną granicą całkowania (dolną będzie $-r_0$), a wtedy dla pochodnej $\partial E^B(N^B, \underline{r}^B; N^A) / \partial (-r_i)$ możemy wykorzystać w sposób formalny ostateczną formułę (IV.49); w rezultacie dostaniemy:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial E^B}{\partial r_i}(N^B(N, \underline{r}), \underline{r}^B; N^A(N, \underline{r})) &= - \frac{\partial E^B}{\partial (-r_i)}(N^B(N, \underline{r}), \underline{r}^B; N^A(N, \underline{r})) = \\
 &= - \left[-4\pi(-r_i)^2 n^2 \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{F(n, \zeta)}{n} \right] \Bigg|_{\substack{n=n_{N, \underline{r}}(r_i+) \\ \zeta=\zeta_{N, \underline{r}}(r_i+)}} \right] = \\
 &= 4\pi r_i^2 n^2 \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{F(n, \zeta)}{n} \right] \Bigg|_{\substack{n=n_{N, \underline{r}}(r_i+) \\ \zeta=\zeta_{N, \underline{r}}(r_i+)}} \quad (IV.83)
 \end{aligned}$$

Ostatecznie z warunku (IV.27) i równań (IV.81-83) otrzymujemy równość

$$n^2 \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{F(n, \zeta)}{n} \right] \Big|_{r=r_i^-} = n^2 \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{F(n, \zeta)}{n} \right] \Big|_{r=r_i^+} \quad (\text{IV.84})$$

($1 \leq i \leq l$), która jest spełniona dla $n=n_{\xi}$ i $\zeta=\zeta_{\xi}$ oraz $\xi=\xi(N)$.

Warunek

$$\frac{\partial E^A}{\partial r_i} (N^A(N, \xi), \xi^A; C^B(N, \xi)) = \frac{\partial E^B}{\partial r_i} (N^B(N, \xi), \xi^B; N^A(N, \xi)) \quad (\text{IV.85})$$

- z którego bezpośrednio wynika równanie (IV.84) [por. (IV.27) i (IV.81)] - można interpretować fizycznie jako równość ciśnień gazu elektronowego po obu stronach powierzchni granicznej $r=r_i$. Wyrażenie $(4\pi r_i^2)^{-1} \partial E^A / \partial r_i$ jest bowiem równe pochodnej $\partial E^A / \partial v^A$ względem objętości v^A podukładu A. Ponieważ pochodna ta liczona jest przy założeniu, że w podukładzie A jest ustalona liczba elektronów N^A oraz ustalony jest działający na nie zewnętrzny potencjał $v_{\text{ext}}^A(r)$, zatem równa się ona wziętemu z ujemnym znakiem ciśnieniu działającemu na ten podukład z zewnątrz na powierzchni $r=r_i$. Ciśnienie to, oznaczone jako $P(r=r_i^+)$, jest wywierane przez gaz elektronowy podukładu B tuż nad wspomnianą powierzchnią graniczną, tzn. w punkcie $r=r_i^+$. Analogiczne wnioski otrzymujemy w przypadku podukładu B: wyrażenie $-(4\pi r_i^2)^{-1} \partial E^B / \partial r_i$ równa się pochodnej $\partial E^B / \partial v^B$ względem objętości v^B podukładu B (uwaga: dla tego podukładu zmiana objętości Δv^B związana z przyrostem Δr_i promienia granicznego r_i jest ujemna i wynosi $-4\pi r_i^2 \Delta r_i$). Pochodna ta wzięta z ujemnym znakiem równa się ciśnieniu zewnętrznemu działającemu na podukład B na

powierzchni granicznej $r=r_i$, tzn. lokalnemu ciśnieniu $P(r=r_i^-)$ gazu elektronowego w podukładzie A występującemu tuż pod powierzchnią graniczną (tj. dla $r=r_i^-$). Ponieważ - jak to wynika z powyższej dyskusji - pochodne $\partial E^A/\partial v^A$ i $\partial E^B/\partial v^B$ są równe sobie, zatem także ciśnienia $P(r=r_i^+)$ i $P(r=r_i^-)$ po obu stronach powierzchni granicznej są równe.

Fakt ten nie ma tak prostego uzasadnienia jak w przypadku układu termodynamicznego, gdzie ze względu na zasadę addytywności energii podukładów (tzn. $E=E^A+E^B$) minimalizacja energii całego układu ze względu na r_i prowadziłaby natychmiast do równości $\partial E^A/\partial r_i = -\partial E^B/\partial r_i$. Zasada addytywności nie jest bowiem spełniona w rozważanym przypadku atomu, gdyż w równaniu (IV.77) pojawia się - oprócz energii E^A i E^B - energia $E^{AB} = -N^A C^B$ [por. (II.62,67)] związana z długozasięgowym oddziaływaniem kulombowskim pomiędzy podukładami A i B. Z tego powodu ustalenie warunku minimum energii atomu ze względu na r_i w postaci równania (IV.84) zajęło tak dużo miejsca.

6. Algorytm rozwiązania równania kwantowo-statystycznego.

Obecnie, gdy wiemy już, że w stanie atomu odpowiadającym - przy ustalonym N i ℓ - minimum funkcjonału energii $E[n, \zeta]$ (IV.1) spełnione są analityczne związki (IV.51) i (IV.84) w punktach $r=r_i$, $i=0,1,\dots,\ell$, możemy podać efektywny sposób wyznaczenia promieni granicznych $\tilde{r}=\tilde{r}(N)$ oraz rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$ odpowiadających temu minimum.

Dla uproszczenia oznaczeń zrezygnujemy w dalszym ciągu z zaznaczania *explicite* zależności ξ od N , co nie powinno prowadzić do nieporozumień, gdyż od tej chwili, mówiąc o ξ , będziemy mieć zawsze na myśli zespół promieni granicznych $\xi = \xi(N)$. Trzeba jednak pamiętać, że dla danego N możemy rozważać różne zespoły ξ promieni granicznych, a przy ustalonym ξ różne obszary stałej magnetyzacji mogące występować dla jednego zespołu. Równanie (IV.51) w połączeniu z zależnością (IV.12) albo ze znajomością wartości $\zeta(r_0)$ [ściślej: $\zeta(r_0^-)$], gdy w obszarze $r_1 < r < r_0$ magnetyzacja $\zeta(r)$ ma stałą wartość, pozwala na wyznaczenie wielkości brzegowych $n(r_0)$ i $\zeta(r_0)$ [ściślej: $n(r_0^-)$ i $\zeta(r_0^-)$], które są niezależne od N , Z i ξ , a zależą jedynie od typu przebiegu funkcji $\zeta(r)$ w przedziale (r_1, r_0) . Wtedy z równania (IV.11) możemy wyznaczyć potencjał chemiczny

$$\mu = -V(r_0) + \frac{\partial F}{\partial n}(n(r_0), \zeta(r_0)) \quad . \quad (IV.86)$$

Dla sferycznego atomu o liczbie atomowej Z , liczbie elektronów N i promieniu r_0 z twierdzenia Gaussa wynika kulombowska postać pola elektrycznego $-\frac{dV}{dr}(r)$ dla $r \geq r_0$:

$$-\frac{dV}{dr}(r) = \frac{Z-N}{r^2} \quad . \quad (IV.87)$$

Całkując równanie różniczkowe (IV.87) od $r = \infty$ do $r = r_0$, przy warunku znikania potencjału elektrostatycznego w $r = \infty$ [por. (IV.9)], otrzymujemy warunki brzegowe w $r = r_0$:

$$V(r_0) = \frac{Z-N}{r_0} \quad , \quad (IV.88)$$

$$\frac{dV}{dr}(r_0) = -\frac{Z-N}{r_0^2} \quad . \quad (IV.89)$$

Wobec tego potencjał chemiczny (IV.86) staje się jednoznacznie wyznaczony przez Z , N i r_0 oraz wielkości brzegowe $n(r_0)$ i $\zeta(r_0)$. W $r=0$ spełniony jest trzeci warunek brzegowy (IV.42).

Warunki (IV.40) ciągłości potencjału $V(r)$ w punktach $r=r_i$ dają przy pomocy równania (IV.11) następujący związek:

$$\frac{\partial F}{\partial n}(n(r_i^-), \zeta(r_i^-)) = \frac{\partial F}{\partial n}(n(r_i^+), \zeta(r_i^+)) \quad (\text{IV.90})$$

($i=1, \dots, \ell$). Drugą relację wiążącą wielkości $n(r_i^-)$, $\zeta(r_i^-)$ i $n(r_i^+)$, $\zeta(r_i^+)$ jest równanie (IV.84). Ponieważ po każdej stronie powierzchni $r=r_i$ albo znamy wartość $\zeta(r)$ (która jest stałą równą -1 lub $+1$), albo obowiązuje równanie (IV.12), z którego można wyznaczyć $\zeta(r)$ w zależności od $n(r)$, zatem relacje (IV.84) i (IV.90) stanowią razem układ 2 równań nieliniowych na 2 niewiadome: $n(r_i^-)$ i $n(r_i^+)$. Po jego rozwiązaniu i (ewentualnym) skorzystaniu z (IV.12) znamy wszystkie cztery wielkości: $n(r_i^-) \equiv n_i^-$, $\zeta(r_i^-) \equiv \zeta_i^-$, $n(r_i^+) \equiv n_i^+$, $\zeta(r_i^+) \equiv \zeta_i^+$. Są to stałe niezależne od N , ξ (i Z), lecz zależne tylko od wyboru funkcji $F(n, \zeta)$ i typu zależności $\zeta(r)$ po każdej ze stron powierzchni $r=r_i$; jest to wynikiem tego, że wyznaczamy je z równań niezależnych *explicite* od r_i .

W ten sposób dysponujemy odpowiednimi warunkami, które razem z równaniem kwantowo-statystycznym (IV.39) wystarczają zarówno do znalezienia promieni granicznych ξ jak i rozkładów $n(r)$ oraz $\zeta(r)$. Poniżej przedstawiamy w skrócie iteracyjny algorytm rozwiązania równania (IV.39):

1. Dane Z , N oraz ℓ i obszary stałości $\zeta(r)$.
2. Z relacji (IV.51) i (ewentualnie) (IV.12) znajdujemy

$n(r_0)$ i $\zeta(r_0)$.

3. Z relacji (IV.84), (IV.90) i (ewentualnie) (IV.12) znajdujemy n_i^- dla $i=1, \dots, \ell$.
4. Wybieramy początkowe $\underline{r}=(r_0, \dots, r_\ell)$.
5. Obliczamy μ przy pomocy (IV.86) i (IV.88).
6. Z warunków brzegowych (IV.88-89) obliczamy $V(r_0)$ i $\frac{dV}{dr}(r_0)$.
7. Całkujemy równanie (IV.39) od $r=r_0$ do $r=0$, korzystając po drodze z warunków zszycia (IV.40-41).
8. Ze znalezionej w punkcie 7. zależności $V(r)$ obliczamy $rV(r)|_{r=0}$ oraz - przy pomocy relacji (IV.11) i (IV.12) - wartości $n(r_i^-)$, $i=1, \dots, \ell$.
9. W sposób iteracyjny zmieniamy \underline{r} i powtarzamy kroki 5-8 tak, aby ostatecznie zostały spełnione równania:
(IV.42) oraz

$$n(r_i^-) = n_i^- \quad . \quad (IV.91)$$

Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na to, że wybór równania (IV.91) jest w pewnym stopniu dowolny, bo wobec użycia w punkcie 7. warunków zszycia (IV.40), z których wynikają relacje (IV.90), równanie to jest równoważne równaniu

$$n(r_i^+) = n_i^+ \quad , \quad (IV.92)$$

ładź równaniu

$$\zeta(r_i^-) = \zeta_i^- \quad , \quad (IV.93)$$

gdy $-1 < \zeta(r) < 1$ dla $r_{i+1} < r < r_i$, ładź równaniu

$$\zeta(r_i^+) = \zeta_i^+ \quad , \quad (IV.94)$$

gdy $-1 < \zeta(r) < 1$ dla $r_i < r < r_{i-1}$. Niektóre z tych równań mogą okazać się w użyciu wygodniejsze od pozostałych dla konkretnej funkcji $F(n, \zeta)$. Również w miejsce równania kwantowo-statystycznego (IV.39) na potencjał $V(r)$ można użyć

równoważnego równania na $n(r)$ lub równania na $\zeta(r)$. Równania te otrzymujemy przez kombinację równań (IV.39), (IV.11) i (IV.12) (por. rozdz. V.3,4 poniżej).

Gdy znajdziemy w opisany sposób ξ i $V(r)$, przy pomocy (IV.11) i (IV.12) możemy wyznaczyć $n(r)$ i $\zeta(r)$, a następnie obliczyć energię $E(N)=E[n,\zeta]$ [por. równania (IV.30,25,28,29)], która oczywiście będzie zależeć jeszcze od uczynionego wcześniej wyboru ℓ . Dopiero porównanie wartości energii $E(N)$ odpowiadających różnym ℓ pozwala odpowiedzieć na pytanie, która z nich jest najmniejsza.

Na szczęście okazuje się, że nie dla każdego ℓ i nie dla każdego układu przedziałów stałości $\zeta(r)$ równanie kwantowo-statystyczne ma rozwiązanie przy spełnieniu odpowiednich warunków w punktach $r=r_i$. Nie będziemy tu jednak prowadzić ogólnych rozważań na temat selekcji tych rozwiązań . Dla konkretnych funkcji $F(n,\zeta)$ można pokazać bez rozwiązywania równania kwantowo-statystycznego , że możliwe wartości ℓ są bardzo ograniczone, a jest to wynikiem monotoniczności potencjału V jako funkcji r . W przypadku proponowanej funkcji $F(n,\zeta)$ (II.68) możliwymi wartościami ℓ są 0 i 1 ; patrz rozdział V.5.

ROZDZIAŁ V :

ATOM KWANTOWO-STATYSTYCZNY W POLU MAGNETYCZNYM.

W poprzednim rozdziale dokonaliśmy dokładnej analizy problemu minimalizacji funkcjonału energii atomu w postaci (IV.1), gdzie funkcja F była w zasadzie dowolną funkcją n i ζ . Uzyskane tam wyniki zastosujemy obecnie do znalezienia ścisłego rozwiązania problemu atomu kwantowo-statystycznego, gdy funkcja $F(n, \zeta)$ dana jest wyrażeniem (II.68) (patrz rozdz. II.3).

1. Brak spontanicznej magnetyzacji atomu ($B=0$).

Na początek rozważmy przypadek, gdy pole magnetyczne zeruje się:

$$B = 0 \quad . \quad (V.1)$$

Wtedy funkcja $F(n, \zeta)$ (II.68) przyjmuje postać:

$$F(n, \zeta) = \kappa_k(\zeta)n^{5/3} - \kappa_a(\zeta)n^{4/3} \quad ; \quad (V.2)$$

nie można jednak *a priori* stwierdzić, że zerowemu polu magnetycznemu odpowiada zerowa magnetyzacja, tzn. $\zeta=0$. Aby dowieść, że jest tak w istocie - co oznacza, że atom TFD nie magnesuje się spontanicznie, musimy w pierw - zgodnie z dyskusją w rozdz. IV.1 - określić położenie minimum funkcji $F(n, \zeta)$ (V.2) ze względu na ζ .

Warunek konieczny wystąpienia minimum funkcji $F(n, \zeta)$ (V.2) wewnątrz przedziału $-1 < \zeta < 1$ ma postać

$$\frac{\partial F(n, \zeta)}{\partial \zeta} = \kappa_k'(\zeta)n^{5/3} - \kappa_a'(\zeta)n^{4/3} = 0 \quad , \quad (V.3)$$

gdzie

$$\kappa_k'(\zeta) \equiv \frac{d\kappa_k(\zeta)}{d\zeta} = \frac{5}{6} \kappa_{k0} [(1+\zeta)^{2/3} - (1-\zeta)^{2/3}] \quad , \quad (V.4)$$

$$\kappa_a'(\zeta) \equiv \frac{d\kappa_a(\zeta)}{d\zeta} = \frac{2}{3} \kappa_{a0} [(1+\zeta)^{1/3} - (1-\zeta)^{1/3}] \quad , \quad (V.5)$$

zgodnie z zależnościami (II.49,56).

Jednym z rozwiązań równania (V.3) jest

$$\zeta = 0 \quad , \quad (V.6)$$

gdyż wtedy $\kappa_k'(\zeta) = \kappa_a'(\zeta) = 0$. W tym przypadku druga pochodna F względem ζ wynosi

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial \zeta^2}(n, \zeta=0) &= \kappa_k''(0)n^{5/3} - \kappa_a''(0)n^{4/3} = \\ &= \kappa_k''(0)n^{4/3} \left[n^{1/3} - \frac{\kappa_a''(0)}{\kappa_k''(0)} \right] = \\ &= \frac{10}{9} \kappa_{k0} n^{4/3} \left[n^{1/3} - \frac{2}{5} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} \right] \quad . \quad (V.7) \end{aligned}$$

Pochodne $\kappa_a''(0)$ i $\kappa_k''(0)$ obliczyliśmy tu przy pomocy wyrażeń:

$$\kappa_k''(\zeta) = \frac{d^2 \kappa_k(\zeta)}{d\zeta^2} = \frac{5}{9} \kappa_{k0} [(1+\zeta)^{-1/3} + (1-\zeta)^{-1/3}] \quad , \quad (V.8)$$

$$\kappa_a''(\zeta) = \frac{d^2 \kappa_a(\zeta)}{d\zeta^2} = \frac{2}{9} \kappa_{a0} [(1+\zeta)^{-2/3} + (1-\zeta)^{-2/3}] \quad , \quad (V.9)$$

które wynikają z (V.4,5). Ponieważ - zgodnie z (V.7) - mamy

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \zeta^2}(n, \zeta=0) > 0 \quad , \quad \text{gdy } n^{1/3} > \frac{2}{5} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} \quad (V.10)$$

zatem wówczas funkcja F ma w punkcie $\zeta=0$ minimum lokalne (ze względu na ζ). Gdy $n^{1/3} < \frac{2}{5} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}}$ znak pochodnej $\partial^2 F / \partial \zeta^2(n, \zeta=0)$ ulega zmianie i punkt $\zeta=0$ odpowiada maksimum

lokalnemu funkcji F .

Jeśli istnieje niezerowe rozwiązanie $\zeta_m \neq 0$ równania (V.3), to równanie to można napisać dla $\zeta = \zeta_m$ jako

$$n^{1/3} = \frac{\kappa_a'(\zeta_m)}{\kappa_k'(\zeta_m)} \quad . \quad (V.11)$$

Zgodnie z wyrażeniami (V.4,5) zależność ilorazu $\kappa_a'(\zeta)/\kappa_k'(\zeta)$ od ζ jest następująca:

$$\frac{\kappa_a'(\zeta)}{\kappa_k'(\zeta)} = \frac{4}{5} \frac{1}{(1+\zeta)^{1/3} + (1-\zeta)^{1/3}} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} \quad . \quad (V.12)$$

Iloraz ten jest zatem parzystą, ograniczoną funkcją ζ , która rośnie monotonicznie w przedziale $0 \leq \zeta \leq 1$ [bo pochodna mianownika $(1+\zeta)^{1/3} + (1-\zeta)^{1/3}$ w (V.12) , równa $\frac{1}{3}[(1+\zeta)^{-2/3} - (1-\zeta)^{-2/3}]$, jest w tym przedziale stale ujemna (poza punktem $\zeta=0$, gdzie się zeruje)]. Wynika stąd, że równanie (V.11) ma rozwiązanie $\zeta = \zeta_m \neq 0$ tylko wtedy, gdy gęstość n spełnia warunek:

$$\frac{\kappa_a'(0)}{\kappa_k'(0)} < n^{1/3} \leq \frac{\kappa_a'(1)}{\kappa_k'(1)} \quad , \quad (V.13)$$

czyli

$$\frac{2}{5} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} < n^{1/3} \leq \frac{2^{5/3}}{5} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} \quad . \quad (V.14)$$

Ponadto, jeśli istnieje rozwiązanie $\zeta = \zeta_m$, wówczas występuje zawsze drugie rozwiązanie $\zeta = -\zeta_m$, a jest to konsekwencją symetrii funkcji $F(n, \zeta)$ (V.2):

$$F(n, \zeta) = F(n, -\zeta) \quad . \quad (V.15)$$

Ta dwuznaczność wartości ζ fizycznie oznacza, że w naszym modelu w nieobecności pola magnetycznego B energia elektronu

nie ulega zmianie przy odwróceniu jego spinu. Powstaje zatem dowolność w wyborze znaku ζ ; dalej w tej sekcji przyjmujemy, że $0 \leq \zeta \leq 1$.

Aby stwierdzić, jakiemu rodzajowi ekstremum funkcji F odpowiada rozwiązanie równania (V.11), obliczamy drugą pochodną F względem ζ w punkcie $\zeta = \zeta_m$:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 F}{\partial \zeta^2}(n, \zeta = \zeta_m) &= \kappa_k''(\zeta_m) n^{5/3} - \kappa_a''(\zeta_m) n^{4/3} = \\
 &= n^{4/3} [n^{1/3} \kappa_k''(\zeta_m) - \kappa_a''(\zeta_m)] = \\
 &= \left[\frac{\kappa_a'}{\kappa_k'} \right]^4 \left[\frac{\kappa_a''}{\kappa_k'} \kappa_k'' - \kappa_a'' \right] \Big|_{\zeta = \zeta_m} = \\
 &= - \frac{(\kappa_a')^4}{(\kappa_k')^3} \frac{\kappa_a'' \kappa_k' - \kappa_a' \kappa_k''}{(\kappa_k')^2} \Big|_{\zeta = \zeta_m} = \\
 &= - \frac{(\kappa_a')^4}{(\kappa_k')^3} \left[\frac{\kappa_a'}{\kappa_k'} \right]' \Big|_{\zeta = \zeta_m} = \\
 &= - \frac{(\kappa_a')^4}{(\kappa_k')^3} \frac{4\kappa_{a0}}{5\kappa_{k0}} \left[\frac{(1+\zeta)^{1/3} - (1-\zeta)^{1/3}}{(1+\zeta)^{2/3} - (1-\zeta)^{2/3}} \right]' \Big|_{\zeta = \zeta_m} = \\
 &= - \frac{4\kappa_{a0} (\kappa_a')^4}{5\kappa_{k0} (\kappa_k')^3} \left[\frac{1}{(1+\zeta)^{1/3} + (1-\zeta)^{1/3}} \right]' \Big|_{\zeta = \zeta_m} = \\
 &= - \frac{4\kappa_{a0} (\kappa_a')^4}{5\kappa_{k0} (\kappa_k')^3} \frac{(1+\zeta)^{-2/3} - (1-\zeta)^{-2/3}}{[(1+\zeta)^{1/3} + (1-\zeta)^{1/3}]^2} \Big|_{\zeta = \zeta_m}, \quad (V.16)
 \end{aligned}$$

gdzie ' oznacza wszędzie pochodną $\frac{d}{d\zeta}$. Ponieważ dla $\zeta > 0$ pochodna $\kappa_k'(\zeta)$ jest dodatnia, zatem - zgodnie z końcowym

wyrażeniem (V.16). - zachodzi nierówność:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \zeta^2}(n, \zeta = \zeta_m) < 0 \quad . \quad (V.17)$$

Oznacza to, że jeśli w punkcie $\zeta = \zeta_m$, $0 < \zeta_m < 1$, mamy ekstremum lokalne funkcji F , to zawsze jest to maksimum, a zatem funkcja F nie może mieć minimów lokalnych w przedziale $-1 < \zeta < 1$ poza punktem $\zeta = 0$ (V.6). Minimum lokalne funkcji F wystąpi natomiast na brzegu tego przedziału, tzn. w punkcie

$$\zeta = 1 \quad (V.18)$$

[oczywiście, jeśli tak jest, to - zgodnie z (V.15) - automatycznie wystąpi analogiczne minimum w drugim punkcie brzegowym: $\zeta = -1$], jeśli tylko pochodna $\partial F / \partial \zeta$ jest ujemna w tym punkcie:

$$\frac{\partial F}{\partial \zeta}(n, \zeta = 1) < 0 \quad . \quad (V.19)$$

Warunek ten - zgodnie z pierwszą równością (V.3) - zachodzi wówczas, gdy $n^{1/3}$ nie przekracza wartości $\kappa_a'(1) / \kappa_k'(1)$:

$$n^{1/3} < \frac{\kappa_a'(1)}{\kappa_k'(1)} = \frac{2^{5/3}}{5} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} \quad . \quad (V.20)$$

W szczególności minimum lokalne w punkcie $\zeta = 1$ wystąpi dla $n^{1/3} < \frac{2}{5} \kappa_{a0} / \kappa_{k0}$ ($< \frac{2^{5/3}}{5} \kappa_{a0} / \kappa_{k0}$), gdy - jak wcześniej wykazaliśmy - funkcja F nie ma minimum lokalnego w punkcie $\zeta = 0$, a zatem nie ma takiego minimum wewnątrz całego przedziału $-1 < \zeta < 1$. Oznacza to, że wówczas $\zeta = 1$ (a jednocześnie $\zeta = -1$) jest punktem minimum absolutnego funkcji F , gdyż F jako ciągła i ograniczona funkcja ζ musi osiągać minimum absolutne w pewnym punkcie przedziału $-1 \leq \zeta \leq 1$. Z

kolei, gdy $n^{1/3} > \frac{2^{5/3}}{5} \kappa_{a0}/\kappa_{k0}$ ($> \frac{2}{5} \kappa_{a0}/\kappa_{k0}$), funkcja F nie ma minimum lokalnego w punkcie $\zeta=1$ (ani w punkcie $\zeta=-1$), a jedynym punktem minimum - które jest zarazem minimum absolutnym - jest $\zeta=0$. Dla przedziału $\frac{2}{5} \kappa_{a0}/\kappa_{k0} < n^{1/3} < \frac{2^{5/3}}{5} \kappa_{a0}/\kappa_{k0}$ mamy jednocześnie minimum lokalne zarówno w punkcie $\zeta=0$ jak i $\zeta=1$ (oraz $\zeta=-1$) i aby stwierdzić, gdzie występuje minimum absolutne, należy porównać ze sobą wartości $F(n,0)$ i $F(n,1)$:

$$\begin{aligned}
 F(n,1) - F(n,0) &= \\
 &= (2^{2/3} \kappa_{k0} n^{5/3} - 2^{1/3} \kappa_{a0} n^{4/3}) - (\kappa_{k0} n^{5/3} - \kappa_{a0} n^{4/3}) = \\
 &= (2^{2/3} - 1) \kappa_{k0} n^{5/3} - (2^{1/3} - 1) \kappa_{a0} n^{4/3} = \\
 &= (2^{2/3} - 1) \kappa_{k0} n^{4/3} \left[n^{1/3} - \frac{1}{2^{1/3} + 1} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} \right], \quad (V.21)
 \end{aligned}$$

skąd wynika, że

$$F(n,1) < F(n,0) \quad , \quad \text{gdy } n^{1/3} < \frac{1}{2^{1/3} + 1} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} \quad . \quad (V.22)$$

Ostatni wynik jest zgodny z poprzednimi wnioskami dotyczącymi położenia minimum absolutnego funkcji $F(n,\zeta)$ (V.2), gdyż spełnione są zależności:

$$\frac{2}{5} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} < \frac{1}{2^{1/3} + 1} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} < \frac{2^{5/3}}{5} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} \quad (V.23)$$

(bo zachodzi: $1/(2^{1/3} + 1) = 2/(2^{4/3} + 2) = 2/(16^{1/3} + 2) > 2/(27^{1/3} + 2) = 2/5$ oraz $1/(2^{1/3} + 1) = 2^{5/3}/(4 + 2^{5/3}) < 2^{5/3}/(4 + 1) = 2^{5/3}/5$).

Wielkość n_c zdefiniowana przez równość:

$$n_c^{1/3} = \frac{1}{2^{1/3} + 1} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} \quad (V.24)$$

stanowi zatem pewną gęstość krytyczną w tym sensie, że

i) dla $n < n_c$ funkcja $F(n, \zeta)$ (V.2) ma minimum absolutne dla $\zeta=1$ (i jednocześnie dla $\zeta=-1$),

ii) natomiast, gdy $n > n_c$, minimum to leży w punkcie $\zeta=0$.

(V.25)

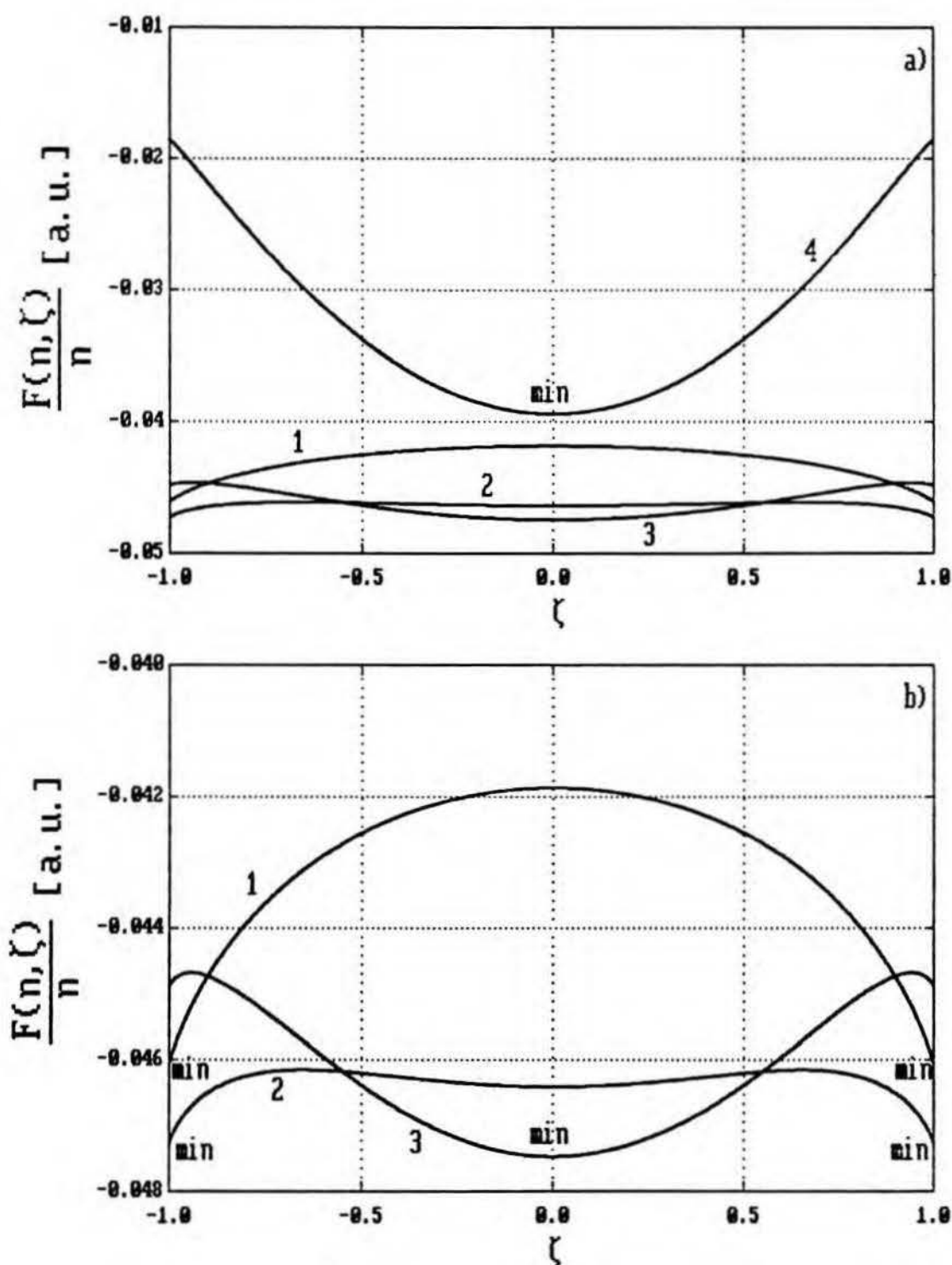
Powyższa dyskusja przebiegu funkcji $F(n, \zeta)$ i jej minimów zilustrowana jest na rys. 1, gdzie przedstawiona jest zależność $F(n, \zeta)$ od ζ dla kilku odpowiednio dobranych wartości n .

Ponieważ funkcja $F(n, \zeta)$ (V.2) może osiągać swoje minimum absolutne tylko dla $\zeta=0$ albo $\zeta=1$ (lub $\zeta=-1$), zatem - zgodnie z wynikami rozdziału IV - nasz modelowy atom w nieobecności pola magnetycznego może być zbudowany z obszarów tylko dwóch typów: obszarów nienamagnesowanych spinowo ($\zeta=0$) oraz obszarów o pełnej magnetyzacji spinowej ($\zeta=1$). Powierzchniami oddzielającymi te obszary od siebie są sfery o promieniach r_i , $i=1, \dots, \ell$, gdzie $\ell+1$ oznacza ilość tych obszarów (por. rozdz. IV.2).

W każdym z obszarów stałości $\zeta(r)$ gęstość elektronów $n(r)$ związana jest z potencjałem $V(r)$ poprzez podstawowe równanie wariacyjne (IV.11):

$$\frac{5}{3} \kappa_k (\zeta(r)) n^{2/3}(r) - \frac{4}{3} \kappa_a (\zeta(r)) n^{1/3}(r) - V(r) - \mu = 0 \quad (V.26)$$

To równanie kwadratowe w zmiennej $n^{1/3}(r)$ ma dwa



Rys. V.1-a) i -b). Przebieg funkcji $F(n, \zeta)$ (V.2) w przedziale $-1 \leq \zeta \leq 1$ dla $n = n_1 \equiv 0.0006$ a.u. (krzywa 1), $n = n_2 \equiv 0.0013$ a.u. (krzywa 2), $n = n_3 \equiv 0.002$ a.u. (krzywa 3) i $n = n_4 \equiv 0.006$ a.u. (krzywa 4); $n_1^{1/3} < \frac{2}{5} \pi a_0 / \pi k_0 < n_2^{1/3} < \frac{1}{2^{1/3} + 1} \pi a_0 / \pi k_0 < n_3^{1/3} < \frac{2^{5/3}}{5} \pi a_0 / \pi k_0 < n_4^{1/3}$. "min" oznacza minimum absolutne. Rys. b) stanowi powiększony fragment rys. a).

rozwiązania:

$$n^{1/3}(r) = n_+^{1/3}(r) = \frac{2\kappa_a(\zeta(r))}{5\kappa_k(\zeta(r))} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{15}{4} \frac{\kappa_k(\zeta(r))}{\kappa_a^2(\zeta(r))} [V(r) + \mu]} \right], \quad (V.27)$$

$$n^{1/3}(r) = n_-^{1/3}(r) = \frac{2\kappa_a(\zeta(r))}{5\kappa_k(\zeta(r))} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{15}{4} \frac{\kappa_k(\zeta(r))}{\kappa_a^2(\zeta(r))} [V(r) + \mu]} \right], \quad (V.28)$$

różniące się znakiem przed pierwiastkiem; należy przy tym pamiętać, że $\zeta(r)$ jest w każdym z przedziałów $r_{i+1} < r < r_i$ wielkością stałą, równą 0 lub 1. W różnych przedziałach $r_{i+1} < r < r_i$ mogą obowiązywać różne rozwiązania równania (V.26), tzn. $n_+(r)$ lub $n_-(r)$, pod warunkiem, że wszędzie zachowana będzie nieujemność gęstości elektronowej $n(r)$; stąd wynika, że rozwiązanie $n_-(r)$ jest dozwolone tylko w tych obszarach atomu, gdzie $V(r) + \mu < 0$.

W punktach $r=r_i$ muszą być spełnione równania (IV.84) i (IV.90), które stanowią warunki minimum energii atomu $E(N, r)$ ze względu na r_i ($i=1, \dots, \ell$). Ponieważ w rozważanym przypadku mamy tylko jeden typ powierzchni granicznej $r=r_i$, odpowiadający sytuacji, gdy po jednej stronie tej powierzchni mamy $\zeta=0$, zaś po drugiej $\zeta=1$, natomiast równania (IV.84,90) nie zawierają r_i *explicite*, wobec tego równania (IV.84,90) mają tę samą postać dla każdego i , a zatem mamy do rozwiązania tylko jeden układ równań (IV.84,90). Gdy oznaczymy przez n_n wielkość $n(r_i)$ po tej

stronie powierzchni granicznej $r=r_i$, gdzie $\zeta=0$, natomiast przez n_m tą samą wielkość po tej stronie, gdzie $\zeta=1$ [ściślej: $n_n=n(r_i^-)$, $n_m=n(r_i^+)$, gdy $\zeta(r)=0$ dla $r_{i+1}<r<r_i$ i $\zeta(r)=1$ dla $r_i<r<r_{i-1}$, natomiast $n_n=n(r_i^+)$, $n_m=n(r_i^-)$, gdy $\zeta(r)=1$ dla $r_{i+1}<r<r_i$ i $\zeta(r)=0$ dla $r_i<r<r_{i-1}$], to dla funkcji $F(n,\zeta)$ (V.2) równania (IV.90) i (IV.84) przyjmują odpowiednio postać:

$$\frac{5}{3}\kappa_{k0}n_n^{2/3} - \frac{4}{3}\kappa_{a0}n_n^{1/3} = \frac{5}{3}2^{2/3}\kappa_{k0}n_m^{2/3} - \frac{4}{3}2^{1/3}\kappa_{a0}n_m^{1/3}, \quad (V.29)$$

$$\frac{2}{3}\kappa_{k0}n_n^{5/3} - \frac{1}{3}\kappa_{a0}n_n^{4/3} = \frac{2}{3}2^{2/3}\kappa_{k0}n_m^{5/3} - \frac{1}{3}2^{1/3}\kappa_{a0}n_m^{4/3}, \quad (V.30)$$

gdzie w miejsce $\kappa_a(1)$ i $\kappa_k(1)$, występujących pierwotnie po prawych stronach powyższych równań, podstawiliśmy odpowiednio $2^{1/3}\kappa_{a0}$ i $2^{2/3}\kappa_{k0}$ [por. (II.49,56)].

Łatwym do odczytania rozwiązaniem równania (V.29) jest

$$n_n = 2n_m, \quad (V.31)$$

co po podstawieniu do (V.30) prowadzi do następujących wartości n_n i n_m :

$$n_n = \left[\frac{\kappa_{a0}}{2\kappa_{k0}} \right]^3, \quad (V.32)$$

$$n_m = \left[\frac{\kappa_{a0}}{2^{4/3}\kappa_{k0}} \right]^3, \quad (V.33)$$

lub

$$n_n = n_m = 0. \quad (V.34)$$

Równanie (V.29) ma jednak jeszcze jedno - oprócz (V.31) - rozwiązanie:

$$n_n^{1/3} + (2n_m)^{1/3} = \frac{4}{5} \frac{\kappa_{a0}}{\kappa_{k0}} \quad . \quad (V.35)$$

Niestety w tym przypadku nie da się znaleźć analitycznego rozwiązania równania powstałego z kombinacji równań (V.35) i (V.30). Można jednak dokonać tego numerycznie, w wyniku czego otrzymujemy wówczas jednoznaczne rozwiązanie:

$$n_n = \left[0.96606 \frac{\kappa_{a0}}{2\kappa_{k0}} \right]^3 \quad , \quad (V.36)$$

$$n_m = \left[0.63394 \frac{\kappa_{a0}}{2^{4/3}\kappa_{k0}} \right]^3 \quad . \quad (V.37)$$

Gęstość elektronowa i względna magnetyzacja na brzegu atomu, tzn. $n(r_0)$ i $\zeta(r_0)$, spełniają równanie (IV.51) [wynikające - podobnie jak równanie (IV.84) - z żądania minimum energii atomu $E(N, \zeta)$]. Równanie to w przypadku funkcji $F(n, \zeta)$ danej wzorem (V.2) ma postać

$$\frac{2}{3}\kappa_k(\zeta(r_0))n^{5/3}(r_0) - \frac{1}{3}\kappa_a(\zeta(r_0))n^{4/3}(r_0) = 0 \quad , \quad (V.38)$$

która daje dwa rozwiązania:

$$n(r_0) = 0 \quad (V.39)$$

oraz

$$n(r_0) = \left[\frac{\kappa_a(\zeta(r_0))}{2\kappa_k(\zeta(r_0))} \right]^3 \quad . \quad (V.40)$$

Jak pokażemy za chwilę, zerowe rozwiązanie można od razu odrzucić, jeśli nasze dalsze rozważania ograniczymy do atomów neutralnych i jonów dodatnich ($Q \geq 0$). Przyjęcie $Q \geq 0$ jest naturalnym założeniem, gdyż w oryginalnym modelu TFD - który zawsze stanowi w tej pracy punkt odniesienia - nie ma rozwiązań dla ujemnych jonów ($Q = -1, -2, \dots$) [24,27]. Wtedy

całkowity potencjał elektrostatyczny $V(r)$ jest w całym obszarze atomu malejącą funkcją r , gdyż - zgodnie z prawem Gaussa - pole elektryczne $-\frac{dV(r)}{dr}$ w każdym punkcie $0 < r < r_0$ jest dodatnie (skierowane na zewnątrz atomu):

$$-\frac{dV(r)}{dr} = \frac{Q(r)}{r^2} \equiv \frac{1}{r^2} \left[Z - \int_0^r n(r') 4\pi r'^2 dr' \right] > \frac{Z-N}{r^2} = \frac{Q}{r^2} \geq 0 \quad (V.41)$$

Przypadek $n(r_0)=0$ może mieć miejsce tylko wtedy, gdy w pobliżu brzegu atomu $n(r)=n_-(r)$, przy czym na samym brzegu atomu $V(r_0)+\mu=0$. Jednak wtedy w pewnym brzegowym obszarze atomu, gdzie $n=n_-$, zaś $\zeta=\text{const.}$ ($\zeta=0$ lub $\zeta=1$), gęstość n jest malejącą funkcją potencjału V [patrz (V.28)]. Ponieważ $V(r)$ w miarę oddalania się od brzegu atomu rośnie, zatem używając wyrażenia (V.28) na $n_-(r)$ dostaniemy ujemną - a więc niefizyczną - wartość gęstości $n(r)$ dla $r < r_0$. Oznacza to, że gęstość na brzegu atomu $n(r_0)$ nie może być równa 0 i wobec tego musi ona spełniać zależność (V.40), skąd w przypadku $\zeta(r)=0$ w przedziale $r_1 \leq r \leq r_0$ dostajemy:

$$n(r_0) \Big|_{\zeta(r_0)=0} = \left[\frac{\kappa_{a0}}{2\kappa_{k0}} \right]^3, \quad (V.42)$$

natomiast, gdy $\zeta(r)=1$ dla $r_1 \leq r \leq r_0$, mamy

$$n(r_0) \Big|_{\zeta(r_0)=1} = \left[\frac{\kappa_{a0}}{2^{4/3}\kappa_{k0}} \right]^3. \quad (V.43)$$

W obu przypadkach tylko przyjęcie $n(r)=n_+(r)$ w przedziale $r_1 \leq r \leq r_0$ stoi w zgodzie z otrzymaną wartością $n(r_0)$ (V.42) lub (V.43), gdyż $n_-^{1/3}(r) < \frac{1}{2}\kappa_a(\zeta(r))/\kappa_k(\zeta(r)) = n^{1/3}(r_0)$ zgodnie z (V.28).

Porównanie otrzymanych wcześniej możliwych wartości n_n

(V.32,34,36) z wartością brzegową $n(r_0) \Big|_{\zeta(r_0)=0}$ (V.42) oraz n_m (V.33,34,37) z $n(r_0) \Big|_{\zeta(r_0)=1}$ (V.43) pozwala stwierdzić, że zawsze spełnione są nierówności:

$$n_n \leq n(r_0) \Big|_{\zeta(r_0)=0} \quad , \quad (V.44)$$

$$n_m \leq n(r_0) \Big|_{\zeta(r_0)=1} \quad . \quad (V.45)$$

Wynika z nich, że zachodzi:

$$n(r_1+) \leq n(r_0) \quad , \quad (V.46)$$

niezależnie od tego, czy w przedziale $r_1 \leq r \leq r_0$ mamy $\zeta(r)=0$, czy $\zeta(r)=1$. Z drugiej strony, wykazaliśmy już, że $n(r)=n_+(r)$ dla $r_1 \leq r \leq r_0$. Ponieważ n_+ jest rosnącą funkcją V , zaś dla $Q \geq 0$ potencjał V maleje, gdy rośnie r , zatem w przedziale $r_1 \leq r \leq r_0$, gdzie $\zeta(r)=const.$, gęstość n jest malejącą funkcją r . Konkluzja ta jest jednak sprzeczna z nierównością (V.46), chyba, że $r_1=r_0$. Oznacza to, że uczynione założenie, że w nieobecności pola magnetycznego ($B=0$) w atomie będącym w stanie odpowiadającym minimum funkcjonału energii (II.67) istnieją jednocześnie obszary nienamagnesowane ($\zeta=0$) i obszary w pełni namagnesowane ($\zeta=1$) było fałszywe. Wobec tego w całym atomie mamy $\zeta=0$ lub $\zeta=1$.

Oczywiście przypadek $\zeta=1$ należy odrzucić. Załóżmy bowiem, że gęstość $n(r)$ minimalizuje funkcjonał $E[n,\zeta]$ przy ustalonym $\zeta=1$ i zerowym polu B . Ponieważ - zgodnie z zależnością (V.27) - gęstość $n(r)$ staje się bardzo duża, gdy $r \gtrsim 0$ (bo wtedy $V(r) \approx \frac{Z}{r}$), zatem dominującą częścią gęstości energii $\varepsilon(r)$ w pobliżu jądra jest $\kappa_k(\zeta(r))n^{5/3}(r) - \frac{Z}{r}n(r)$

[por. (II.67) i (V.2)]. Jak widać, w tym obszarze przyjęcie $\zeta(r)=0$ w miejsce $\zeta(r)=1$ powoduje obniżenie wartości $\epsilon(r)$, a w efekcie obniżenie całkowitej energii $E[n,\zeta]$. Zatem sytuacja, gdy $\zeta(r)=1$ w całym atomie, nie może odpowiadać minimum funkcjonału $E[n,\zeta]$ (II.67), gdy $B=0$. Ostatecznie z naszych dotychczasowych rozważań wynika, że w zerowym polu magnetycznym B funkcjonał energii $E[n,\zeta]$ (II.67) osiąga minimum, gdy $\zeta(r)=0$ w całym atomie.

Dla zupełności przedstawionego dowodu należałoby uwzględnić hipotetyczną sytuację, gdy $n(r)=n_+(r)$ dla $r_* < r \leq r_0$ zaś $n(r)=n_-(r)$ dla $r_1 < r < r_*$. Wówczas w przedziale $r_1 < r < r_*$ gęstość n byłaby rosnącą funkcją r - gdy $Q \geq 0$ - a zatem nierówność (V.46) mogłaby zostać spełniona. Jednakże poszukiwanie takiej wartości r_* , przy której energia atomu osiągałaby minimum prowadzi ostatecznie do równań (IV.84) i (IV.90) spełnionych w punkcie $r=r_*$, które to równania przybierają - dla funkcji $F(n,\zeta)$ danej wzorem (V.2) - postać:

$$\begin{aligned} & \frac{5}{3}\pi_k(\zeta)n_-^{2/3}(r_*) - \frac{4}{3}\pi_a(\zeta)n_-^{1/3}(r_*) = \\ & = \frac{5}{3}\pi_k(\zeta)n_+^{2/3}(r_*) - \frac{4}{3}\pi_a(\zeta)n_+^{1/3}(r_*) \quad , \quad (V.47) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{2}{3}\pi_k(\zeta)n_-^{5/3}(r_*) - \frac{1}{3}\pi_a(\zeta)n_-^{4/3}(r_*) = \\ & = \frac{2}{3}\pi_k(\zeta)n_+^{5/3}(r_*) - \frac{1}{3}\pi_a(\zeta)n_+^{4/3}(r_*) \quad , \quad (V.48) \end{aligned}$$

gdzie ζ jest takie_samo po obu stronach powyższych równań, czyli równa się 0 lub 1. Można wykazać (analitycznie), że

układ równań (V.47-48) nie ma innych rozwiązań poza rozwiązaniem tożsamościowym:

$$n_-(r_*) = n_+(r_*) \quad . \quad (V.49)$$

Oznacza to - zgodnie z równaniami (V.27-28) - że w punkcie $r=r_*$ zachodzi równość:

$$1 + \frac{15}{4} \frac{\kappa_k(\zeta)}{\kappa_a^2(\zeta)} [V(r_*) + \mu] = 0 \quad . \quad (V.50)$$

Wynika z niej, że dla $r < r_*$, gdzie $V(r) > V(r_*)$ (bo $Q \geq 0$), zależność $n(r) = n_-(r)$ (V.28) traci sens fizyczny, gdyż wyrażenie pod pierwiastkiem w (V.28) staje się ujemne.

V.2. Podstawowa funkcja gęstości elektronowej i względnej magnetyzacji oraz jej własności.

Gdy pole magnetyczne B jest różne od zera, funkcja $F(n, \zeta)$ - mająca zasadnicze znaczenie w naszym problemie - dana jest przez pełne wyrażenie (II.68). Z funkcji $F(n, \zeta)$ (II.68) można wyłączyć czynnik n , a następnie podczas badania zależności tej funkcji od ζ pomijać go (jako stałą multiplikatywną). Wygodniejsze jest też używanie w miejsce gęstości n nowej zmiennej y zdefiniowanej jako

$$y = n^{1/3} \quad . \quad (V.51)$$

Wobec tego będziemy badać zależność od ζ następującej funkcji sparametryzowanej przez y (oraz B):

$$f(y, \zeta) = \frac{F(n, \zeta)}{n} = \kappa_k(\zeta)y^2 - \kappa_a(\zeta)y - \mu_B B \zeta \quad , \quad (V.52)$$

którą poniżej będziemy nazywać funkcją podstawową. W

dalszych rozważaniach będziemy zakładać, że $B > 0$, tzn. pole \vec{B} ma zarówno kierunek, a także zwrot, osi z .

Podczas badania funkcji $f(y, \zeta)$ jako wartość odniesienia dla wielkości y wybierzemy

$$y_{00} \equiv n_{00}^{1/3} = \frac{\kappa_{a0}}{2\kappa_{k0}}, \quad (V.53)$$

gdzie n_{00} jest gęstością na brzegu nienamagnesowanego atomu TFD [patrz (III.31)]. Z tego powodu na wszystkich rysunkach zamieszczonych w tym rozdziale w miejsce y używamy bezwymiarowej wielkości \tilde{y} zdefiniowanej jako

$$\tilde{y} = \frac{y}{y_{00}}. \quad (V.54)$$

Wartości względnej magnetyzacji ζ są ograniczone do przedziału $\langle -1, 1 \rangle$ [por. (II.41)]. Jednakże - poszukując minimum funkcji podstawowej $f(y, \zeta)$ ze względu na ζ - możemy się ograniczyć do przedziału

$$0 < \zeta \leq 1. \quad (V.55)$$

Ujemne wartości ζ wykluczamy, ponieważ - gdy $B > 0$ - dla każdego $0 < \zeta \leq 1$ zachodzi nierówność:

$$f(y, \zeta) < f(y, -\zeta), \quad (V.56)$$

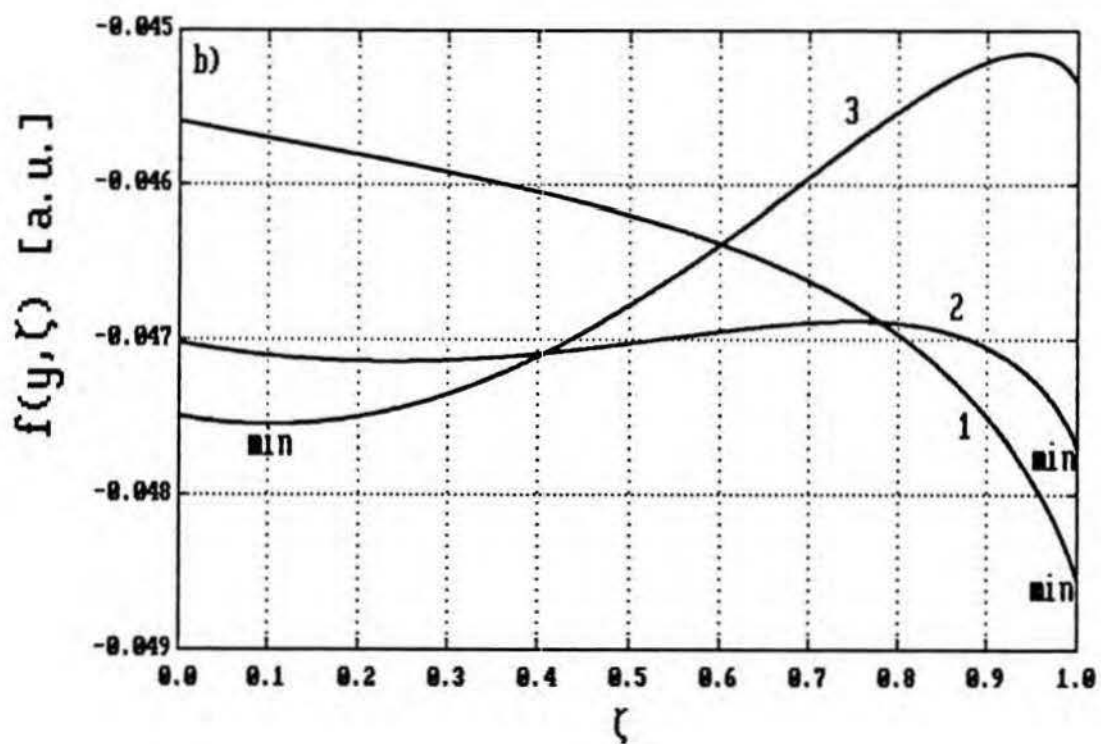
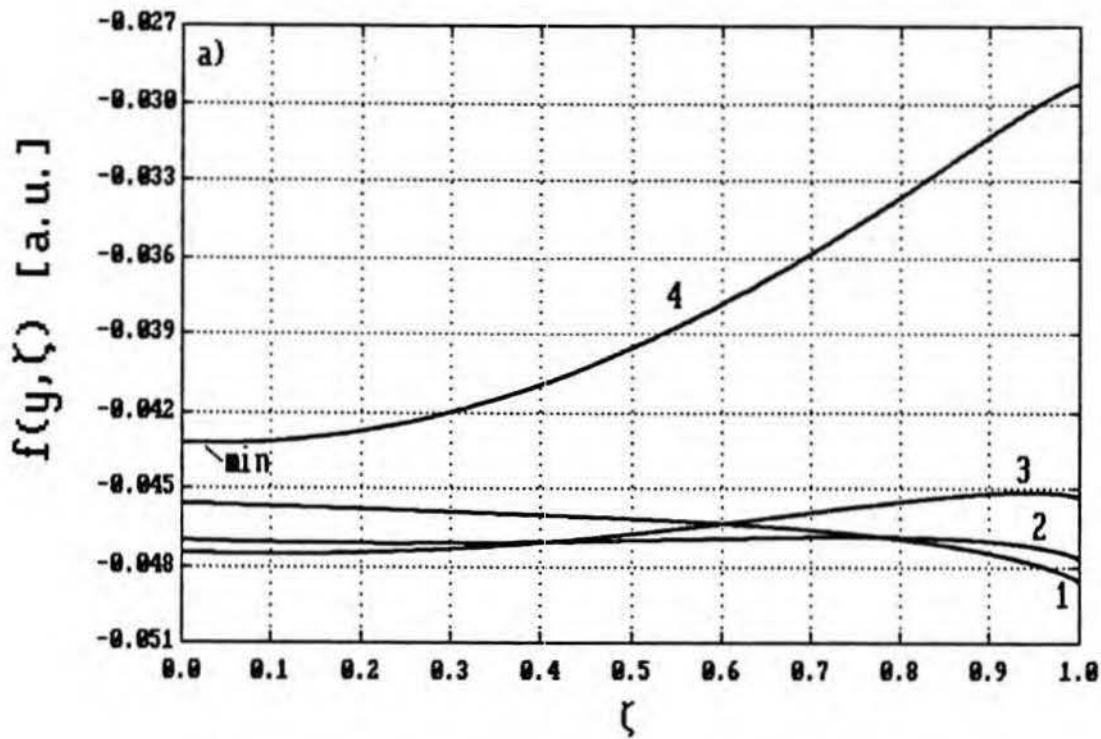
wynikająca - wobec parzystości funkcji $\kappa_a(\zeta)$ (II.56), $\kappa_k(\zeta)$ (II.49) - z definicji (V.52). Również punkt $\zeta = 0$ nie może odpowiadać minimum funkcji $f(y, \zeta)$ względem ζ , bo dla małych ζ prawdziwe jest rozwinięcie:

$$f(y, \zeta) = f(y, 0) - \mu_B B \zeta + O(\zeta^2), \quad (V.57)$$

gdym wtedy $\kappa_k(\zeta) = \kappa_{k0} + O(\zeta^2)$ oraz $\kappa_a(\zeta) = \kappa_{a0} + O(\zeta^2)$ [patrz

(V.105,106)].

W zależności od wartości y i B funkcja $f(y,\zeta)$ osiąga swoje minimum absolutne wewnątrz przedziału $0 < \zeta < 1$ lub dla $\zeta = 1$. Na rysunku V.2 pokazana jest zależność $f(y,\zeta)$ od ζ w przedziale $0 \leq \zeta \leq 1$ dla 4 różnych wartości y i ustalonego B . W miarę, jak y rośnie, zmienia się charakter tej zależności: dla dostatecznie małego y funkcja $f(y,\zeta)$ maleje jednostajnie od $\zeta = 0$ do $\zeta = 1$; następnie dla większych y pojawia się minimum i maksimum lokalne w przedziale $0 < \zeta < 1$, lecz minimum absolutne jest nadal dla $\zeta = 1$. Dla jeszcze większych y minimum lokalne dla $0 < \zeta < 1$ staje się minimum absolutnym, zaś gdy y wzrośnie jeszcze bardziej, znika maksimum dla $0 < \zeta < 1$ - minimum lokalne w przedziale $0 < \zeta < 1$ (=minimum absolutne) pozostaje [uwaga: minimum funkcji $f(y,\zeta)$ leży - dla dowolnie dużego y - w punkcie $\zeta > 0$; gdy y rośnie położenie tego minimum szybko przesuwa się w stronę $\zeta = 0$, tak, że na rys. V.2-a) w przypadku krzywej 4 trudno stwierdzić, że $\zeta > 0$ w punkcie minimum, choć jest tak w rzeczywistości]. Istnieją zatem pewne krytyczne wartości y (i odpowiadające im krytyczne wartości gęstości elektronowej n), przy przejściu przez które charakter zależności $f(y,\zeta)$ od ζ ulega jakościowym zmianom; te krytyczne wartości zależą oczywiście od pola B . Z naszego punktu widzenia szczególnie ważne są dwie wartości krytyczne, nazwijmy je $y_{c1}(B)$, $y_{c2}(B)$. Wielkość $y_{c1}(B)$ oznacza wartość y , dla której pojawia się - przy wzroście y - minimum lokalne funkcji podstawowej $f(y,\zeta)$ w przedziale $0 < \zeta < 1$, natomiast $y_{c2}(B)$ [$> y_{c1}(B)$] jest taką wartością y , dla której wspomniane minimum staje się



Rys. V.2-a) i -b). Przebieg funkcji podstawowej $f(y, \zeta)$ (V.52) w przedziale $0 \leq \zeta \leq 1$ dla $\tilde{y}=0.8$ (krzywa 1), $\tilde{y}=0.9$ (krzywa 2), $\tilde{y}=1.0$ (krzywa 3) i $\tilde{y}=1.3$ (krzywa 4). $B=5 \cdot 10^6$ Gs. "min" oznacza minimum absolutne funkcji $f(y, \zeta)$ ze względu na ζ . Rys. b) jest powiększonym fragmentem rys. a).

minimum absolutnym.

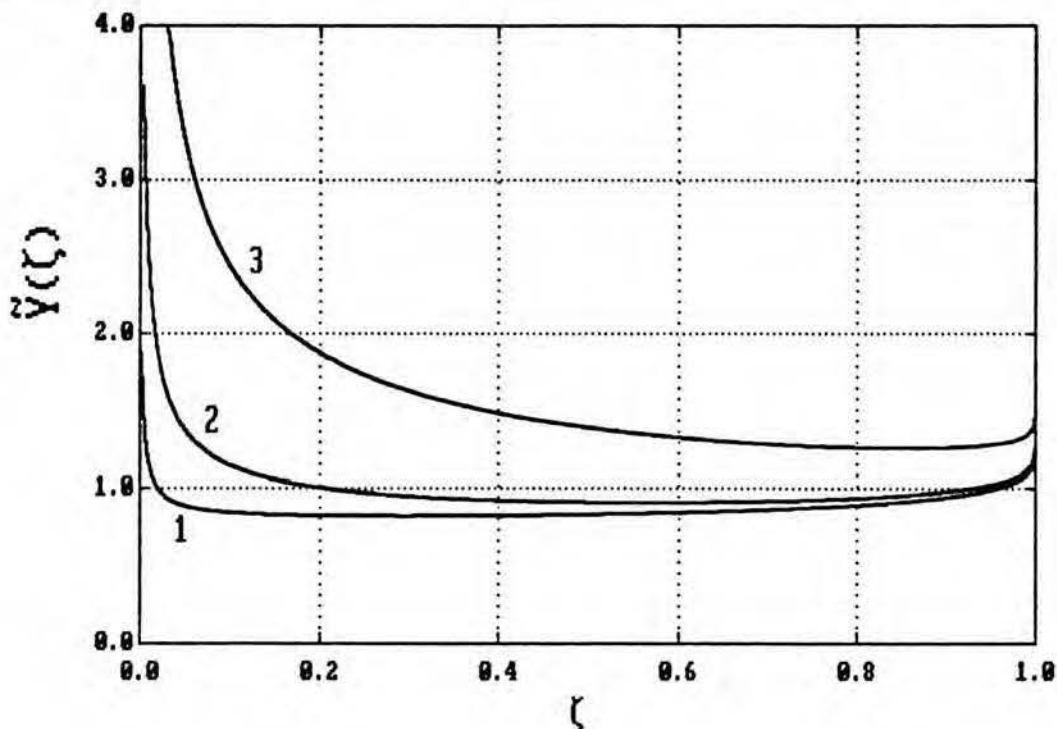
W punkcie minimum lokalnego znajdującego się wewnątrz przedziału $0 < \zeta < 1$ musi być spełnione równanie:

$$\frac{\partial f(y, \zeta)}{\partial \zeta} = \kappa_k'(\zeta)y^2 - \kappa_a'(\zeta)y - \mu_B B = 0 \quad , \quad (V.58)$$

gdzie ' oznacza - tak jak poprzednio - pochodną $\frac{d}{d\zeta}$. Dla dodatnich wartości ζ , B i nieujemnych wartości y równanie (V.58) jest równoważne poniższemu równaniu:

$$y = Y(\zeta) \equiv \frac{\kappa_a' + \sqrt{\kappa_a'^2 + 4\mu_B B \kappa_k'}}{2\kappa_k'} \quad , \quad (V.59)$$

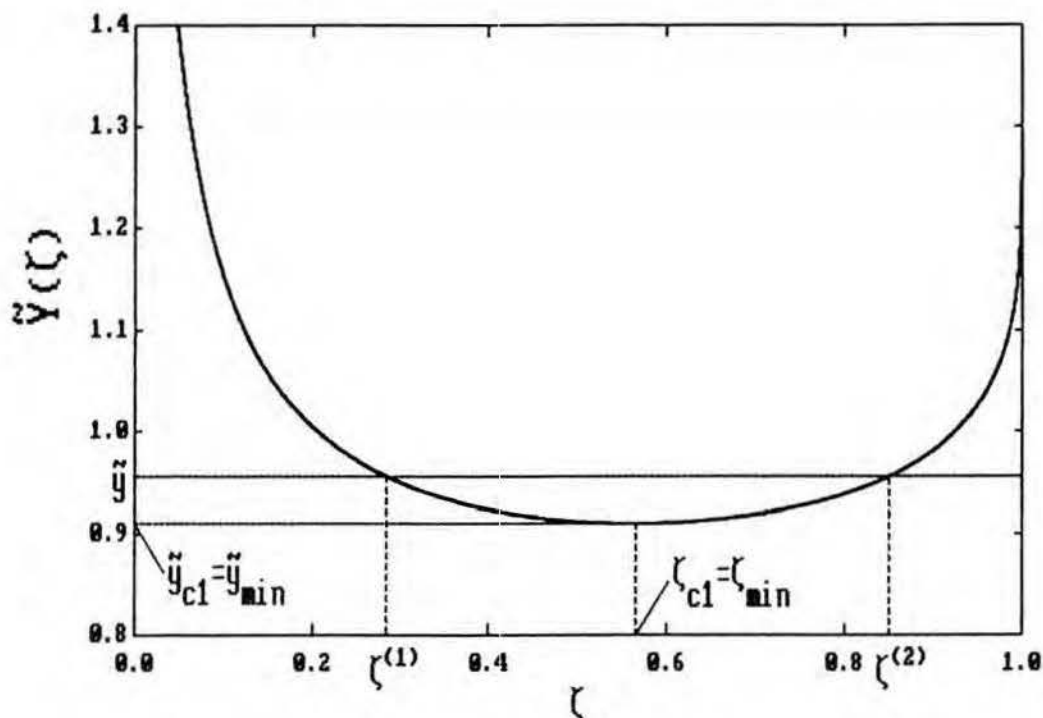
bo pochodne $\kappa_a'(\zeta)$, $\kappa_k'(\zeta)$ są dodatnie dla $0 < \zeta \leq 1$ [por.



Rys. V.3. Przebieg funkcji $\tilde{Y}(\zeta) \equiv Y(\zeta)/y_{00}$ [$\tilde{Y}(\zeta)$ będzie odtąd oznaczać bezwymiarową funkcję $Y(\zeta)/y_{00}$ proporcjonalną do funkcji $Y(\zeta)$ zdefiniowanej w równaniu (V.59)] w przedziale $0 \leq \zeta \leq 1$ dla $B=10^6$ Gs (krzywa 1), $B=10^7$ Gs (krzywa 2) oraz $B=10^8$ Gs (krzywa 3).

(V.4,5)]. Prawa strona tego równania jest funkcją ζ , której jakościowy charakter jest taki sam dla każdego $B > 0$: gdy $\zeta \rightarrow 0$, $Y(\zeta) \propto \sqrt{B/\zeta} \rightarrow \infty$, dla pewnego ζ_{\min} wewnątrz przedziału $0 < \zeta < 1$ funkcja $Y(\zeta)$ ma minimum $y_{\min} > 0$, zaś wartość $Y(\zeta=1)$, obliczona przy pomocy (V.59) i (V.4,5), jest skończona (por. rys. V.3).

Gdy $y < y_{\min}$ równanie (V.59) nie ma rozwiązania, a zatem funkcja podstawowa $f(y, \zeta)$ nie ma minimum lokalnego wewnątrz przedziału $0 < \zeta < 1$. Gdy $y_{\min} < y < Y(\zeta=1)$, istnieją dwa możliwe rozwiązania równania (V.59): $\zeta^{(1)}$ i $\zeta^{(2)}$ - przy czym $0 < \zeta^{(1)} < \zeta_{\min}$, $\zeta_{\min} < \zeta^{(2)} < 1$ (por. rys. V.4) - które



Rys. V.4 Graficzne rozwiązanie równania (V.59): $\tilde{y} = \tilde{Y}(\zeta)$ [tj. $y/y_{00} = Y(\zeta)/y_{00}$] dla $\tilde{y}_{\min} < \tilde{y} < \tilde{Y}(\zeta=1)$; $B = 10^7$ Gs. Na rysunku zaznaczono także wielkości $\zeta_{c1} = \zeta_{\min}$ i $\tilde{y}_{c1} = \tilde{y}_{\min}$ (tj. $y_{c1}/y_{00} = y_{\min}/y_{00}$) odpowiadające minimum funkcji $Y(\zeta)$ [por. (V.63,64) i dyskusję powyżej]

odpowiadają ekstremom lokalnym funkcji podstawowej $f(y, \zeta)$; liczby $\zeta^{(1)}$, $\zeta^{(2)}$ zależą zarówno od y jak i od B .

Aby stwierdzić, czy w punktach $\zeta^{(1)}$, $\zeta^{(2)}$ mamy do czynienia z minimum czy z maksimum funkcji $f(y, \zeta)$, należy zbadać znak pochodnej $\partial^2 f / \partial \zeta^2$ w tych punktach. Ponieważ dla $\zeta = \zeta^{(i)}$, $i=1,2$, spełnione jest równanie (V.58), zatem przy obliczaniu pochodnej

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2}(y, \zeta) = \kappa_k''(\zeta)y^2 - \kappa_a''(\zeta)y \quad (V.60)$$

w tych punktach możemy w miejsce y^2 wstawić wyrażenie $[\kappa_a'(\zeta)Y(\zeta) - \mu_B B] / \kappa_k'(\zeta)$, co po dalszych przekształceniach i ponownym skorzystaniu z równania (V.58) umożliwi znalezienie odpowiedniego wyrażenia na tę pochodną:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2}(Y(\zeta^{(i)}), \zeta^{(i)}) &= \kappa_k'' \left[\frac{\kappa_a'}{\kappa_k'} Y + \frac{\mu_B B}{\kappa_k'} \right] - \kappa_a'' Y \Big|_{\zeta=\zeta^{(i)}} = \\ &= \frac{\kappa_k'' \kappa_a' - \kappa_k' \kappa_a''}{\kappa_k'} Y + \frac{\kappa_k''}{\kappa_k'} \mu_B B \Big|_{\zeta=\zeta^{(i)}} = \\ &= -\kappa_k' \left[\frac{\kappa_a'}{\kappa_k'} \right]' Y - \kappa_k' \left[\frac{1}{\kappa_k'} \right]' \mu_B B \Big|_{\zeta=\zeta^{(i)}} = \\ &= \kappa_k' \frac{\kappa_a'}{\kappa_k'} Y' - \kappa_k' \left[\frac{\kappa_a'}{\kappa_k'} Y \right]' - \kappa_k' \left[\frac{\mu_B B}{\kappa_k'} \right]' \Big|_{\zeta=\zeta^{(i)}} = \\ &= \kappa_a' Y' - \kappa_k' \left[\frac{\kappa_a' Y + \mu_B B}{\kappa_k'} \right]' \Big|_{\zeta=\zeta^{(i)}} = \\ &= \kappa_a' Y' - \kappa_k' \left[Y^2 \right]' \Big|_{\zeta=\zeta^{(i)}} = \kappa_a' Y' - 2\kappa_k' Y Y' \Big|_{\zeta=\zeta^{(i)}} = \end{aligned}$$

$$= -\sqrt{x_a'^2 + 4\mu_B B x_k'} Y' \Big|_{\zeta=\zeta^{(i)}} \quad , \quad (V.61)$$

gdzie Y oznacza tu wszędzie funkcję $Y(\zeta)$ daną przez wyrażenie (V.59); postać tego wyrażenia wykorzystaliśmy *explicite* dla napisania ostatniej równości. Wobec ostatecznego rezultatu (V.61) otrzymujemy następującą zależność:

$$\operatorname{sgn} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2}(Y(\zeta^{(i)}), \zeta^{(i)}) \right] = -\operatorname{sgn}[Y'(\zeta^{(i)})] \quad . \quad (V.62)$$

Ponieważ zachodzi: $\zeta^{(1)} < \zeta_{\min} < \zeta^{(2)}$, zatem $Y'(\zeta^{(1)}) < 0$, $Y'(\zeta^{(2)}) > 0$ (por. rys. V.4), skąd - zgodnie z zależnością (V.62) - wynika, że punkt $\zeta = \zeta^{(1)}$ odpowiada minimum lokalnemu funkcji $f(y, \zeta)$ (ze względu na ζ), natomiast $\zeta = \zeta^{(2)}$ jest punktem maksimum lokalnego.

Gdy $y > Y(\zeta=1)$, rozwiązanie $\zeta = \zeta^{(2)}$ równania (V.59) przestaje istnieć, gdyż w przedziale $\zeta_{\min} < \zeta < 1$ mamy $Y(\zeta) < Y(\zeta=1)$ (por. rys. V.4). A zatem równanie to ma wówczas tylko jedno rozwiązanie $\zeta = \zeta^{(1)}$ odpowiadające minimum lokalnemu funkcji $f(y, \zeta)$.

Minimum lokalne $\zeta^{(1)}$ pojawia się, gdy wartość y przekroczy y_{\min} , czyli najmniejszą wartość y , dla której może być spełnione równanie (V.59), wobec czego należy utożsamić y_{\min} i y_{c1} ; wielkość ζ_{\min} , dla której funkcja $Y(\zeta)$ (V.59) osiąga minimum, będziemy dalej nazywać ζ_{c1} (por. rys. V.4) - a zatem zachodzi równość

$$y_{c1} = Y(\zeta_{c1}) \quad . \quad (V.63)$$

Ponieważ punkt $\zeta = \zeta_{c1}$, w którym funkcja $Y(\zeta)$ ma minimum lokalne, leży wewnątrz przedziału $0 < \zeta < 1$, zatem musi być spełniony warunek:

$$Y'(\zeta_{c1}) = 0, \quad (V.64)$$

lub równoważne mu równanie:

$$\kappa_a'' - \kappa_k'' Y(\zeta) \Big|_{\zeta = \zeta_{c1}} = 0, \quad (V.65)$$

otrzymane przy pomocy wyrażenia na pochodną Y' :

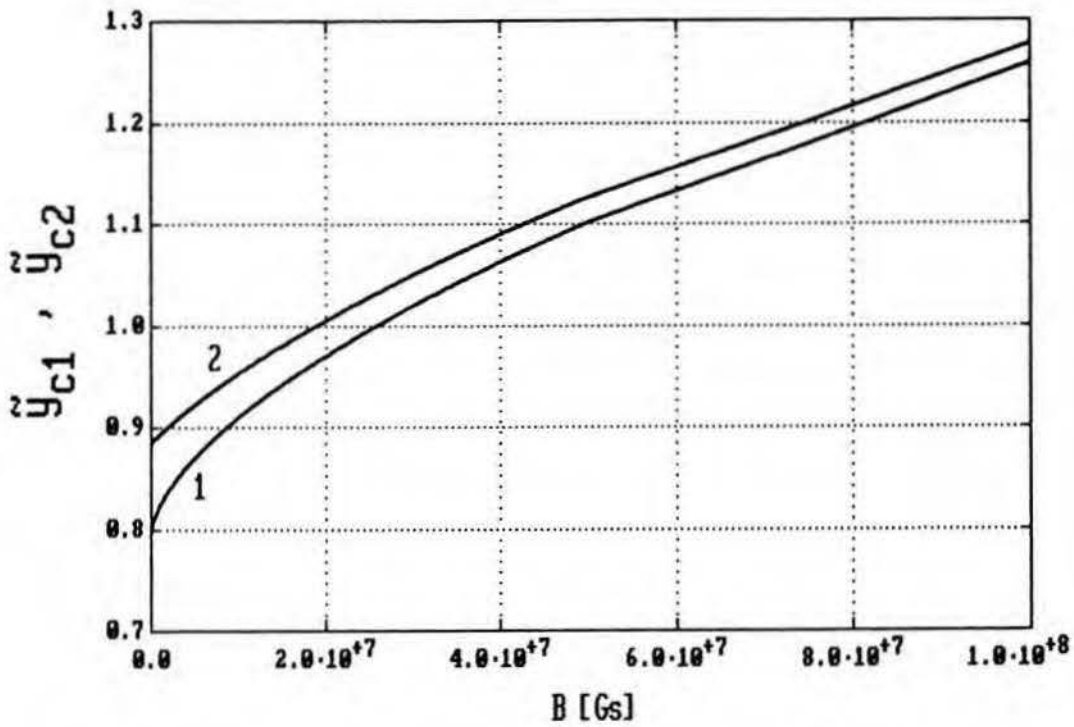
$$Y'(\zeta) = \frac{\kappa_a'' Y - \kappa_k'' Y^2}{2\kappa_k'' Y - \kappa_a''}; \quad (V.66)$$

powyższe wyrażenie dostajemy z równania (V.58) po jego zróżniczkowaniu względem ζ . Rozwiązując numerycznie równanie (V.65) dla różnych wartości pola magnetycznego B , otrzymujemy zależność $y_{c1}(B)$, którą pokazano na rys. V.5.

Druga z wielkości krytycznych, y_{c2} , oznacza - zgodnie ze swoją definicją [por. dyskusję powyżej (V.58)] - taką wartość y , przy której wartość funkcji podstawowej $f(y, \zeta)$ w punkcie minimum lokalnego wewnątrz przedziału $0 < \zeta < 1$, tzn. w punkcie $\zeta = \zeta^{(4)}(y)$, staje się równa wartości $f(y, \zeta)$ dla $\zeta = 1$ [gdzie funkcja ta też ma wtedy minimum lokalne; por. dyskusję pod (V.57)], tzn.:

$$f(y, \zeta^{(4)}(y)) \Big|_{y=y_{c2}} = f(y, 1) \Big|_{y=y_{c2}}; \quad (V.67)$$

rozpatrujemy oczywiście tylko $y \geq y_{c1}(B)$, bowiem wtedy istnieje rozwiązanie $\zeta = \zeta^{(4)}(y)$ równania (V.59). Wobec takiej definicji y_{c2} , dla $y > y_{c2}$ minimum absolutne funkcji $f(y, \zeta)$ leży w punkcie $\zeta = \zeta^{(4)}(y)$ wewnątrz przedziału $0 < \zeta < 1$;



Rys. V.5. Zależność wielkości krytycznych \tilde{y}_{c1} ($=y_{c1}/y_{00}$) (krzywa 1) i \tilde{y}_{c2} ($=y_{c2}/y_{00}$) (krzywa 2) od pola magnetycznego B .

por. dyskusję pod (V.57). W równaniu (V.67) występuje nieznaną *explicite* zależność $\zeta = \zeta^{(4)}(y)$, znana jest natomiast zależność odwrotna, którą stanowi związek $y = Y(\zeta)$ (V.59), jeśli tylko ograniczymy wartości ζ do przedziału $0 < \zeta < \zeta_{c1}(B)$, będącego przedziałem wartości funkcji $\zeta^{(4)}(y)$ (por. rys. V.4). [W tym przedziale równanie $y = Y(\zeta)$ (V.59) ma - dla $y \geq y_{c1}(B)$ - jednoznaczne rozwiązanie $\zeta = \zeta^{(4)}(y)$; rozwiązanie to odpowiada minimum lokalnemu funkcji $f(y, \zeta)$]. Dlatego zamiast wyznaczać wielkość $y = y_{c2}$ z równania (V.67), rozwiązujemy równanie

$$f(Y(\zeta), \zeta) \Big|_{\zeta = \zeta_{c2}} = f(Y(\zeta), 1) \Big|_{\zeta = \zeta_{c2}}, \quad (V.68)$$

znajdując krytyczną wartość $\zeta = \zeta_{c2}$, która odpowiada krytycznej wartości $y = y_{c2}$:

$$y_{c2} = Y(\zeta_{c2}) \quad . \quad (V.69)$$

Rozwiązanie równania (V.68) jest równoważne spełnieniu równania (V.67) - pod warunkiem, że dopuszczamy - zgodnie z powyższą dyskusją - tylko dodatnie wartości ζ mniejsze niż $\zeta_{c1}(B)$. Oznacza to, że rozpatrujemy jedynie te punkty ζ , które mogą odpowiadać minimum lokalnemu funkcji $f(y, \zeta)$ - warunek $0 < \zeta < \zeta_{c1}(B)$ jest bowiem równoważny żądaniu ujemnej wartości pochodnej $Y'(\zeta)$ [por. rys. V.4 oraz (V.62)]. Znalezionej numerycznie przy pomocy równań (V.68) i (V.69) zależność $y_{c2}(B) = Y(\zeta_{c2})$ umieszczono wraz z $y_{c1}(B)$ na rys. V.5 ; jak łatwo można zauważyć, dla każdego B zachodzi nierówność:

$$y_{c1}(B) < y_{c2}(B) \quad , \quad (V.70)$$

która jest zgodna z określeniami wielkości $y_{c1}(B)$, $y_{c2}(B)$. Z nierówności tej wynika też istnienie pewnego przedziału wartości y : $y_{c1}(B) < y < y_{c2}(B)$, w którym mamy minimum lokalne funkcji podstawowej $f(y, \zeta)$ w przedziale $0 < \zeta < 1$ nie będące minimum absolutnym; minimum absolutne występuje wówczas w punkcie $\zeta = 1$.

Gdy znaleźliśmy już zależności $y_{c1}(B)$ i $y_{c2}(B)$, a przy okazji również $\zeta_{c1}(B)$ i $\zeta_{c2}(B)$, znamy też odpowiedź na podstawowe w naszych rozważaniach pytanie o minimum absolutne funkcji $f(y, \zeta)$. Odpowiedź ta jest zawarta w poniższym stwierdzeniu:

funkcja $f(y, \zeta)$ osiąga minimum absolutne
ze względu na ζ (przy ustalonym y oraz B)

- i) dla $\zeta=1$, gdy $y < y_{c2}(B)$,
 - ii) dla ζ będącego rozwiązaniem równania
(V.59) przy warunku $Y'(\zeta) < 0$ [lub
równoważnym warunku: $0 < \zeta < \zeta_{c1}(B)$],
gdy $y > y_{c2}(B)$; wtedy $0 < \zeta < 1$.
- (V.71)

V.3. Atom I typu: $\zeta < 1$.

A. Równanie różniczkowe na $\zeta(r)$.

Pierwszym przypadkiem, który rozważymy w naszym modelu, będzie atom, w którego całym obszarze mamy:

$$0 < \zeta(r) < 1 \quad . \quad (V.72)$$

Oznacza to, że nie ma w atomie żadnych obszarów stałej względnej magnetyzacji $\zeta=1$, a zatem nie ma również powierzchni granicznych [$\ell=0$, por. (IV.18)] - zarówno $n(r)$ jak i $\zeta(r)$ są ciągłymi funkcjami w przedziale $0 < r \leq r_0$. Atom taki będziemy nazywać atorem I typu .

Zgodnie z wynikami poprzedniej sekcji, gdy $\zeta(r) < 1$, musi jednocześnie być spełniony warunek:

$$y(r) > y_{c2}(B) \quad , \quad (V.73)$$

$0 \leq r \leq r_0$ [por. (V.71)]. Czy lub kiedy ta nierówność ma miejsce - rozważymy później. Obecnie zajmiemy się rozwiązaniem problemu atomu I typu.

Podstawowe równanie wariacyjne (IV.11) dla funkcji

$F(n, \zeta)$ danej przez wyrażenie (II.68) przybiera postać:

$$\frac{5}{3} \alpha_k (\zeta(r)) y^2(r) - \frac{4}{3} \alpha_a (\zeta(r)) y(r) - \mu_B B \zeta(r) = V(r) + \mu, \quad (V.74)$$

gdzie y tak jak poprzednio oznacza $n^{1/3}$ [por. (V.51)].
Drugie podstawowe równanie wariacyjne (IV.12) - obowiązujące, gdy $|\zeta(r)| < 1$ - stanowi po prostu warunek minimum funkcji $F(n, \zeta)$ ze względu na ζ , a zatem jest równoważne równaniom (V.58) lub (V.59). Wobec tego $y(r)$ i $\zeta(r)$ związane są zależnością:

$$y(r) = Y(\zeta(r)) \quad . \quad (V.75)$$

Potencjał $V(r)$ jest zdefiniowany przez równanie (IV.9) i spełnia dla $r > 0$ równanie Poissona (IV.37). W sekcji IV.3 zaproponowaliśmy - w sposób ogólny - żeby najpierw z równania (IV.12) wyznaczyć $\zeta(r)$ jako funkcję $n(r)$ i otrzymaną zależność wstawić do równania (IV.11), skąd następnie można by znaleźć związek (IV.38) $n(r)$ z $V(r) + \mu$, który w połączeniu z równaniem Poissona (IV.37) dałby równanie kwantowo-statystyczne (IV.39) na potencjał $V(r)$. Procedura taka - choć formalnie poprawna - nie jest w przypadku rozważanej funkcji $F(n, \zeta)$ (II.68) dogodna, gdyż wymaga numerycznego rozwiązywania układu równań nieliniowych (IV.11-12) dla każdej wartości potencjału $V(r)$, w celu uzyskania prawej strony równania (IV.39), tzn. $n(V(r) + \mu)$.

W naszym przypadku dużo wygodniejsze jest rozwiązywanie - zamiast równania (IV.39) na potencjał $V(r)$ - równania na względną magnetyzację $\zeta(r)$. Wstawmy bowiem w równaniu (V.74) w miejsce $y(r)$ - zgodnie z (V.75) - funkcję $Y(\zeta(r))$.

Otrzymamy wtedy zależność potencjału $V(r)$ od $\zeta(r)$:

$$V(r) + \mu = G(\zeta(r)) \quad , \quad (V.76)$$

gdzie

$$G(\zeta) = \frac{5}{3}\kappa_k(\zeta)Y^2(\zeta) - \frac{4}{3}\kappa_a(\zeta)Y(\zeta) - \mu_B B \zeta \quad . \quad (V.77)$$

Gdy związek (V.76) wstawimy do równania Poissona (IV.37) i uwzględnimy, że $n(r)=Y^3(\zeta(r))$, otrzymamy wówczas równanie różniczkowe na $\zeta(r)$:

$$\begin{aligned} G'(\zeta(r)) \left[\frac{d^2\zeta(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\zeta(r)}{dr} \right] + G''(\zeta(r)) \left[\frac{d\zeta(r)}{dr} \right]^2 = \\ = 4\pi Y^3(\zeta(r)) \quad ; \end{aligned} \quad (V.78)$$

równanie to będziemy nazywać równaniem kwantowo-statystycznym na względną magnetyzację $\zeta(r)$. Wszystkie pojawiające się w (V.78) funkcje ζ są znanymi zależnościami analitycznymi: $Y(\zeta)$ określona jest przez drugą równość w (V.59), natomiast pochodne $G'(\zeta)$ i $G''(\zeta)$ wyrażają się następująco:

$$G'(\zeta) = \frac{5}{3} \kappa_k' Y^2 - \frac{4}{3} \kappa_a' Y + 2 \left(\frac{5}{3} \kappa_k Y - \frac{2}{3} \kappa_a \right) Y' - \mu_B B \quad , \quad (V.79)$$

$$\begin{aligned} G''(\zeta) = \frac{5}{3} \kappa_k'' Y^2 - \frac{4}{3} \kappa_a'' Y + 4 \left(\frac{5}{3} \kappa_k' Y - \frac{2}{3} \kappa_a' \right) Y' + \frac{10}{3} \kappa_k Y'^2 + \\ + 2 \left(\frac{5}{3} \kappa_k Y - \frac{2}{3} \kappa_a \right) Y'' \quad . \end{aligned} \quad (V.80)$$

Pochodną Y' obliczamy przy pomocy wzoru (V.66), zaś Y'' wyznaczamy z dwukrotnie zróżniczkowanego względem ζ równania (V.58):

$$Y'' = (2\kappa_k' Y - \kappa_a')^{-1} .$$

$$\cdot [\kappa_a''' Y - \kappa_k''' Y^2 + 2(\kappa_a'' - 2\kappa_k'' Y) Y' - 2\kappa_k' Y'^2] \quad ; \quad (V.81)$$

wyrażenia na pochodne κ_a' , κ_k' , κ_a'' , κ_k'' dane są przez równania (V.4,5,8,9), natomiast

$$\kappa_a''' = -\frac{4}{27} \kappa_{a0} [(1+\zeta)^{-5/3} - (1-\zeta)^{-5/3}] \quad , \quad (V.82)$$

$$\kappa_k''' = -\frac{5}{27} \kappa_{k0} [(1+\zeta)^{-4/3} - (1-\zeta)^{-4/3}] \quad . \quad (V.83)$$

B. Warunki brzegowe.

Warunki brzegowe określone zostaną w punktach $r=0$ i $r=r_0$. Aby znaleźć warunek brzegowy dla $\zeta(r)$ dla $r=0$, który jest równoważny warunkowi (IV.42) spełnionemu przez potencjał $V(r)$, zauważmy najpierw, że dla małych r dominującym składnikiem po prawej stronie podstawowego równania wariacyjnego (V.74) jest kulombowski potencjał jądra $\frac{Z}{r}$ wchodzący w skład $V(r)$ [por. (IV.9) i (II.61)]. Wówczas z równania (V.74) wynika, że dla małych r wielkość y staje się bardzo duża ($y \rightarrow \infty$, gdy $r \rightarrow 0$), a dominującym składnikiem po lewej stronie równania (V.74) jest $\frac{5}{3} \kappa_k(\zeta) y^2$. Wobec tego dla $r \geq 0$ zachodzi równość:

$$\frac{5}{3} \kappa_k(\zeta(r)) y^2(r) = \frac{Z}{r} \quad , \quad (V.84)$$

z której dostajemy

$$y(r) = \left(\frac{3Z}{5\kappa_k(\zeta(r))} \right)^{1/2} r^{-1/2} \quad . \quad (V.85)$$

Wówczas - aby spełnione było równanie (V.58) - małym wartościom r muszą odpowiadać dostatecznie małe wartości ζ , bo wtedy małą wartość ma występująca w tym równaniu pochodna

$\kappa_k'(\zeta) :$

$$\kappa_k'(\zeta) = \kappa_{k0} \left[\frac{10}{9} \zeta + O(\zeta^3) \right] \quad (\text{V.86})$$

[por. (V.106) poniżej]. Po wstawieniu zależności (V.85) i (V.86) do równania (V.58) - uwzględniając ponadto, że dla małych ζ funkcja $\kappa_k(\zeta)$ równa się $\kappa_{k0} + O(\zeta^2)$ - dostajemy pierwszy wyraz rozwinięcia funkcji $\zeta(r)$ dla małych r :

$$\zeta(r) = \frac{3\mu_B B}{2Z} r + (\text{wyższe potęgi } r) \quad , \quad (\text{V.87})$$

co zapisane w postaci:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\zeta(r)}{r} = \frac{3\mu_B B}{2Z} \quad (\text{V.88})$$

stanowi szukany warunek brzegowy dla $\zeta(r)$ w punkcie $r=0$.

W punkcie $r=r_0$ wartości brzegowe $n(r_0)=y^3(r_0)$ i $\zeta(r_0)$ spełniają równanie (IV.51), które dla funkcji $F(n,\zeta)$ (II.68) przyjmuje postać:

$$\frac{2}{3} \kappa_k(\zeta(r_0)) y^5(r_0) - \frac{1}{3} \kappa_a(\zeta(r_0)) y^4(r_0) = 0 \quad . \quad (\text{V.89})$$

Powyzsze równanie jest spełnione, gdy pomiędzy $\zeta(r_0)$ i $y(r_0)$ zachodzi związek:

$$y(r_0) = \frac{\kappa_a(\zeta(r_0))}{2\kappa_k(\zeta(r_0))} \quad , \quad (\text{V.90})$$

który stanowi uogólnienie równości (III.31) na przypadek magnetycznego atomu TFD. Zgodnie z zależnością (V.75) wielkość $y(r_0)$ jest równa $Y(\zeta(r_0))$, co z jednej strony - wobec dodatniej wartości funkcji $Y(\zeta)$ we wzorze (V.59) - uzasadnia pominięcie rozwiązania $y(r_0)=0$ równania (V.89); z drugiej strony - w połączeniu z (V.90) - otrzymujemy równanie:

$$Y(\zeta_0) = \frac{\alpha_a(\zeta_0)}{2\alpha_k(\zeta_0)} \quad , \quad (V.91)$$

z którego można wyznaczyć

$$\zeta(r_0) = \zeta_0 \quad , \quad (V.92)$$

a następnie obliczyć

$$y(r_0) = Y(\zeta_0) \quad . \quad (V.93)$$

Gdy znamy już brzegową wartość ζ_0 , różniczkując względem zmiennej r równanie (V.76), a następnie korzystając z warunku brzegowego dla $dV/dr(r_0)$ (IV.89), możemy obliczyć pochodną $d\zeta/dr(r_0)$:

$$\frac{d\zeta}{dr}(r_0) = [G'(\zeta_0)]^{-1} \frac{dV}{dr}(r_0) = [G'(\zeta_0)]^{-1} \frac{Z-N}{r_0} \quad ; \quad (V.94)$$

jest to trzeci - oprócz (V.88) i (V.92) - warunek brzegowy dla $\zeta(r)$.

Znajomość $\zeta(r_0)=\zeta_0(B)$ pozwala również - przy pomocy podstawowego równania wariacyjnego (V.74), zależności (V.90) oraz wyrażenia (IV.88) na $V(r_0)$ - otrzymać następujący związek dla potencjału chemicznego μ :

$$\mu = -\frac{Q}{r_0} - \frac{\alpha_a^2(\zeta_0(B))}{4\alpha_k(\zeta_0(B))} - \mu_B^B \zeta_0(B) \quad (V.95)$$

[por. (IV.86)]. Zależności tej nie wykorzystuje się podczas rozwiązywania równania kwantowo-statystycznego (V.78) na $\zeta(r)$, gdyż μ w tym równaniu - ani w stowarzyszonych warunkach brzegowych (V.88,92,94) - nie występuje. Gdy jednak zostanie znalezione rozwiązanie równania (V.78), tzn. promień r_0 i rozkład $\zeta(r)$ dla $0 \leq r \leq r_0$, wartość μ obliczona

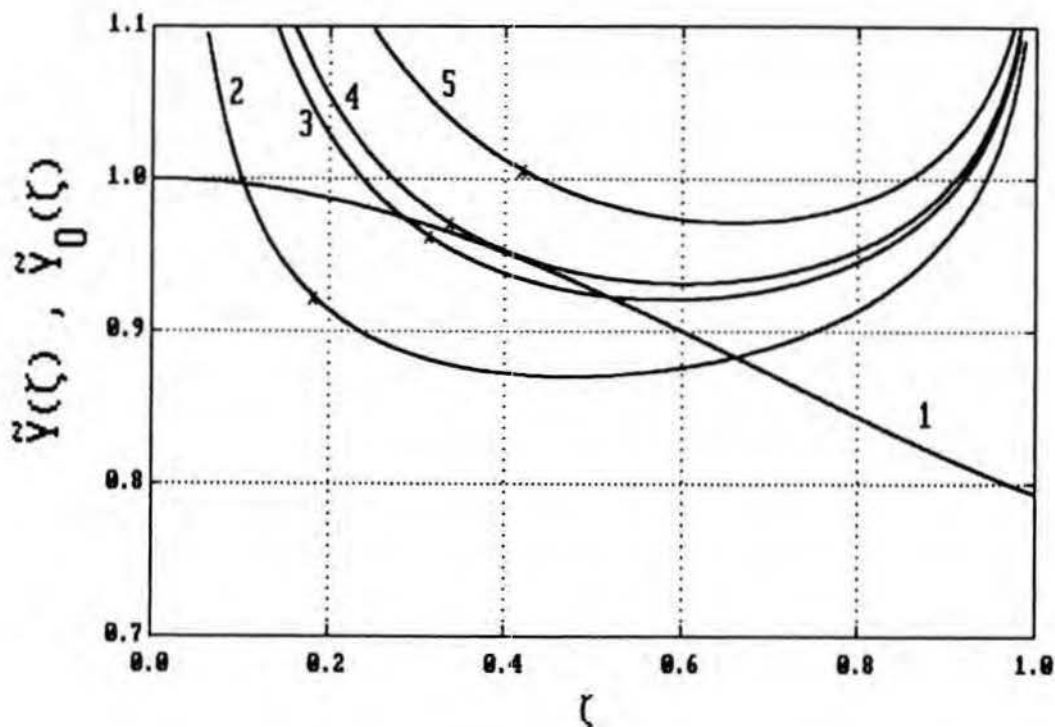
według (V.95) jest niezbędna, jeśli chcemy wyznaczyć przy pomocy równań (V.74-75) przebieg potencjału $V(r)$ w obszarze atomu.

C. Krytyczne pole magnetyczne.

Równanie (V.91) nie ma zazwyczaj jednoznacznego rozwiązania: w zależności od wartości pola B równanie to ma dwa pierwiastki $\zeta_0^{(1)}$, $\zeta_0^{(2)}$ lub nie ma ich wcale (por. rys. V.6); tylko dla jednej wartości B mamy jeden pierwiastek: $\zeta_0^{(1)} = \zeta_0^{(2)}$. Gdy istnieją dwa pierwiastki należy dokonać wyboru jednego z nich. Wybrany pierwiastek powinien oczywiście odpowiadać lokalnemu minimum funkcji $f(y, \zeta)$ ze względu na ζ [dla $y=Y(\zeta_0)$], a zatem dla $\zeta = \zeta_0^{(1)}$ lub dla $\zeta = \zeta_0^{(2)}$ pochodna musi być ujemna - zgodnie z dowiedzioną wcześniej równością (V.62). Okazuje się jednak, że to kryterium może być niewystarczające dla dokonania wyboru pierwiastka, gdyż w pewnym przedziale wartości B zarówno $\zeta_0^{(1)}$ jak i $\zeta_0^{(2)}$ są mniejsze niż $\zeta_{c1}(B)$ ($=\zeta_{\min}$), a wtedy $Y'(\zeta_0^{(i)}) < 0$, $i=1,2$ [por. rys. V.6, krzywa 3]. Konieczne jest zatem użycie silniejszego kryterium w postaci żądania, aby funkcja $f(y=Y(\zeta(r_0)), \zeta)$ osiągała dla $\zeta = \zeta(r_0)$ minimum absolutne ze względu na ζ , o czym rozstrzyga warunek (V.71). Okazuje się bowiem, że zawsze jest spełniona nierówność:

$$Y(\zeta_0^{(2)}) < y_{c2}(B) \quad , \quad (V.96)$$

a zatem zgodnie z kryterium (V.71) - można wykluczyć $\zeta_0^{(2)}$. W przypadku $\zeta_0^{(1)}$ zachodzi przeciwna nierówność:



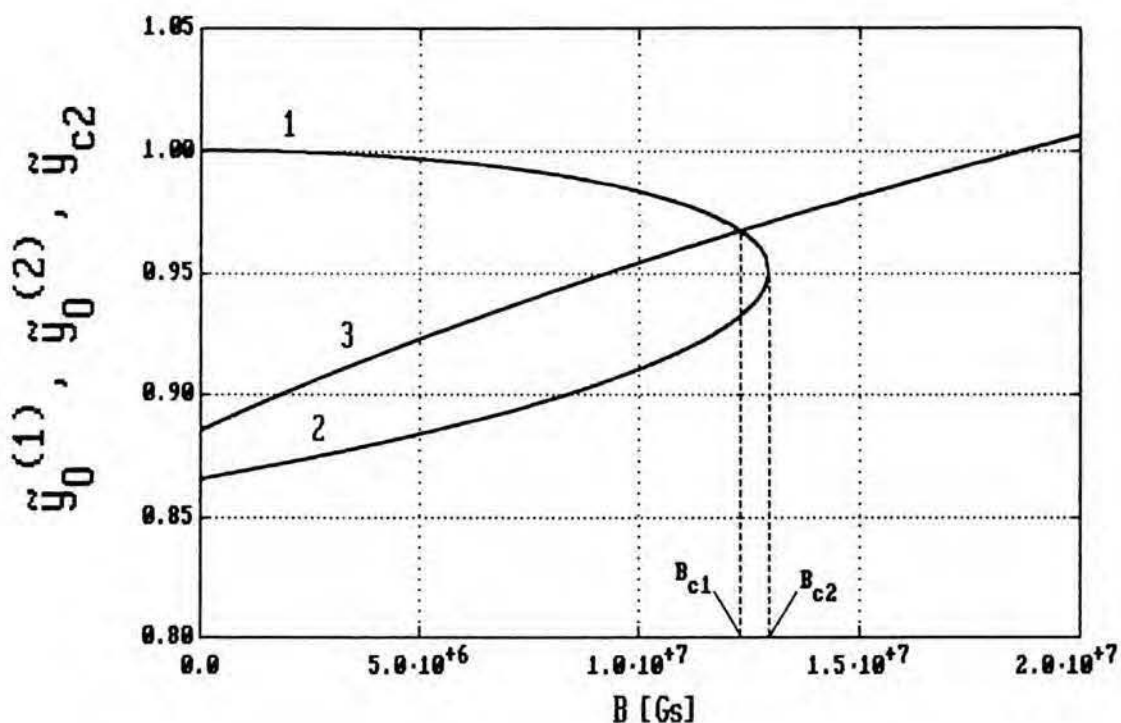
Rys. V.6. Przebieg funkcji $\tilde{Y}_0(\zeta) \equiv \left[\frac{1}{2} \frac{\kappa_a(\zeta)}{\kappa_k(\zeta)} \right] / y_{00}$ (krzywa 1) oraz funkcji $\tilde{Y}(\zeta) [=Y(\zeta)/y_{00}]$ dla $B=5 \cdot 10^6$ Gs (krzywa 2), $B=1.15 \cdot 10^7$ Gs (krzywa 3), $B=1.296057 \cdot 10^7$ Gs (krzywa 4) i $B=2 \cdot 10^7$ (krzywa 5) w przedziale $0 \leq \zeta \leq 1$. Punkty przecięcia krzywych 2-5 z krzywą 1 odpowiadają graficznemu rozwiązaniu równania (V.91): $\tilde{Y}_0(\zeta) = \tilde{Y}(\zeta)$. Krzyżykami (x) zaznaczono na krzywych 2-5 wartość krytyczną $\tilde{y}_{c2}(B)$ [$y_{c2}(B)/y_{00}$].

$$Y(\zeta_0^{(1)}) > y_{c2}(B) \quad \text{dla } 0 < B < B_{c1}, \quad (\text{V.97})$$

gdzie

$$B_{c1} = 1.232038295 \cdot 10^7 \text{ Gs} \quad (\text{V.98})$$

(por. rys. V.7). Wynika stąd, że dla $0 < B < B_{c1}$ poszukiwana wielkość ζ_0 równa się $\zeta_0^{(1)}$, tzn. mniejszemu pierwiastkowi równania (V.91). Gdy $B > B_{c1}$, równanie (V.91) nadal ma dwa pierwiastki: $\zeta_0^{(1)}$, $\zeta_0^{(2)}$ - aż pole B osiągnie krytyczną wartość



Rys. V.7. Zależność wielkości brzegowych $\tilde{y}_0^{(1)} \equiv \tilde{Y}(\zeta_0^{(1)})$ [$=Y(\zeta_0^{(1)})/y_{00}$] (krzywa 1), $\tilde{y}_0^{(2)} \equiv \tilde{Y}(\zeta_0^{(2)})$ [$=Y(\zeta_0^{(2)})/y_{00}$] (krzywa 2) od pola B w porównaniu z wielkością krytyczną $\tilde{y}_{c2}(B)$ [$=y_{c2}(B)/y_{00}$] (krzywa 3) [por. nierówności (V.96) i (V.97)].

$$B_{c2} = 1.296057327 \cdot 10^7 \text{ Gs} \quad (\text{V.99})$$

(dla której $\zeta_0^{(1)} = \zeta_0^{(2)}$), powyżej której równanie (V.91) nie ma pierwiastków. Prawdziwym polem krytycznym jest jednak B_{c1} , gdyż dla $B_{c1} < B < B_{c2}$ rozwiązanie $\zeta_0 = \zeta_0^{(1)}$ spełnia relację analogiczną do (V.96) i - tak samo jak $\zeta_0 = \zeta_0^{(2)}$ w całym przedziale $0 < B \leq B_{c2}$ - nie odpowiada już minimum absolutnemu funkcji $f(y, \zeta)$ ze względu na ζ .

D. Uzasadnienie założenia (V.72).

Nasuwa się oczywiste pytanie, czy dla $0 < B < B_{c1}$ - gdy w

punkcie $r=r_0$ spełniona jest nierówność: $Y(\zeta(r_0)) > y_{c_2}(B)$ [por. (V.97)] - analogiczna nierówność (V.73) zachodzi w całym obszarze atomu, tj. dla $r < r_0$, co - zgodnie z (V.71) - stanowiłoby uzasadnienie przyjętego na początku tej sekcji założenia (V.72) o $\zeta(r)$. W celu znalezienia odpowiedzi na to pytanie zauważmy, że z zależności (V.76) pomiędzy wielkościami $V(r)$ i $\zeta(r)$ wynika - po jej zróżniczkowaniu względem r - związek:

$$\frac{d\zeta}{dr}(r) = [G'(\zeta(r))]^{-1} \frac{dV}{dr}(r) \quad , \quad (V.100)$$

z którego już raz skorzystaliśmy w równaniu (V.94). Zgodnie z równaniem (V.41) - jeśli, tak jak poprzednio, ograniczymy się do rozpatrywania neutralnych atomów i dodatnich jonów ($Q \geq 0$) - pochodna $dV(r)/dr$ jest w całym przedziale $0 < r < r_0$ ujemna. Wobec tego z równości (V.100) wynika, że o znaku pochodnej $d\zeta(r)/dr$ decyduje - dla $Q \geq 0$ - wyłącznie znak $G'(\zeta(r))$:

$$\text{sgn} \left[\frac{d\zeta}{dr}(r) \right] = -\text{sgn}[G'(\zeta(r))] \quad . \quad (V.101)$$

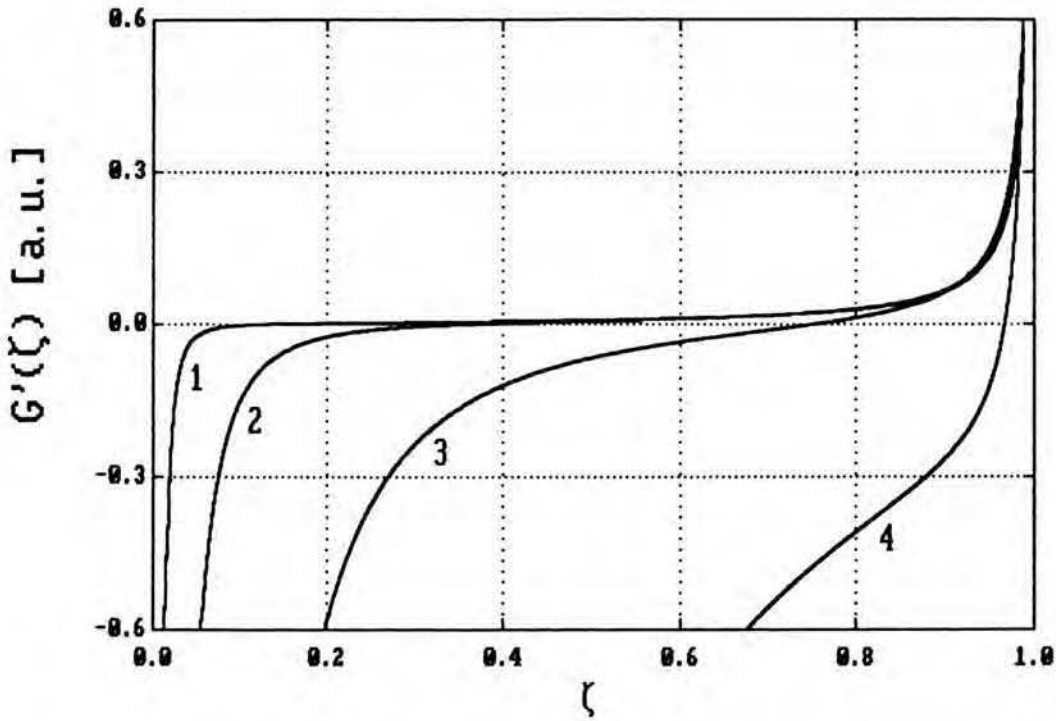
Jak wynika z analizy numerycznej, pochodna $G'(\zeta)$ jest ujemna tylko w pewnym przedziale $0 < \zeta < \zeta_{c_3}(B)$ (patrz rys. V.8); dla $\zeta = \zeta_{c_3}(B)$ funkcja $G'(\zeta)$ zeruje się:

$$G'(\zeta_{c_3}) = 0 \quad ; \quad (V.102)$$

zaś dla większych ζ pochodna $G'(\zeta)$ jest dodatnia. Okazuje się jednak, że dla każdego $0 < B < B_{c_2}$ spełniona jest nierówność:

$$\zeta_0(B) < \zeta_{c_3}(B) \quad ; \quad (V.103)$$

dla $B = B_{c_2}$ powyższa nierówność przechodzi w równość

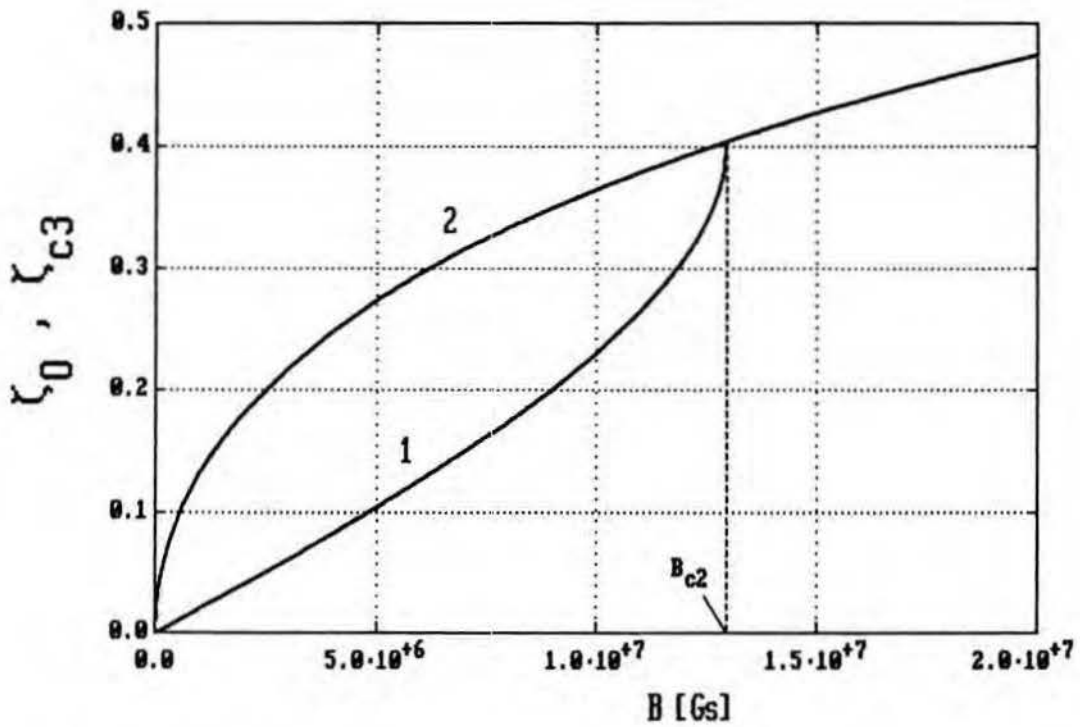


Rys. V.8. Przebieg funkcji $G'(\zeta)$ (V.79) w przedziale $0 \leq \zeta \leq 1$ dla $B=10^6$ Gs (krzywa 1), dla $B=10^7$ Gs (krzywa 2), dla $B=10^8$ Gs (krzywa 3), dla $B=10^9$ Gs (krzywa 4).

(por. rys.V.9). Wobec tego dla $r=r_0$ pochodna $d\zeta(r)/dr$ jest dodatnia, co oznacza, że w pobliżu $r=r_0$ w miarę oddalania się od tego punktu w kierunku wnętrza atomu $\zeta(r)$ ulega zmniejszeniu:

$$\zeta(r) < \zeta(r_0) = \zeta_0(B) \quad (V.104)$$

Tendencja ta utrzymuje się aż do punktu $r=0$, gdyż - zgodnie z relacją (V.101) - nierówności (V.103-104) implikują dodatnią wartość pochodnej $d\zeta(r)/dr$, a zatem stałe zmniejszanie się $\zeta(r)$ wraz z malejącym r oraz spełnienie relacji (V.104) w całym przedziale $0 < r < r_0$. Ponieważ w przedziale $0 < \zeta < \zeta_{c1}$ funkcja $Y(\zeta)$ maleje wraz ze wzrostem ζ ,



Rys. V.9. Porównanie $\zeta_0 = \zeta_0^{(4)}$ obliczonego z równania (V.91) (krzywa 1) i ζ_{c3} obliczonego z równania (V.102) (krzywa 2) w zależności od pola B [por. nierówność (V.103)].

zaś dla $0 < B < B_{c1}$ obowiązuje nierówność (V.97) spełniona przez $\zeta_0 = \zeta_0^{(4)}$, zatem w całym atomie słuszna jest zależność (V.73). Oznacza to - zgodnie z kryterium (V.71) - że dla $0 < B < B_{c1}$ minimum funkcjonału $E[n, \zeta]$ (II.67) może odpowiadać sytuacji, gdy $0 < \zeta(r) < 1$ w całym atomie. Ponieważ relacja (V.103) obowiązuje w całym przedziale $0 < B < B_{c2}$, dlatego również dla $B_{c1} < B < B_{c2}$ istnieje rozwiązanie $\zeta(r)$ takie, że $0 < \zeta(r) < 1$, jednakże w tym przypadku na pewno nie odpowiada ono minimum funkcjonału energii, gdyż warunek (V.73) nie jest spełniony w pobliżu brzegu atomu [por. (V.97) i dyskusję poniżej].

E. Metoda rozwiązania. Rozwinięcia dla małych ζ i r .

Mając równanie różniczkowe drugiego rzędu (V.78) oraz 3 warunki brzegowe (V.88,92,94), jesteśmy w stanie zarówno wyznaczyć promień atomu r_0 jak i znaleźć rozkład $\zeta(r)$, a następnie - przy pomocy równań (V.75,59) - również rozkład $y(r)$. W praktyce wygląda to tak, że całkowanie równania (V.78) zaczynamy w pewnym punkcie r_0 , w którym wartość $\zeta(r_0)$ oraz $\frac{d\zeta}{dr}(r_0)$ znajdujemy z warunków (V.92,94), a następnie całkujemy numerycznie od $r=r_0$ do $r=0$. Promień r_0 należy wybrać tak, aby otrzymana w wyniku całkowania wartość $\frac{\zeta(r)}{r} \Big|_{r=0}$ miała wartość daną w warunku (V.88). Taka metoda rozwiązania problemu pokrywa się w zasadzie z ogólnym algorytmem podanym w sekcji IV.6, z tym, że w algorytmie tym mówi się o równaniu różniczkowym i warunkach brzegowych dla potencjału $V(r)$, natomiast w przypadku funkcji $F(n,\zeta)$ (II.68) dużo wygodniejszą w użyciu wielkością okazała się względna magnetyzacja $\zeta(r)$.

Podczas całkowania numerycznego pojawiają się problemy związane z tym, że dla małych r wartości ζ są również małe. Wtedy wartości m. in. pochodnych $\kappa_a'(\zeta)$, $\kappa_k'(\zeta)$, $\kappa_a'''(\zeta)$, $\kappa_k'''(\zeta)$ obliczone numerycznie według wzorów (V.4,5,82,83) stają się bardzo niedokładne, albo wręcz są równe 0 (dzieje się tak już dla $\zeta \leq 10^{-8}$ przy precyzji obliczeń numerycznych wynoszącej 10^{-15}). Aby utrzymać odpowiednią dokładność obliczeń numerycznych, dla małych ζ używano rozwinięć funkcji $\kappa_a(\zeta)$ i $\kappa_k(\zeta)$:

$$\frac{\kappa_a(\zeta)}{\kappa_{a0}} = 1 + \frac{2}{3^2} \zeta^2 + \frac{5}{3^5} \zeta^4 + \frac{44}{3^8} \zeta^6 + \dots \quad , \quad (V.105)$$

$$\frac{\kappa_k(\zeta)}{\kappa_{k0}} = 1 + \frac{5}{3^2} \zeta^2 + \frac{5}{3^5} \zeta^4 + \frac{35}{3^8} \zeta^6 + \dots \quad , \quad (V.106)$$

oraz wynikających z nich rozwinięć dla $\kappa_a'(\zeta)$, $\kappa_k'(\zeta)$, $\kappa_a''(\zeta)$, $\kappa_k''(\zeta)$, $\kappa_a'''(\zeta)$ i $\kappa_k'''(\zeta)$. Wstawiając te rozwinięcia do wyrażeń na funkcje $Y(\zeta)$ (V.59) i $G(\zeta)$ (V.77), a następnie rozwijając w szeregi Taylora występujące w tych wyrażeniach funkcje potęgowe typu $(1+x)^p$ (gdzie p dowolne, zaś $x \ll 1$), dokonano rozwinięcia funkcji $Y(\zeta)$ i $G(\zeta)$ z dokładnością do 12 członów:

$$Y(\zeta) = \sum_{k=-1}^{10} Y_k \zeta^{k/2} + o(\zeta^{11/2}) \quad , \quad (V.107)$$

$$G(\zeta) = \sum_{k=-2}^9 G_k \zeta^{k/2} + o(\zeta^{10/2}) \quad ; \quad (V.108)$$

współczynniki Y_k i G_k zależą od B - wyrażenia na te współczynniki są podane w dodatku D.

Rozwinięć (V.107,108) można użyć do znalezienia dalszych niż pierwszy wyrazów w rozwinięciu funkcji $\zeta(r)$ dla małych r . Rozwinięcie to ma ogólną postać:

$$\zeta(r) = \sum_{j=2}^{\infty} \zeta_j r^{j/2} \quad . \quad (V.109)$$

Pierwszy wyraz określony jest w równaniu (V.87):

$$\zeta_2 = \frac{3\mu_B B}{2Z} \quad . \quad (V.110)$$

Współczynniki ζ_j , $j=3,4,\dots$, możemy znaleźć wstawiając rozwinięcia (V.107-109) do równania różniczkowego (V.78) ,

spełnionego przez $\zeta(r)$, a następnie - po odpowiednich przekształceniach - porównując współczynniki przy tych samych potęgach r po obu stronach równania. W ten sposób otrzymano następujące wyrażenia na ζ_3 i ζ_5 :

$$\zeta_3 = \frac{G_{-1}}{G_{-2}} \zeta_2^{3/2} = - \sqrt{\frac{3\kappa_{a0}^2}{5\kappa_{k0}^2 Z^3}} \mu_B^B, \quad (V.111)$$

$$\begin{aligned} \zeta_5 = & - \frac{4\pi Y_{-1}^3}{G_{-2}} \zeta_2^{1/2} + \frac{G_1}{G_{-2}} \zeta_2^{5/2} - \frac{3G_{-1}}{4G_{-2}} \zeta_2^{-1/2} \zeta_3^2 - \\ & - \frac{6\zeta_3^3}{\zeta_2^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{G_{-1}}{G_{-2}} \zeta_2^{1/2} - \frac{4\zeta_3}{\zeta_2} \right] \zeta_4 = \\ = & \left[\frac{144}{5} + \frac{13\kappa_{a0}^4}{10\kappa_{k0}^2 Z^2} \right] \sqrt{\frac{3\kappa_{k0}}{5\kappa_{a0}^2 Z}} \mu_B^B + \\ & + \frac{7}{3} \sqrt{\frac{3\kappa_{a0}^2}{5\kappa_{k0}^2 Z}} \zeta_4; \quad (V.112) \end{aligned}$$

wyższe współczynniki ζ_j ($j \geq 6$) również zależą od ζ_4 , lecz ze względu na pracochłonność obliczeń nie wyznaczono ich postaci. Równanie (V.78) jest spełnione dla dowolnej wartości ζ_4 , a zatem wielkość ta daje się wyznaczyć dopiero po rozwiązaniu równania (V.78) w całym przedziale $0 \leq r \leq r_0$ przy użyciu warunków brzegowych (V.88,92,94). Wobec tego ζ_4 zależy, oprócz Z i B , również od N . Wielkość ζ_4 pełni w rozwinięciu (V.109) analogiczną rolę jak współczynnik ψ_2 w rozwinięciu potencjału zredukowanego $\psi(x) = 1 + \sum_{j=2}^{\infty} \psi_j x^{j/2}$ w modelach TF i TFD [por. np. [24]; definicja $\psi(x)$ w modelu TFD zawarta jest w równaniu (III.14)], gdzie ψ_3 , ψ_4 , ... zależą od nieznaney - przed rozwiązaniem problemu

atomu - wielkości ψ_2 [$\psi_2 = \psi'(0)$].

Rozwinięcie (V.109) można by wykorzystać jako punkt startowy dla całkowania numerycznego równania (V.78) obliczając przy jego pomocy - dla pewnego ζ_4 - wartości $\zeta(r)$ i $d\zeta(r)/dr$ w pewnym punkcie $r=r_{00} \geq 0$. W takiej metodzie dobieramy wartość ζ_4 tak, aby podczas całkowania równania (V.78) dla $r > r_{00}$ (całkowanie "do przodu") w pewnym punkcie $r=r_0$ zostały jednocześnie spełnione warunki brzegowe (V.92,94). Wydaje się jednak, że stosowana w tej pracy metoda całkowania "od tyłu", tzn. od $r=r_0$ do $r=0$, jest dużo wygodniejsza, choćby dlatego, że nie trzeba stosować rozwinięcia (V.109), którego dokładność zależy istotnie od liczby jego znanych wyrazów.

Ponieważ dla małych r - gdy $\zeta(r)$ dąży do 0 [por. (V.87) - funkcja $Y(\zeta(r))$ jest rozbieżna [por. (V.107)], zatem równanie kwantowo-statystyczne (V.78) na $\zeta(r)$ jest - podobnie jak równania TF i TFD [24] - osobliwe w $r=0$. Dlatego - całkując numerycznie to równanie, poczynając od $r=r_0$ w stronę mniejszych r - nie możemy osiągnąć punktu $r=0$. Całkowanie kończymy zatem w takim punkcie $r=r_{00} \geq 0$, aby wielkość $\zeta(r_{00})/r_{00}$ była równa granicznej wartości $\zeta(r)/r|_{r=0}$ na poziomie dokładności obliczeń komputera. Porównując pierwszy ($j=2$) i drugi wyraz ($j=3$) w rozwinięciu (V.109) :

$$\left| \frac{\zeta_3 r_{00}^{3/2}}{\zeta_2 r_{00}} \right| < 10^{-P}, \quad (V.113)$$

gdzie 10^{-P} jest względną dokładnością reprezentacji liczb w komputerze, dostaniemy - zgodnie z wyrażeniami (V.110,111) -

górne ograniczenie wartości r_{00} :

$$r_{00} < \frac{15\pi k_0 Z}{4\pi a_0^2} 10^{-2p} , \quad (V.114)$$

które - jak widać - nie zależy od wielkości pola B . Stąd wynika, że dla $Z \sim 10^1$ i $p = -15$ wielkość r_{00} musi być mniejsza od $\sim 10^{-28}$. Oczywiście, całkowanie numeryczne równania (V.78), które jest osobliwe w $r=0$, od $r=r_0$ aż do $r=r_{00} \sim 10^{-28}$ przy użyciu standardowych procedur numerycznych może sprawiać trudności ze względu na dobór kroku całkowania oraz dużą wartość $d^2\zeta(r)/dr^2$ dla $r \gtrsim 0$ [gdy $r \rightarrow 0$, pochodna ta dąży do ∞ - zgodnie z rozwinięciem (V.109)]. Aby pokonać te trudności, dokonujemy zmiany zmiennej całkowania:

$$r = e^t , \quad (V.115)$$

w wyniku której obszar w pobliżu $r=0$ ulega rozciągnięciu ($t = -\infty$ dla $r=0$), a jednocześnie dla dostatecznie ujemnych t , odpowiadających małym r , funkcja $\zeta(t) = \zeta(r=e^t)$ oraz jej pochodne bardzo wolno zmieniają się wraz z t . Po tej zmianie zmiennych całkowanie równania różniczkowego na $\zeta(t)$ [otrzymanego z równania (V.78)] w przedziale $\log r_{00} \leq t \leq \log r_0$ nie nastrocza żadnych trudności numerycznych.

V.4. Atom II typu: $\zeta(r)=1$ w pewnym obszarze brzegowym.

Atomy I typu mogą istnieć tylko w polu B nie przekraczającym krytycznej wartości B_{c2} . Dla pól B większych od B_{c2} konieczne jest dopuszczenie innych typów atomów, tzn. takich, w których występują powierzchnie graniczne $r=r_i$. Oczywiście, atomy takich typów można

rozważać również, gdy $0 < B < B_{c2}$. [Wówczas jednak, aby stwierdzić, który z typów atomów (tzn. I, II czy jakiś inny) odpowiada stanowi podstawowemu, należy obliczyć energie całkowite tych atomów, a następnie - zgodnie z ideą teorii funkcjonału gęstości - wybrać atom o najmniejszej - dla danego B - energii; porównanie energii atomów I i II typu przeprowadzone zostanie w rozdziale VII (brak innych typów atomów uzasadniamy w sekcji V.5).]

Najprostszym tego typu przypadkiem jest atom, w którym w pewnym obszarze brzegowym mamy pełne namagnesowanie, podczas gdy w pozostałej części atomu jest ono tylko częściowe:

$$\zeta(r) = 1 \quad \text{dla } r_1 < r < r_0, \quad (\text{V.116})$$

$$0 < \zeta(r) < 1 \quad \text{dla } 0 < r < r_1. \quad (\text{V.117})$$

Atomy takie będziemy nazywać atomami II typu.

W przedziale $0 < r < r_1$, gdzie $0 < \zeta(r) < 1$, obowiązują - tak samo jak w przypadku atomów I typu - obydwie podstawowe równania wariacyjne (V.58) i (V.74), a zatem spełnione jest tam również równanie kwantowo-statystyczne (V.78) na $\zeta(r)$ oraz warunek brzegowy (V.88). Z kolei dla $r_1 < r < r_0$ równanie wariacyjne (IV.11) przyjmuje postać:

$$\frac{5}{3} \kappa_k(1) y^2(r) - \frac{4}{3} \kappa_a(1) y(r) - \mu_B B - V(r) - \mu = 0. \quad (\text{V.118})$$

Rozwiązując to równanie kwadratowe względem $y(r)$, dostajemy dwa możliwe rozwiązania:

$$y(r) = y_+(r) =$$

$$= \frac{2\kappa_a(1)}{5\kappa_k(1)} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{15}{4} \frac{\kappa_k(1)}{\kappa_a^2(1)} [V(r) + \mu + \mu_B B]} \right] , \quad (V.119)$$

$$y(r) = y_-(r) =$$

$$= \frac{2\kappa_a(1)}{5\kappa_k(1)} \left[1 - \sqrt{1 + \frac{15}{4} \frac{\kappa_k(1)}{\kappa_a^2(1)} [V(r) + \mu + \mu_B B]} \right] . \quad (V.120)$$

Na brzegu atomu, $r=r_0$, wielkość $y(r_0)$ spełnia równanie (IV.51), które dla funkcji $F(n, \zeta)$ (II.68) i $\zeta(r_0)=1$ przyjmuje postać:

$$\frac{2}{3} \kappa_k(1) y^5(r_0) - \frac{1}{3} \kappa_a(1) y^4(r_0) = 0 , \quad (V.121)$$

skąd dostajemy

$$y(r_0) = \frac{\kappa_a(1)}{2\kappa_k(1)} = \frac{\kappa_{a0}}{2^{4/3} \kappa_{k0}} . \quad (V.122)$$

Zerowe rozwiązanie równania (V.121): $y(r_0)=0$ odrzucamy, stosując analogiczną argumentację jak ta, na podstawie której odrzuciliśmy zerowe rozwiązanie (V.39) w sekcji V.1; konieczne jest przy tym założenie, że $Q \geq 0$. Porównując otrzymaną wartość brzegową $y(r_0)$ (V.122) z wyrażeniami (V.119-120) na $y_-(r)$ i $y_+(r)$, dochodzimy do wniosku, że w całym przedziale $r_1 < r < r_0$ wielkość $y(r)$ równa się $y_+(r)$ (V.119), gdyż tak jest na pewno w punkcie $r=r_0$. Oczywiście, jest jeszcze możliwa hipotetyczna sytuacja, gdy $y(r)=y_+(r)$ dla $r_* < r \leq r_0$, zaś $y(r)=y_-(r)$ dla $r_1 < r < r_*$. Przeprowadzając jednak takie samo rozumowanie jak w ostatnim paragrafie sekcji V.1, przekonujemy się, że dla $Q \geq 0$ taka sytuacja nie może mieć miejsca w stanie odpowiadającym minimum

funkcjonału energii.

Gdy zależność $y(r)$ (V.119) od $V(r)$ wstawimy do równania Poissona (IV.37), otrzymamy równanie kwantowo-statystyczne na potencjał $V(r)$:

$$\frac{d^2[rV(r)]}{dr^2} = 4\pi r y_+^3(r) \quad , \quad (V.123)$$

które obowiązuje w przedziale $r_1 < r < r_0$. Na brzegu atomu potencjał $V(r)$ spełnia warunki brzegowe (IV.88,89). W równaniu kwantowo-statystycznym (V.123) występuje - poprzez $y_+(r)$ (V.119) - potencjał chemiczny μ , którego zależność od Q , B i r_0 możemy jednak od razu wyznaczyć wstawiając do równania (V.118) dla $r=r_0$ wartości $y(r_0)$ (V.122) oraz $V(r_0)$ (IV.88):

$$\mu = -\frac{\kappa_a^2(1)}{4\kappa_k(1)} - \frac{Q}{r_0} - \mu_B B = \frac{\kappa_{a0}^2}{4\kappa_{k0}} - \frac{Q}{r_0} - \mu_B B \quad (V.124)$$

[por. (IV.86)]; dla napisania drugiej równości uwzględniliśmy, że - zgodnie z wyrażeniami (II.49,56) - zachodzi: $\kappa_a(1) = 2^{1/3} \kappa_{a0}$, $\kappa_k(1) = 2^{2/3} \kappa_{k0}$.

Wartości $y(r)$ i $\zeta(r)$ po obu stronach powierzchni granicznej $r=r_1$ związane są - w stanie minimum funkcyjonału energii - równaniami (IV.84) i (IV.90):

$$\begin{aligned} & \frac{2}{3} \kappa_k(\zeta_1^-)(y_1^-)^5 - \frac{1}{3} \kappa_a(\zeta_1^-)(y_1^-)^4 = \\ & = \frac{2}{3} \kappa_k(1)(y_1^+)^5 - \frac{1}{3} \kappa_a(1)(y_1^+)^4 \quad , \quad (V.125) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{5}{3} \kappa_k(\zeta_1^-)(y_1^-)^2 - \frac{4}{3} \kappa_a(\zeta_1^-)y_1^- - \mu_B B \zeta_1^- = \\ & = \frac{5}{3} \kappa_k(1)(y_1^+)^2 - \frac{4}{3} \kappa_a(1)y_1^+ - \mu_B B \quad , \quad (V.126) \end{aligned}$$

gdzie oznaczyliśmy: $y_1^- = y(r_1^-)$, $\zeta_1^- = \zeta(r_1^-)$, $y_1^+ = y(r_1^+)$ [por. (IV.91-94)]; oczywiście mamy ponadto - zgodnie z relacją (V.75) - zależność y_1^- od ζ_1^- :

$$y_1^- = Y(\zeta_1^-) \quad . \quad (V.127)$$

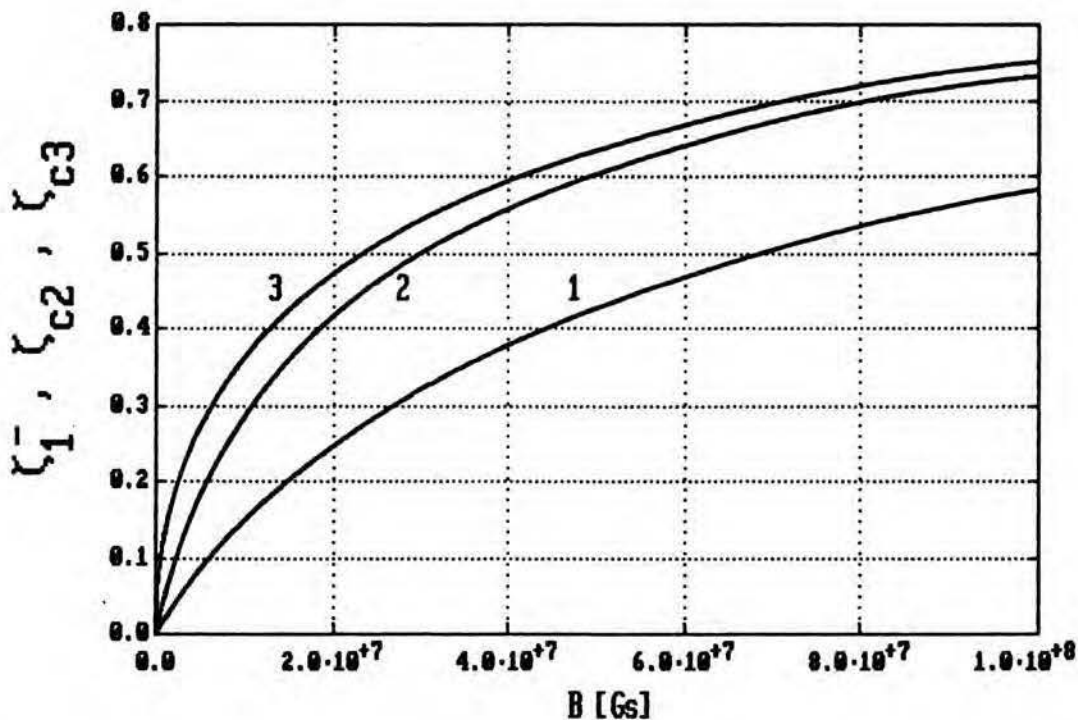
Równanie (V.126) - które w istocie oznacza równość potencjału $V(r)$ po obu stronach powierzchni $r=r_1$ [por. (IV.40), (IV.11) i (IV.90)] - ma jednoznaczne rozwiązanie ze względu na y_1^+ :

$$y_1^+ = \frac{2\kappa_a(1)}{5\kappa_k(1)} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{15}{4} \frac{\kappa_k(1)}{\kappa_a^2(1)} \left(\left[\frac{5}{3} \kappa_k(\zeta_1^-) (y_1^-)^2 - \frac{4}{3} \kappa_a(\zeta_1^-) y_1^- - \mu_B B \zeta_1^- \right] + \mu_B B \right)} \right] \quad , (V.128)$$

gdyż - jak wcześniej dowiedliśmy - właściwym rozwiązaniem równania (V.118) jest $y=y_+$ (V.119). Gdy wyrażenie (V.128) wstawimy do równania (V.125), w którym następnie zastąpimy wszędzie y_1^- przez funkcję $Y(\zeta_1^-)$ [por. (V.127)], otrzymamy w ostatecznym rezultacie jedno równanie na wartość względnej magnetyzacji na górnej granicy przedziału $0 < r < r_1$ wynoszącą ζ_1^- . W przedziale $0 < \zeta_1^- < 1$ równanie to ma jednoznaczne rozwiązanie, przy czym dla każdego $B > 0$ spełniona jest relacja:

$$\zeta_1^-(B) < \zeta_{c2}(B) < \zeta_{c3}(B) \quad (V.129)$$

(patrz rys. V.10). Po wyznaczeniu ζ_1^- możemy przy pomocy zależności (V.127,128) obliczyć y_1^- i y_1^+ ; zależności tych wielkości od pola B pokazano na rys. V.11, gdzie umieszczono również $y(r_0)$ (V.122) (wielkość ta nie zależy od B)

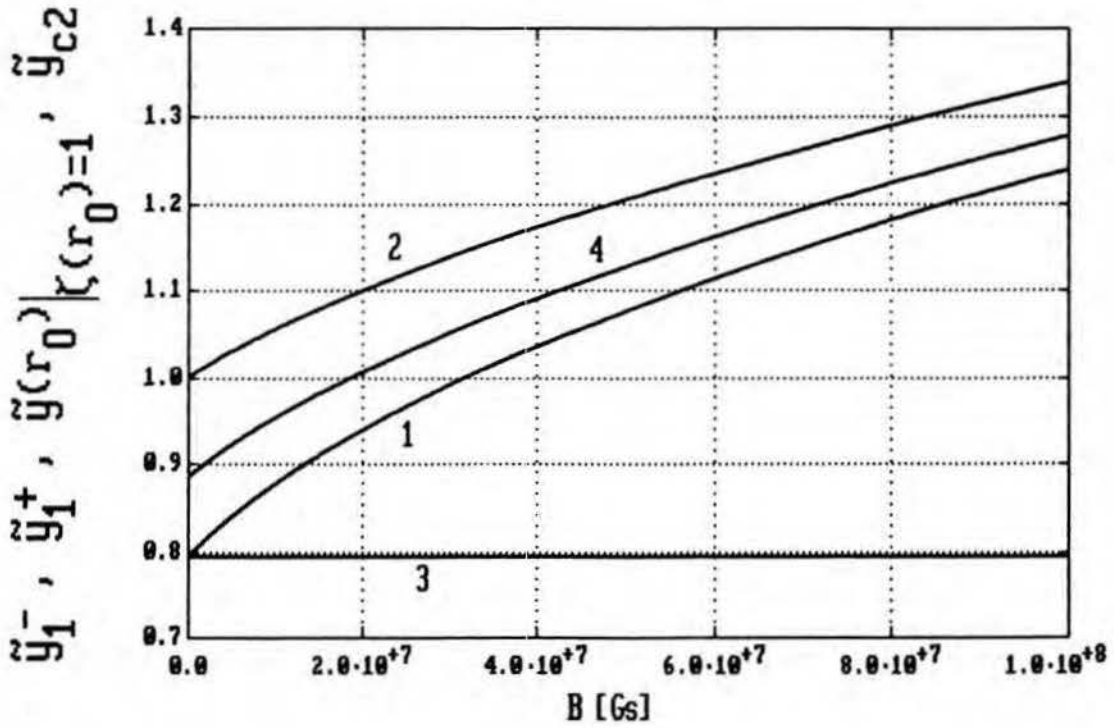


Rys. V.10. Porównanie ζ_1^- (krzywa 1) z krytycznymi wielkościami ζ_{c2} (krzywa 2) oraz ζ_{c3} (krzywa 3) [zdefiniowanymi przez równania (V.68) i (V.102)] w zależności od pola B [por. nierówność (V.129)].

oraz $y_{c2}(B)$. Jak łatwo można zauważyć, dla dowolnego pola $B > 0$ zachodzą następujące relacje pomiędzy $y(r_0)$, y_1^- , y_1^+ i y_{c2} :

$$y(r_0) < y_1^+ < y_{c2} < y_1^- \quad . \quad (V.130)$$

Pierwsza z powyższych nierówności jest zgodna z osiągniętą wcześniej konkluzją, że dla $Q \geq 0$ w przedziale $r_1 < r < r_0$ wielkość $y(r)$ równa się $y_+(r)$ (V.119). Jeśli bowiem zależność $y(r)$ od $V(r)$ dana jest przez wyrażenie (V.119), to - biorąc pod uwagę, że potencjał $V(r)$ jest dla $Q \geq 0$ malejącą wszędzie funkcją r [por. (V.41)] - dochodzimy do wniosku, że w przedziale $r_1 < r < r_0$ również $y(r)$ maleje wraz ze wzrostem r ,



Rys. V.11. Wielkości graniczne \tilde{y}_1^+ ($=y_1^+/y_{00}$) (krzywa 1), \tilde{y}_1^- ($=y_1^-/y_{00}$) (krzywa 2) oraz wielkość brzegowa $\tilde{y}(r_0)|_{\zeta(r_0)=1}$ [$=y(r_0)|_{\zeta(r_0)=1}/y_{00}$] (krzywa 3) w atomie II typu w porównaniu z wielkością krytyczną \tilde{y}_{c2} [$=y_{c2}/y_{00}=Y(\zeta_{c2})/y_{00}$] (krzywa 4) w zależności od pola B [por. nierówność (V.130)].

a zatem $y(r) > y(r_0)$ w tym przedziale. Ponieważ dla dowolnego $B > 0$ spełniona jest nierówność (V.129), mamy - przede wszystkim - potwierdzenie założenia, że $0 < \zeta(r) < 1$ w przedziale $0 < r < r_1$ [por. (V.117)], gdyż można - analogicznie jak w przypadku atomu I typu - dowieść, że w przedziale tym względna magnetyzacja $\zeta(r)$ rośnie a $y(r)$ maleje wraz ze wzrostem r , a więc zachodzi:

$$y(r) > y_{c2}(B) \quad (V.131)$$

[patrz dyskusja po równaniach (V.103) i (V.104)]. Przeciwna nierówność ma miejsce dla $r_1 < r < r_0$:

$$y(r) < y_{c2}(B) \quad , \quad (V.132)$$

co wynika z relacji (V.130) oraz z faktu, że $y(r)$ jest malejącą funkcją r w tym przedziale. Nierówność (V.132) - zgodnie z kryterium (V.71) - implikuje spełnienie relacji (V.116), podobnie jak nierówność (V.131) implikowała spełnienie (V.117). Oznacza to, że żądanie minimum funkcjonału energii - z którego wynikają: z jednej strony kryterium (V.71) , z drugiej zaś wartości $y(r_0)$, y_1^+ , y_1^- , ζ_1^- spełniające nierówności (V.129,130) [które z kolei pociągają za sobą nierówności (V.131,132)] - nie prowadzi do sprzeczności z założonym typem rozkładu, określonym przez (V.116,117). Należy zatem sądzić, że problem atomu II typu ma rozwiązanie dla dowolnej wartości pola $B > 0$, gdy $Q \geq 0$; przypuszczenie to potwierdzają wyniki obliczeń numerycznych (patrz rozdz. VII).

Rozwiązując problem atomu II typu, wybieramy najpierw pewne początkowe wartości r_0 i r_1 , $0 < r_1 < r_0$. Następnie rozpoczynając całkowanie równania (V.123) w punkcie $r=r_0$ przy pomocy warunków brzegowych (IV.88-89), kontynuujemy to całkowanie do punktu $r=r_1$, otrzymując tam pewne wartości $V(r_1^+)$ oraz $dV/dr(r_1^+)$. Gdy wyznaczymy potencjał $V(r)$ w przedziale $r_1 < r < r_0$, możemy - przy pomocy zależności (V.119) - obliczyć również $y(r)$ w tym przedziale, a w szczególności wartość $y(r_1^+)$. Wartość ta na ogół (tzn. dla dowolnych r_0 , r_1) odbiega od dokładnej wartości y_1^+ wyznaczonej z układu równań (V.125-127).

Z kolei, poczynając od $r=r_1$, całkujemy w przedziale

$0 \leq r \leq r_1$ równanie (V.78). Jako wartości początkowe przyjmujemy dokładną wartość

$$\zeta(r_1) \equiv \zeta(r_1^-) = \zeta_1^- \quad (\text{V.133})$$

wyznaczoną z układu równań (V.125-127) oraz - na podstawie relacji (V.100) - wartość pochodnej

$$\frac{d\zeta}{dr}(r_1^-) = [G'(\zeta_1^-)]^{-1} \frac{dV}{dr}(r_1^+) \quad , \quad (\text{V.134})$$

gdzie wielkość $dV/dr(r_1^+)$ została wcześniej obliczona przy pomocy próbnego całkowania równania (V.123). W równaniu (V.134) wielkość ta zastępuje pochodną $dV/dr(r_1^-)$, gdyż zgodnie z warunkiem (IV.41) w punkcie $r=r_1$ musi być ciągłe pole elektryczne $-dV(r)/dr$. Natomiast w punkcie $r=0$ otrzymana w wyniku całkowania równania (V.78) wartość ilorazu $\zeta(r)/r|_{r=0}$ powinna - zgodnie z warunkiem (V.88) - być równa $3\mu_B B/(2Z)$; na ogół jednak różni się od tej wielkości.

Wybór promieni r_0 oraz r_1 i odpowiadające mu całkowanie równań (V.123) i (V.78) prowadzimy - w sposób iteracyjny - dotąd, aż uzyskane z całkowania wartości $\zeta(r)/r|_{r=0}$ oraz $y(r_1^+)$ będą równe poprawnym wartościom ustalonym odpowiednio przez wyrażenie (V.88) oraz układ równań (V.125-127), z którego m. in. otrzymujemy

$$y(r_1^+) = y_1^+ \quad . \quad (\text{V.135})$$

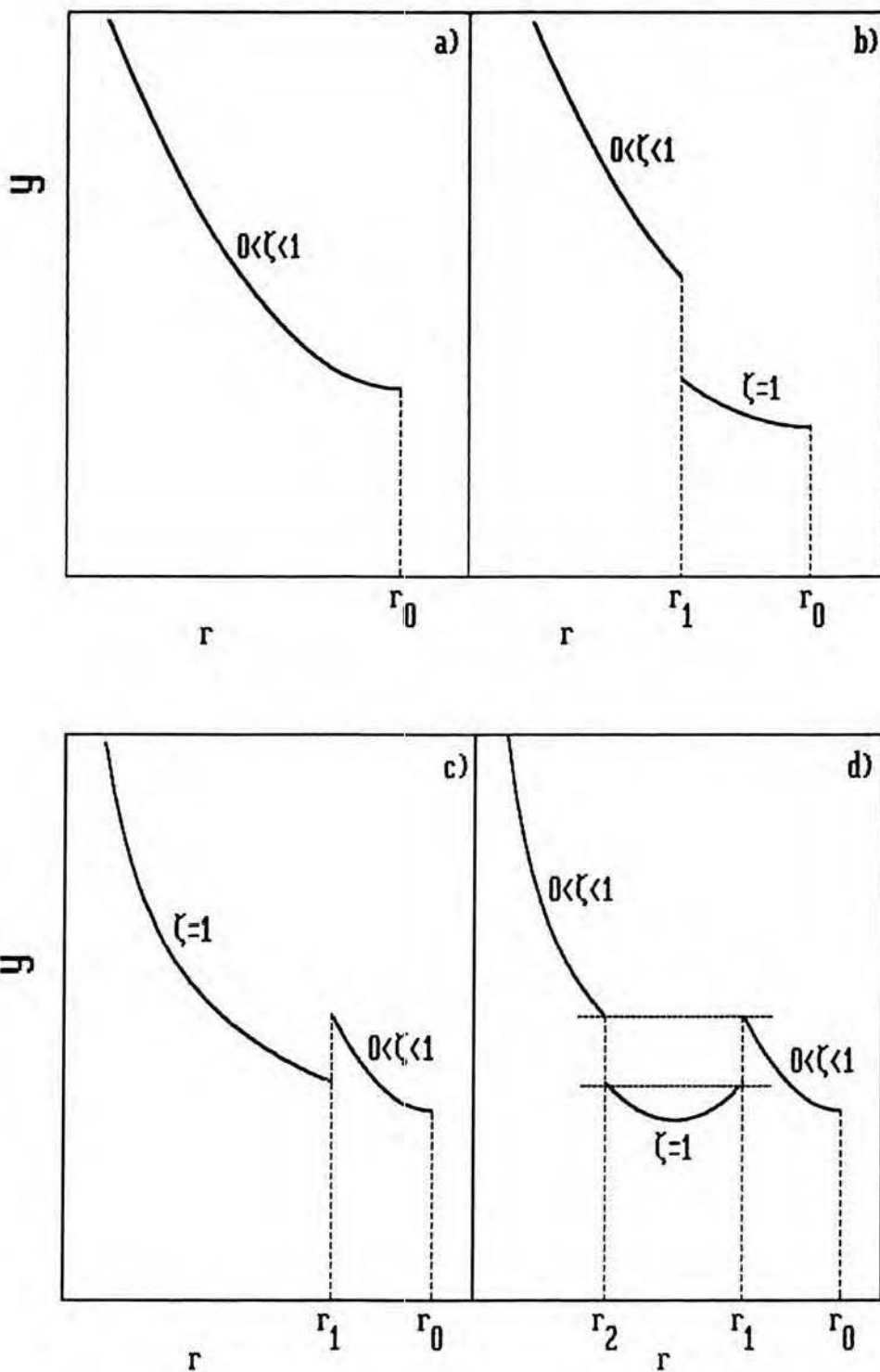
Wtedy - gdy uwzględnimy przyjętą podczas rozwiązywania równość (V.133) - na powierzchni granicznej spełnione zostaną wyprowadzone w rozdziale IV warunki (IV.84) i

(IV.90) - bo ζ_1^- , $y_1^- = y(\zeta_1^-)$ i y_1^+ spełniają równania (V.125-126) odpowiadające tym warunkom. Spełnione będą wówczas również warunki "zszycia" (IV.40,41) dla potencjału $V(r)$ i jego pochodnej $dV(r)/dr$. Pierwszy z tych warunków jest bowiem równoważny - wobec zależności (IV.11) - warunkowi (IV.90). Wymagana ciągłość pochodnej $dV(r)/dr$ w punkcie $r=r_1$, wyrażona przez równanie (IV.41), została od początku założona i wykorzystana w procesie rozwiązywania do określania - poprzez równanie (V.134) - wartości $d\zeta/dr(r=r_1^-)$. Wobec tego dochodzimy ostatecznie do poprawnego rozwiązania problemu atomu II typu, zaś dwa niezależne warunki (V.88) i (V.135) stanowią układ równań, przy pomocy których można wyznaczyć prawidłowe wartości promieni r_0 i r_1 odpowiadające minimum funkcjonału energii dla atomu tego typu.

V.5. Brak innych typów atomów.

Dotychczas rozważyliśmy atomy I typu i II typu [patrz rys. V.12-a) i -b)], lecz teoretycznie mogą istnieć jeszcze inne typy atomów, jak wynika to z ogólnych rozważań w sekcji IV.2 ; dwie możliwości pokazano na rys. V.12-c) i -d) . Poniżej wykazemy jednak, że gdy funkcja $F(n,\zeta)$ dana jest przez wyrażenie (II.68), żadnemu z tych typów atomów - poza I i II - nie może odpowiadać minimum funkcjonału energii $E[n,\zeta]$ (II.67) , co oznacza, że nie należy brać ich pod uwagę.

Jako pierwszy rozważmy przypadek przedstawiony na rys.



Rys. V.12. Schematyczny przebieg wielkości $y(r)$ w różnych typach atomów: a) atom I typu ($\ell=0$), b) atom II typu ($\ell=1$), c) i d) inne typy atomów ($\ell=1$ i $\ell=2$).

V.12-c) , gdy w pewnym otoczeniu jądra atomu mamy $\zeta(r)=1$ i obowiązuje tam podstawowe równanie wariacyjne w postaci (V.118). Z równania tego wynika, że dla $r \geq 0$ wartość $y(r)$ jest bardzo duża [gdyż w tym obszarze $V(r) \approx \frac{Z}{r}$] : $y(r)$ dąży do ∞ , gdy $r \rightarrow 0+$. Wówczas dla każdej wartości pola B istnieje taki promień $r_* = r_*(B)$, że $y(r) > y_{c2}(B)$ dla $0 < r < r_*$. Ale to oznacza - zgodnie z kryterium (V.71) określającym warunki minimum funkcjonału energii ze względu na ζ - że w przedziale $0 < r < r_*$ mamy $0 < \zeta(r) < 1$, co stanowi sprzeczność z początkowym założeniem o rozkładzie $\zeta(r)$ w atomie.

Powyższa argumentacja nie zależała od liczby promieni granicznych ℓ , a zatem wykazaliśmy, że w atomie dowolnego typu w pewnym otoczeniu jądra względna magnetyzacja $\zeta(r)$ musi być mniejsza od 1 . W szczególności pozwala nam to wykluczyć najprostsz typ atomu, w którym $\zeta(r)=1$ w całym obszarze atomu ($\ell=0$). Wynika stąd również, że dla $\ell=2$ mamy tylko jeden możliwy typ atomu, przedstawiony schematycznie na rys.V.12-d). W tym przypadku w każdym z punktów $r=r_i$, $i=1,2$, spełnione są równania (IV.84,90), które dla $F(n,\zeta)$ danej przez wyrażenie (II.68), mają postać analogiczną do równań (V.125,126). Równania (IV.84,90) nie zawierają *explicite* wielkości r_i i w istocie są identyczne dla każdego i ($i=1,2$), jeśli uważać je za równania wiążące wielkość $y(r_i)$ po tej stronie powierzchni granicznej $r=r_i$, gdzie $\zeta(r)=1$ [odpowiednik y_1^+ w (V.125,126)] , z wielkościami $y(r_i)$, $\zeta(r_i)$ po stronie przeciwnej [odpowiedniki y_1^- i ζ_1^- w (V.125-126)], gdzie $0 < \zeta(r) < 1$ oraz jest spełniony związek

$y(r_i) = Y(\zeta(r_i))$ [odpowiednik (V.127)]. W tym sensie rozwiązania tych równań są dla każdego i ($=1,2$) takie same i identyczne z rozwiązaniami: y_1^+ , y_1^- , ζ_1^- równań (V.125-127); w szczególności zachodzi równość:

$$y(r_2^+) = y(r_1^-) = y_1^+ \quad . \quad (V.136)$$

W przedziale $r_2 < r < r_1$ wielkość $y(r)$ jest związana z potencjałem $V(r)$ poprzez zależności (V.119) (y_+) lub (V.120) (y_-). Biorąc jednak pod uwagę, że dla każdej wartości pola B zachodzi: $y_1^+(B) \geq \frac{1}{2}\kappa_a(1)/\kappa_k(1) > \frac{2}{5}\kappa_a(1)/\kappa_k(1)$ [por. rys. V.11 oraz (V.122)], wnioskujemy, że przynajmniej w pewnych otoczeniach punktów r_2 i r_1 (tzn. dla $r_2 < r < r_2 + \Delta_2$ oraz dla $r_1 - \Delta_1 < r < r_1$) mamy $y(r) = y_+(r)$. Gdy jednak założymy, że $Q \geq 0$, wtedy można dowieść - w taki sam sposób jak pod koniec sekcji V.4 [por. dyskusję powyżej równania (V.123)] - że $y(r)$ musi być równe $y_+(r)$ w całym przedziale $r_2 < r < r_1$. W przypadku $Q \geq 0$ potencjał $V(r)$ jest ściśle malejącą funkcją r (dla $0 < r < r_0$), a zatem - zgodnie z zależnością (V.119) - również $y(r) = y_+(r)$ maleje w przedziale $r_2 < r < r_1$. Wtedy jednak pierwsza równość w (V.136) nie może być spełniona, jeśli $r_2 \neq r_1$. Oznacza to, że rozważany typ atomu nie może odpowiadać minimum funkcjonału energii, gdy spełnione są równania (IV.84,90), a których konsekwencją jest równość (V.136).

Pozostał jeszcze do rozważenia przypadek $l \geq 3$. Wówczas jednak mamy zawsze do czynienia z sytuacją analogiczną jak na rys. V.12-d), tzn. istnieje pewien przedział (r_{i+1}, r_i) , w którym $\zeta(r) = 1$, otoczony przez dwa

przedziały: (r_{i+2}, r_{i+1}) i (r_i, r_{i-1}) , w których $0 < \zeta(r) < 1$.
 Rozumując tak samo jak poprzednio, dochodzimy do wniosku, że z jednej strony zachodzi równość:

$$y(r_{i+1}^+) = y(r_i^-) = y_1^+ \quad , \quad (V.137)$$

natomiast z drugiej strony mamy $y(r) = y_+(r)$ (V.119) w przedziale $r_{i+1} < r < r_i$, co stoi w sprzeczności z monotonicznością przebiegu potencjału $V(r)$ w całym przedziale $0 < r < r_0$ dla $Q \geq 0$. W ten sposób wykluczaliśmy również atomy o $\ell \geq 3$, a tym samym zakończyliśmy dowód tego, że $\ell \leq 1$, a jedynymi możliwymi typami atomu w naszym modelu są atomy I i II typu.

PRZYPADEK GRANICZNY SŁABEGO POLA MAGNETYCZNEGO.VI.1. Rozwinięcia podstawowych wielkości fizycznych względem pola B dla atomu I typu.

Istnienie jednorodnego pola magnetycznego B w obszarze atomu nie tylko powoduje powstanie niezerowej względnej magnetyzacji $\zeta(r)$, ale modyfikuje również rozkład gęstości elektronowej $n(r)$ i przebieg potencjału elektrostatycznego $V(r)$; zmienia się przy tym promień atomu r_0 oraz potencjał chemiczny μ . Jeśli założymy, że wymienione wielkości, tzn. $\zeta(r)$, $n(r)$, $V(r)$, r_0 oraz μ są analitycznymi funkcjami pola B , wówczas dla małej wartości B można te funkcje rozwinąć w szeregi Taylora wokół punktu $B=0$.

Odwrócenie kierunku pola magnetycznego: $B \rightarrow -B$ zmienia jedynie znak względnej magnetyzacji: $\zeta(r;-B)=-\zeta(r;B)$, natomiast gęstość elektronowa $n(r)$ nie ulegnie żadnej zmianie: $n(r;-B)=n(r;B)$, gdyż po takiej transformacji pola B oraz rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$ wartość funkcjonału energii $E[n,\zeta]$ (II.67) pozostanie niezmienniona i odpowiadać będzie minimum tego funkcjonału dla pola $-B$. Ponieważ gęstość elektronowa $n(r)$ określa jednoznacznie promień atomu r_0 [gdyż jest to promień, powyżej którego $n(r)=0$] oraz potencjał elektrostatyczny $V(r)$ [por. (IV.9)], zatem po odwróceniu kierunku pola B wielkości te pozostaną niezmiennione: $r_0(-B)=r_0(B)$, $V(r;-B)=V(r;B)$, tak samo jak $n(r)$. Podobnie potencjał chemiczny μ , który równa się

$dE(N)/dN$ (IV.36), również nie ulegnie zmianie: $\mu(-B)=\mu(B)$, skoro nie zmienia się energia atomu $E(N)$.

W rozwinięciach Taylora tych rozważanych wielkości, których wartość nie zależy od znaku B , wyraz liniowy w B znika, natomiast wyraz taki wystąpi w rozwinięciu $\zeta(r)$; rozwinięcia te w najniższym rzędzie mają zatem postać:

$$\zeta(r) = \lambda_{\zeta}(r) B \quad , \quad (\text{VI.1})$$

$$n(r) = n_0(r) + \lambda_n(r) B^2 \quad , \quad (\text{VI.2})$$

$$V(r) = V_0(r) + \lambda_V(r) B^2 \quad , \quad (\text{VI.3})$$

$$r_0 = r_{00} + \lambda_{r_0} B^2 \quad , \quad (\text{VI.4})$$

$$\mu = \mu_0 + \lambda_{\mu} B^2 \quad . \quad (\text{VI.5})$$

Wprowadzone tu wielkości: $n_0(r)$, $V_0(r)$, r_{00} oraz μ_0 oznaczają odpowiednio gęstość elektronową, potencjał elektrostatyczny, promień atomu i potencjał chemiczny w przypadku, gdy nie ma pola magnetycznego: $B=0$, tzn. dla oryginalnego (nienamagnesowanego) atomu TFD. Z kolei $\lambda_{\zeta}(r)$, $\lambda_n(r)$, $\lambda_V(r)$, λ_{r_0} i λ_{μ} są współczynnikami w odpowiednich rozwinięciach Taylora względem pola B ; pierwsze trzy współczynniki są funkcjami r , bo takimi funkcjami są odpowiadające im rozwijane wielkości, tzn. $\zeta(r)$, $n(r)$, $V(r)$. Gdy zamiast gęstości n będziemy używać wielkości y zdefiniowanej jako $n^{1/3}$ [por. (V.51)], wówczas w miejsce (VI.2) korzystać będziemy z rozwinięcia:

$$y(r) = y_0(r) + \lambda_y(r) B^2 \quad , \quad (\text{VI.6})$$

gdzie $y_0(r)$ odpowiada nienamagnesowanemu atomowi TFD:

$$y_0(r) = n_0^{1/3}(r) \quad ; \quad (\text{VI.7})$$

między $\lambda_y(r)$ a $\lambda_n(r)$ zachodzi związek:

$$3y_0^2(r)\lambda_y(r) = \lambda_n(r) \quad . \quad (\text{VI.8})$$

Należy zwrócić uwagę na pewną trudność, która pojawia się w stosowaniu rozwinięć (VI.2,3,6) dla $r_{00} < r < r_0$ (antycypujemy tu, że $r_{00} < r_0$ dla $B > 0$; patrz rozdz. VII.2). W przedziale $r_{00} < r \leq r_0$ mamy bowiem z jednej strony $n_0(r) = 0$, z drugiej natomiast rozwinięcie ciągłej funkcji $n(r)$ wokół $r = r_0$ niewiele się różni w tym przedziale od jej wartości brzegowej $n(r_0)$, która - zgodnie z (V.91) i (III.31) - jest bliska n_{00} , gdyż wówczas $\zeta_0 = \zeta(r_0) \approx 0$ (por. rys.V.9). A zatem rozwinięcia (VI.2,6) nie są w tym przedziale prawdziwe [bo różnica gęstości $n(r) - n_0(r)$ nie jest proporcjonalna do B^2]. Aby rozwinięcia te można było stosować również dla $r > r_{00}$, przedłużamy analitycznie funkcje $n_0(r)$, $y_0(r)$ poza punkt $r = r_{00}$. Dokonujemy tego przedłużając rozwiązanie równania TFD dla $r > r_{00}$ (po uprzednim wyznaczeniu promienia r_{00} przy pomocy tego równania i stowarzyszonych z nim warunków brzegowych), tak daleko, jak to jest możliwe. W ten sposób znajdujemy zredukowany potencjał $\psi(x)$, z niego od razu dostajemy potencjał $V_0(r)$, a następnie - stosując związek pomiędzy $n_0(r)$ i $V_0(r)$ również dla $r > r_{00}$ - obliczamy $n_0(r)$ i $y_0(r) = n_0^{1/3}(r)$ w pożądanym przedziale [por. (III.14,10) dla $\tilde{\zeta} = 0$, a także (VI.9) poniżej]. Jak widać również potencjał $V_0(r)$ uległ przy tym redefinicji dla $r > r_{00}$: jest on

wszędzie analityczną funkcją r , przy czym w przedziale $0 \leq r \leq r_{00}$ jest on równy rzeczywistemu potencjałowi $V_0(r)$, natomiast poza tym przedziałem różni się od rzeczywistego potencjału tym, że ten ostatni choć ciągły w punkcie $r=r_{00}$, ma w tym punkcie nieciągłą drugą pochodną. Fakt ten wynika z nieciągłości gęstości $n_0(r)$ (w punkcie $r=r_{00}$), która wiąże się z $V_0(r)$ poprzez równanie Poissona. Istotne w przedstawionym sposobie przedłużania funkcji $n_0(r)$ i $V_0(r)$ jest to, że wielkości te zarówno dla $0 \leq r \leq r_{00}$ jak i dla $r > r_{00}$ spełniają tą samą zależność:

$$\frac{5}{3} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{4}{3} \kappa_{a0} y_0(r) = V_0(r) + \mu_0 \quad , \quad (\text{VI.9})$$

która stanowi podstawowe równanie wariacyjne w oryginalnym modelu TFD [aby je uzyskać, wystarczy w równaniu (V.74) położyć: $B=0$, $\zeta(r)=0$, a następnie przemianować: $y(r) \rightarrow y_0(r)$, $V(r) \rightarrow V_0(r)$, $\mu \rightarrow \mu_0$].

VI.2. Ścisłe uzasadnienie rozwinięć podanych we wzorach (VI.1-6).

W przeprowadzonym powyżej rozumowaniu istotną rolę odegrało przyjęte *a priori* założenie analityczności $\zeta(r)$, $n(r)$, $V(r)$, r_0 , μ jako funkcji B . Ponieważ w rozważanym modelu założenie to - aczkolwiek wydaje się dość naturalne - nie jest wcale oczywiste , a w przypadku atomu II typu jest ono po prostu fałszywe (patrz sekcja VI.7), dlatego poniżej uzasadnimy - w przypadku atomu I typu - słuszność rozwinięć (VI.1-6) w dokładniejszy sposób.

Na początku zauważmy, że w atomie I typu słabemu polu B

odpowiada mała względna magnetyzacja $\zeta(r)$ w całym obszarze atomu: $0 \leq r \leq r_0$. Jest ona mała na brzegu atomu ($r=r_0$), gdzie równa się ζ_0 [por. (V.92) i rys. V.9], zaś w miarę oddalania się od brzegu atomu w kierunku jego wnętrza zmniejsza się jeszcze bardziej [dla $Q \geq 0$; por. (V.104) i dyskusję poniżej]. Dla małych ζ pochodne $\kappa_a'(\zeta)$ i $\kappa_k'(\zeta)$ są - zgodnie z rozwinięciami (V.105-106) - równe:

$$\kappa_a'(\zeta) = \frac{4}{9} \kappa_{a0} \zeta + O(\zeta^3) \quad , \quad (\text{VI.10})$$

$$\kappa_k'(\zeta) = \frac{10}{9} \kappa_{k0} \zeta + O(\zeta^3) \quad . \quad (\text{VI.11})$$

Wstawiając te wyrażenia oraz rozwinięcie (VI.6) do równania (V.58), które jest spełnione w każdym punkcie $0 \leq r \leq r_0$ atomu I typu, a następnie z otrzymanego równania wyznaczając $\zeta(r)$, dostajemy liniową - w pierwszym przybliżeniu - zależność względnej magnetyzacji $\zeta(r)$ od indukującego ją pola magnetycznego B :

$$\zeta(r) = \left[\frac{10}{9} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{4}{9} \kappa_{a0} y_0(r) \right]^{-1} \mu_B B \quad , \quad (\text{VI.12})$$

zgodnie z wcześniejszymi przewidywaniami w (VI.1). Współczynnik proporcjonalności jest jednoznacznie wyznaczony przez gęstość elektronową $n_0(r) = y_0^{1/3}(r)$ w oryginalnym atomie TFD:

$$\lambda_\zeta(r) = \mu_B \left[\frac{10}{9} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{4}{9} \kappa_{a0} y_0(r) \right]^{-1} \quad . \quad (\text{VI.13})$$

A zatem, aby wyznaczyć rozkład $\zeta(r)$ w słabym polu magnetycznym, nie ma potrzeby rozwiązywania równania kwantowo-statystycznego (V.78) na $\zeta(r)$ - wystarczy znajomość rozkładu $n_0(r)$.

Wielkość $y_0(r) = n_0^{1/3}(r)$, występująca w wyrażeniu w nawiasach [...] po prawej stronie zależności (VI.12), maleje monotonicznie - dla $Q \geq 0$ - w całym obszarze atomu TFD ($0 \leq r \leq r_{00}$) w miarę oddalania się od jądra atomu ($r=0$) [bo wówczas maleje potencjał $V_0(r)$, natomiast gęstość $n_0(r)$ jest w modelu TFD rosnącą funkcją $V_0(r)$ - por. (V.41) dla $V=V_0$, $n=n_0$ oraz (III.10,14) dla $\tilde{\zeta}=0$], osiągając na brzegu atomu ($r=r_{00}$) wartość $\frac{1}{2} \kappa_{a0} / \kappa_{k0}$ [por. (III.31)]. Wobec tego w przedziale $0 \leq r \leq r_{00}$ mamy $y_0(r) \geq \frac{1}{2} \kappa_{a0} / \kappa_{k0}$. Wówczas wyrażenie [...] w (VI.12) ma zawsze wartość dodatnią i jest rosnącą funkcją $y_0(r)$, a zatem jego odwrotność - która określa $\zeta(r)$ w (VI.12) - jest także dodatnia i rośnie, gdy $y_0(r)$ maleje wraz ze wzrostem r . Wynika stąd, że przy pomocy zależności (VI.12) otrzymujemy w przedziale $0 \leq r \leq r_{00}$ dodatnie wartości $\zeta(r)$, które rosną monotonicznie w tym przedziale; wartości $\zeta(r)$ są dodatnie również w pewnym przedziale r powyżej r_{00} , gdzie wielkość $y_0(r)$ może być przedłużona analitycznie; analogiczne wnioski odnoszą się także do wielkości $\lambda_\zeta(r) = \zeta(r)/B$ [por. (VI.13)]. W ten sposób uzyskaliśmy potwierdzenie - w przypadku słabego pola B - że względna magnetyzacja $\zeta(r)$ jest dodatnia i rośnie monotonicznie wraz ze wzrostem r w atomie I typu; własność tą udowodniono w rozdziale V dla dowolnej wartości pola B z dopuszczalnego zakresu $0 < B \leq B_{c2}$ [por. (V.55,72) oraz (V.104) i dyskusję poniżej].

Wykorzystując ponownie równanie (V.58), można również obliczyć analitycznie brzegową względną magnetyzację

$\zeta(r_0)=\zeta_0$. Zgodnie z definicją funkcji $Y(\zeta)$ (V.59) wielkość $y=Y(\zeta_0)$ spełnia równanie (V.58) dla $\zeta=\zeta_0$, wobec czego równanie (V.91) określające ζ_0 można rozwiązać podstawiając w równaniu (V.58) $\zeta=\zeta_0$ i $y=\frac{1}{2}\frac{\kappa_a(\zeta_0)}{\kappa_k(\zeta_0)}$, a następnie z tak powstałego równania wyznaczając wartość ζ_0 . Ponieważ dla małych ζ_0 - zgodnie z rozwinięciami (V.105-106) - zachodzi:

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_a(\zeta_0)}{2\kappa_k(\zeta_0)} &= \frac{\kappa_{a0}(1+\frac{2}{9}\zeta_0^2)}{2\kappa_{k0}(1+\frac{5}{9}\zeta_0^2)} = \frac{\kappa_{a0}}{2\kappa_{k0}} \left[1+\frac{2}{9}\zeta_0^2 - \frac{5}{9}\zeta_0^2\right] = \\ &= \frac{\kappa_{a0}}{2\kappa_{k0}} \left[1 - \frac{1}{3}\zeta_0^2\right] = \frac{\kappa_{a0}}{2\kappa_{k0}} + O(\zeta_0^2) \quad , \end{aligned} \quad (VI.14)$$

wobec tego wspomniane równanie na ζ_0 ma - po wykorzystaniu również rozwinięć (VI.10-11) - postać:

$$\frac{5\kappa_{a0}^2}{18\kappa_{k0}} \zeta_0 - \frac{4\kappa_{a0}^2}{18\kappa_{k0}} \zeta_0 = \mu_B B \quad . \quad (VI.15)$$

Stąd dostajemy:

$$\zeta_0 = \frac{18\kappa_{k0}}{\kappa_{a0}^2} \mu_B B \quad . \quad (VI.16)$$

Uzasadnienie słuszności - dla atomu I typu - rozwinięć (VI.2-5) jest zadaniem trudniejszym, niż w przypadku rozwinięcia (VI.1) i zostanie dokonane metodą dowodu *reductio ad absurdum* .

Ogólna postać rozwinięcia $y(r)$ względem B jest - z dokładnością do dwóch pierwszych jego wyrazów - następująca:

$$y(r) = y_0(r) + \lambda_y(r) B^s \quad . \quad (VI.17)$$

Założmy najpierw, że wykładnik s w pierwszym wyrazie potęgowym tego rozwinięcia jest mniejszy od 2 , tzn. $s < 2$

[w ogólności dopuszczamy niecałkowite wartości s , co oznacza dopuszczenie nieanalityczności funkcji $y(r)$ jako funkcji B]. Wówczas podstawowe równanie wariacyjne (V.74) można - z dokładnością do członów rzędu B^s - zapisać jako:

$$\frac{5}{3}\kappa_{k0}y^2(r) - \frac{4}{3}\kappa_{a0}y(r) = V(r) - \frac{Q}{r_0} - \frac{\kappa_{a0}^2}{4\kappa_{k0}}, \quad (\text{VI.18})$$

bo - zgodnie z rozwinięciami (V.105-106), (VI.12) i (VI.16) - zarówno wielkości $\kappa_k(\zeta(r))$, $\kappa_a(\zeta(r))$, występujące w (V.74), jak i wielkości $\kappa_k(\zeta_0)$, $\kappa_a(\zeta_0)$, pojawiające się w wyrażeniu (V.95) na μ [μ występuje w (V.74)], są odpowiednio równe: $\kappa_{k0} + O(B^2)$, $\kappa_{a0} + O(B^2)$, co - na poziomie dokładności rzędu B^s , przy $s < 2$ - oznacza parę stałych: κ_{k0} , κ_{a0} ; o postaci rozwinięć $V(r)$ i r_0 , które występują po prawej stronie równania (VI.18), nie czynimy tu żadnych założeń, gdyż nie będzie to potrzebne w dalszym ciągu tego rozumowania. Ponieważ równanie (VI.18) można formalnie otrzymać wstawiając w podstawowym równaniu wariacyjnym (V.74) [a także w wyrażeniu (V.95) na potencjał chemiczny μ , który wchodzi do (V.74)] $B=0$, $\zeta(r)=0$, zatem równanie to stanowi taki sam związek pomiędzy potencjałem $V(r)$ i gęstością $n(r)=y^3(r)$ jak w oryginalnym modelu TFD; równanie Poissona (IV.37) i warunki brzegowe (IV.42,88,89) są, oczywiście, też takie same. Ta całkowita identyczność odpowiednich równań implikuje identyczność rozwiązań, a zatem w szczególności zachodzi równość:

$$y(r) = y_0(r) \quad . \quad (\text{VI.19})$$

Wynik ten - który otrzymaliśmy przy założeniu: $s < 2$ - oznacza

po prostu, że w rozwinięciu $y(r)$ względem B nie ma wyrazu proporcjonalnego do B^s dla $s < 2$; wypływa stąd wniosek, że w rozwinięciu (VI.17) wykładnik s jest większy bądź równy 2.

Potencjał $V(r)$ i gęstość elektronów $n(r)=y^3(r)$ spełniają równanie Poissona (IV.37), analogiczne równanie Poissona spełniają wielkości $V_0(r)$ i $n_0(r)=y_0^3(r)$ w oryginalnym modelu TFD [tj. równanie $\Delta V_0(r)=4\pi n_0(r)$]. Odejmując stronami te dwa równania Poissona, otrzymamy - z dokładnością do członów rzędu B^s - równanie:

$$\begin{aligned} \Delta[V(r)-V_0(r)] &= \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} \left[r[V(r)-V_0(r)] \right] = \\ &= 12\pi y_0^2(r) \lambda_y(r) B^s \end{aligned} \quad (\text{VI.20})$$

Wynika stąd, że ta część wyrażenia $V(r)-V_0(r)$, której laplasjan nie znika, musi być - w wiodącym rzędzie - proporcjonalna do B^s ; oznaczmy ją przez $\tilde{\lambda}_V(r)B^s$. Ponadto w skład wyrażenia $V(r)-V_0(r)$ mogą wejść człony o znikającym laplasjanie, których zależność od B może być inna - człony takie dają bowiem zerowy wkład w równaniu (VI.20). Istnieją tylko dwa typy funkcji zależnych od r , których laplasjan $\Delta=\frac{1}{r}d^2/dr^2$ znika: funkcja stała oraz funkcja potęgowa typu $\frac{1}{r}$ [wynika to z całkowania równania $(d^2/dr^2)(rf(r))=0$]; ta druga funkcja nie może być jednak składnikiem różnicy $V(r)-V_0(r)$, gdyż oba potencjały: $V(r)$ i $V_0(r)$ spełniają ten sam warunek brzegowy (IV.42) w punkcie jądra $r=0$, skąd wynika, że $r[V(r)-V_0(r)] \rightarrow 0$, gdy $r \rightarrow 0$. W ostatecznym rezultacie dochodzimy do wniosku, że rozwinięcie potencjału $V(r)$ względem pola B ma postać:

$$V(r) = V_0(r) + C(B) + \tilde{\lambda}_V(r)B^8 \quad ; \quad (VI.21)$$

zależność stałej $C(B)$ od B pozostaje na razie nieokreślona.

Założmy obecnie, że $s > 2$. W tym przypadku w podstawowym równaniu wariacyjnym (V.74) - po uwzględnieniu w nim wyrażenia (V.95) na μ oraz zastosowaniu rozwinięć (V.105-106), (VI.12,16) i (VI.17,21) - wiodącym rzędem B będzie 2 (oczywiście w części tego równania zależnej od B); dlatego w równaniu tym - na podstawie (VI.17) - $y(r)$ można zastąpić przez $y_0(r)$, zaś - na podstawie (VI.21) - $V(r)$ przez $V_0(r)+C(B)$. W rezultacie otrzymujemy:

$$\begin{aligned} & \frac{5}{3} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{4}{3} \kappa_{a0} y_0(r) + \\ & + \left[\frac{25}{27} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{8}{27} \kappa_{a0} y_0(r) \right] \left[\frac{10}{9} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{4}{9} \kappa_{a0} y_0(r) \right]^{-2} \mu_B^2 B^2 - \\ & - \left[\frac{10}{9} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{4}{9} \kappa_{a0} y_0(r) \right]^{-1} \mu_B^2 B^2 = \\ & = V_0(r) + C(B) - \frac{Q}{r_0} - \frac{\kappa_{a0}^2}{4 \kappa_{k0}} + \frac{\kappa_{a0}^2}{36 \kappa_{k0}} \frac{18^2 \kappa_{k0}^2}{\kappa_{a0}^4} \mu_B^2 B^2 - \\ & - \frac{18 \kappa_{k0}}{\kappa_{a0}^2} \mu_B^2 B^2 \quad . \quad (VI.22) \end{aligned}$$

Po odjęciu od tego równania stronami równania (VI.18) spełnionego - jak już wcześniej zauważyliśmy - dla $y(r)=y_0(r)$, $V(r)=V_0(r)$ i $r_0=r_{00}$ (tzn. w oryginalnym modelu TFD) otrzymujemy równość:

$$\left[-\frac{5}{27} \kappa_{k0} y_0^2(r) + \frac{4}{27} \kappa_{a0} y_0(r) \right] \left[\frac{10}{9} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{4}{9} \kappa_{a0} y_0(r) \right]^{-2} \mu_B^2 B^2 =$$

$$= C(B) - \frac{Q}{r_0} + \frac{Q}{r_{00}} - \frac{9\pi k_0}{2a_0} \mu_B^2 B^2, \quad (\text{VI.23})$$

która powinna być spełniona w każdym punkcie r wewnątrz atomu, gdyż tam spełnione są wyjściowe równania, które do niej doprowadziły. Z drugiej strony łatwo można jednak wykazać, że równość (VI.23) nie może być prawdziwa. Wystarczy bowiem zauważyć, że gdy traktujemy (VI.23) jako równanie nieliniowe ze względu na $y_0(r)$, wszystkie pozostałe wielkości występujące w tym równaniu nie zależą od r , a zatem jego rozwiązanie nie może odpowiadać ciągłej funkcji r , jaką jest $y_0(r)$ [nawet jeśli równanie to ma kilka pierwiastków]. W ten sposób doszliśmy do sprzeczności, która oznacza, że przyjęte założenie: $s > 2$ jest fałszywe. Ponieważ wcześniej wykazaliśmy, że $s \geq 2$, wobec tego jedyną możliwą wartością wykładnika s - występującego w rozwinięciu (VI.17) - jest 2, co oznacza słuszność rozwinięcia (VI.6) [a więc również (VI.2)].

Aby pokazać, że wartość $s=2$ pociąga za sobą - dla małych B - kwadratową zależność zmiany promienia atomowego: $r_0 - r_{00}$ od pola B [por. (VI.4)], rozwińmy najpierw - z dokładnością do członów rzędu B^2 - lewą stronę podstawowego równania wariacyjnego (V.74), wykorzystując w tym celu rozwinięcia (V.105-106), (VI.1) i (VI.6):

$$\begin{aligned} & \frac{5}{3}\pi k_0 y_0^2(r) + \frac{25}{27}\pi k_0 y_0^2(r) \lambda_\zeta^2(r) B^2 + \frac{10}{3}\pi k_0 y_0(r) \lambda_y(r) B^2 - \\ & - \frac{4}{3}\pi a_0 y_0(r) - \frac{8}{27}\pi a_0 y_0(r) \lambda_\zeta^2(r) B^2 - \frac{4}{3}\pi a_0 \lambda_y(r) B^2 - \\ & - \mu_B \lambda_\zeta(r) B^2 = V(r) + \mu \end{aligned} \quad (\text{VI.24})$$

[tym razem nie podstawiliśmy w miejsce $\lambda_\zeta(r)$ i μ odpowiednio wyrażeń (VI.13) i (V.95), gdyż ich postać nie będzie w tym równaniu potrzebna]. Gdy od powyższego równania odejmiemy podstawowe równanie wariacyjne spełnione w oryginalnym modelu TFD, tzn. równanie (VI.9), wówczas - po niewielkich dodatkowych przekształceniach - otrzymamy zależność:

$$\left\{ \left[\frac{25}{27} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{8}{27} \kappa_{a0} y_0(r) \right] \lambda_\zeta^2(r) + \left[\frac{10}{3} \kappa_{k0} y_0(r) - \frac{4}{3} \kappa_{a0} \right] \lambda_y(r) - \mu_B \lambda_\zeta(r) \right\} B^2 = V(r) - V_0(r) + \mu - \mu_0 \quad (VI.25)$$

Oznaczmy wyrażenie zawarte w nawiasach {...} po lewej stronie równania (VI.25) przez $A(r)$, a następnie zróżniczkujemy to równanie stronami względem r :

$$\frac{dA(r)}{dr} B^2 = \frac{dV(r)}{dr} - \frac{dV_0(r)}{dr} \quad (VI.26)$$

Występującą po prawej stronie powyższego równania różnicę $dV(r)/dr - dV_0(r)/dr$ można dla $r=r_{00}$ wyrazić w odmienny sposób. Mianowicie, korzystając z rozwinięcia Taylora funkcji $dV(r)/dr$ wokół $r=r_{00}$ z dokładnością do wyrazu liniowego w $(r-r_{00})$, mamy:

$$\begin{aligned} & \frac{dV}{dr}(r_{00}) - \frac{dV_0}{dr}(r_{00}) = \\ & = \frac{dV}{dr}(r_0) - \frac{d^2V}{dr^2}(r_{00}) \cdot (r_0 - r_{00}) - \frac{dV_0}{dr}(r_{00}) \quad (VI.27) \end{aligned}$$

Ponieważ w równaniu (VI.27) pochodna $d^2V/dr^2(r_{00})$ jest mnożona przez wielkość $r_0 - r_{00}$ dążącą do 0, gdy $B \rightarrow 0$, dlatego - zgodnie z rozwinięciem (VI.21) - pochodna ta może być w tym równaniu zastąpiona - z błędem rzędu wyższego niż

B^2 [błąd ten jest rzędu $B^2(r_0-r_{00})$] - przez pochodną $d^2V_0/dr^2(r_{00})$, która z kolei - jak wynika to z równania Poissona spełnionego przez $V_0(r)$ i $n_0(r)$ - jest równa:

$$\begin{aligned} \frac{d^2V_0}{dr^2}(r_{00}) &= \Delta V_0(r_{00}) - \frac{2}{r_{00}} \frac{dV_0}{dr}(r_{00}) = \\ &= 4\pi n_0(r_{00}) - \frac{2}{r_{00}} \frac{dV_0}{dr}(r_{00}) \quad . \quad (VI.28) \end{aligned}$$

Pochodną $dV/dr(r_0)$ obliczamy z warunku brzegowego (IV.89); analogiczny warunek brzegowy spełnia też pochodna potencjału $V_0(r)$ w punkcie $r=r_{00}$, w oryginalnym modelu TFD. Wobec tego mamy:

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dr}(r_{00}) - \frac{dV_0}{dr}(r_{00}) &= \\ &= -\frac{Q}{r_0^2} - \left[4\pi n_0(r_{00}) - \frac{2}{r_{00}} \left[-\frac{Q}{r_{00}^2} \right] \right] (r_0-r_{00}) + \frac{Q}{r_{00}^2} = \\ &= -\left[\frac{Q}{r_0^2} - \frac{Q}{r_{00}^2} \right] - \frac{2Q}{r_{00}^3} (r_0-r_{00}) - 4\pi n_0(r_{00}) (r_0-r_{00}) \quad . \quad (VI.29) \end{aligned}$$

Ponieważ różnica $Q/r_0^2 - Q/r_{00}^2$ jest w pierwszym przybliżeniu równa $-(2Q/r_{00}^3)(r_0-r_{00})$, zaś gęstość na brzegu atomu w oryginalnym modelu TFD, tzn. $n_0(r_{00})$, jest skończona i wynosi n_{00} (III.31), zatem ostatecznie dostajemy następującą zależność:

$$\frac{dV}{dr}(r_{00}) - \frac{dV_0}{dr}(r_{00}) = -4\pi n_{00} (r_0-r_{00}) \quad . \quad (VI.30)$$

Zależność ta pozwala na zastąpienie prawej strony równania (VI.26) dla $r=r_{00}$ przez wyrażenie $4\pi n_{00}(r_0-r_{00})$, co prowadzi do związku:

$$r_0 - r_{00} = - \frac{1}{4\pi n_{00}} \frac{dA}{dr}(r_{00}) B^2, \quad (\text{VI.31})$$

który ostatecznie potwierdza słuszność rozwinięcia (VI.4). Oczywiście, z (VI.31) otrzymujemy wyrażenie na λ_{r_0} : jest ono równe $-\frac{1}{4\pi n_{00}} \frac{dA}{dr}(r_{00})$, jednak nie pozwala ono na efektywne obliczenie λ_{r_0} . W skład pochodnej $\frac{dA}{dr}(r_{00})$ wchodzi bowiem - zgodnie z definicją funkcji $A(r)$ [por. (VI.25) i dyskusję poniżej] - pochodna $d\lambda_y(r)/dr(r_{00})$, której wartości nie można obliczyć analitycznie, tzn. bez numerycznego rozwiązywania dyskutowanego poniżej równania różniczkowego (VI.38). Natomiast wielkości $\lambda_\zeta(r_{00})$ i $d\lambda_\zeta/dr(r_{00})$ - które również wchodzi do $\frac{dA}{dr}(r_{00})$ - można obliczyć analitycznie przy pomocy zależności (VI.13) oraz wartości $y_0(r_{00})=y_{00}$ i $dy_0/dr(r_{00})$ [tą ostatnią pochodną wyznaczamy ze zróżniczkowanego względem r równania (VI.9) i warunku brzegowego $dV_0/dr(r_{00})=-Q/r_{00}^2$]; podobnie można wyznaczyć $\lambda_y(r_{00})$; patrz (VI.36) poniżej.

Znajomość wartości λ_{r_0} warunkuje możliwość obliczenia wartości potencjału chemicznego μ (V.95) w słabym polu magnetycznym B . Dokonując bowiem w wyrażeniu (V.95) rozwinięcia funkcji $r_0^{-1}=r_{00}^{-1}[1-(r_0-r_{00})/r_{00}]$ oraz $\kappa_a^2(\zeta_0)/\kappa_k(\zeta_0)$, a następnie stosując (VI.4) i (VI.16), dostajemy μ jako kwadratową funkcję B :

$$\begin{aligned} \mu &= - \frac{Q}{r_{00}} \left(1 - \frac{r_0 - r_{00}}{r_{00}}\right) - \frac{\kappa_{a0}^2}{4\kappa_{k0}} \left(1 + 2 \cdot \frac{2}{9} \zeta_0^2 - \frac{5}{9} \zeta_0^2\right) - \mu_B B \zeta_0 = \\ &= \mu_0 + \left[\frac{Q \lambda_{r_0}}{r_{00}^2} - \frac{9\kappa_{k0}}{2\kappa_{a0}} \mu_B^2 \right] B^2 \equiv \mu_0 + \lambda_\mu B^2, \quad (\text{VI.32}) \end{aligned}$$

gdzie

$$\mu_0 = -\frac{Q}{r_{00}} - \frac{\kappa a_0^2}{4\kappa k_0} \quad (\text{VI.33})$$

jest potencjałem chemicznym atomu w oryginalnym modelu TFD; wynik ten - jak to już zaznaczyliśmy w (VI.32) - oznacza słuszność rozwinięcia (VI.5).

Do uzasadnienia pozostało jeszcze jedno rozwinięcie: (VI.3). Jego prawdziwość wynika jednak natychmiast z równania (VI.25) po wstawieniu do niego wyrażenia (VI.32) na μ . Oznacza to, że stała $C(B)$ występująca w (VI.21) musi być - tak, jak cała różnica $V(r) - V_0(r)$ - proporcjonalna do B^2 dla małych B [zachodzi przy tym: $\lambda_V(r) = C(B)/B^2 + \tilde{\lambda}_V(r)$].

VI.3. Równanie różniczkowe na współczynniki rozwinięć potęgowych.

Znalezienie współczynnika λ_{r_0} oraz rozkładów $\lambda_y(r)$ i $\lambda_V(r)$ wymaga zbudowania odpowiedniego równania różniczkowego i stowarzyszonych z nim warunków brzegowych, a następnie numerycznego rozwiązania takiego zagadnienia brzegowego. Punktem wyjściowym w budowie takiego równania różniczkowego jest równanie (VI.20) dla $s=2$, będące różnicą dwu równań Poissona [por. dyskusję powyżej (VI.20)]. Wstawiając do niego rozwinięcie (VI.3), a następnie dzieląc otrzymane równanie przez B^2 , dostajemy równanie różniczkowe spełnione przez rozkłady $\lambda_V(r)$ i $\lambda_y(r)$:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} [r\lambda_V(r)] = 12\pi y_0^2(r)\lambda_y(r) \quad (\text{VI.34})$$

Rozkłady te są jednak wzajemnie powiązane jeszcze inną, lokalną, zależnością, w której ponadto występują $\lambda_\zeta(r)$ i λ_μ . Zależność tą uzyskujemy z równania (VI.25) podstawiając w nim w miejsce $V(r)-V_0(r)$ i $\mu-\mu_0$ odpowiednio $\lambda_V(r)B^2$ i $\lambda_\mu B^2$, a następnie dzieląc tak powstałe równanie przez B^2 :

$$\left[\frac{25}{27} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{8}{27} \kappa_{a0} y_0(r) \right] \lambda_\zeta^2(r) + \left[\frac{10}{3} \kappa_{k0} y_0(r) - \frac{4}{3} \kappa_{a0} \right] \lambda_y(r) - \mu_B \lambda_\zeta(r) = \lambda_V(r) + \lambda_\mu \quad (\text{VI.35})$$

Ponieważ rozkład $\lambda_\zeta(r)$ jest jednoznacznie określony przez znany rozkład $y_0(r)$ przy pomocy zależności (VI.13), wobec tego z równania (VI.35) można wyznaczyć $\lambda_y(r)$ jako funkcję tylko $\lambda_V(r)+\lambda_\mu$:

$$\lambda_y(r) = \left[\frac{10}{3} \kappa_{k0} y_0(r) - \frac{4}{3} \kappa_{a0} \right]^{-1} [\lambda_V(r)+\lambda_\mu] + \mu_B^2 y_0^{-2}(r).$$

$$\left[\frac{10}{3} \kappa_{k0} y_0(r) - \frac{4}{3} \kappa_{a0} \right]^{-3} \left[\frac{5}{3} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{4}{3} \kappa_{a0} y_0(r) \right] \quad ; \quad (\text{VI.36})$$

wielkość $y_0(r)$ pełni tu rolę znanej funkcji.

W tym miejscu wygodnie jest wprowadzić - w podobny sposób, jak wprowadza się zredukowany potencjał $\psi(x)$ w oryginalnym modelu TFD - nową, pomocniczą wielkość $\Gamma(r)$, definiując ją następująco:

$$\Gamma(r) = r [\lambda_V(r) + \lambda_\mu] \quad (\text{VI.37})$$

Zgodnie z równaniem (VI.34) i zależnością (VI.36) $\Gamma(r)$ spełnia równanie różniczkowe:

$$\frac{d^2 \Gamma(r)}{dr^2} = f_1(r) \Gamma(r) + f_2(r) \quad , \quad (\text{VI.38})$$

gdzie

$$f_1(r) = 12\pi y_0^2(r) \left[\frac{10}{3} \kappa k_0 y_0(r) - \frac{4}{3} \kappa a_0 \right]^{-1}, \quad (\text{VI.39})$$

$$f_2(r) =$$

$$= 12\pi \mu_B^2 r \left[\frac{10}{3} \kappa k_0 y_0(r) - \frac{4}{3} \kappa a_0 \right]^{-3} \left[\frac{5}{3} \kappa k_0 y_0^2(r) - \frac{4}{3} \kappa a_0 y_0(r) \right]; \quad (\text{VI.40})$$

w równaniu tym $\Gamma(r)$ jest jedyną nieznaną wielkością.

VI.4. Warunki brzegowe.

Aby rozwiązać równanie różniczkowe (VI.38), należy wpierw znaleźć warunki brzegowe dla $\Gamma(r)$: na brzegu atomu ($r=r_{00}$) oraz w punkcie położenia jądra ($r=0$) . Dla $r=0$ zarówno potencjał $V_0(r)$, jak i potencjał $V(r)$ dla dowolnego pola B spełniają ten sam warunek brzegowy (IV.42) (to samo $Z!$). Stąd wynika, że $\Gamma(r)$ znika w tym punkcie:

$$\Gamma(r=0) = 0 \quad ; \quad (\text{VI.41})$$

zachodzą bowiem równości:

$$\begin{aligned} \Gamma(r=0) &= \lim_{r \rightarrow 0+} r[\lambda_V(r) + \lambda_\mu] = \lim_{r \rightarrow 0+} r\lambda_V(r) = \\ &= \frac{1}{B^2} \left[\lim_{r \rightarrow 0+} rV(r) - \lim_{r \rightarrow 0+} rV_0(r) \right] = \frac{1}{B^2} (Z-Z) = 0 \quad ; \quad (\text{VI.42}) \end{aligned}$$

jest to pierwszy warunek brzegowy.

Pozostałe warunki brzegowe zostaną określone w punkcie $r=r_{00}$, którego wybór uzasadniony jest tym, że chcemy rozwiązywać równanie różniczkowe (VI.38) na $\Gamma(r)$, wielkość niezależną od B , a zatem pole B nie powinno wchodzić również do warunków brzegowych przez tą wielkość spełnianych [tak samo, jak nie wchodzi do równania (VI.38)]; wybór

punktu brzegowego $r=r_0$ (zależnego od B) tego nie zapewniałby. Oczywiście rozwiązanie $\Gamma(r)$ nie będzie ograniczone tylko do przedziału $0 \leq r \leq r_{00}$ (choć w punktach końcowych tego przedziału będą narzucone pewne warunki na to rozwiązanie), gdyż równanie (VI.38) można rozwiązywać również dla $r > r_{00}$ (przynajmniej w pewnym przedziale). Jest to zgodne z dyskusją pod równaniem (VI.8), gdzie stwierdziliśmy, że rozwinięcia (VI.2), (VI.3) i (VI.6) mogą być stosowane również dla $r > r_{00}$, pod warunkiem, że rozkłady $n_0(r)$, $V_0(r)$ i $y_0(r) = n_0^{1/3}(r)$ zostaną analitycznie przedłużone poza punkt $r=r_{00}$ tak, aby rozkłady te spełniały również dla $r > r_{00}$ zarówno równanie Poissona [tzn. $\Delta V_0(r) = 4\pi n_0(r)$], jak i podstawowe równanie wariacyjne (VI.9). Ponieważ przy wyprowadzaniu równania (VI.38) nie korzystano z innych - poza dwoma wymienionymi - równań spełnionych przez $n_0(r)$ i $V_0(r)$, zatem równanie (VI.38) obowiązuje również dla $r > r_{00}$.

Pierwszym z warunków brzegowych w punkcie $r=r_{00}$ będzie wyrażenie na wartość $\Gamma(r)$ w tym punkcie. Aby je otrzymać, wyznaczmy najpierw $\lambda_y(r_{00})$.

W punkcie $r=r_{00}$ wielkość $y_0(r)$ przyjmuje wartość $y_{00} = \frac{1}{2} \kappa_{a0} / \kappa_{k0}$ [por. (III.31) i (V.53)]. Stosując dla $r=r_0$ rozwinięcie $y(r)$ wokół punktu $r=r_{00}$, a następnie wykorzystując wyrażenie (V.90,92) na brzegową wartość $y(r_0)$ [tzn. $\frac{1}{2} \kappa_a(\zeta_0) / \kappa_k(\zeta_0)$] oraz rozwinięcie (VI.4), możemy dla słabego pola B przedstawić różnicę $y(r_{00}) - y_0(r_{00})$ jako:

$$y(r_{00}) - y_0(r_{00}) = \left[y(r_0) - \frac{dy}{dr}(r_{00})(r_0 - r_{00}) \right] - y_0(r_{00}) =$$

$$= \frac{\kappa_a(\zeta_0)}{2\kappa_k(\zeta_0)} - \frac{\kappa_{a0}}{2\kappa_{k0}} - \frac{dy}{dr}(r_{00})\lambda_{r_0} B^2 \quad . \quad (\text{VI.43})$$

Użycie rozwinięć (V.105-106) dla $\kappa_a(\zeta_0)$ i $\kappa_k(\zeta_0)$ oraz wyrażenia (VI.16) na wartość ζ_0 w słabym polu B umożliwia dalsze przekształcenie równania (VI.43):

$$\begin{aligned} y(r_{00}) - y_0(r_{00}) &= \frac{\kappa_{a0}}{2\kappa_{k0}} \left[1 + \frac{2}{9} \zeta_0^2 - \frac{5}{9} \zeta_0^2 \right] - \frac{\kappa_{a0}}{2\kappa_{k0}} - \frac{dy}{dr}(r_{00})\lambda_{r_0} B^2 = \\ &= - \frac{54\kappa_{k0}}{3\kappa_{a0}} \mu_B^2 B^2 - \frac{dy}{dr}(r_{00})\lambda_{r_0} B^2 \quad . \quad (\text{VI.44}) \end{aligned}$$

Ponieważ w powyższej zależności pochodna $dy/dr(r_{00})$ mnożona jest przez B^2 , zatem - przy obliczaniu różnicy $y(r_{00}) - y_0(r_{00})$ z dokładnością do członów rzędu B^2 - możemy, zgodnie z rozwinięciem (VI.6), zastąpić $dy/dr(r_{00})$ przez $dy_0/dr(r_{00})$. Pochodną $dy_0/dr(r_{00})$ wyznaczamy przy pomocy podstawowego równania wariacyjnego (VI.9), które wpierw różniczkujemy stronami względem r , oraz warunku brzegowego (IV.89), spełnionego - w oryginalnym modelu TFD - przez $V=V_0$ i $r_0=r_{00}$:

$$\left[\frac{10}{3}\kappa_{k0}y_0(r_{00}) - \frac{4}{3}\kappa_{a0} \right] \frac{dy_0}{dr}(r_{00}) = \frac{dV_0}{dr}(r_{00}) = - \frac{Q}{r_{00}^2} \quad . \quad (\text{VI.45})$$

Po uwzględnieniu, że brzegowa wartość $y_0(r_{00})$ wynosi $\frac{1}{2}\kappa_{a0}/\kappa_{k0}$, z równania (VI.45) dostajemy następującą wartość $dy_0/dr(r_{00})$:

$$\frac{dy_0}{dr}(r_{00}) = - \frac{3}{\kappa_{a0}} \frac{Q}{r_{00}^2} \quad . \quad (\text{VI.46})$$

Wartość tą wstawiamy w miejsce $dy/dr(r_{00})$ do równania (VI.44) i dzielimy to równanie obustronnie przez B^2 . Ponieważ różnica $y(r_{00}) - y_0(r_{00})$ jest - zgodnie z rozwinięciem (VI.6) - równa $\lambda_y(r_{00})B^2$, zatem ostatecznie

otrzymujemy poszukiwane wyrażenie na $\lambda_y(r_{00})$:

$$\lambda_y(r_{00}) = - \frac{54\pi k_0}{\pi a_0^3} \mu_B^2 + \frac{3}{\pi a_0} \frac{Q}{r_{00}^2} \lambda_{r_0} \quad (VI.47)$$

Wyrażenie to wykorzystujemy w równaniu (VI.36) dla $r=r_{00}$, skąd - pamiętając, że $y_0(r_{00}) = \frac{1}{2} \pi a_0 / \pi k_0$ - możemy potem wyznaczyć $\lambda_V(r_{00}) + \lambda_\mu$. W ten sposób znajdujemy $\Gamma(r_{00})$:

$$\Gamma(r_{00}) = - \frac{9\pi k_0}{\pi a_0^2} \mu_B^2 r_{00} + \frac{Q}{r_{00}} \lambda_{r_0} \quad ; \quad (VI.48)$$

powyższa zależność stanowi drugi warunek brzegowy dla $\Gamma(r)$.

Ostatni warunek brzegowy został już wcześniej prawie wyprowadzony. Wstawmy bowiem do równania (VI.30) rozwinięcia (VI.3,4), po czym podzielmy to równanie stronami przez B^2 . Ponieważ pochodna stałej - a taką jest λ_μ - znika, możemy uzyskany rezultat zapisać w postaci:

$$\left. \frac{d[\lambda_V(r) + \lambda_\mu]}{dr} \right|_{r=r_{00}} = - 4\pi n_{00} \lambda_{r_0} \quad , \quad (VI.49)$$

skąd - po uwzględnieniu definicji (VI.37) wielkości $\Gamma(r)$ oraz wartości n_{00} (III.31) - dostajemy trzeci warunek brzegowy:

$$r_{00} \frac{d\Gamma}{dr}(r_{00}) - \Gamma(r_{00}) = -4\pi \left(\frac{\pi a_0}{2\pi k_0} \right)^3 r_{00}^2 \lambda_{r_0} \quad . \quad (VI.50)$$

VI.5. Metoda rozwiązania.

W warunkach brzegowych (VI.48) i (VI.50) pojawia się wielkość λ_{r_0} , która zgodnie z rozwinięciem (VI.4) równa jest $(r_0 - r_{00})/B^2$ ($B \rightarrow 0$), a którą można by zatem nazwać współczynnikiem rozszerzalności magnetycznej promienia atomu.

Wartości λ_{r_0} nie można jednak w stosowanym modelu obliczyć w sposób analityczny - wartość tą wyznaczamy dopiero podczas numerycznego rozwiązywania równania różniczkowego (VI.38). Dlatego - choć (VI.38) jest równaniem różniczkowym drugiego rzędu - potrzebne są aż trzy warunki brzegowe: (VI.41,48,50). Rozwiązanie takiego zagadnienia brzegowego będzie stanowić para: współczynnik λ_{r_0} oraz rozkład $\Gamma(r)$.

Sytuacja taka jest analogiczna do tej, jaka powstaje w oryginalnym modelu TFD lub w przypadku atomu I typu: tam również mamy - oprócz równania różniczkowego drugiego rzędu - trzy warunki brzegowe, w których występuje nieznaną promień atomu r_0 . Analogiczna zatem może być również metoda rozwiązania obecnego zagadnienia brzegowego. Metoda ta - którą w rozdziale V.3 (punkt E) nazwaliśmy całkowaniem "od tyłu" - polega na tym, że całkowanie równania różniczkowego (VI.38) rozpoczynamy dla pewnego λ_{r_0} w punkcie $r=r_{00}$, w którym wartości $\Gamma(r_{00})$ oraz $\frac{d\Gamma}{dr}(r_{00})$ znajdujemy z warunków (VI.48,50), a następnie całkujemy numerycznie od $r=r_{00}$ aż do $r=0$. Wartość λ_{r_0} należy wybrać tak, aby otrzymana w wyniku całkowania wartość $\Gamma(r=0)$ zniknęła - zgodnie z warunkiem (VI.41). Potem - startując z punktu $r=r_{00}$ i rozwiązując równanie (VI.38) w stronę większych r - można również znaleźć przebieg $\Gamma(r)$ dla $r>r_{00}$.

Gdy znamy już wartość λ_{r_0} , możemy bez trudu - przy pomocy zależności (VI.32,33) - obliczyć potencjał chemiczny μ i jednocześnie λ_μ . Wówczas znajomość rozkładu $\Gamma(r)$

pozwała na wyznaczenie - z jego definicji (VI.37) - przebiegu $\lambda_V(r)$, a następnie - po skorzystaniu z zależności (VI.36) i (VI.8) - również rozkładów $\lambda_y(r)$ i $\lambda_n(r)$. W ten sposób jesteśmy w stanie - przy pomocy rozwinięć (VI.1-4) - obliczać przyrost promienia atomowego r_0 oraz wyznaczać zmiany rozkładów $\zeta(r)$, $n(r)$ i $V(r)$ w obecności słabego pola magnetycznego B w atomie I typu; wyniki takich obliczeń przedstawione są w rozdziale VII.

Powstaje w tym miejscu pytanie: dla jak dużych pól B można stosować rozwinięcia (VI.1-4) z dobrą dokładnością? Porównania rezultatów tych rozwinięć z wynikami dokładnymi zostanie dokonane w rozdziale VII. Można jednak już teraz - żądając małości $\zeta(r)$ [co było wielokrotnie wykorzystywane w tym rozdziale, choć nie było to jedyne tego typu założenie] - znaleźć analitycznie górne ograniczenie na wartość pola B . Ponieważ (dla $Q \geq 0$) wartość $\zeta(r)$ jest - zgodnie z nierównością (V.104) - największa na brzegu atomu, zatem wystarczy postawić żądanie:

$$\zeta(r_0) \ll 1 \quad . \quad (VI.51)$$

Brzegowa wartość względnej magnetyzacji $\zeta(r_0) = \zeta_0$ jest - dla słabego pola B - określona przez wyrażenie (VI.16). Wobec tego warunek (VI.51) jest spełniony, gdy

$$B \ll \frac{\hbar^2 a_0^2}{18 \pi k_0 \mu_B} \approx 4.27 \cdot 10^7 \text{ Gs} \quad . \quad (VI.52)$$

W rzeczywistości już przyjęcie $B \leq 4.8 \cdot 10^6 \text{ Gs}$ [czyli wartości o prawie rząd wielkości mniejszej niż w warunku (VI.52)] zapewnia wartość ζ_0 mniejszą od 0.1 [a więc też $\zeta(r) < 0.1$ dla

$0 < r \leq r_0$ ($Q \geq 0$)] ; por. rys. V.9 (krzywa 1). Okazuje się również, że w przedziale $0 \leq B \leq 5 \cdot 10^6$ Gs zależność $\zeta_0(B)$ jest - w bardzo dobrym przybliżeniu - liniowa [por. rys. V.9], co oznacza prawomocność stosowania w tym przedziale rozwinięcia (VI.16).

VI.6. Wielkości graniczne ζ_1^- , y_1^- i y_1^+ dla atomu II typu.

Atom II typu różni się jakościowo od oryginalnego atomu TFD oraz atomu I typu. Istotą tej różnicy jest istnienie - nawet w bardzo słabym polu magnetycznym - pewnego obszaru w pobliżu brzegu atomu, w którym to obszarze mamy całkowitą polaryzację spinową elektronów: $\zeta(r)=1$. Efektem tego jest skokowa zmiana gęstości brzegowej $n(r_0)$: od $n(r_0)=n_{00}$ dla $B=0$ [por. (III.31)] do $n(r_0)=\frac{1}{2}n_{00}$ dla $B>0$ [por. (V.122)], co z kolei musi się odbić na zachowaniu innych wielkości fizycznych. Dlatego należy się spodziewać, że te wielkości, a w szczególności promień atomu, będą miały inną jakościowo zależność od pola B niż w przypadku atomu I typu.

Nasze rozważania nad atomem II typu w słabym polu magnetycznym zaczniemy od znalezienia wielkości granicznych: $\zeta_1^- \equiv \zeta(r_1^-)$, $y_1^- \equiv y(r_1^-)$ i $y_1^+ \equiv y(r_1^+)$ dla tego przypadku. Gdy pole B dąży do 0, wielkości te przyjmują odpowiednio wartości:

$$\zeta_1^- = 0 \quad , \quad (VI.53)$$

$$y_1^- = \frac{\kappa a_0}{2\kappa k_0} = y_{00} \equiv y_{-0} \quad , \quad (VI.54)$$

$$y_1^+ = \frac{\kappa_a(1)}{2\kappa_k(1)} = 2^{-1/3} y_{00} \equiv y_{+0} \quad (\text{VI.55})$$

[por. rys. V.10, rys. V.11; uwaga: $2^{-1/3} \approx 0.79$]. Wartości te spełniają bowiem równania (V.125) i (V.126) oraz podstawowe równanie wariacyjne (V.58) dla $\zeta = \zeta_1^-$ i $y = y_1^-$:

$$\kappa_k'(\zeta_1^-)(y_1^-)^2 - \kappa_a'(\zeta_1^-)y_1^- = \mu_B B \quad (\text{VI.56})$$

Dla $\zeta_1^- > 0$ powyższe równanie może być zastąpione - tak, jak to uczyniliśmy w rozdziale V.4 - przez równoważne wówczas równanie (V.127), które powstaje przez rozwiązanie równania (VI.56) względem y_1^- . Rozwiązania takiego nie można otrzymać dla $\zeta_1^- = 0$, gdy $\kappa_k'(\zeta_1^-) = \kappa_a'(\zeta_1^-) = 0$; przypadek ten odpowiada jednak - jak to wynika jednoznacznie z równania (VI.56) - zerowej wartości B, a więc dla $B > 0$ równoważność równań (VI.56) i (V.127) jest prawdziwa.

Wielkości y_1^- i y_1^+ zmieniają się w sposób ciągły wraz z B [por. rys. V.11], zatem dla słabego pola B można je przedstawić w następującej postaci:

$$y_1^- = y_{-0} (1 + \delta_-) \quad (\text{VI.57})$$

$$y_1^+ = y_{+0} (1 + \delta_+) \quad (\text{VI.58})$$

gdzie $\delta_- \ll 1$, $\delta_+ \ll 1$; odpowiednio małą wartość ma wówczas względna magnetyzacja ζ_1^- [por. rys. V.10]. Pozwala to na zastosowanie w równaniu (VI.56) rozwinięć (VI.10,11), a następnie wyznaczenie - w pierwszym przybliżeniu - zależności ζ_1^- od B :

$$\zeta_1^- = \left[\frac{10}{9} \kappa_{k0} y_{-0}^2 - \frac{4}{9} \kappa_{a0} y_{-0} \right]^{-1} \mu_B B = 18 b \quad (\text{VI.59})$$

gdzie wstawiono wartość $y_{-0} = \frac{1}{2} \kappa_{a0} / \kappa_{k0}$ (VI.54) oraz

wprowadzono pomocniczą wielkość

$$b = \frac{\kappa_{k0}}{\kappa_{a0}} \mu_B B \quad ; \quad (\text{VI.60})$$

wielkość tą można by nazwać "bezwymiarowym polem magnetycznym".

Użycie wyrażeń (VI.57,58) oraz rozwinięć (V.105,106) w równaniu (V.125) przekształca to równanie do następującej postaci:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{2}{3} \kappa_{k0} y_{-0}^5 - \frac{1}{3} \kappa_{a0} y_{-0}^4 \right] + \left[\frac{10}{27} \kappa_{k0} y_{-0}^5 - \frac{2}{27} \kappa_{a0} y_{-0}^4 \right] (\zeta_1^-)^2 + \\ & + \left[\frac{10}{3} \kappa_{k0} y_{-0}^5 - \frac{4}{3} \kappa_{a0} y_{-0}^4 \right] \delta_- = \left[\frac{2}{3} \kappa_k(1) y_{+0}^5 - \frac{1}{3} \kappa_a(1) y_{+0}^4 \right] + \\ & + \left[\frac{10}{3} \kappa_k(1) y_{+0}^5 - \frac{4}{3} \kappa_a(1) y_{+0}^4 \right] \delta_+ \quad , \quad (\text{VI.61}) \end{aligned}$$

jeśli tylko zaniedbamy w nim wszystkie człony rzędów: $(\zeta_1^-)^4$, δ_-^2 , $(\zeta_1^-)^2 \delta_-$, δ_+^2 i wyższych. Ponieważ wartości: $\zeta_1^- = 0$, $y_1^- = y_{-0}$, $y_1^+ = y_{+0}$ - jak wcześniej stwierdziliśmy - również spełniają równanie (V.125), wobec tego wyrażenia w nawiasach kwadratowych po obu stronach równania (VI.61) są równe, a więc można je tam opuścić. Wówczas, wykorzystując w otrzymanym równaniu zależności (VI.59,60) oraz wstawiając *explicite* wyrażenia (VI.54,55) na y_{-0} i y_{+0} , dostajemy - po niewielkich przekształceniach algebraicznych - związek pomiędzy δ_- i δ_+ :

$$\delta_+ - 2 \delta_- = 216 b^2 \quad . \quad (\text{VI.62})$$

Drugi tego typu związek wynika z równania (V.126), gdy przy pomocy (V.105,106) rozwiniemy $\kappa_k(\zeta_1^-)$, $\kappa_a(\zeta_1^-)$ i

skorzystamy z wyrażeń (VI.57,58):

$$\begin{aligned} & \left[\frac{5}{3} \kappa_{k0} y_{-0}^2 - \frac{4}{3} \kappa_{a0} y_{-0} \right] + \left[\frac{25}{27} \kappa_{k0} y_{-0}^2 - \frac{8}{27} \kappa_{a0} y_{-0} \right] (\zeta_1^-)^2 + \\ & + \left[\frac{10}{3} \kappa_{k0} y_{-0}^2 - \frac{4}{3} \kappa_{a0} y_{-0} \right] \delta_- - \mu_B B \zeta_1^- = \\ & = \left[\frac{5}{3} \kappa_k(1)y_{+0}^2 - \frac{4}{3} \kappa_a(1)y_{+0} \right] + \\ & + \left[\frac{10}{3} \kappa_k(1)y_{+0}^2 - \frac{4}{3} \kappa_a(1)y_{+0} \right] \delta_+ - \mu_B B \quad ; \quad (\text{VI.63}) \end{aligned}$$

również w tym równaniu - podobnie jak w (VI.61) - pominięliśmy człony proporcjonalne do $(\zeta_1^-)^4$, δ_-^2 , $(\zeta_1^-)^2 \delta_-$, δ_+^2 oraz człony jeszcze wyższego rzędu. Wyrażenia w nawiasach kwadratowych po obu stronach powyższego równania są równe, gdyż wartości $\zeta_1^- = 0$, $y_1^- = y_{-0}$, $y_1^+ = y_{+0}$ [por. (VI.53-55)] spełniają równanie (V.126) dla $B=0$. Wobec tego - ponownie korzystając z zależności (VI.59,60) oraz wyrażeń (VI.54,55) na y_{-0} i y_{+0} - otrzymujemy:

$$\delta_+ - \delta_- = 6b + 54b^2 \quad . \quad (\text{VI.64})$$

Z równań (VI.62,64) wynika, że w pierwszym przybliżeniu wielkości δ_- i δ_+ wynoszą:

$$\delta_- = 6b \quad , \quad (\text{VI.65})$$

$$\delta_+ = 12b \quad , \quad (\text{VI.66})$$

a zatem zależą one liniowo od b i w ten sam sposób od pola magnetycznego B ; por. (VI.60). Wynik ten jest zgodny z przedstawionymi na rys. V.11 przebiegami y_1^- i y_1^+ . Ponieważ podczas wyprowadzania równań (VI.62,64) zaniedbywaliśmy wyrazy proporcjonalne do δ_-^2 i δ_+^2 , które - zgodnie z

zależnościami (VI.65,66) - są rzędu b^2 , dlatego współczynniki liczbowe stojące przy b^2 w (VI.62,64) nie są wiarygodne: równania te są słuszne tylko z dokładnością do członów rzędu b^1 i sprowadzają się do równości: $\delta_+ - 2\delta_- = 0$, $\delta_+ - \delta_- = 6b$. [Oczywiście, przy pomocy (V.125), (V.126) i (VI.56) można otrzymać dokładniejsze rozwinięcia wielkości δ_+ , δ_- oraz ζ_1^- względem b , jednak pominiemy je, gdyż takie rozwinięcia nie będą potrzebne w dalszym rozumowaniu.]

VI.7. Zależność promieni r_0 i r_1 od słabego pola B

w atomie II typu.

Obszar stałej względnej magnetyzacji (równej 1), tj. przedział $r_1 < r \leq r_0$, jest mały w słabym polu B i kurczy się do przedziału zerowego, gdy $B \rightarrow 0$. Wynika to z rezultatów numerycznych obliczeń promieni r_0 i r_1 dla atomu II typu przedstawionych w rozdziale VII; patrz rys. VII.3-5. Fakt ten można jednak uzasadnić również teoretycznie. Zauważmy bowiem, że w atomie II typu dla słabego pola B wielkość graniczna $y(r_1+) = y_1^+$ niewiele się różni - zgodnie z równaniami (VI.58,55,66) - od wielkości brzegowej $y(r_0)$ równej $\frac{1}{2} \kappa_a(1) / \kappa_k(1) = y_{+0}$ [por. (V.122) i (VI.55)]; różnica $y(r_1+) - y(r_0)$ dąży do 0, gdy $B \rightarrow 0$. Z drugiej strony w przedziale $r_1 < r < r_0$ wielkość $y(r)$ jest rosnącą funkcją potencjału daną przez zależność (V.119). Oznacza to, że w tym przedziale $y(r)$ jest ciągłą i - dla $Q \geq 0$ - malejącą funkcją r , bo taką funkcją jest wówczas $V(r)$. Stąd wynika, że dla dostatecznie słabego pola B , gdy mała jest różnica

$y(r_1+) - y(r_0)$, mała musi być również różnica $r_0 - r_1$, a gdy $B \rightarrow 0$, obie te różnice dążą do 0.

Mała wartość różnicy $r_0 - r_1$ pozwala na wyrażenie wielkości granicznej $y_1^+ = y(r_1+)$ w inny, niż w równaniu (VI.58), sposób. W tej sytuacji możemy bowiem skorzystać z rozwinięcia Taylora funkcji $y(r)$ wokół punktu $r = r_0$:

$$y(r_1+) = y(r_0) + \frac{dy}{dr}(r_0) (r_1 - r_0) + O[(r_0 - r_1)^2] \quad (\text{VI.67})$$

Występująca tu wartość brzegowa $y(r_0)$ jest - zgodnie z zależnościami (V.122) i (VI.55) - równa $\frac{1}{2} \kappa_a(1) / \kappa_k(1) = y_{+0}$. Pochodną $dy/dr(r_0)$ wyznaczamy ze zróżniczkowanego względem r podstawowego równania wariacyjnego (V.118) (obowiązującego w przedziale $r_1 < r \leq r_0$), uwzględniając po drodze warunek brzegowy (IV.89) [tzn. $dV/dr(r_0) = -Q/r_0^2$]:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dr}(r_0) &= \left[\frac{10}{3} \kappa_k(1) y(r_0) - \frac{4}{3} \kappa_a(1) \right]^{-1} \frac{dV}{dr}(r_0) = \\ &= - \frac{3}{\kappa_a(1)} \frac{Q}{r_0^2} = - \frac{3}{\kappa_a(1)} \frac{Q}{r_{00}^2} + O(r_0 - r_{00}) \quad (\text{VI.68}) \end{aligned}$$

Wstawiając powyższe wartości $y(r_0)$ i $dy/dr(r_0)$ do rozwinięcia Taylora (VI.67), otrzymujemy:

$$y(r_1+) = y_{+0} + \frac{3}{\kappa_a(1)} \frac{Q}{r_{00}^2} (r_0 - r_1) + O[(r_0 - r_1)^2] \quad (\text{VI.69})$$

Gdy porównamy ten wynik z wyrażeniem na y_1^+ (VI.58), dochodzimy do wniosku, że wielkość $y_{+0} \delta_+$ równa się (w pierwszym przybliżeniu) drugiemu wyrazowi po prawej stronie równania (VI.69). Ta równość umożliwia - po uwzględnieniu wyrażenia (VI.66) na δ_+ - wyznaczenie zależności różnicy $r_0 - r_1$ od pola B :

$$r_0 - r_1 = \frac{2 r_{00}^2}{Q} \mu_B B \quad ; \quad (\text{VI.70})$$

jest to oczywiście tylko wiodący składnik tej zależności.

Powyzsze rozumowanie przestaje być jednak słuszne w przypadku neutralnego atomu, gdy $Q=0$. Wówczas bowiem pochodna $dy/dr(r_0)$ znika [por. (VI.68)] i zachodzi potrzeba uwzględnienia następnego (tj. kwadratowego) wyrazu w rozwinięciu Taylora (VI.67):

$$y(r_1+) = y(r_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2 y}{dr^2}(r_0) (r_1 - r_0)^2 + O[(r_0 - r_1)^3] \quad . \quad (\text{VI.71})$$

Obliczenie pochodnej $d^2 y/dr^2(r_0)$, która się pojawiła w tym rozwinięciu, wymaga dwukrotnego zrózniczkowania równania (V.118) względem r :

$$\left[\frac{10}{3} \kappa_k(1) y(r_0) - \frac{4}{3} \kappa_a(1) \right] \frac{d^2 y}{dr^2}(r_0) + \\ + \frac{10}{3} \kappa_k(1) \left[\frac{dy}{dr}(r_0) \right]^2 - \frac{d^2 V}{dr^2}(r_0) = 0 \quad . \quad (\text{VI.72})$$

Występującą tu pochodną $d^2 V/dr^2(r_0)$ można wyrazić - przy pomocy równania Poissona (IV.37) - przez gęstość elektronową na brzegu atomu, $n(r_0)$:

$$\frac{d^2 V}{dr^2}(r_0) = \Delta V(r_0) - \frac{2}{r_0} \frac{dV}{dr}(r_0) = \Delta V(r_0) = 4\pi n(r_0) \quad , \quad (\text{VI.73})$$

przy czym należy uwzględnić, że $dV/dr(r_0)=0$ dla $Q=0$ [por. (IV.89)]. Wobec tego - biorąc również pod uwagę, że $y(r_0) = \frac{1}{2} \kappa_a(1) / \kappa_k(1)$, $n(r_0) = y^3(r_0)$, zaś $dy/dr(r_0)=0$ - z równania (VI.72) otrzymujemy (dla $Q=0$):

$$\frac{d^2 y}{dr^2}(r_0) = \frac{3\pi \kappa_a^2(1)}{2\kappa_k^3(1)} \quad . \quad (\text{VI.74})$$

W tej sytuacji porównanie drugiego składnika w rozwinięciu (VI.71) z wielkością $y_{+0}\delta_+$ [por. (VI.58,66)] prowadzi do następującego wyrażenia:

$$r_0 - r_1 = \left[\frac{2 \mu_B B}{\pi n_{00}} \right]^{1/2} \quad (\text{dla } Q=0) \quad (\text{VI.75})$$

[gdzie $n_{00} = y_{00}^3 = (\frac{1}{2} \kappa_{a0} / \kappa_{k0})^3$; por. (III.31)], które oznacza pierwiastkową - w wiodącym rzędzie - zależność różnicy promieni $r_0 - r_1$ atomu neutralnego od pola B .

Równaniem, które umożliwi stwierdzenie, jak wartość różnicy $r_0 - r_1$, dana przez wyrażenie (VI.70) lub (VI.75), rozkłada się na wielkości $r_0 - r_{00}$ i $r_{00} - r_1$ (antycypujemy tu - zgodnie z wynikami numerycznymi przedstawionymi w rozdziale VII, że dla $B > 0$ zachodzi relacja $r_1 < r_{00} < r_0$; por. rys. VII.5), jest warunek normalizacyjny (IV.20). Liczba elektronów N nie ulega bowiem zmianie przy przejściu od $B=0$ do $B > 0$, a to - zgodnie z warunkiem (IV.20) - oznacza równość:

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^{r_0} n(r) r^2 dr - \int_0^{r_{00}} n_0(r) r^2 dr = \\ &= \int_0^{r_1} [n(r) - n_0(r)] r^2 dr + \int_{r_1}^{r_0} n(r) r^2 dr - \int_{r_1}^{r_{00}} n_0(r) r^2 dr \quad (\text{VI.76}) \end{aligned}$$

Różnica gęstości $n(r) - n_0(r)$, która pojawia się w pierwszej całce po prawej stronie powyższego równania, jest - dla $0 < r < r_1$ - ciągłą funkcją B , która dla małych B ma postać:

$$n(r) - n_0(r) = \lambda_n(r) B^S \quad (\text{VI.77})$$

Można bowiem pokazać analitycznie, że w punkcie $r=r_{00}$

różnica $n(r_{00}) - n_0(r_{00})$ - gdzie $n(r_{00})$ jest wartością otrzymaną przy pomocy analitycznego przedłużenia $n(r)$ poza punkt $r=r_1$ [analogicznego do - przedstawionego w sekcji VI.1 - przedłużenia $n_0(r)$ poza punkt $r=r_{00}$] - jest rzędu $B^{3/2}$, gdy $Q=0$, lub rzędu B^2 , gdy $Q>0$. Taka zależność $n(r) - n_0(r)$ od B w punkcie $r=r_{00}$ przenosi się na cały obszar $0 < r < r_{00}$, gdyż przyjmujemy, że wykładnik s w rozwinięciu (VI.77) nie jest funkcją r ; potwierdzenie takiej zależności dostarczają wyniki numeryczne; por. rys. VII.34,35. Wynika stąd, że pierwsza całka po prawej stronie równania (VI.76) jest rzędu $B^{3/2}$ (dla $Q=0$) lub B^2 (dla $Q > 0$).

Dwie następne całki występujące po prawej stronie tego równania są - w pierwszym przybliżeniu - odpowiednio równe:

$$\int_{r_1}^{r_0} n(r) r^2 dr = n(r_0) r_0^2 (r_0 - r_1) + O[(r_0 - r_1)^2] =$$

$$= \frac{1}{2} n_{00} r_{00}^2 (r_0 - r_1) + O[(r_0 - r_1)^2] \quad , \quad (\text{VI.78})$$

$$\int_{r_1}^{r_{00}} n_0(r) r^2 dr = n_0(r_{00}) r_{00}^2 (r_{00} - r_1) + O[(r_{00} - r_1)^2] =$$

$$= n_{00} r_{00}^2 (r_{00} - r_1) + O[(r_{00} - r_1)^2] \quad , \quad (\text{VI.79})$$

gdzie uwzględniliśmy odpowiednio wyrażenia (III.31) i (V.122) na gęstości brzegowe, tzn. $n_0(r_{00})$ i $n(r_0) [=y^3(r_0)]$. Ponieważ różnica $r_0 - r_1$ jest - zgodnie z wyrażeniami (VI.70) i (VI.75) - proporcjonalna do $B^{1/2}$ (dla $Q=0$) lub B^1 (dla $Q>0$), wobec tego - dla małych B - pierwszą całkę po prawej stronie równania (VI.76) - jako proporcjonalną do $B^{3/2}$ lub B^2 - można w tym równaniu zaniedbać w porównaniu z całką

drugą, daną przez wyrażenie (VI.78). Prowadzi to do równania:

$$\frac{1}{2} n_{00} r_{00}^2 (r_0 - r_1) - n_{00} r_{00}^2 (r_{00} - r_1) = 0 \quad , \quad (\text{VI.80})$$

z którego wynika, że różnice: $r_0 - r_1$ i $r_{00} - r_1$ są - w pierwszym przybliżeniu - sobie równe i wynoszą połowę różnicy $r_0 - r_1$. Wobec tego w ostatecznym rezultacie dostajemy:

$$r_0 - r_{00} \cong r_{00} - r_1 = \begin{cases} \left[\frac{\mu_B B}{2 \pi n_{00}} \right]^{1/2} & \text{dla } Q=0 \quad , \quad (\text{VI.81a}) \\ \frac{r_{00}^2}{Q} \mu_B B & \text{dla } Q > 0 \quad . \quad (\text{VI.81b}) \end{cases}$$

Ponieważ podczas wyprowadzania powyższych zależności zakładaliśmy, że różnice $r_0 - r_{00}$ i $r_{00} - r_1$ (a więc również $r_0 - r_1$) są małe, zatem z zależności tych wynika, że mogą być one stosowane w następujących zakresach pola B :

$$0 \leq B \ll \frac{\pi n_{00}}{2 \mu_B} \approx 1.57 \cdot 10^7 \text{ Gs} \quad \text{dla } Q=0, \quad (\text{VI.82a})$$

$$0 \leq B \ll \frac{Q}{\mu_B r_{00}^2} \sim Q \cdot 10^9 \text{ Gs} \quad \text{dla } Q > 0 \quad (\text{VI.82b})$$

(przyjmując, że promień atomowy r_{00} jest rzędu 10^0 dla $1 \leq Z \leq 120$).

Dla $Q \rightarrow 0+$ zależność (VI.81b) daje nieskończony przyrost promienia $r_0 - r_{00}$ przy dowolnej niezerowej wartości pola B , co mogłoby wydawać się sprzeczne z zależnością (VI.81a) obowiązującą dla $Q=0$. Sprzeczność ta jest jednak tylko pozorna, gdyż - zgodnie z (VI.82b) - zakres stosowalności przybliżenia (VI.81b) staje się zerowy, gdy $Q \rightarrow 0+$.

VI.8. Nieadekwatność teorii atomu II typu w słabym polu magnetycznym.

Otrzymane zależności (VI.81a,b) przyrostu promienia atomu II typu: $r_0 - r_{00}$ od słabego pola magnetycznego B nie są jednak zgodne - nawet jakościowo - z wynikami doświadczalnymi. Doświadczalnie bowiem stwierdzono - o czym już pisaliśmy w rozdziale III.4 [por. dyskusję powyżej (III.80)] - że zmiany promieni atomów-komórek metalu [w rozdziale III.4 mowa jest o zmianie objętości atomu, ale zmiana ta jest - w pierwszym przybliżeniu równa $4\pi r_{00}^2 (r_0 - r_{00})$, a więc proporcjonalna do zmiany promienia $r_0 - r_{00}$] poddanego wpływowi pola magnetycznego B są proporcjonalne do B^2 [92,93] a nie do \sqrt{B} lub B , jak wynika to z zależności (VI.81a,b). Innym niefizycznym rezultatem teorii atomu II typu jest przewidywanie nieskończonego wzrostu podatności magnetycznej metali, gdy pole B zmierza do 0. Wówczas bowiem podstawowy wkład do atomowego momentu magnetycznego M - wyrażającego się przez $n(r)$ i $\zeta(r)$ przy pomocy (III.52) i (II.64) - pochodzi od obszaru brzegowego: $r_1 < r < r_0$, gdzie $\zeta(r) = 1$, i jest on proporcjonalny do $r_0 - r_1$, czyli - zgodnie z (VI.81a) - do \sqrt{B} (zakładamy, że atomy metali są neutralne: $Q=0$), co z kolei oznacza, że atomowa podatność magnetyczna $\chi_{at} = M/B$ dla małych B zachowuje się jak $1/\sqrt{B}$ i rośnie nieskończenie, gdy $B \rightarrow 0$.

Z tych powodów nie będziemy tu dalej rozwijać teorii atomu II typu w słabym polu B . Można by oczywiście -

postępując podobnie jak w sekcji VI.1 - zbudować odpowiednie równania różniczkowe oraz warunki brzegowe i przy ich pomocy wyznaczyć rozkłady $n(r)$ i $V(r)$ w obszarze $0 < r < r_1$ [rozkład $\zeta(r)$ wyraża się w tym obszarze przez ten sam wzór (VI.12), co w przypadku atomu I typu], natomiast w przedziale $r_1 < r < r_0$ rozkłady $n(r)$ i $V(r)$ można - w pierwszym przybliżeniu - obliczyć analitycznie, stosując rozwinięcia Taylora analogiczne do (VI.67) lub (VI.71). Jest to jednak zadanie jeszcze bardziej pracochłonne niż w przypadku atomu I typu (dotyczy to szczególnie warunków brzegowych) i dlatego jego rozwiązanie - wobec pokazanej przed chwilą nieadekwatności takiej teorii w zastosowaniu do opisu (choćby bardzo przybliżonego) rzeczywistych metali w słabym polu magnetycznym - nie zostanie tu zamieszczone.

Stwierdzenie nieprzydatności atomu II typu do obliczeń w słabym polu magnetycznym zostało dokonane na podstawie danych doświadczalnych. Na gruncie teorii, w celu wybrania któregoś typu atomu, tzn. I lub II, należy porównać energie całkowite obu typów atomu. Do tej pory, z teorii atomu I typu (por. dyskusję na końcu punktu D w rozdz. V.3) wiemy że dla pól B większych niż krytyczne pole B_{c1} ten typ atomu nie może odpowiadać minimum funkcjonału energii (II.67), choć rozwiązanie problemu atomu I typu istnieje jeszcze w przedziale $B_{c1} \leq B \leq B_{c2}$; oznacza to, że dla $B > B_{c1}$ atom I typu ma większą energię niż atom II typu. W rozdziale VII.5 (punkt D) przedstawione zostaną wyniki obliczeń numerycznych, które pokazują, że dla dowolnego pola $0 < B \leq B_{c2}$

atom II typu ma niższą energię niż atom I typu o tym samym Z i Q ; wykazemy tam również, że w przypadku słabego pola B własność tą można uzasadnić także analitycznie. A zatem, postępując zgodnie z podstawową ideą teorii funkcjonału gęstości [por. (II.69) i zdanie powyżej], należałoby wykluczyć z rozważań atom I typu i w całym zakresie wartości pola B (tzn. $B > 0$) stosować model atomu II typu, co jednak - jak wcześniej pokazaliśmy - prowadziło do niefizycznych rezultatów dla słabych pól B . Ta oczywista sprzeczność teorii z doświadczeniem jest wynikiem przyjęcia przybliżonego funkcjonału energii (II.67). Można się bowiem spodziewać, że rozkłady $n(r)$ i $\zeta(r)$ opisujące atom I typu wstawione do dokładnego funkcjonału energii $E[n, \zeta]$ (którego postać pozostaje niestety nieznana) dają - dla słabych pól B - niższą energię atomu niż odpowiednie rozkłady odnoszące się do atomu II typu, co oznacza, że są one lepszym przybliżeniem rzeczywistych rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$ [argumenty za tym przemawiające oraz dalszą dyskusję tego problemu przedstawiono w rozdziale VII.5 (punkt D)]. Implikuje to użycie atomu I typu w obliczaniu wielkości fizycznych.

ROZDZIAŁ VII :

WŁASNOŚCI OBJĘTOŚCIOWE, ENERGETYCZNE I MAGNETYCZNE ATOMU KWANTOWO-STATYSTYCZNEGO W ZASTOSOWANIU DO TEORII METALI.

VII.1. Przydatność modelu magnetycznego atomu kwantowo-statystycznego do opisu metalu.

Przedstawioną w dwu poprzednich rozdziałach teorię atomu kwantowo-statystycznego, opartą o funkcjonal energii $E[n, \zeta]$ (II.67), można zastosować do przybliżonego opisu metali. W tym celu zastępujemy komórki Wignera-Seitza metalu przez kule o tej samej objętości co komórki. Rozkład elektronów w tych kulach jest kulisto-symetryczny; przyjmujemy ponadto, że jądro znajdujące się w centrum komórki jest punktowe [co należy uważać za bardzo dobre przybliżenie, jeśli tylko przypomnimy sobie, że rozmiary komórki wynoszą kilka Å ($=10^{-10}$ m), zaś średnica jądra jest rzędu 10^{-15} m]. Komórki metalu są identyczne, a więc muszą być neutralne elektrycznie (tzn. ich całkowity ładunek elektryczny równa się 0), tak jak całość metalu. Gdy dla tak wyobrażonego metalu użyjemy teorię funkcjonału gęstości w przybliżeniu LDA (tzn. w przybliżeniu lokalnej gęstości; por. rozdział II), to energia całkowita metalu rozkłada się na sumę energii pochodzących od poszczególnych komórek. Jest tak dlatego, ponieważ z jednej strony w przybliżeniu LDA gęstości energii kinetycznej i wymiennej oraz energii

oddziaływania z polem magnetycznym zależą w każdym punkcie r tylko od gęstości elektronowej n i względnej magnetyzacji ζ w tym samym punkcie [por. (II.59), (II.60) i (II.65)], natomiast z drugiej strony neutralne i sferyczne komórki metalu nie oddziałują ze sobą kulombowsko (bo pole elektryczne znika na zewnątrz elektrycznie obojętnej komórki o kulisto-symetrycznym rozkładzie ładunku; stosując przybliżenie LDA zaniedbujemy oddziaływania wymiennie-korelacyjne pomiędzy elektronami sąsiadujących komórek). Stąd wynika, że zagadnienie minimalizacji funkcjonału energii metalu sprowadza się - przy przedstawionych powyżej założeniach - do problemu minimalizacji energii pojedynczej kulisto-symetrycznej komórki. W przypadku takiej przybliżonej komórki Wignera-Seitza funkcjonał energii $E[n, \zeta]$ dany jest przez wyrażenie (II.67), co oznacza pełną równoważność komórki i atomu kwantowo-statystycznego rozważanego w tej pracy. O tym, że takie postępowanie jest sensowne świadczy skończony promień r_0 atomu reprezentującego komórkę (patrz sekcja VII.2) oraz różna od zera gęstość elektronowa $n(r_0)$ na jego brzegu [por. (V.90) i (V.122)].

Opis kryształów jonowych nie jest niestety możliwy przy pomocy teorii prezentowanej w tej pracy. Okazuje się bowiem - jak to stwierdzono numerycznie - że dla ładunku jonowego $Q \lesssim -0.35$ problem atomu kwantowo-statystycznego nie ma rozwiązania (dotyczy to zarówno atomów I jak i II typu; podobne ograniczenie na wartości Q występuje w oryginalnym

modelu TFD - por. np. [24]), natomiast jony ujemne - które w sieci jonowej kryształu występują razem z jonami dodatnimi - mają w rzeczywistości ładunki większe - co do wartości bezwzględnej - od 0.35 (por. np. [96]). Mimo tej trudności będziemy w tym rozdziale przedstawiać wyniki również dla jonów dodatnich o ładunku $Q=+1$. Wyniki te należy jednak odnosić nie do kryształów jonowych, lecz do pojedynczych zjonizowanych atomów metalu. Postępowanie takie jest uzasadnione, gdy przyjmiemy, że powstały w wyniku jonizacji atomu (np. przez foton światła) jon jest otoczony w metalu przez neutralne atomy, z którymi - w przybliżeniu sferycznych atomów - nie oddziałuje, a zatem nadal można go opisywać - w przybliżeniu LDA - jako oddzielny układ. W rzeczywistości na proces jonizacji najszybciej zareagują - jak można przypuszczać - elektrony zjonizowanego atomu, tworząc nowy stan quasi-równowagi i taki właśnie stan opisujemy w naszym modelu dla $Q=+1$; zjonizowany atom oczywiście zdeformuje w dalszej kolejności również swoje otoczenie (zmieniają się m. in. odległości tego atomu od najbliższych sąsiadów), w wyniku czego również on sam ulegnie kolejnej deformacji.

Pole magnetyczne B wpływa na szereg własności metalu. Dzieje się to zarówno w wyniku zaburzenia ruchu elektronów w polu magnetycznym (efekty orbitalne), jak również w wyniku oddziaływania spinów elektronowych z tym polem; zjawiska te w różnym stopniu wpływają na różne własności w zależności od typu metalu. Zakładając, że zjawiska te są - w dobrym

przybliżeniu - niezależne, w obecnej pracy skoncentrowaliśmy uwagę jedynie na efektach związanych z istnieniem niezerowych spinów elektronowych, pomijając zupełnie efekty orbitalne.

Oddziaływanie spinów elektronowych z polem magnetycznym powoduje odwrócenie przynajmniej niektórych z tych spinów, co prowadzi do powstania niezerowego momentu magnetycznego oraz - w ostatecznym rezultacie - do obniżenia energii układu. Ze względu na zakaz Pauliego (zgodnie z którym elektrony o tym samym spinie muszą być w różnych stanach orbitalnych), elektrony metalu, których spin uległ odwróceniu, muszą zmienić swoje stany orbitalne (jest to efekt inny niż wspomniane efekty orbitalne polegające na deformacji tych stanów). W związku z tym należy oczekiwać zmiany również niemagnetycznych własności metalu.

Wspomniane powyżej zmiany energii i innych własności metalu są przewidywane przez prezentowaną teorię magnetycznego atomu kwantowo-statystycznego. Stosując tą teorię nie można jednak opisać zjawisk, w których występują korelacje w zachowaniu się różnych atomów (drgania sieci atomowej, plazmony, fale spinowe itp.). W ramach tej teorii można natomiast obliczać wszystkie te własności fizyczne, których wartość zależy w głównej mierze od rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$ wewnątrz obszaru jednego atomu ($0 \leq r \leq r_0$) lub od rozmiarów (promienia r_0) tego atomu.

VII.2. Promień i objętość atomowa.

Rozwiązanie problemu atomu I typu w sposób opisany w rozdziale V.3 (punkt E) daje - oprócz przebiegu $\zeta(r)$ w obszarze $0 \leq r \leq r_0$ - także wartość promienia atomowego r_0 . Promień r_0 rośnie wraz z polem B w całym dopuszczalnym zakresie $0 < B \leq B_{c2}$ (por. rys. VII.1,2), przy czym maksymalny przyrost promienia $r_0 - r_{00}$ nie przekracza 1.5% wartości r_{00} (r_{00} oznacza tu - tak samo jak w rozdziale VI - promień atomu nienamagnesowanego, tzn. oryginalnego atomu TFD). W pewnym przedziale słabych pól B przyrost promienia $r_0 - r_{00}$ jest proporcjonalny do B^2 , co przewidzieliśmy wcześniej na gruncie teorii w rozdziale VI; por. (VI.4). Przeprowadzone na rys. VII.1 porównanie dokładnego promienia r_0 z przybliżonymi wartościami uzyskanymi z zależności:

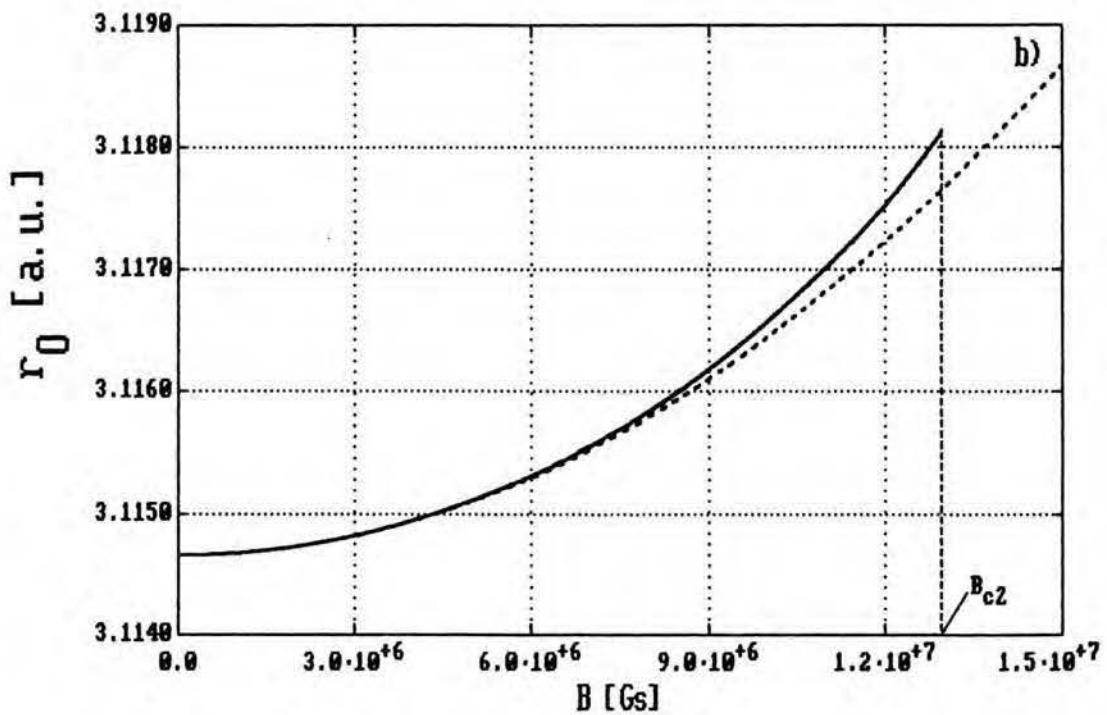
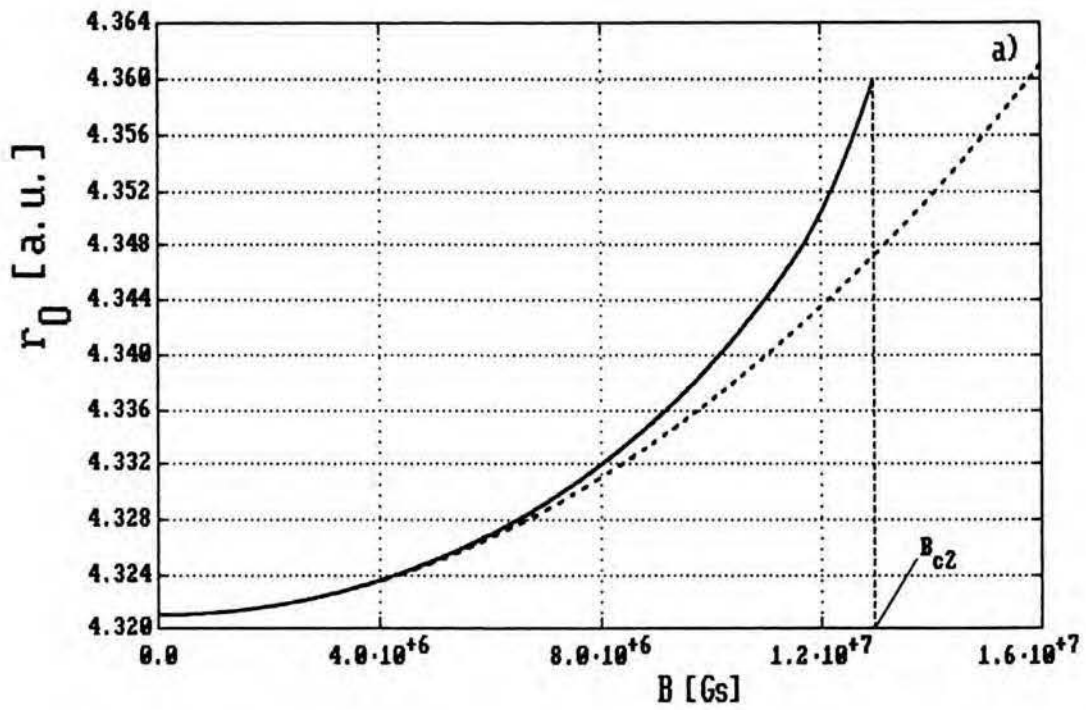
$$r_0 = r_{00} + \lambda_{r_0} B^2 \quad (\text{VII.1})$$

[czyli (VI.4)] - gdzie λ_{r_0} zostało wyznaczone podczas rozwiązywania równania (VI.38) wraz z warunkami brzegowymi (VI.41,48,50) - wskazuje, że za obszar słabych pól B - ze względu na promień r_0 - można uznać przedział

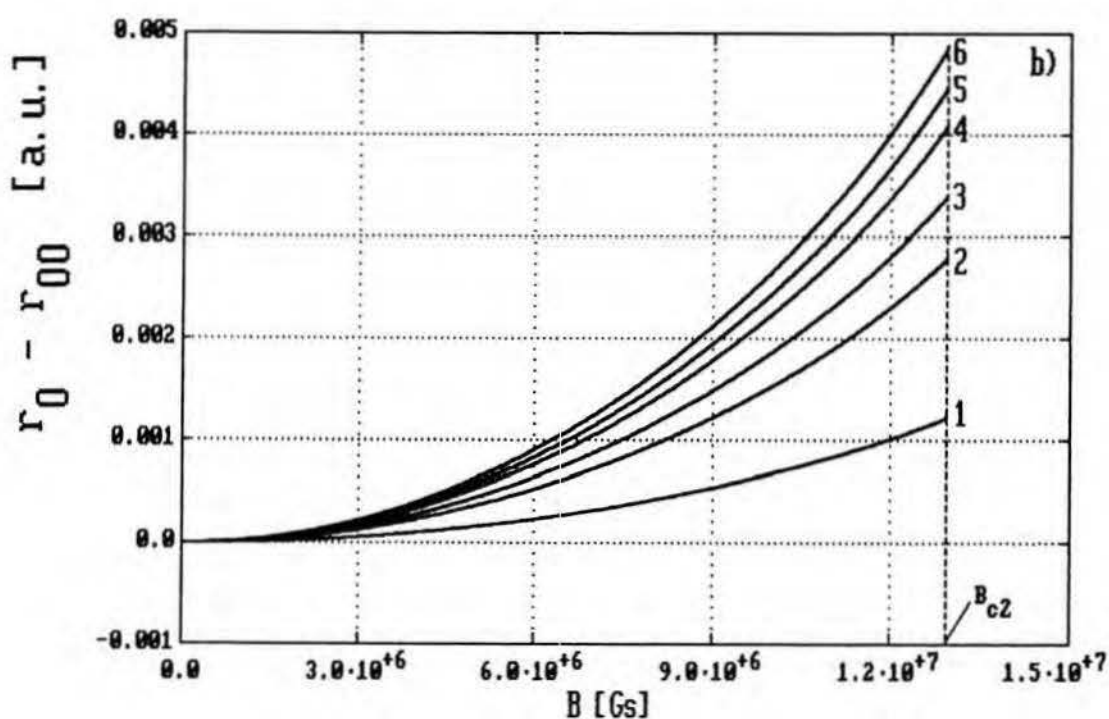
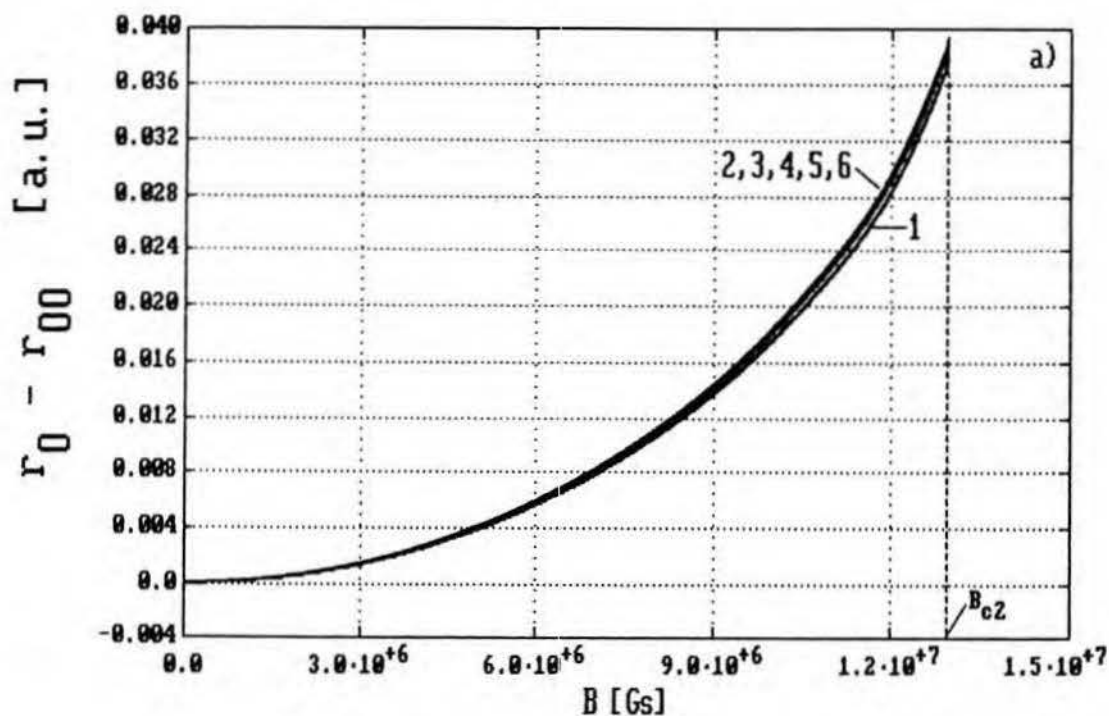
$$0 < B \leq 5 \cdot 10^6 \text{ Gs} \quad , \quad (\text{VII.2})$$

który stanowi ponad 1/3 całego dozwolonego zakresu $0 < B \leq B_{c2}$. Jednocześnie prawie w całym przedziale (VII.2) (dokładniej dla $0 \leq B \leq 4.8 \cdot 10^6 \text{ Gs}$) wartość $\zeta(r)$ jest mniejsza od 0.1 [co w praktyce można uznać za kryterium małości $\zeta(r)$]; por. ostatni paragraf rozdziału VI.5.

Zależność promienia r_0 atomu I typu od pola B nie



Rys. VII.1-a) i -b). Zależność promienia r_0 atomu I typu od pola magnetycznego B ; $Z=20$; rys.a) odpowiada $Q=0$, rys. b): $Q=1$. Linia przerywana reprezentuje rezultaty uzyskane w przybliżeniu słabego pola B ; por. (VII.1). Na rysunkach zaznaczono także położenie krytycznego pola $B_{c2} \approx 1.3 \cdot 10^7$ Gs [por. (V.99)], powyżej którego nie istnieje atom I typu.



Rys. VII.2-a) i -b). Porównanie zależności przyrostu promienia r_0 od pola magnetycznego B dla atomów I typu o różnych liczbach atomowych: $Z=3,11,19,37,55,87$ (odpowiadają im kolejno krzywe 1,2,3,4,5,6) i ustalonym ładunku jonowym Q ; rys. a) odpowiada $Q=0$, rys. b): $Q=1$.

zmienia się jakościowo przy przejściu od atomu neutralnego ($Q=0$) do jonu jednododatniego ($Q=1$) - por. rys. VII.1.a) i VII.1.b) ; należy oczekiwać, że jest ona podobna dla każdego $Q \geq 0$. Zależność ta jest również podobna dla atomów o różnych liczbach atomowych Z ; por. rys. VII.2.-a), -b). Należy jednak podkreślić, że o ile dla $Q=1$ zmiana promienia $r_0 - r_{00}$ silnie rośnie wraz z Z , o tyle w przypadku $Q=0$ zmiana ta bardzo słabo zależy od Z .

W przypadku atomu II typu, w którym występuje wewnętrzna powierzchnia nieciągłości rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$ w odległości $r=r_1$ od jądra, promień atomu r_0 wyznaczamy wraz z promieniem r_1 również przez rozwiązanie odpowiedniego zagadnienia brzegowego - tak, jak zostało to opisane w końcowej części rozdziału V.4. Uzyskane w ten sposób dla $Z=20$ zależności promieni r_0 i r_1 od pola magnetycznego B przedstawiono na rys. VII.3.-a), -b), -c) (dla $Q=0$) i rys. VII.4.-a), -b) (dla $Q=1$). Zależności te nie zmieniają się jakościowo wraz z liczbą atomową Z , czego potwierdzenie znajdujemy na rys. VII.5.-a) i -b). Podobnie jak w przypadku atomu I typu, różnica $r_0 - r_{00}$, a także $r_1 - r_{00}$, znacznie silniej zależy od Z dla $Q=1$, niż dla $Q=0$.

Promień r_0 atomu II typu rośnie wraz z polem magnetycznym B , wzrost ten nie jest jednak nieograniczony, gdyż dla bardzo dużych wartości B promień ten dąży do pewnej skończonej wartości granicznej: $r_0(B=\infty)$; por. rys. VII.3.-c), VII.4.-b). Jednocześnie promień r_1 , który stale maleje przy wzroście B , zbiega dla dużych B do 0 :

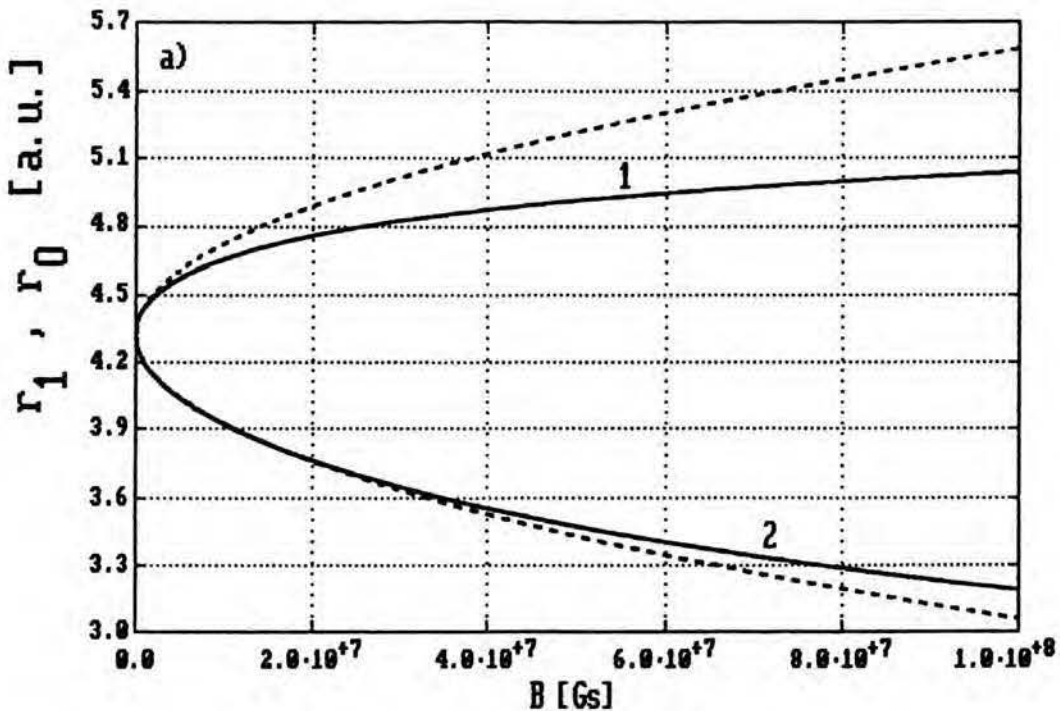
$$r_1(B=\infty) = 0 \quad (\text{VII.3})$$

Ta graniczna ($B=\infty$) sytuacja odpowiada zatem stanowi pełnego namagnesowania atomu, tzn. $\zeta(r)=1$ dla $0 \leq r \leq r_0$. Jest to szczególna realizacja przypadku stałej względnej magnetyzacji: $\zeta(r)=\tilde{\zeta}$, który był rozpatrywany w rozdziale III. Oznacza to, że graniczna wartość promienia r_0 atomu II typu wynosi $r_0(\tilde{\zeta}=1)$:

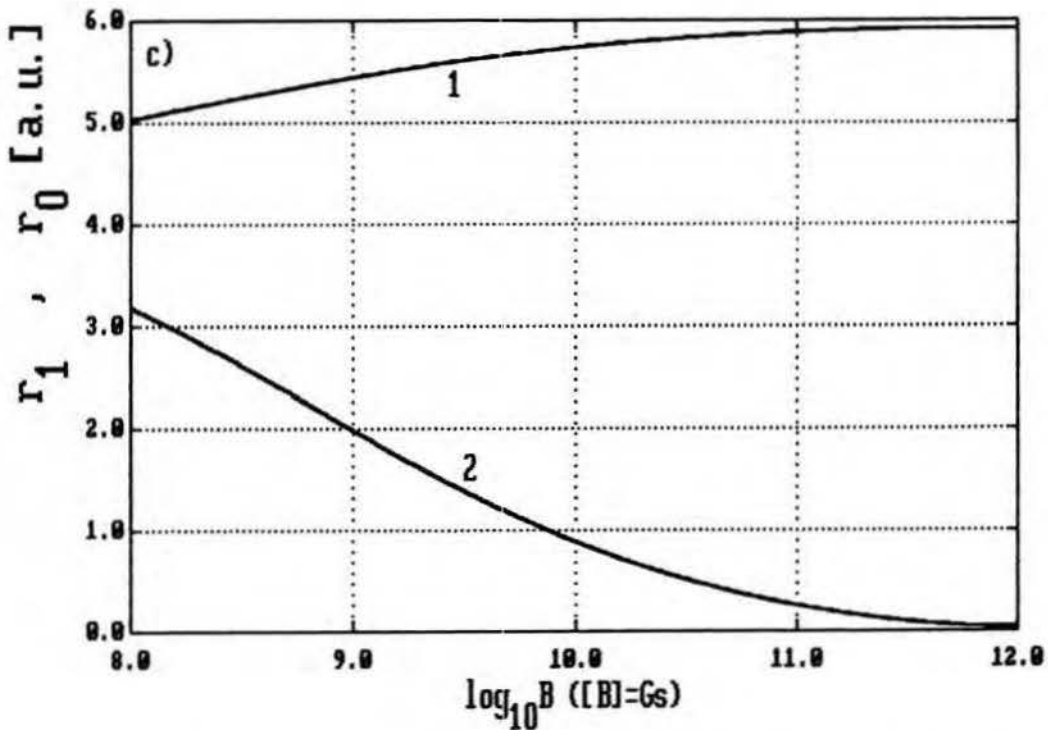
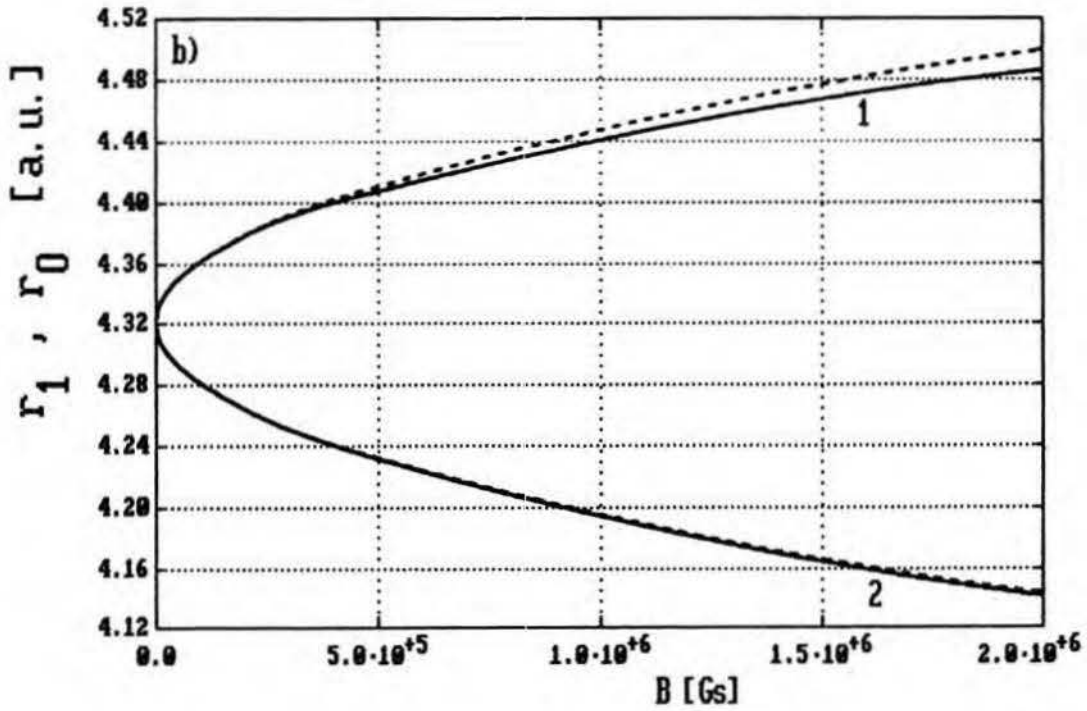
$$r_0(B=\infty) = r_0(\tilde{\zeta}=1) \quad ; \quad (\text{VII.4})$$

potwierdzają to wyniki obliczeń numerycznych.

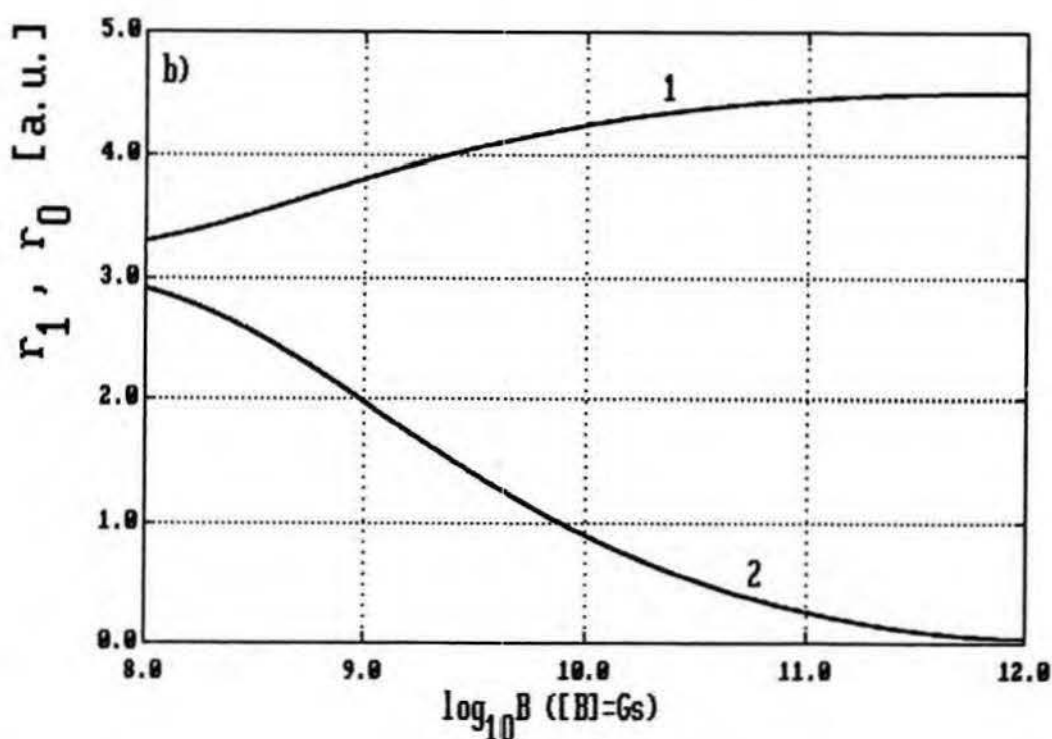
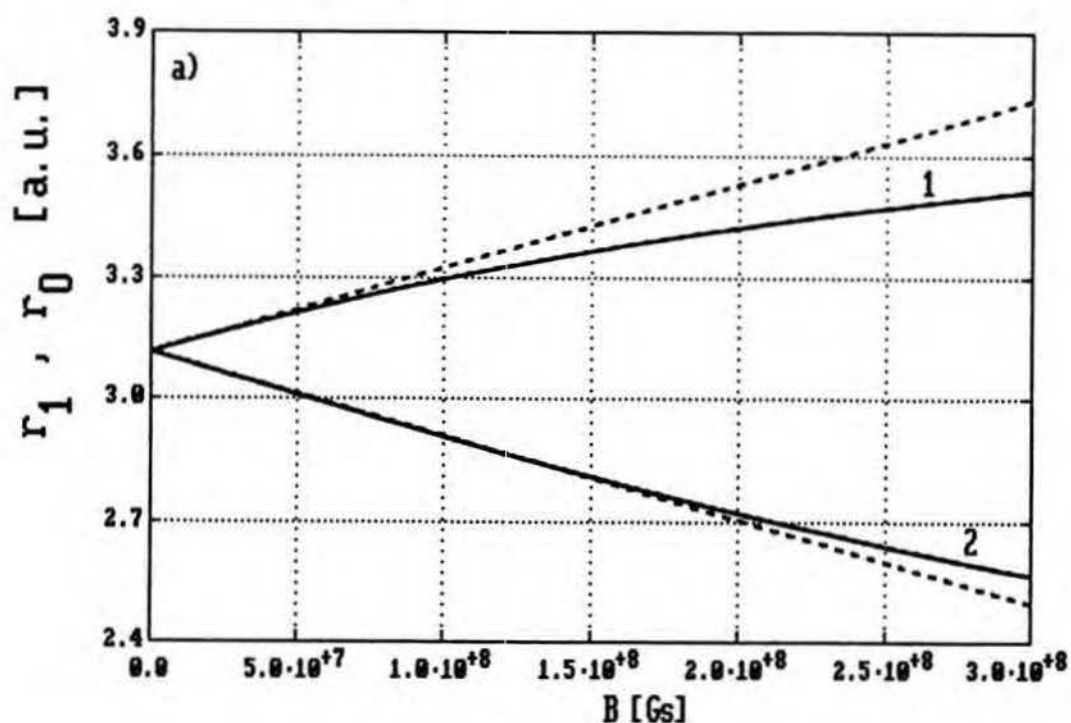
Choć przy przejściu od $B=0$ [oryginalny atom TFD, w którym $\zeta(r)=0$] do przypadku $B>0$ ma miejsce skokowa zmiana $\zeta(r)$ i $n(r)$ w pewnym brzegowym obszarze atomu II typu [por. (V.116) oraz (III.31) i (V.122)], to nie powoduje to skoku



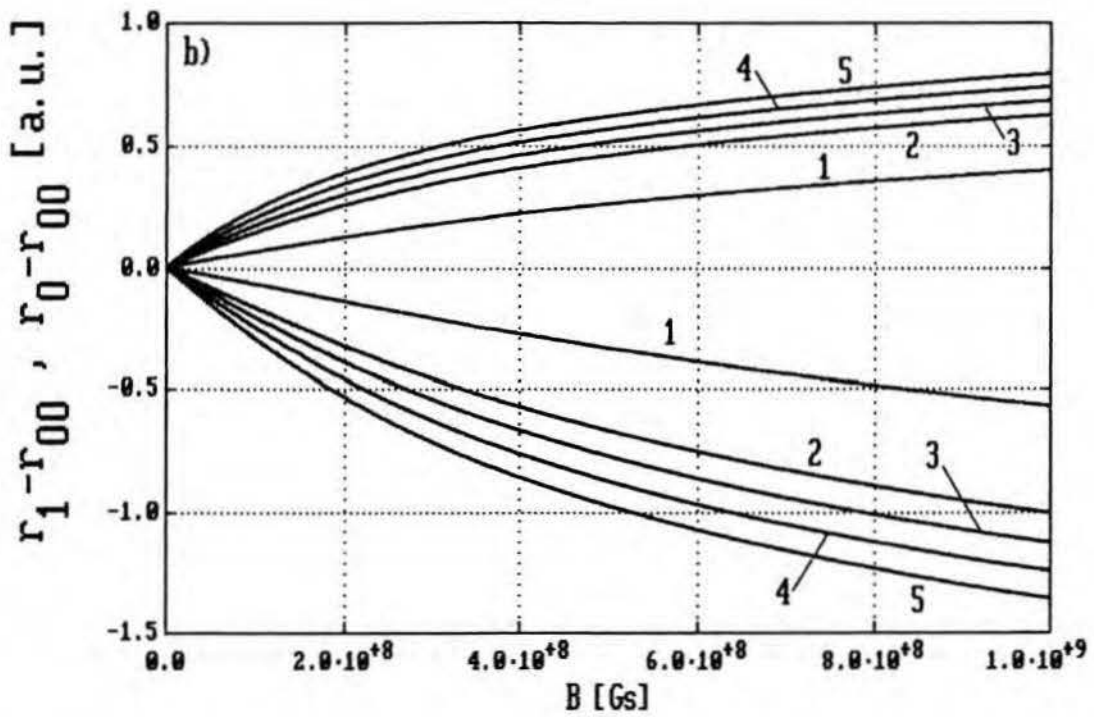
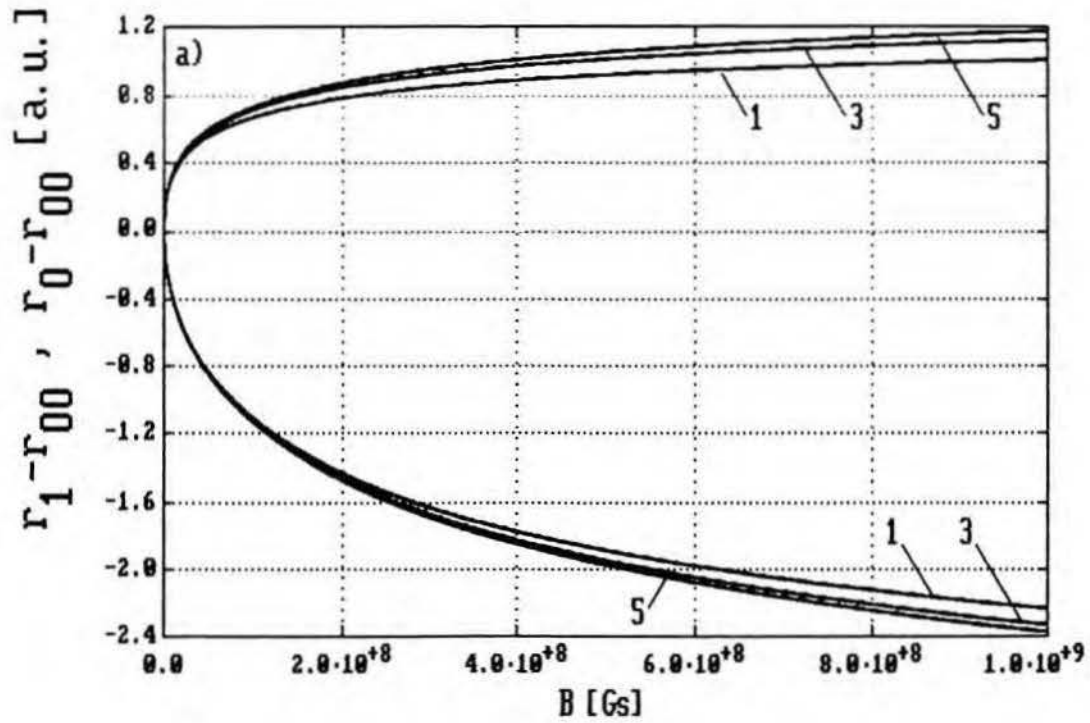
Rys. VII.3-a). Podpis znajduje się na następnej stronie.



Rys. VII.3-a), -b) i c). Promienie r_0 (krzywa 1) i r_1 (krzywa 2) atomu II typu w zależności od pola B ; $Z=20$, $Q=0$. Rys. b) stanowi powiększony fragment rys. a) w obszarze $0 \leq B \leq 2 \cdot 10^6$ Gs. Rys. c) przedstawia zależności r_0 i r_1 od $\log_{10} B$ w przedziale $10^8 \text{Gs} \leq B \leq 10^{12} \text{Gs}$. Na rys. a) i b) zaznaczono linią przerywaną przybliżone wartości r_0 i r_1 otrzymane z (VI.81a).



Rys. VII.4-a) i -b). Promienie r_0 (krzywa 1) i r_1 (krzywa 2) atomu II typu w zależności od pola B dla $Z=20$ i $Q=1$. Rys. b) przedstawia zależności r_0 i r_1 od $\log_{10} B$ w przedziale $10^8 \text{Gs} \leq B \leq 10^{12} \text{Gs}$. Na rys. a) zaznaczono linią przerywaną przybliżone wartości r_0 i r_1 otrzymane z (VI.81b).



Rys. VII.5-a) i -b). Porównanie przyrostów $r_0(B) - r_{00}$ i $r_1(B) - r_{00}$ dla atomów II typu o różnych liczbach atomowych: $Z=3, 11, 19, 37, 55, 87$ [odpowiadają im kolejno krzywe 1, 2, 3, 4, 5, 6, przy czym górna część każdej z tych krzywych przedstawia zależność $r_0(B) - r_{00}$, dolna: $r_1(B) - r_{00}$]; rys. a) odpowiada $Q=0$, rys. b): $Q=1$.

wartości promienia r_0 . Okazuje się bowiem, że gdy $B \rightarrow 0$, promień r_0 dąży do r_{00} ; podobnie zachowuje się r_1 , tzn. $r_1 \rightarrow r_{00}$ [por. rys. VII.3-5]. Dla małych wartości B zmiany promieni r_0 i r_1 (w porównaniu z r_{00}) są równe sobie co do wartości bezwzględnej (lecz mają przeciwne znaki) - tak, jak przewiduje to teoria przedstawiona w rozdziale VI.7. Zgodnie z wyprowadzonymi tam relacjami (VI.81a, b) - słusznymi dla słabego pola B - zmiany te zachowują się jak $\pm\sqrt{B}$ w przypadku neutralnego atomu ($Q=0$), natomiast dla jonów dodatnich ($Q>0$) ich zależność od B jest liniowa. Te przybliżone relacje teoretyczne odtwarzają dokładne - tzn. otrzymane w wyniku numerycznego rozwiązania zagadnienia atomu II typu - promienie r_0 i r_1 z błędem mniejszym niż 5% dla

$$0 < B \leq 10^6 \text{ Gs} \quad , \quad \text{gdzie } Q=0 \quad , \quad (\text{VII.5})$$

oraz dla

$$0 < B \leq 5 \cdot 10^7 \text{ Gs} \quad , \quad \text{gdzie } Q=1 \quad , \quad (\text{VII.6})$$

przy czym w przypadku promienia r_1 odpowiednie przedziały pól B są kilkukrotnie większe od podanych powyżej; por. rys. VII.3-b), 4-a). Przedziały (VII.5,6), które - jak można przyjąć - określają obszar słabych pól magnetycznych w przypadku atomu II typu (przynajmniej ze względu na jego promień r_0), nie zależą istotnie od liczby atomowej Z , w zakresie $1 \leq Z \leq 120$. Przedziały te są zgodne z podanym w relacjach (VI.82a,b) oszacowaniem zakresu stosowalności zależności (VI.81a,b).

Jak już o tym pisaliśmy w rozdziale VI.8, model atomu

II typu staje się rażąco niezgodny z danymi doświadczalnymi w obszarze słabych pól, gdzie zmiana promienia, a więc i zmiana objętości tego typu atomu jest proporcjonalna do \sqrt{B} (gdy $Q=0$) lub B (gdy $Q>0$). Z doświadczenia natomiast wiadomo, że zmiana objętości metali nie wykazujących spontanicznej magnetyzacji zależy kwadratowo od pola B [92,93] (por. też. rozdział III.4). Wynika stąd, że model atomu II typu nie jest przydatny do wyjaśnienia dostępnych danych dotyczących zachowania się metali w polu magnetycznym, tym bardziej, że przedział (VII.5), uznany w tym modelu za obszar słabych pól B (dla $Q=0$), pokrywa znaczną część zakresu doświadczalnie osiągniętych pól magnetycznych (a z pewnością cały dostępny zakres statycznych pól magnetycznych; por. [97]). Dlatego przy porównywaniu przedstawionej teorii z doświadczeniem będziemy zawsze stosować model atomu I typu.

Dla atomu I typu zmiana objętości Δv_0 w słabym polu magnetycznym B jest proporcjonalna do B^2 , gdyż wówczas - zgodnie z relacją (VII.1) - zachodzi równość:

$$\Delta v_0 \equiv v_0 - v_{00} = 4\pi r_{00}^2 (r_0 - r_{00}) = 4\pi r_{00}^2 \lambda_{r_0} B^2, \quad (\text{VII.7})$$

gdzie wielkość v_{00} oznacza objętość atomu w oryginalnym modelu TFD ($B=0$):

$$v_{00} = \frac{4\pi}{3} r_{00}^3. \quad (\text{VII.8})$$

Zależność (VII.7) odtwarza jakościowo wyniki doświadczalne; w celu ich ilościowego porównania należy obliczyć współczynnik magnetostrykcji (objętościowej):

$$\frac{\Delta\nu_0}{\nu_0 B^2} = \frac{3\lambda_{r_0}}{r_{00}} \quad (\text{VII.9})$$

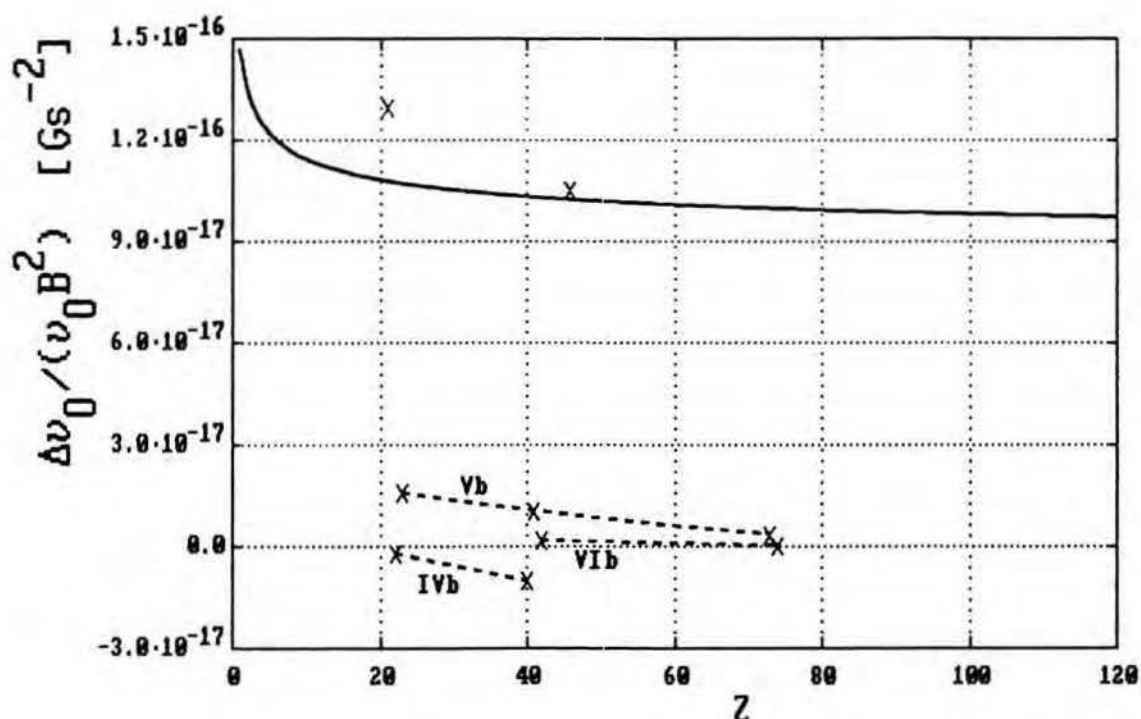
[por. (III.80)], do czego wystarczy znajomość promienia r_{00} oryginalnego atomu TFD oraz współczynnika λ_{r_0} , który wyznaczamy rozwiązując równanie (VI.38) [na $\Gamma(r)$] wraz z warunkami brzegowymi (VI.41,48,50). Obliczone w ten sposób współczynniki magnetostrykcji porównano z wartościami doświadczalnymi w tabeli VII.1. Wartości doświadczalne zaznaczono również na rys. VII.6, gdzie przedstawiono wyznaczoną numerycznie dla neutralnego atomu I typu zależność $\Delta\nu_0/(\nu_0 B^2)$ od liczby atomowej Z . Zgodność wyników

Tabela VII.1. Współczynnik magnetostrykcji $\Delta\nu_0/(\nu_0 B^2)$ atomu I typu w porównaniu z wartościami doświadczalnymi.

Metal	Z	$\Delta\nu_0/\nu_0/B^2$ [10^{-18}Gs^{-2}]	
		atom I typu	dośw.
Sc	21	107.91	130 ^{a)}
Ti	22	107.55	-2.07 ^{b)}
V	23	107.22	16 ^{a)}
Zr	40	103.37	-10 ^{a)}
Nb	41	103.21	10.8 ^{b)}
Mo	42	103.06	1.9 ^{a)}
Pd	46	102.49	105 ^{a)}
Ta	73	99.86	3.75 ^{b)}
W	74	99.78	0.4 ^{a)}

^{a)} Dane z pracy [93].

^{b)} Dane z pracy [92].



Rys. VII.6. Współczynnik magnetostrykcji $\Delta\nu_0/(\nu_0 B^2)$ [por. (VII.9)] atomów I typu w zakresie $1 \leq Z \leq 120$ w porównaniu z wartościami eksperymentalnymi zamieszczonymi w tab. VII.1 [zaznaczonymi krzyżykami (x)]; $Q=0$. Liniami przerywanymi połączono punkty eksperymentalne odpowiadające metalom z tej samej podgrupy układu okresowego, tzn. Ti (22) i Zr (40) z podgrupy IVb, V (23), Nb (41) i Ta (73) z podgrupy Vb oraz Mo (42) i W (74) z podgrupy VIB (w nawiasach podano liczby atomowe Z tych metali).

teoretycznych z danymi doświadczalnymi jest raczej jakościowa i dotyczy dwóch spraw. Po pierwsze: teoretyczny współczynnik magnetostrykcji jest zawsze dodatni, co ma miejsce dla większości rzeczywistych metali zamieszczonych w tabeli VII.1. Po drugie: teoretyczna wartość współczynnika magnetostrykcji maleje wraz z Z , tym wolniej, im większe jest Z ; tendencję taką obserwujemy również na rys. VII.6, gdy porównamy wartości doświadczalne w obrębie tej samej

podgrupy układu okresowego. Wspomniane zachowanie współczynnika magnetostrykcji ma miejsce nawet w przypadku metali Ti i Zr, należących do podgrupy IVb, dla których doświadczalne wartości $\Delta\nu_0/\nu_0$ są ujemne. Porównywanie wielkości wewnątrz podgrupy układu okresowego ma szczególny sens z punktu widzenia stosowanego modelu teoretycznego, który nie opisuje struktury powłokowej atomów: pierwiastki z tej samej podgrupy w układzie okresowym mają bowiem podobną strukturę powłokową, a zatem względne relacje pomiędzy ich własnościami fizycznymi nie powinny być - w głównej mierze - zdeterminowane przez tę strukturę (struktura powłokowa ma natomiast zasadnicze znaczenie, gdy porównujemy własności różnych pierwiastków będących w jednym okresie układu okresowego).

Warto zwrócić uwagę, że choć nie ma zgodności liczbowej teoretycznych i doświadczalnych wartości $\Delta\nu_0/(\nu_0 B^2)$ (dla palladu jest ona chyba dziełem przypadku), to nie obserwujemy tak drastycznej różnicy jak w przypadku wyników otrzymanych przy założeniu stałej względnej magnetyzacji $\zeta(r)$ - por. tab. III.3. Należy zatem przypuszczać, że założenie stałości $\zeta(r)$ jest głęboko niesłuszne; potwierdzają to w pełni wyniki przedstawione w następnej sekcji.

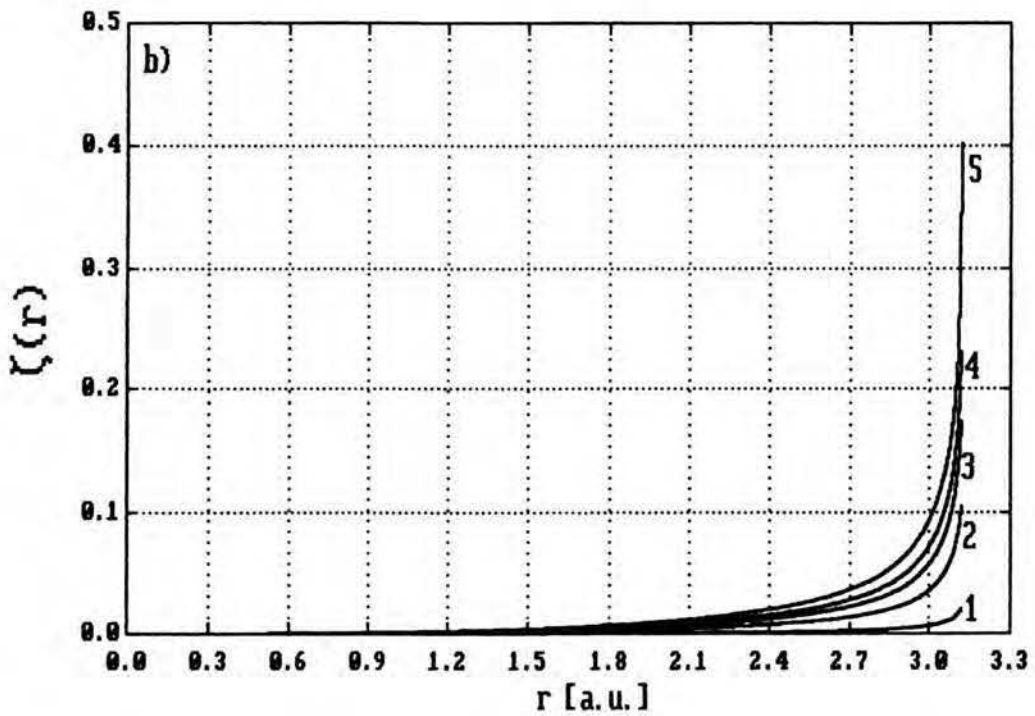
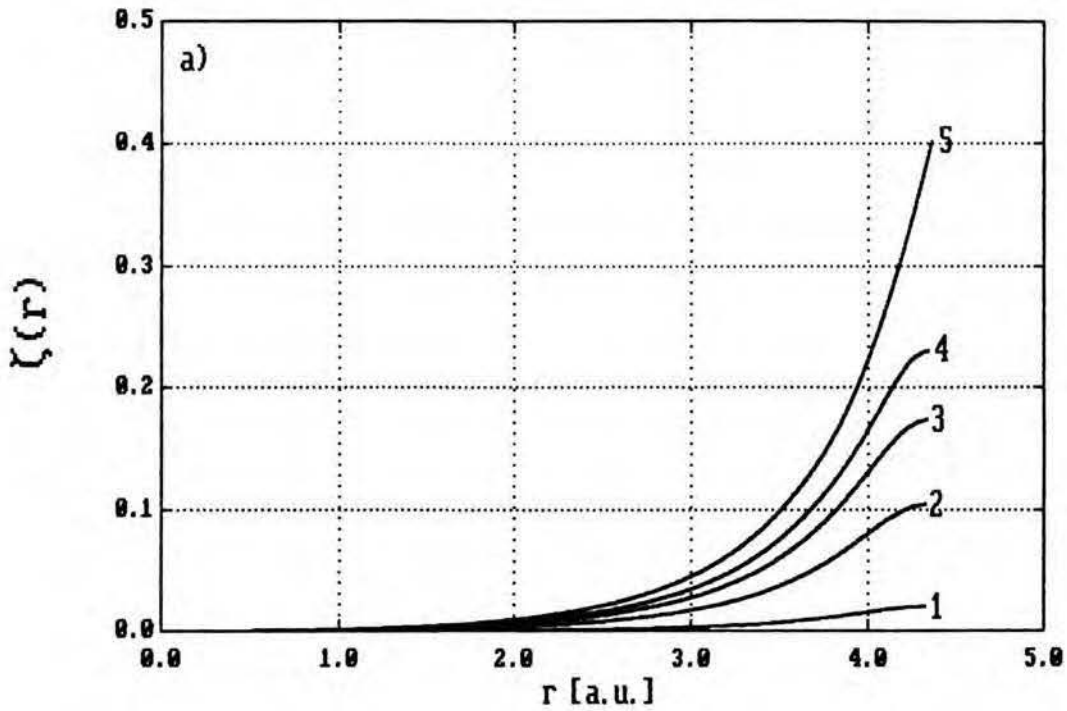
VII.3. Rozkłady względnej magnetyzacji, gęstości elektronowej oraz potencjału elektrostatycznego w atomie I typu.

Rozwiązując problem atomu I typu w sposób opisany w rozdziale V.3 (punkt E) otrzymujemy - oprócz wartości r_0 -

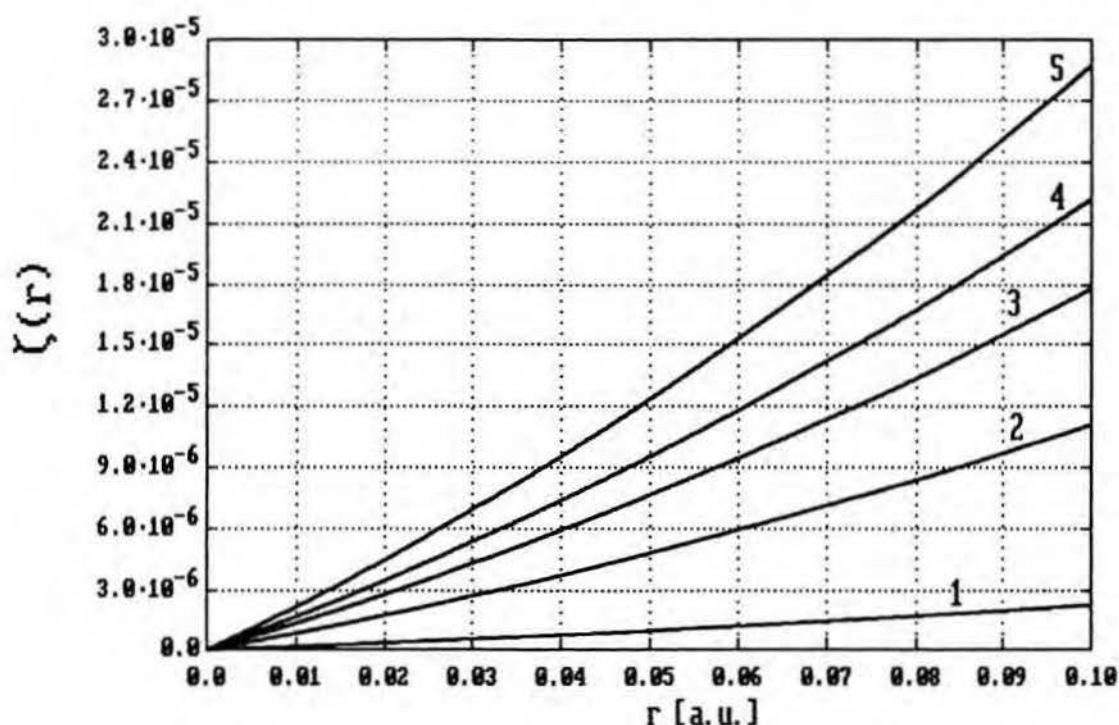
rozkład $\zeta(r)$ w obszarze $0 \leq r \leq r_0$. W oparciu o ten rozkład jesteśmy w stanie wyznaczyć gęstość elektronową $n(r)$ oraz potencjał elektrostatyczny $V(r)$, wykorzystując w tym celu odpowiednio relacje (V.51,75) oraz (V.74-75,95). Poniżej dokonamy dokładnej analizy otrzymanych w ten sposób rozkładów $\zeta(r)$, $n(r)$ i $V(r)$, szczególnie zwracając uwagę na ich zależność od pola magnetycznego B . Analiza ta wydaje się celowa, gdyż rozkłady te odgrywają ważną rolę przy obliczaniu różnych wielkości fizycznych.

A. Względna magnetyzacja.

W atomie I typu przebiegi względnej magnetyzacji $\zeta(r)$ mają podobny kształt dla różnych pól B , choć oczywiście przebiegi te silnie zależą od B ; por. rys. VII.7-a) i -b). Jak dowiedliśmy to już wcześniej (patrz rozdz. V.3, punkt D), a co potwierdzają otrzymane wyniki numeryczne [por. rys. VII.7-a), -b)], rozkład $\zeta(r)$ ma największą wartość na brzegu tego atomu ($r=r_0$), zaś w miarę zbliżania się do jądra $\zeta(r)$ stale maleje. W bezpośrednim sąsiedztwie jądra ($r \gtrsim 0$) zależność $\zeta(r)$ staje się - zgodnie z (V.87) - liniowa; por. rys. VII.8. Zwróćmy przy tym uwagę, że wartość $\zeta(r)$ jest w przeważającej części atomu przynajmniej kilkakrotnie mniejsza niż w bezpośrednim sąsiedztwie jego brzegu. Fizycznie oznacza to, że najłatwiej jest spolaryzować spinowo elektrony oddalone średnio najdalej od jądra, tzn. te które mają najwyższą energię (są najsłabiej związane). W powłokowym modelu atomu oznaczałoby to, że polaryzacji ulegają przede wszystkim elektrony z ostatniej



Rys. VII.7-a) i -b). Rozkład względnej magnetyzacji $\zeta(r)$ w atomie I typu ($0 \leq r \leq r_0$) dla różnych pól magnetycznych: $B = 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 1), $5 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 2), $8 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 3), 10^7Gs (krzywa 4), B_{c2} (krzywa 5) [$B_{c2} \approx 1.3 \cdot 10^7 \text{Gs}$; dokładna wartość B_{c2} określona jest w (V.99)]; $Z=20$. Rys. a) odpowiada $Q=0$, rys. b): $Q=1$.



Rys. VII.8. Zachowanie $\zeta(r)$ w pobliżu jądra atomu I typu w przedziale $0 \leq r \leq 0.1 \text{ a.u.}$ dla $Z=20$, $Q=0$ i pól magnetycznych B podanych w opisie rys. VII.7-a) i -b). Polom tym odpowiadają krzywe 1,2,3,4,5 w ten sam sposób jak na rys. VII.7-a).

(niezapełnionej) powłoki energetycznej. Wniosek ten jest intuicyjnie poprawny, gdyż wewnętrzne powłoki, jako całkowicie zapełnione ulegają polaryzacji spinowej tylko w bardzo małym stopniu (oczywiście w rzeczywistych atomach powłoka o najwyższej energii nie zawsze jest powłoką najbardziej oddaloną od jądra).

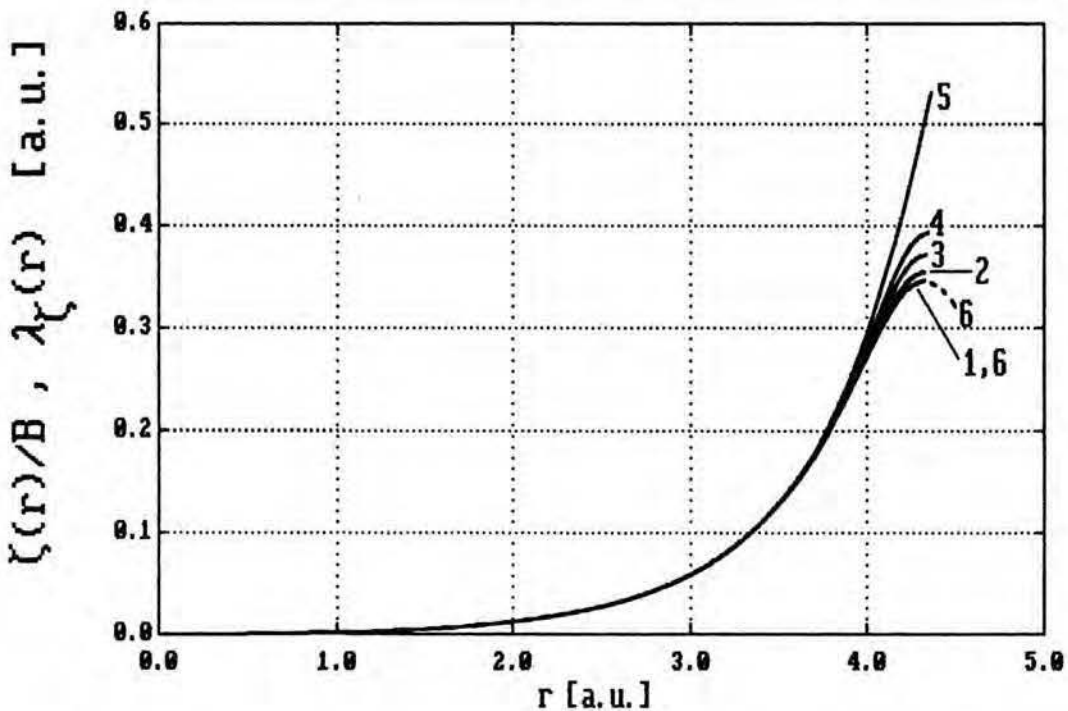
Warto w tym miejscu zwrócić też uwagę, że taki przebieg $\zeta(r)$ w obszarze atomu oznacza, że przybliżenie stałej względnej magnetyzacji: $\zeta(r) = \tilde{\zeta}$, zaproponowane w rozdziale III, jest bardzo nieodpowiednie dla atomu I typu. Należy się zatem spodziewać, że wyniki otrzymywane w modelu atomu I

typu będą się różnić istotnie od odpowiednich wyników z rozdziału III, o czym zresztą się już przekonaliśmy w przypadku współczynnika magnetostrykcji omawianego w poprzedniej sekcji (sekcja VII.2). Wynika stąd, że odejście od założenia stałości $\zeta(r)$ - w dużym stopniu upraszczającego obliczenia - było bardzo istotne i powinno uczynić otrzymywane rezultaty bliższymi rzeczywistości.

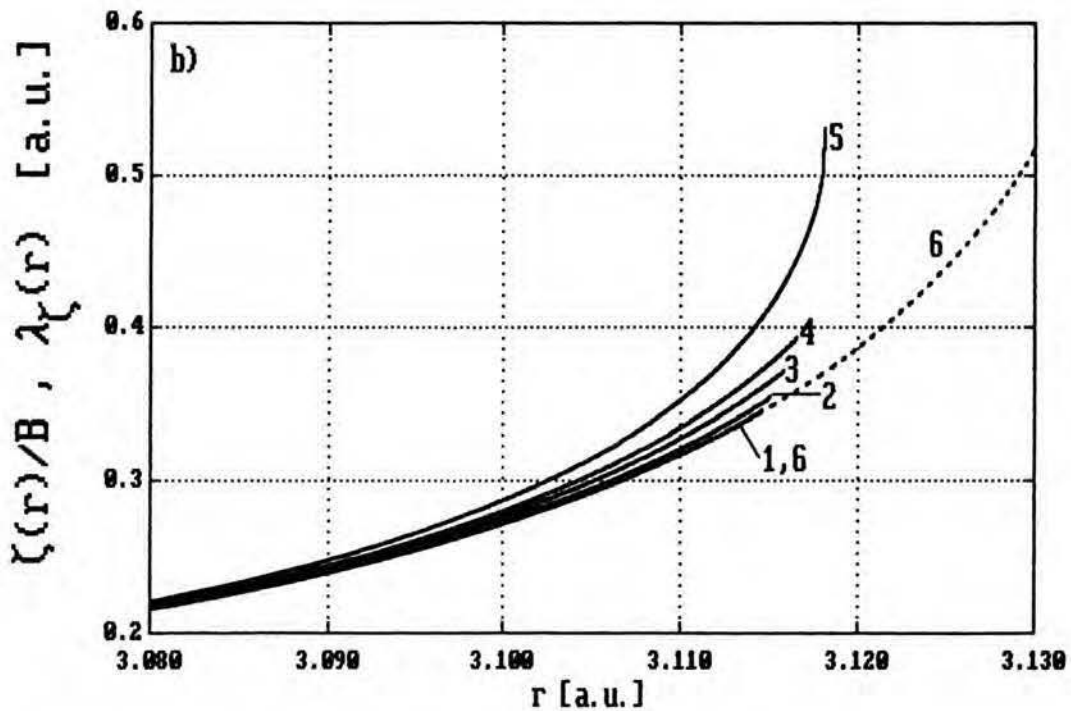
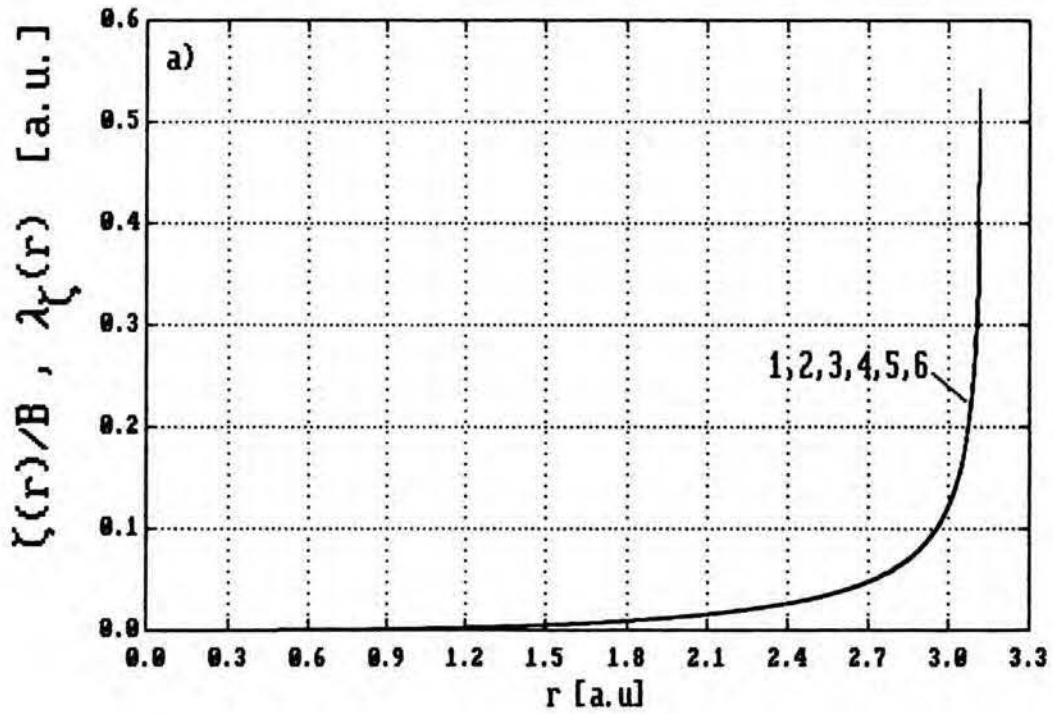
Gdy pole B znika, wartość $\zeta(r)$ staje się zerowa (por. rozdz. V.1). Dla słabego pola B zależność $\zeta(r)$ od B jest liniowa (w każdym punkcie r) tak, jak to teoretycznie wykazaliśmy w rozdziale VI.1 [por. (VI.12)]. W celu uzyskania numerycznego potwierdzenia tej własności porównaliśmy na rys. VII.9,10 przebiegi funkcji $\zeta(r)/B$ dla różnych B . Zamieściliśmy tam również rozkład $\lambda_\zeta(r)$, który można wyznaczyć przy pomocy zależności (VI.13) w oparciu o rozkład gęstości elektronowej $n_0(r)=y_0^3(r)$ w oryginalnym modelu TFD. Jak łatwo można zauważyć, rozkłady $\lambda_\zeta(r)$ i $\zeta(r)/B$ są tym bliższe sobie, im mniejsze jest pole B ; także w tym przypadku za obszar słabych pól B można uznać przedział (VII.2) (tzn. $0 \leq B \leq 5 \cdot 10^6 \text{Gs}$). Zgodność rozkładów $\zeta(r)/B$ i $\lambda_\zeta(r)$ jest również tym lepsza, im mniejsze jest r , czego należało się spodziewać, gdyż wartość $\zeta(r)$ zmniejsza się, gdy maleje r , zaś założenie $\zeta(r) \ll 1$ leży u podstaw wyrażenia (VI.13) na $\lambda_\zeta(r)$.

Rozkład względnej magnetyzacji $\zeta(r)$ zależy oczywiście od liczby atomowej Z oraz ładunku jonowego Q ; patrz. rys. VII.11 , por. też rys. VII.7-a) i VII.7-b). Ogólnie rzecz

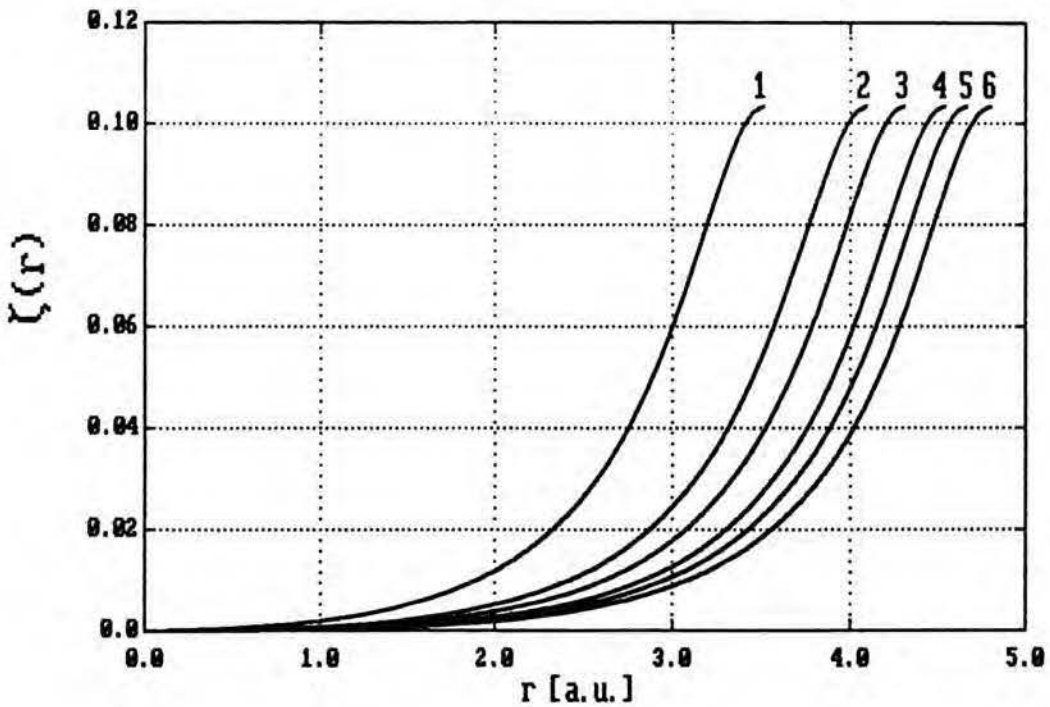
biorąc, obserwujemy następującą tendencję: im większe Z (przy ustalonym Q), tym mniejsze $\zeta(r)$. Takie zachowanie można zrozumieć, gdy przypomnimy sobie, że w danym punkcie r wartość $\zeta=\zeta(r)$ można wyznaczyć rozwiązując równanie $y=Y(\zeta)$ [tzn. równanie (V.59)] dla $y=y(r)$, przy czym - zgodnie z kryterium (V.71) - punkt $\zeta=\zeta(r)$ leży w tym przedziale, w którym funkcja $Y(\zeta)$ jest malejąca [tzn. tam, gdzie $Y'(\zeta)<0$]. Oznacza to, że wartość $\zeta(r)$ maleje wraz ze wzrostem $y=y(r)$, a takiego wzrostu należy oczekiwać - w każdym punkcie r - gdy zwiększa się Z - tak samo, jak ma to miejsce w oryginalnym modelu TFD (por. np. [24,78]).



Rys. VII.9. Przebiegi ilorazu $\zeta(r)/B$ w atomie I typu ($0 \leq r \leq r_0$) dla różnych pól magnetycznych: $B = 10^6$ Gs (krzywa 1), $5 \cdot 10^6$ Gs (krzywa 2), $8 \cdot 10^6$ Gs (krzywa 3), 10^7 Gs (krzywa 4), B_{c2} (krzywa 5) [por. (V.99)] w porównaniu z rozkładem $\lambda_{\zeta}(r)$ (krzywa 6 - przerywana) [por. (VI.13)]; $Z=20, Q=0$.



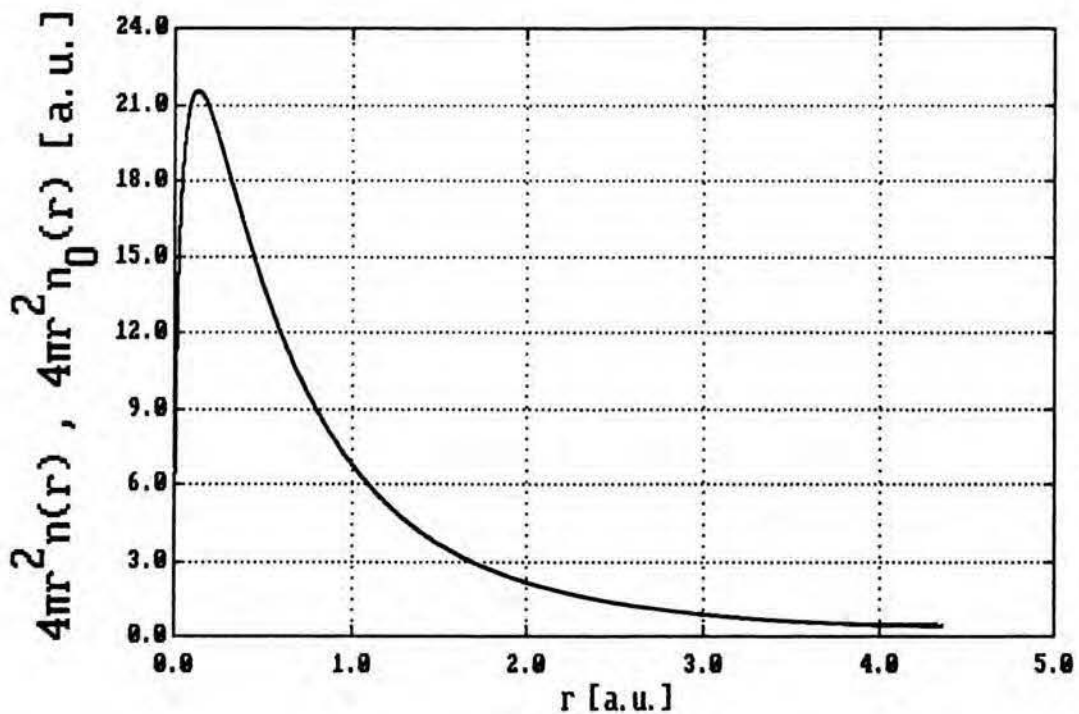
Rys. VII.10-a) i -b). Przebiegi ilorazu $\zeta(r)/B$ w atomie I typu ($0 \leq r \leq r_0$) dla różnych pól magnetycznych: $B = 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 1), $5 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 2), $8 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 3), 10^7Gs (krzywa 4), B_{c2} (krzywa 5) w porównaniu z rozkładem $\lambda_\zeta(r)$ (krzywa 6 - przerywana) [por. (VI.13)]; $Z=20$, $Q=1$. Rys. b) stanowi powiększony fragment rys. a) w obszarze $3.08 \text{a.u.} \leq r \leq 3.13 \text{a.u.}$



Rys. VII.11. Porównanie przebiegów $\zeta(r)$ w atomach I typu o różnych liczbach atomowych: $Z=3, 11, 19, 37, 55, 87$ (odpowiadają im kolejno krzywe 1, 2, 3, 4, 5, 6) przy ustalonym $B=5 \cdot 10^6 \text{Gs}$; $Q=0$.

B. Gęstość elektronowa.

Gęstość elektronowa $n(r)$ dla $B>0$ ma w atomie I typu przebieg bardzo podobny do gęstości $n_0(r)$ w oryginalnym modelu TFD; por. rys. VII.12. W skali tego rysunku krzywe $4\pi r^2 n(r)$ obliczone dla różnych B z przedziału $0 < B \leq B_{c2}$ pokrywają się bowiem z przebiegiem $4\pi r^2 n_0(r)$. Oznacza to, że różnica gęstości elektronowych $n(r) - n_0(r)$ jest mała w porównaniu z $n_0(r)$. Różnica ta jest mała także dla $r_{00} < r \leq r_0$, gdy w przedziale tym gęstość $n_0(r)$ zostanie analitycznie przedłużona poza punkt $r=r_{00}$ - tak, jak to uczyniliśmy rozważając przypadek słabego pola B [por.



Rys. VII.12. Rozkład gęstości radialnej $4\pi r^2 n(r)$ w atomie I typu ($0 \leq r \leq r_0$) obliczony dla B z przedziału $0 < B \leq B_{c2}$ pokrywa się - w skali rysunku - z przebiegiem gęstości radialnej $4\pi r^2 n_0(r)$ w oryginalnym modelu TFD ; $Z=20$, $Q=0$.

dyskusję pod (VI.8)]. Będziemy tak czynić również poniżej przy dokładniejszym porównywaniu gęstości $n(r)$ i $n_0(r)$ (dotyczy to w szczególności rysunków VII.13-17).

Na rysunku VII.12 przedstawiono radialną gęstość elektronową $4\pi r^2 n(r)$, gdyż gęstość $n(r)$ rozbiega się - tak samo jak $n_0(r)$ w oryginalnym modelu TFD - w punkcie jądra ($r=0$). Wynika to natychmiast z równania (V.85), z którego - po uwzględnieniu, że $\zeta(r)$ zbiega do 0 , gdy $r \rightarrow 0$ [por. (V.87)] - otrzymujemy wiodący wyraz rozwinięcia $n(r)$ dla $r \geq 0$:

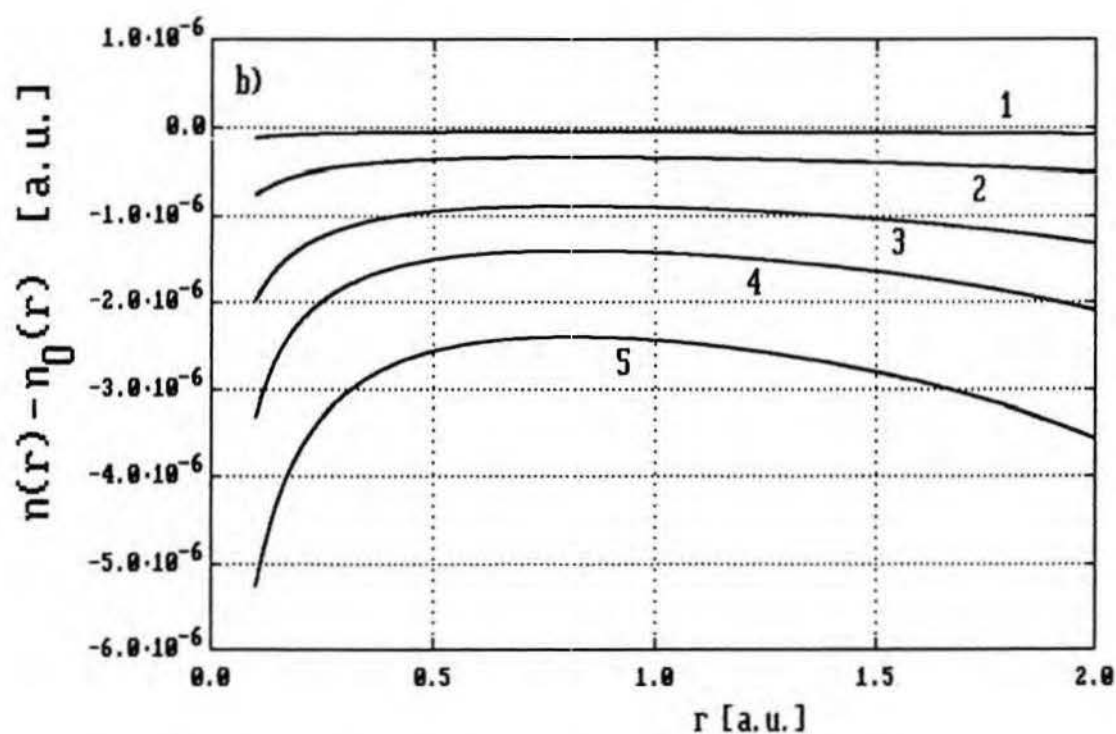
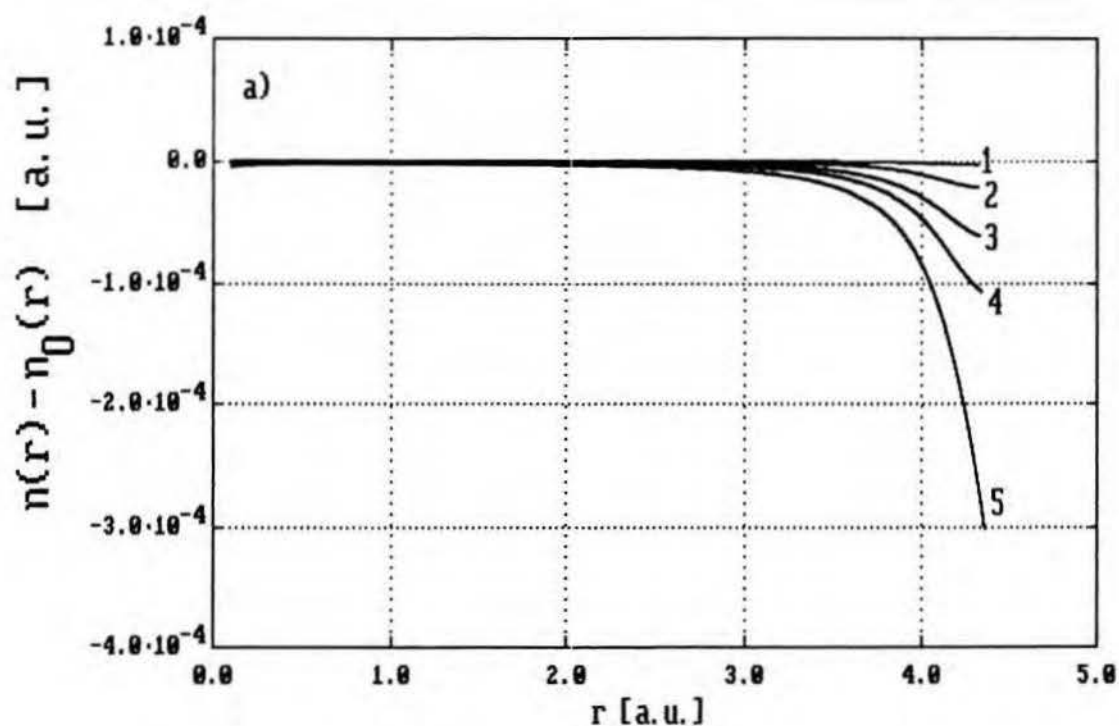
$$n(r) = y^3(r) = \left(\frac{3Z}{5\pi k_0} \right)^{3/2} r^{-3/2} ; \quad (\text{VII.10})$$

jest to taki sam wyraz jak w oryginalnym atomie TFD [por. np. [24], a także (VII.13) poniżej].

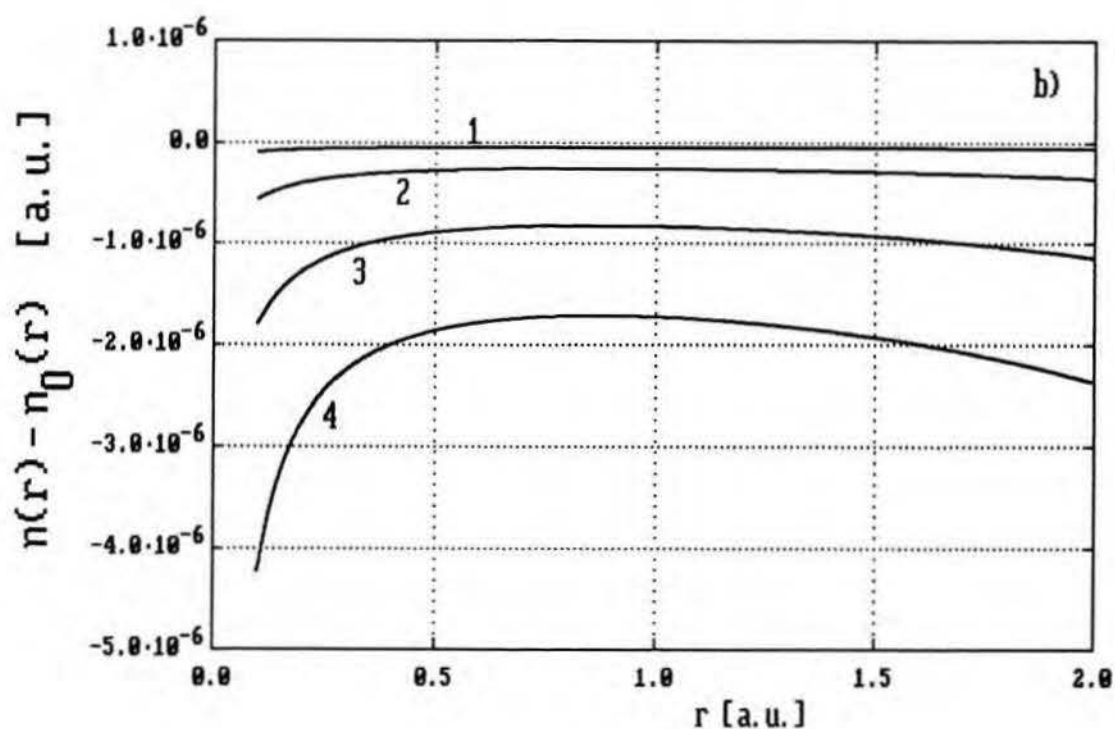
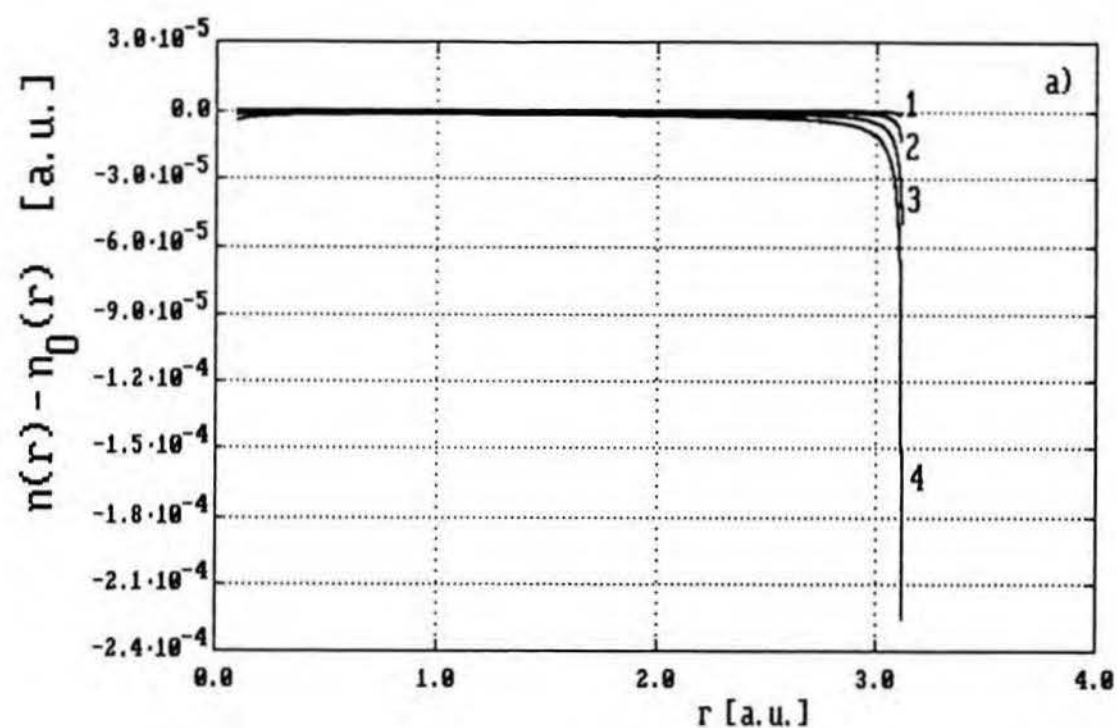
Wartość różnicy $n(r)-n_0(r)$ zależy oczywiście od pola B , jednak kształt $n(r)-n_0(r)$ jako funkcji r jest podobny dla różnych wartości B ; wynika to z analizy rys. VII.13-a), -b) i VII.14-a), -b). Kształt różnicy $n(r)-n_0(r)$ nie zmienia się również istotnie wraz z liczbą atomową Z ; por. rys. VII.15.

Na rysunkach VII.13-15 nie pokazano przebiegów $n(r)-n_0(r)$ w przedziale $0 \leq r < 0.1a.u.$, gdyż ze względu na rozbieżność $n_0(r)$ i $n(r)$ dla $r=0$ numeryczne obliczenie różnicy tych gęstości w bezpośrednim sąsiedztwie jądra ($r=0$) napotyka na trudności związane z ograniczoną dokładnością reprezentacji liczbowej w komputerze (15 cyfr). Okazuje się bowiem, że zmiana podczas obliczeń numerycznych wartości promienia atomowego r_{00} lub r_0 na 10. miejscu w jego reprezentacji dziesiętnej - a więc na poziomie maksymalnej uzyskiwanej dokładności wyznaczania r_{00} i r_0 - zmienia, i to w sposób zasadniczy, zachowanie się $n(r)-n_0(r)$ dla $r \geq 0$. Wobec niemożności ustalenia na drodze numerycznej nawet znaku różnicy $n(r)-n_0(r)$ dla bardzo małych r , należy spróbować teoretycznie wyznaczyć przebieg $n(r)-n_0(r)$ w tym obszarze. Rozwiązaniu tego problemu poświęcimy punkt C tej sekcji.

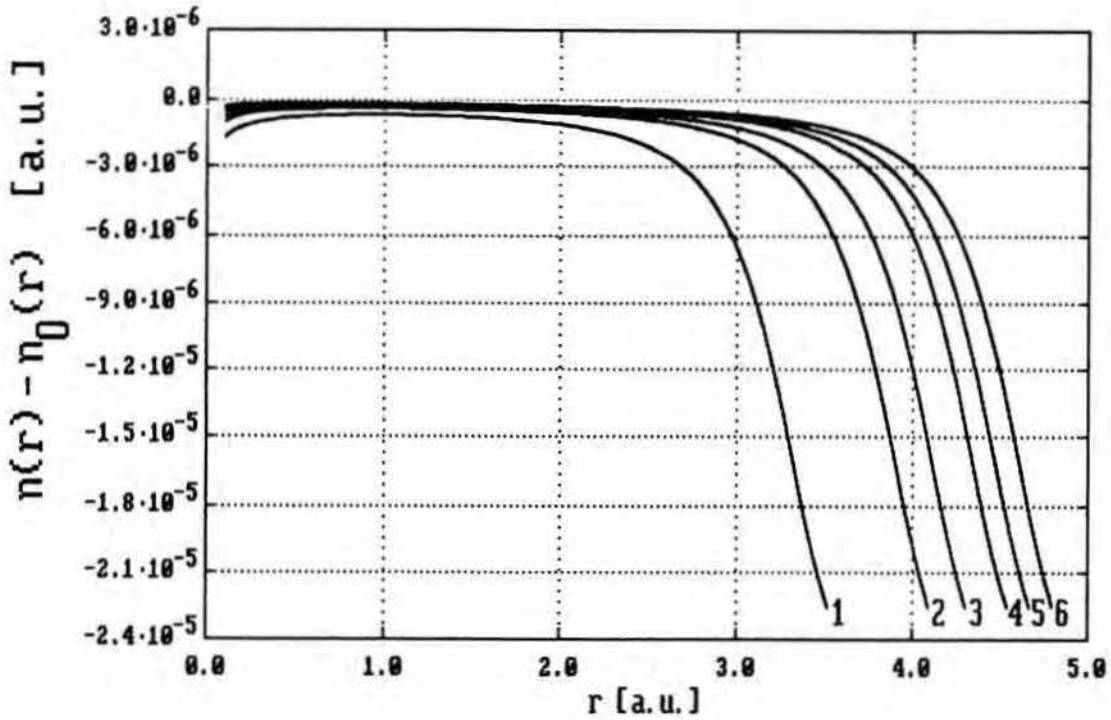
Jak wykazemy tam, dla małych r różnica $n(r)-n_0(r)$ rozbiega się jak $r^{-1/2}$ [patrz (VII.15,14,23)] i jest ona w tym obszarze - przynajmniej dla słabych pól B - ujemna



Rys. VII.13-a) i -b). Przebieg zmiany gęstości elektronowej $n(r) - n_0(r)$ w obszarze $0.1a.u. \leq r \leq r_0(B)$ atomu I typu dla różnych pól magnetycznych: $B = 2 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 1), $5 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 2), $8 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 3), 10^7Gs (krzywa 4), B_{c2} (krzywa 5); $Z=20$, $Q=0$. Rys. b) jest powiększonym fragmentem rys. a) w przedziale $0 \leq r \leq 2a.u.$



Rys. VII.14-a) i -b). Przebieg zmiany gęstości elektronowej $n(r) - n_0(r)$ w obszarze $0.1a.u. \leq r \leq r_0(B)$ atomu I typu dla różnych pól magnetycznych: $B = 2 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 1), $5 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 2), $9 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 3), B_{c2} (krzywa 4); $Z=20$, $Q=1$. Rys. b) jest powiększonym fragmentem rys. a) w przedziale $0 \leq r \leq 2a.u.$



Rys. VII.15. Porównanie przebiegów $n(r)-n_0(r)$ w obszarach $0.1a.u. \leq r \leq r_0(Z)$ atomów I typu o różnych liczbach atomowych: $Z=3, 11, 19, 37, 55, 87$ (odpowiadają im kolejno krzywe 1, 2, 3, 4, 5, 6) przy ustalonym $B=5 \cdot 10^6 Gs$; $Q=0$.

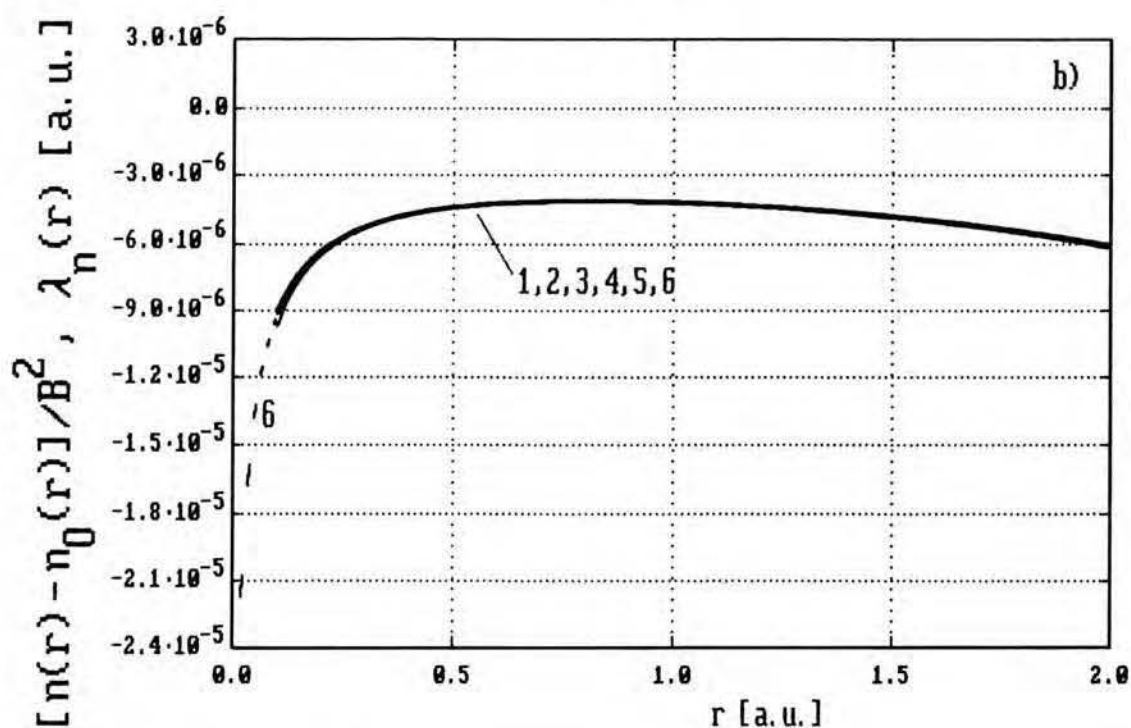
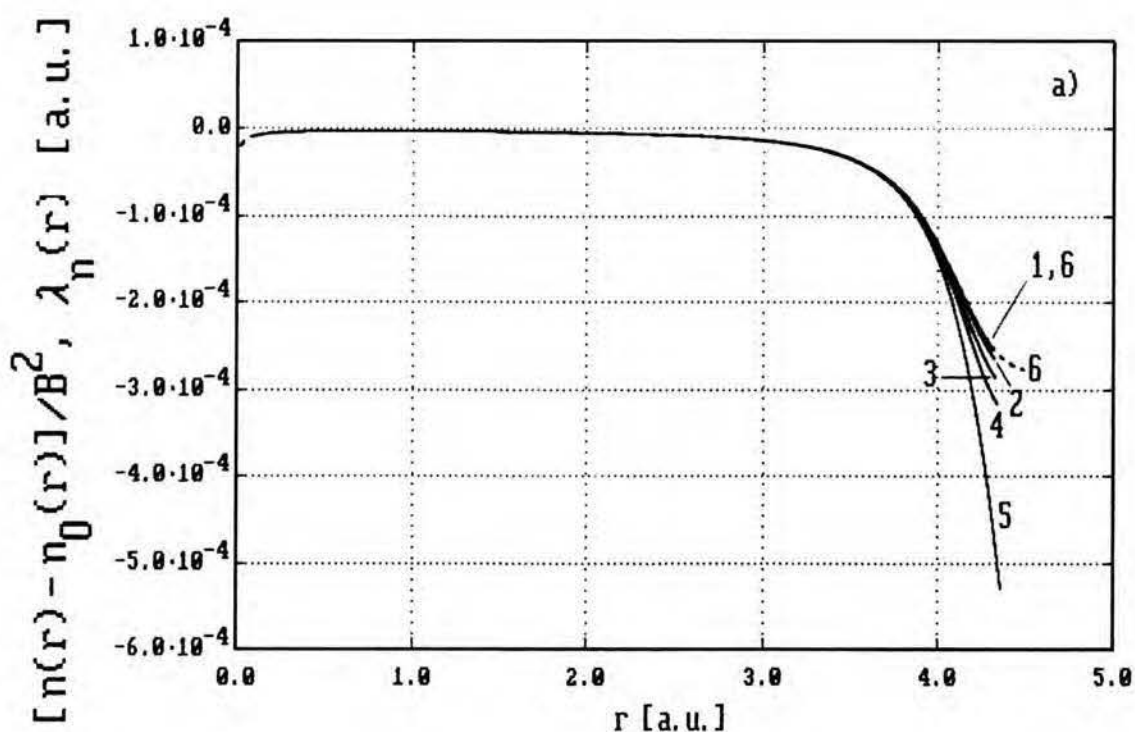
[patrz (VII.15) oraz (VII.23) i zdanie poniżej]; jest to zgodne z zachowaniem się numerycznie wyznaczonych przebiegów $n(r)-n_0(r)$ w obszarze $r \geq 0.1a.u$ [por. rys. VII.13-b) i VII.14-b)]. Ponieważ w obszarze $0.1a.u. \leq r \leq r_0$ (tzn. poza bezpośrednim sąsiedztwem jądra) - zgodnie z rys. VII.13-15 - różnica $n(r)-n_0(r)$ jest ujemna w całym przedziale $0 < B \leq B_{c2}$, a jej wartość bezwzględna rośnie wraz ze wzrostem B , zatem można oczekiwać, że także w obszarze $0 \leq r \leq 0.1a.u.$ (gdzie r jest małe) różnica ta będzie ujemna nie tylko dla słabego, lecz dla dowolnego pola $0 < B \leq B_{c2}$. A zatem odchylenie gęstości $n(r)$ od pierwotnej gęstości $n_0(r)$ jest ujemne - dla każdego dopuszczalnego pola B (tzn. dla $0 < B \leq B_{c2}$) -

w całym obszarze atomu ($0 \leq r \leq r_0$). Jest to zgodne z faktem ekspansji atomu I typu (tzn. $r_0 > r_{00}$), zachodzącej przy stałej liczbie elektronów. [Oczywiście, fakt ten nie implikuje automatycznie ujemności $n(r) - n_0(r)$ w całym przedziale $0 \leq r \leq r_0$, o czym przekonaliśmy się w przypadku różnicy $n(r) - n_0(r)$ otrzymanej przy założeniu stałej wartości $\zeta(r)$; por. rys. III.4]. Poza bezpośrednim sąsiedztwem jądra atomu różnica gęstości $n(r) - n_0(r)$ ma największą - co do modułu - wartość na brzegu atomu i - podobnie jak $\zeta(r)$ - szybko się zmniejsza przy przesuwaniu się w stronę jądra. W pewnym punkcie r - w przypadku $Z=20$ i $Q=0$ jest to $r \approx 0.8a.u.$ [wartość ta prawie nie zależy od B ; por. rys. VII.13-b] - wielkość $|n(r) - n_0(r)|$ osiąga minimum (jej wartość jest tam przeszło 2 rzędy mniejsza niż dla $r=r_0$). Dla mniejszych r wielkość ta ponownie rośnie, dążąc do nieskończoności - jak $r^{-1/2}$ - w punkcie $r=0$. Analogicznie jak w przypadku $\zeta(r)$ [por. rys. VII.7-a), -b)], obszar brzegowy - w którym różnica $n(r) - n_0(r)$ jest istotna, a poza którym, wyłączając bezpośrednio sąsiedztwo jądra, różnica ta praktycznie znika - jest dużo węższy dla $Q=1$ niż dla $Q=0$ [por. rys. VII.13-a) i VII.14-a)].

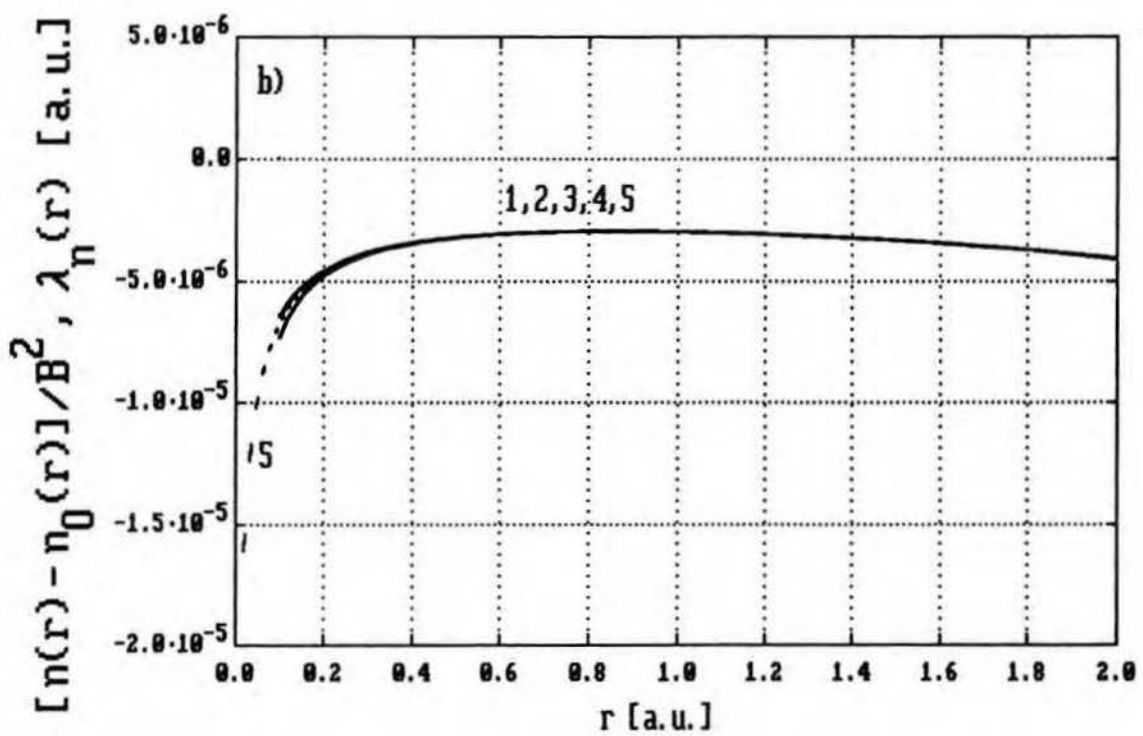
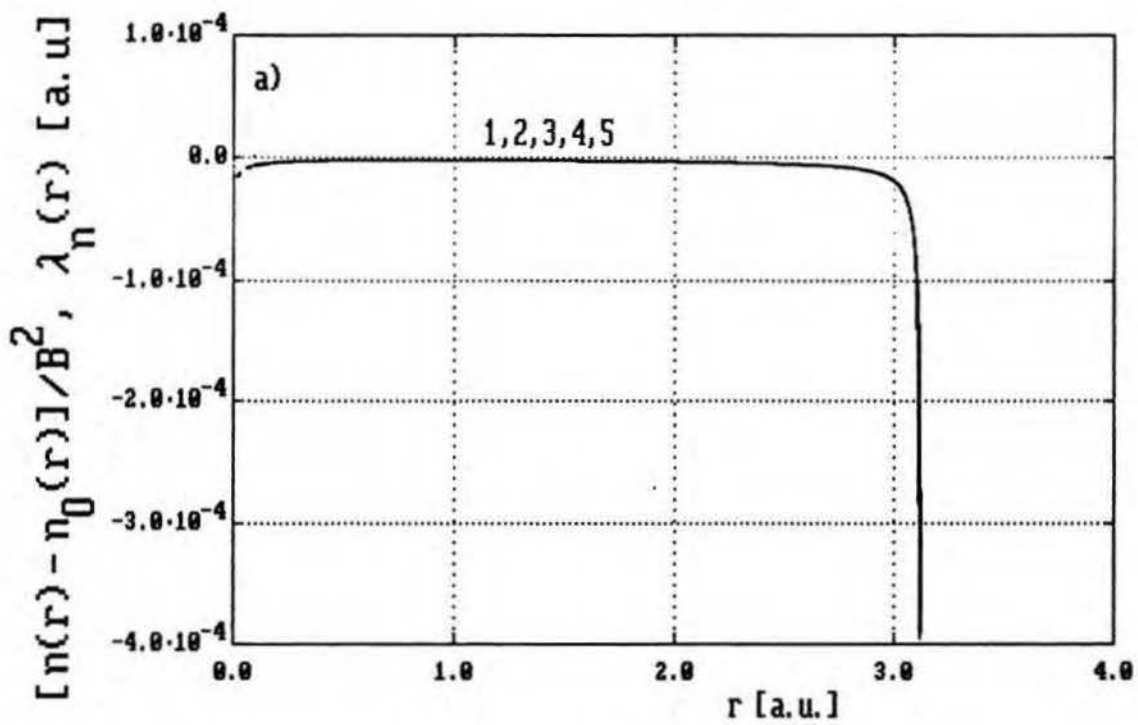
W słabym polu B różnica gęstości $n(r) - n_0(r)$ powinna być - zgodnie z rezultatami rozważań w rozdziale VI - proporcjonalna do kwadratu B [por. rozwinięcie (VI.2) uzasadnione w rozdz. VI.2]. Okazuje się, że taka zależność jest bardzo dobrze spełniona dla $0 < B < 5 \cdot 10^6 \text{Gs}$, tzn. w ponad $\frac{1}{3}$ przedziału pól B , przy których istnieje atom I typu,

zaś w pozostałej części tego przedziału ($5 \cdot 10^6 \text{Gs} < B \leq B_{c2}$; $B_{c2} \cong 1.3 \cdot 10^7 \text{Gs}$) różnica $n(r) - n_0(r)$ przestaje kwadratowo zależeć od B tylko w pobliżu brzegu atomu, tzn. tam, gdzie dużą wartość ma $\zeta(r)$; por. rys. VII.16-a), -b) i VII.17-a), -b) oraz VII.7-a), -b). Dla pól $0 < B \leq 5 \cdot 10^6 \text{Gs}$ przebieg ilorazu $[n(r) - n_0(r)]/B^2$ pokrywa się bowiem na tych rysunkach prawie wszędzie z rozkładem $\lambda_n(r)$ uzyskanym przez rozwiązanie równania (VI.38) na $\Gamma(r)$ (które obowiązuje w granicy $B \rightarrow 0$), a następnie skorzystanie z relacji (VI.8, 36, 37).

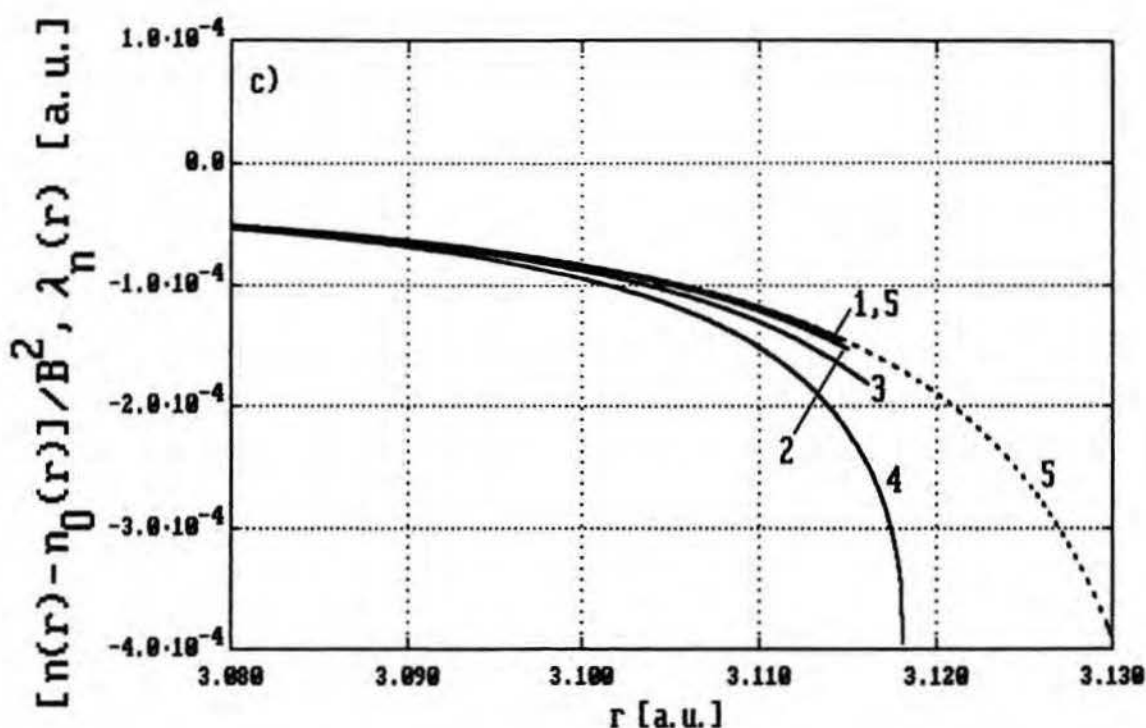
Choć na rys. VII.16-b) i VII.17-b) obserwujemy, że gdy wartość r zbliża się do 0.1a.u. , następuje nieznaczne rozszczepienie przebiegów $[n(r) - n_0(r)]/B^2$ odpowiadających różnym B , trudno jest jednoznacznie rozstrzygnąć, czy efekt ten rzeczywiście występuje w tym obszarze, czy jest on - być może - jedynie wynikiem zbyt małej dokładności numerycznie otrzymywanych wartości różnicy $n(r) - n_0(r)$ [dokładność ta - jak pisaliśmy o tym powyżej - szybko zmniejsza się dla małych r]. Z jednej bowiem strony - zgodnie z dyskusją zamieszczoną pod równaniem (VII.24) - we współczynniku przy $r^{1/2}$ w rozwinięciu (VII.23) dla $y(r) - y_0(r)$ - a więc także we współczynniku przy $r^{-1/2}$ w rozwinięciu $n(r) - n_0(r) \approx 3y_0^2(r)[y(r) - y_0(r)]$ [patrz (VII.15)] - występują jednocześnie z potęgą B^2 wyrazy proporcjonalne do potęg B wyższych niż B^2 . Dlatego w obszarze małych r bezwzględna wartość odchylenia różnicy $n(r) - n_0(r)$ od zależności kwadratowej względem B [danej przez relację (VII.15) i niezmodyfikowane rozwinięcie (VII.23)] będzie rosła wraz z malejącym r (choć względne odchylenie nie



Rys. VII.16-a) i b). Przebiegi ilorazu $[n(r)-n_0(r)]/B^2$ w obszarze $0.1a.u. \leq r \leq r_0(B)$ atomu I typu dla $B = 2 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 1), $5 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 2), $8 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 3), 10^7Gs (krzywa 4), B_{c2} (krzywa 5) w porównaniu z rozkładem $\lambda_n(r)$ (krzywa 6 - przerywana); $Z=20$, $Q=0$. Rys. b) jest powiększonym fragmentem rys. a) w przedziale $0 \leq r \leq 2a.u.$



Rys. VII.17-a) i b). Podpis znajduje się na następnej stronie.



Rys. VII.17-a), -b) i c). Przebiegi ilorazu $[n(r) - n_0(r)]/B^2$ w obszarze $0.1 \text{ a.u.} \leq r \leq r_0(B)$ atomu I typu dla $B = 2 \cdot 10^6 \text{ Gs}$ (krzywa 1), $5 \cdot 10^6 \text{ Gs}$ (krzywa 2), $9 \cdot 10^6 \text{ Gs}$ (krzywa 3), B_{c2} (krzywa 4) w porównaniu z rozkładem $\lambda_n(r)$ (krzywa 5 - przerywana); $Z=20$, $Q=1$. Rys. b) oraz c) stanowią powiększone fragmenty rys. a) odpowiednio w obszarze $0 \leq r \leq 2 \text{ a.u.}$ oraz $3.08 \text{ a.u.} \leq r \leq 3.13 \text{ a.u.}$.

będzie ulegać istotnym zmianom). Z drugiej strony zmiana promienia r_0 już na 10. miejscu w jego reprezentacji dziesiętnej - a więc na poziomie maksymalnej uzyskiwanej dokładności wyznaczania r_0 - powoduje, że rozszczepienie przebiegów $[n(r) - n_0(r)]/B^2$ w obszarze $r \gtrsim 0.1 \text{ a.u.}$ zmienia się bardzo istotnie.

C. Zmiany gęstości elektronowej w pobliżu jądra.

Obecnie - zgodnie ze wcześniejszymi zapowiedziami - spróbujemy wyznaczyć teoretycznie przebieg różnicy

$n(r)-n_0(r)$ w bezpośrednim sąsiedztwie jądra [jak bowiem stwierdziliśmy powyżej (punkt B), numeryczne wyznaczenie $n(r)-n_0(r)$ nie jest w tym obszarze możliwe]. W tym celu znajdujemy najpierw - wykorzystując relację $y(r)=Y(\zeta(r))$ [por. (V.75)], a następnie stosując rozwinięcie (V.107) funkcji $Y(\zeta)$ względem ζ oraz rozwinięcie (V.109) $\zeta(r)$ względem r - zależność $y(r)$ dla $r \gg 0$:

$$y(r) = \sqrt{\frac{3Z}{5\pi k_0}} r^{-1/2} \left[1 + \sqrt{\frac{4\pi a_0^2}{15\pi k_0 Z}} r^{1/2} + \left[\frac{7}{30} \frac{\pi a_0^2}{\pi k_0 Z} - \frac{Z}{3\mu_B} \zeta_4 \right] r + O(r^{3/2}) \right] . \quad (\text{VII.11})$$

Podobnie, wstawiając do relacji (III.10) (dla $\tilde{\zeta}=0$) dwa pierwsze wyrazy rozwinięcia zredukowanego potencjału $\psi(x)$ (III.14) względem x (patrz np. [24]) :

$$\psi(x) = 1 + \psi_2 x + O(x^{3/2}) \quad (\text{VII.12})$$

(gdzie ψ_2 oznacza po prostu współczynnik przy x w tym rozwinięciu), uzyskujemy wyrażenie na $y_0(r)=n_0^{1/3}(r)$:

$$y_0(r) = \sqrt{\frac{3Z}{5\pi k_0}} r^{-1/2} \left[1 + \sqrt{\frac{4\pi a_0^2}{15\pi k_0 Z}} r^{1/2} + \frac{3(4\pi)^{2/3} Z^{1/3}}{10\pi k_0} \psi_2 r + O(r^{3/2}) \right] . \quad (\text{VII.13})$$

Jak łatwo można zauważyć, dwa pierwsze wyrazy rozwinięcia $y(r)$ względem r [patrz (VII.11)] są takie same jak w przypadku $y_0(r)$ w oryginalnym modelu TFD. Wobec tego różnica $y(r)-y_0(r)$ jest - w pierwszym przybliżeniu - proporcjonalna do $r^{1/2}$ i wynosi:

$$\begin{aligned}
& y(r) - y_0(r) = \\
& = \sqrt{\frac{3Z}{5\kappa_{k0}}} \left(\frac{7}{30} \frac{\kappa_{a0}^2}{\kappa_{k0} Z} - \frac{Z}{3\mu_B B} \zeta_4 - \frac{3(4\pi)^{2/3} Z^{1/3}}{10\kappa_{k0}} \psi_2 \right) r^{1/2} + \\
& \quad + O(r) \quad . \quad \quad \quad \text{(VII.14)}
\end{aligned}$$

Oznacza to, że różnica gęstości $n(r) - n_0(r)$ rozbiega się jak $r^{-1/2}$ dla małych r ; zachodzi bowiem:

$$\begin{aligned}
n(r) - n_0(r) &= y^3(r) - y_0^3(r) \approx \\
&\approx 3y_0^2(r) [y(r) - y_0(r)] \propto \left[r^{-1/2} \right]^2 r^{1/2} = r^{-1/2} \quad ; \quad \text{(VII.15)}
\end{aligned}$$

uwzględniliśmy tu, że $y_0(r) \propto r^{-1/2}$ dla małych r [por. (VII.13)].

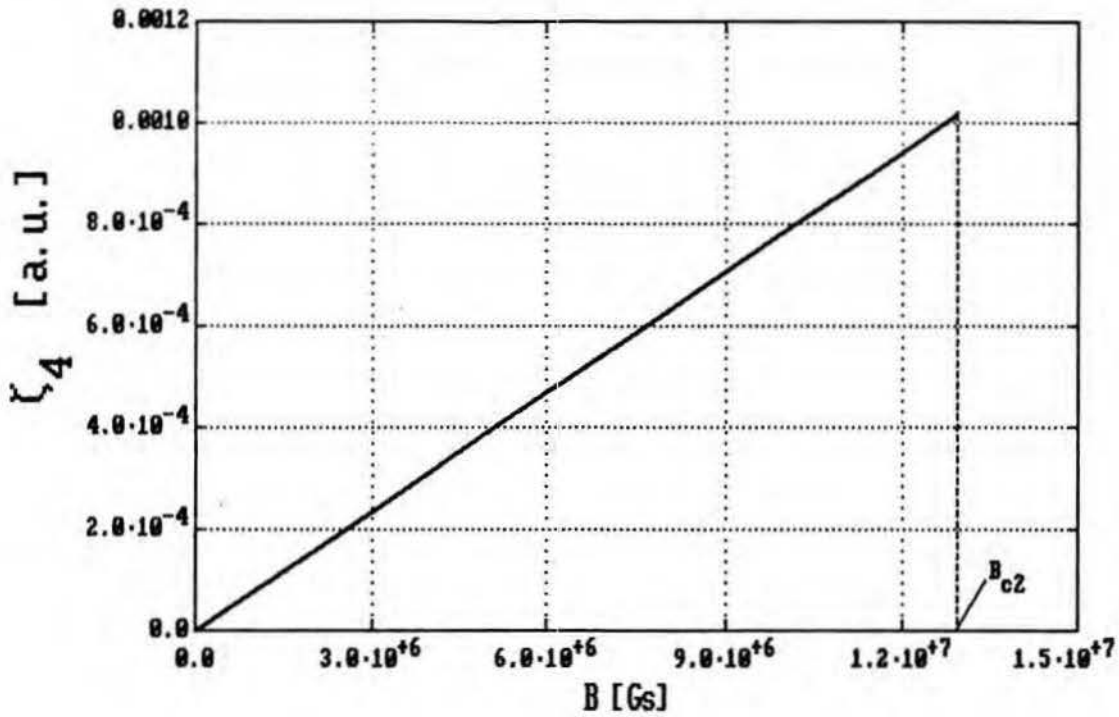
Współczynnik proporcjonalności przy $r^{1/2}$ w rozwinięciu (VII.14) zawiera wielkość ζ_4 , którą można wyznaczyć dopiero po rozwiązaniu równania różniczkowego (V.78) na $\zeta(r)$. Dla małych r zachodzi bowiem - zgodnie z rozwinięciem (V.109) dla $\zeta(r)$ - następująca równość:

$$\zeta_4 = \left[\zeta(r) - \zeta_2 r - \zeta_3 r^{3/2} \right] r^{-2} \quad , \quad \text{(VII.16)}$$

gdzie współczynniki ζ_2 i ζ_3 dane są przez wyrażenia (V.110,111). Podobnie znajdujemy występującą w wyrażeniu (VII.14) wielkość

$$\psi_2 = \frac{d\psi}{dx}(x=0) \quad \text{(VII.17)}$$

[równość powyższa wynika z (VII.12)], rozwiązując wprawdzie równanie (III.17) na $\psi(x)$ [wraz z warunkami brzegowymi (III.18-20)]. Tak znalezione ζ_4 i ψ_2 zależą oczywiście od Z i Q , ponadto ζ_4 zależy od B . Okazuje się, że numerycznie wyznaczona wartość ζ_4 jest w przedziale $0 < B \leq B_{c2}$ liniowa



Rys. VII.18. Zależność współczynnika ζ_4 [por. (VII.16)] od pola B dla atomu I typu; $Z=20$, $Q=0$.

względem B [por. rys. VII.18], co oznaczałoby, że w rozwinięciu (VII.14) wyraz proporcjonalny do $r^{1/2}$ nie zależy od B . Jest to jednak rezultat ograniczonej dokładności obliczeń numerycznych, gdyż - jak pokażemy poniżej - zależność $\zeta_4(B)$ nie jest w rzeczywistości ściśle liniowa, a poprawka nieliniowa odgrywa istotną rolę.

Z teorii atomu I typu w słabym polu magnetycznym wynika bowiem, że różnica $y(r)-y_0(r)$ jest proporcjonalna do B^2 :

$$y(r) - y_0(r) = \lambda_y(r) B^2 \quad (\text{VII.18})$$

[por. (VI.6)]. Współczynnik proporcjonalności $\lambda_y(r)$ wyraża się przez $\lambda_V(r)+\lambda_\mu$ oraz $y_0(r)$ przy pomocy zależności (VI.36). Wstawiając do tej zależności rozwinięcie (VII.13) w

miejsce $y_0(r)$, szybko przekonujemy się, że współczynnik $\lambda_y(r)$ jest w pierwszym przybliżeniu proporcjonalny do $r^{1/2}$:

$$\lambda_y(r) = \sqrt{\frac{3}{20\pi k_0 Z}} [\lambda_V(r=0) + \lambda_\mu] r^{1/2} + o(r) \quad (\text{VII.19})$$

Założyliśmy tu, że wielkość $\lambda_V(r=0) + \lambda_\mu$ jest skończona i różna od zera. Pierwsza z tych własności wynika stąd, że wielkość $\lambda_V(r)$ - zdefiniowana przez relację (VI.3) (którą uzasadniliśmy w sekcji VI.2; por. w szczególności ostatni paragraf tej sekcji) - jest w istocie określona przez różnicę potencjałów $V_e(r) - V_{e0}(r)$. Każdy z potencjałów: $V(r)$ i $V_0(r)$ - których różnica występuje w (VI.3) - zawiera bowiem ten sam składnik $\frac{Z}{r}$. Wobec tego dla małych B zachodzi równość:

$$V_e(r) - V_{e0}(r) = \lambda_V(r) B^2 \quad (\text{VII.20})$$

[por. (VII.31) poniżej]; równość ta jest w szczególności spełniona dla $r=0$. Dla dowolnego pola B potencjał $V_e(r)$ - pochodzący wyłącznie od ładunków elektronowych - jest skończony w punkcie położenia jądra ($r=0$), pomimo nieskończonej w tym punkcie gęstości $n(r)$, która rozbiega się jak $r^{-3/2}$ dla $r \gtrsim 0$ [por. (VII.11)]. Wynika to jasno z poniższego wyrażenia:

$$V_e(r=0) = - \int_{r' \leq r_0} \frac{n(r')}{r'} dr' = - \int_0^{r_0} 4\pi r' n(r') dr' \quad (\text{VII.21})$$

[por. (IV.9) lub (VII.27) poniżej], które w obszarze małych r' daje zbieżną całkę $\int r'^{-1/2} dr'$; analogicznie wyraża się przez $n_0(r)$ potencjał $V_{e0}(r=0)$, a więc również on jest skończony. Wobec tego skończona jest także różnica

$V_e(r=0) - V_{e0}(r=0)$. W przypadku słabych pól B oznacza to - zgodnie z relacją (VII.20) - skończoną wartość $\lambda_V(r=0)$. A zatem - wobec skończoności λ_μ [por. (VI.32); występująca w tym wyrażeniu wielkość λ_{r_0} jest skończona, zgodnie wynikami obliczeń numerycznych] - otrzymujemy ostatecznie skończoną wartość sumy $\lambda_V(r=0) + \lambda_\mu$.

Zgodnie z definicją (VI.37) wielkości $\Gamma(r)$ suma $\lambda_V(r=0) + \lambda_\mu$ jest równa pochodnej $\frac{d\Gamma}{dr}(r=0)$:

$$\lambda_V(r=0) + \lambda_\mu = \frac{d\Gamma}{dr}(r=0) \quad . \quad (\text{VII.22})$$

Pochodna ta - jak wynika z obliczeń numerycznych - jest ujemna, a więc różna od 0, co ostatecznie dowodzi, że dla małych B różnica $y(r) - y_0(r)$, wyrażona przy pomocy zależności (VII.18,19), jest - w pierwszym przybliżeniu - proporcjonalna do $r^{1/2}$, zaś jej postać jest następująca:

$$y(r) - y_0(r) = \left[\sqrt{\frac{3}{20\pi k_0 Z}} \frac{d\Gamma}{dr}(r=0) B^2 \right] r^{1/2} + O(r) ; (\text{VII.23})$$

różnica ta jest - wobec ujemności $\frac{d\Gamma}{dr}(r=0)$ - ujemna.

Porównując obydwa uzyskane powyżej rozwinięcia na $y(r) - y_0(r)$, tzn. (VII.14) i (VII.23), znajdujemy następujące wyrażenie na ζ_4 :

$$\zeta_4 = \left[\frac{7}{30} \frac{\kappa_{a0}^2}{\kappa_{k0} Z} - \frac{3(4\pi)^{2/3} Z^{1/3}}{10\kappa_{k0}} \psi_2 \right] \frac{3\mu_B}{Z} B -$$

$$- \frac{3\mu_B}{Z} \sqrt{\frac{3}{20\pi k_0 Z}} \frac{d\Gamma}{dr}(r=0) B^3 \equiv \zeta_4^{(1)} B + \zeta_4^{(2)} B^3 \quad . \quad (\text{VII.24})$$

Jak widać, liniowy wyraz w zależności $\zeta_4(B)$ jest jednoznacznie wyznaczony przez Z oraz współczynnik ψ_2 , równy pochodnej $\frac{d\psi}{dx}(x=0)$ potencjału zredukowanego w

oryginalnym modelu TFD. Oznacza to, że wyraz ten nie może zawierać całej informacji o magnetycznym atomie I typu [pamiętajmy, że znajomość ζ_4 pozwalałaby obliczyć - w zasadzie - wszystkie współczynniki ζ_i w rozwinięciu (V.109), a przy jego pomocy znaleźć wartości $\zeta(r)$ w całym obszarze atomu, lub przynajmniej w obszarze zbieżności tego rozwinięcia]. Istotnie, dopiero drugi wyraz w wyrażeniu (VII.24), proporcjonalny do B^3 , odtwarza prawidłowo - po wstawieniu tego wyrażenia do (VII.14) w miejsce ζ_4 - kwadratową zależność $y(r)-y_0(r)$ od B dla małych r ; por. (VII.23). Oczywiście, należy przy tym pamiętać, że zależność (VII.23) została wyprowadzona dla słabego pola B . W przypadku silniejszych pól B zależność różnicy $y(r)-y_0(r)$ - a więc również $n(r)-n_0(r)$ - od B przestaje być ściśle kwadratowa, a zatem współczynnik przy $r^{1/2}$ w (VII.23) zawiera także wyższe - niż B^2 - potęgi B , które stają się wówczas istotne. Spowoduje to automatyczne pojawienie się w wyrażeniu na ζ_4 [otrzymanym z porównania zależności (VII.14) i zmodyfikowanej - przez owe wyższe potęgi B - relacji (VII.23)] potęg B wyższych niż B^3 .

Gdy w wyrażeniu (VII.24) na ζ_4 oszacujemy poszczególne składniki, to okaże się, że dla $Z \sim 10^1$ - przyjmując wynikające z obliczeń numerycznych oszacowania: $\psi_2 \approx -1.6$, $\frac{d\Gamma}{dr}(r=0) \sim 10^{-6}$ - wyraz proporcjonalny do B jest rzędu $10^{-3}B$ [a.u.], podczas gdy rząd drugiego wyrazu, proporcjonalnego do B^3 , wynosi $10^{-10}B^3$ [a.u.] :

$$\zeta_4^{(1)} B \sim 10^{-3} B \text{ [a.u.]} \quad , \quad \text{(VII.25)}$$

$$\zeta_4^{(3)} B^3 \sim 10^{-10} B^3 \text{ [a.u.]} \quad (\text{VII.26})$$

[por. (VII.24)]. Wynika stąd jasno, że dla $0 < B \leq B_{c2}$, czyli dla $0 < B \leq 0.76$ a.u. [por. (V.99) oraz tabelę A.1 w dodatku A], wyraz $\zeta_4^{(1)} B$ jest co najmniej 10^7 razy większy niż wyraz $\zeta_4^{(2)} B^3$. To stanowi właściwą przyczynę tego, że - przy maksymalnej numerycznej względnej dokładności wyznaczenia ζ_4 sięgającej 10^{-5} - niemożliwe staje się wyekstrahowanie przyczynka proporcjonalnego do B^3 z numerycznie otrzymanej zależności $\zeta_4(B)$ - pozornie ściśle liniowej, o czym pisaliśmy wcześniej [por. dyskusję pod (VII.17)].

D. Potencjał elektrostatyczny.

W teorii funkcjonału gęstości (DFT) podstawową wielkością - oprócz $\zeta(r)$ - jest gęstość elektronowa $n(r)$. Potencjał elektrostatyczny $V(r)$ stanowi w tym podejściu wielkość wtórna, którą obliczamy - po uprzednim wyznaczeniu $n(r)$ - przy pomocy zależności (IV.9). Istnieje jednak - przynajmniej w przypadku niemagnetycznym [$\zeta(r)=0$] - alternatywna (w stosunku do teorii DFT) metoda, w której podstawową rolę odgrywa właśnie potencjał $V(r)$ [autorowi tej pracy nie jest znane ściśle wyprowadzone rozszerzenie tej metody na przypadek $\zeta(r) \neq 0$]. Można dowieść bowiem (por. [29]), że istnieje taki funkcjonał energii zależny od $V(r)$, który osiąga maksimum dla potencjału $V(r)$ odpowiadającego stanowi podstawowemu układu. Ta zasada wariacyjna jest odpowiednikiem analogicznej zasady minimum energii jako funkcjonału gęstości w teorii DFT i jest - tak samo jak ona

- ścisła z punktu widzenia nierelatywistycznej mechaniki kwantowej.

Z tych powodów poświęcimy w tej sekcji trochę miejsca na zbadanie wpływu pola magnetycznego B na potencjał elektrostatyczny $V(r)$. Potencjał ten - zgodnie z jego określeniem (IV.9) - składa się z dwu części: kulombowskiego potencjału jądra $\frac{Z}{r}$ oraz potencjału $V_e(r)$ wytworzonego przez elektrony. Ponieważ pierwsza część, oczywiście, nie zmienia się, gdy pole B staje się niezerowe, dlatego nasze rozważania ograniczymy do badania zmian potencjału

$$V_e(r) = - \int_{r' < r_0} \frac{n(r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r}' \quad (\text{VII.27})$$

[por. (IV.9)].

W celu znalezienia przebiegu $V_e(r)$ nie stosowano jednak zależności (VII.27) - wymagałoby to bowiem obliczenia w każdym punkcie r trójwymiarowej całki występującej po prawej stronie tej zależności. Zamiast tego można wykorzystać podstawowe równania wariacyjne (V.74), stanowiące związek potencjału $V(r)$ z gęstością $n(r)$ oraz względną magnetyzacją $\zeta(r)$; gdy wyznaczymy z niego $V_e(r)$, otrzymamy:

$$V_e(r) = V(r) - \frac{Z}{r} = \\ = \frac{5}{3}\kappa_k(\zeta(r))y^2(r) - \frac{4}{3}\kappa_a(\zeta(r))y(r) - \mu_B B \zeta(r) - \mu - \frac{Z}{r}, \quad (\text{VII.28})$$

gdzie potencjał chemiczny μ obliczamy - na podstawie znajomości Q , B , r_0 i ζ_0 - przy pomocy wyrażenia (V.95). Podobnie wyznaczamy potencjał

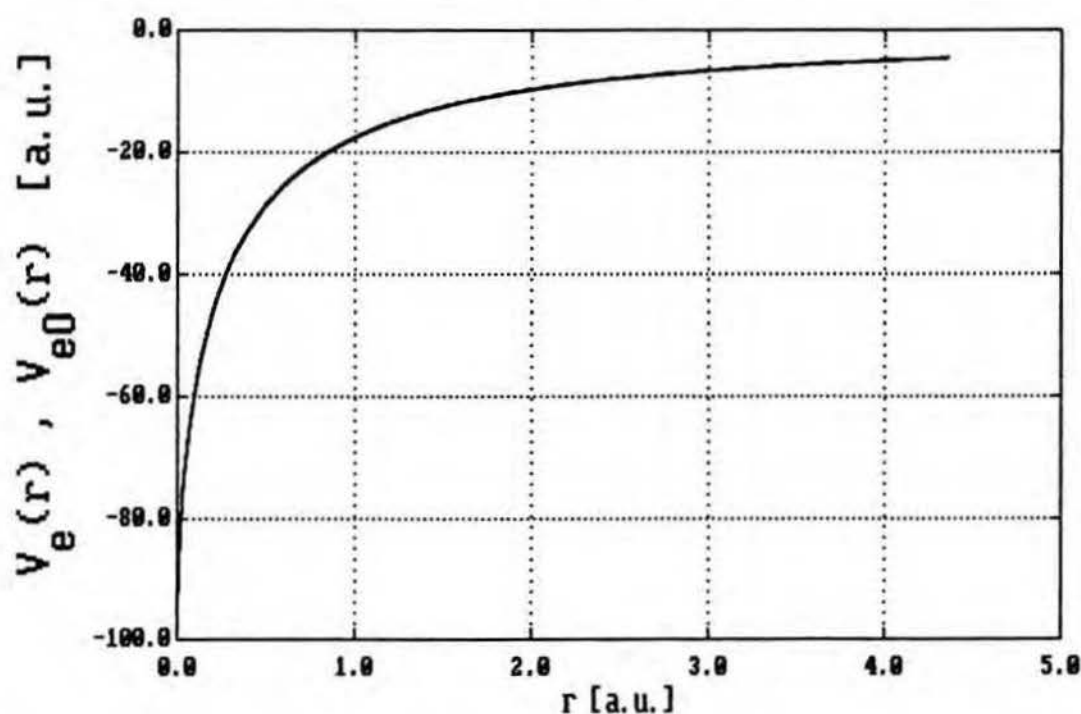
$$V_{e0}(r) = - \int_{r' < r_{00}} \frac{n_0(r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} dr' \quad , \quad (\text{VII.29})$$

wytworzony przez gęstość elektronową $n_0(r)$ w oryginalnym modelu TFD. W tym przypadku również korzystamy z podstawowego (w modelu TFD) równania wariacyjnego (VI.9), które stanowi związek potencjału $V_0(r) = \frac{Z}{r} + V_{e0}(r)$ z gęstością $n_0(r) \equiv y_0^3(r)$. Ze związku tego dostajemy relację:

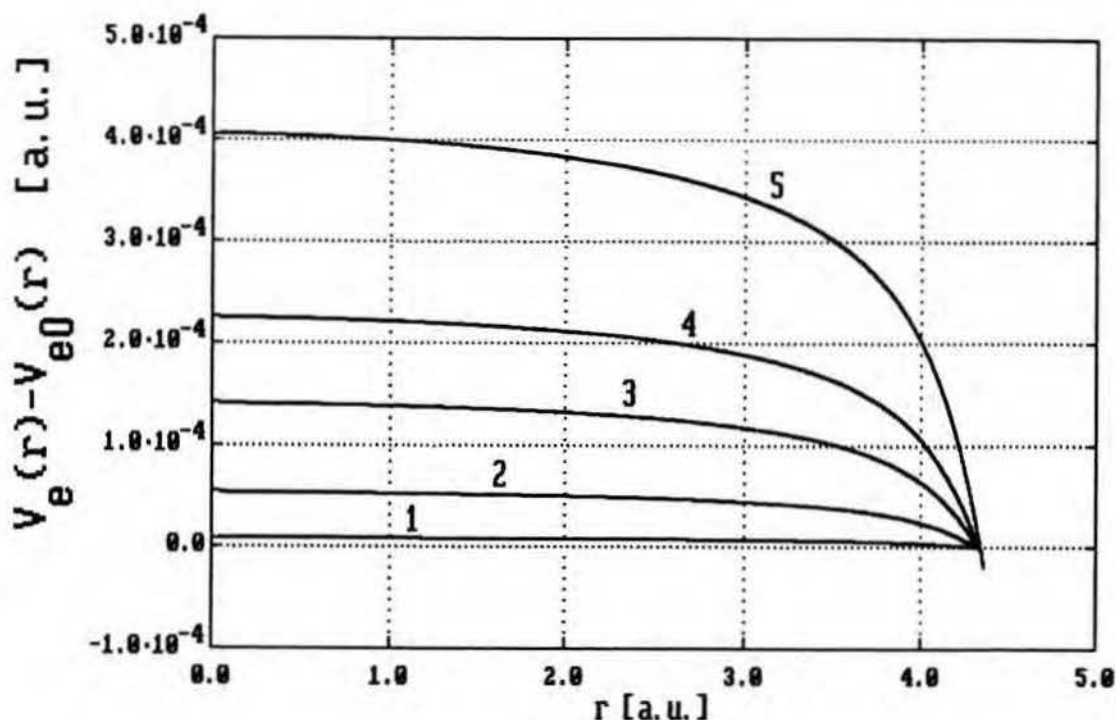
$$V_{e0}(r) = V_0(r) - \frac{Z}{r} = \frac{5}{3} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{4}{3} \kappa_{a0} y_0(r) - \mu_0 - \frac{Z}{r} ; \quad (\text{VII.30})$$

występujący tu potencjał chemiczny μ_0 wyraża się przez Q i r_{00} przy pomocy równania (VI.33).

Różnica pomiędzy $V_e(r)$ i $V_{e0}(r)$ jest bardzo mała w



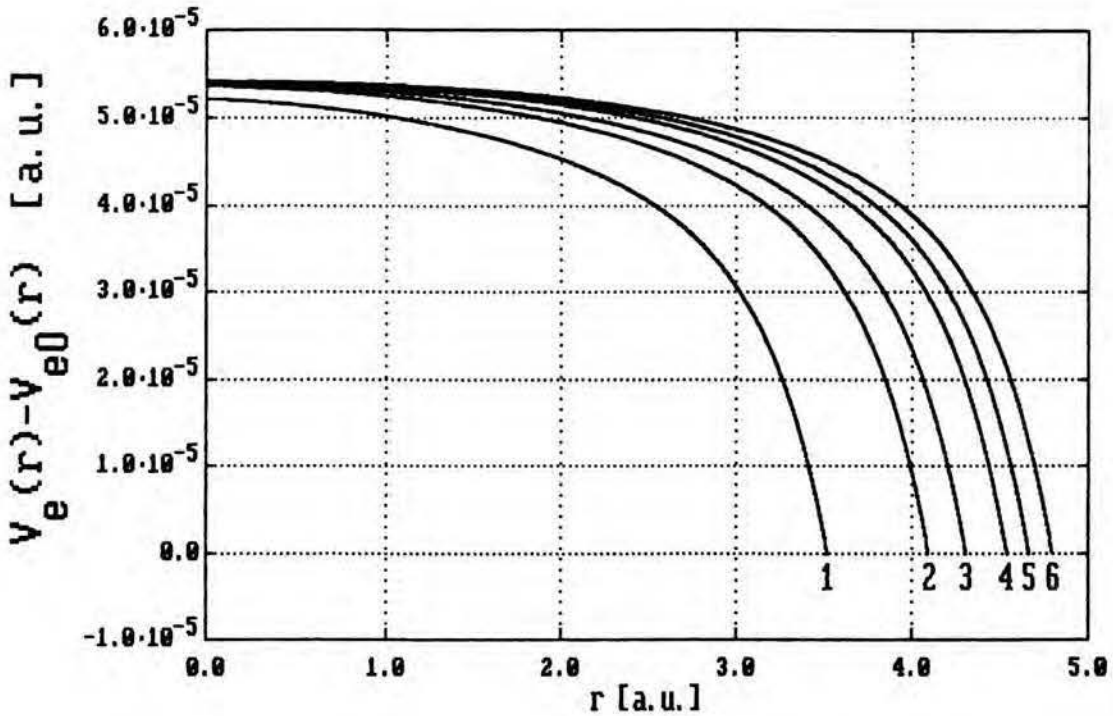
Rys. VII.19. Potencjał $V_e(r)$ w atomie I typu ($0 \leq r \leq r_0$; $Z=20$, $Q=0$) jest w przedziale $0 < B \leq B_{c2}$ nierozróżnialny - w skali rysunku - w porównaniu z analogicznym potencjałem $V_{e0}(r)$ w oryginalnym modelu TFD.



Rys. VII.20. Przebieg zmiany potencjału $V_e(r) - V_{e0}(r)$ w atomie I typu ($0 \leq r \leq r_0$) dla różnych pól magnetycznych: $B = 2 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 1), $5 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 2), $8 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 3), 10^7Gs (krzywa 4), B_{c2} (krzywa 5); $Z=20$, $Q=0$.

porównaniu z $V_{e0}(r)$ - na rys. VII.19 przebiegi obu potencjałów pokrywają się. Wartości tej różnicy zależą oczywiście od pola B [por. rys. VII.20], a także od rodzaju atomu, tzn. od Z [por. rys. VII.21], jednakże kształt przebiegu $V_e(r) - V_{e0}(r)$ pozostaje jakościowo niezmienny (por. dyskusję poniżej). Przy porównywaniu potencjałów $V_e(r)$ i $V_{e0}(r)$ w przedziale $r_{00} < r \leq r_0$ korzystamy - analogicznie jak w przypadku gęstości elektronowej [por. dyskusję powyżej (VII.10)] - z przedłużenia analitycznego $V_{e0}(r)$ poza punkt $r=r_{00}$ [por. dyskusję pod (VI.8)].

Zależność $V_e(r) - V_{e0}(r)$ od pola B jest w dużym zakresie B kwadratowa. Wynika to z rysunku VII.22, na którym



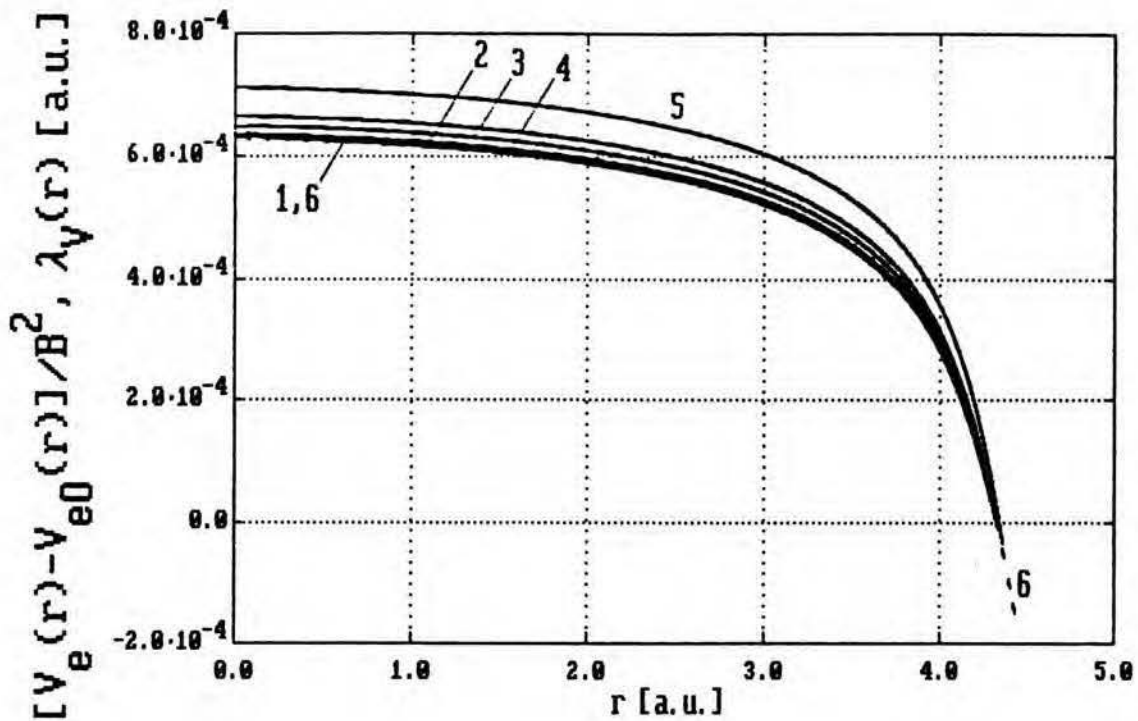
Rys. VII.21. Porównanie przebiegów $V_e(r) - V_{e0}(r)$ w atomach I typu o różnych liczbach atomowych: $Z=3, 11, 19, 37, 55, 87$ (odpowiadają im kolejno krzywe 1, 2, 3, 4, 5, 6) przy ustalonym $B=5 \cdot 10^6 \text{Gs}$; $Q=0$.

pokazano, jak dla coraz słabszych pól B zależność $[V_e(r) - V_{e0}(r)]/B^2$ zbiega do niezależnego od B rozkładu $\lambda_V(r)$ wyznaczonego przy pomocy teorii atomu I typu w słabym polu magnetycznym, przedstawionej w rozdziale VI. Jest to zrozumiałe, gdy przypomnimy sobie, że z uwagi na równość

$$V(r) - V_0(r) = V_e(r) - V_{e0}(r) \quad (\text{VII.31})$$

rozkład $\lambda_V(r)B^2$ określa również różnicę $V_e(r) - V_{e0}(r)$ dla małych B [por. (VII.20)]. Zgodnie z rys. VII.22 za obszar słabych pól B - ze względu na potencjał $V_e(r)$ - można uznać ponownie przedział (VII.2).

Dla ustalonego B różnica $V_e(r) - V_{e0}(r)$ maleje



Rys. VII.22. Przebiegi ilorazu $[V_e(r) - V_{e0}(r)]/B^2$ w atomie I typu ($0 \leq r \leq r_0$) dla $B = 2 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 1), $5 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 2), $8 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 3), 10^7Gs (krzywa 4), B_{c2} (krzywa 5) w porównaniu z rozkładem $\lambda_V(r)$ (krzywa 6 - przerywana); $Z=20$, $Q=0$.

jednostajnie wraz ze wzrostem r , tym szybciej, im r jest bliższe r_0 , przy czym jest ona dodatnia prawie w całym przedziale $0 \leq r \leq r_0$. Dla $r=r_0$ wartość tej różnicy jest bliska 0. Dla małych B można to uzasadnić teoretycznie. Wówczas bowiem różnica $V_e(r) - V_{e0}(r)$ jest w całym przedziale $0 \leq r \leq r_0$ proporcjonalna do B^2 . Stąd wynika, że proporcjonalne do B^2 są także pochodne tej różnicy względem r . Wobec tego, gdy wielkość $V_e(r_0) - V_{e0}(r_0)$ wyrazimy przy pomocy rozwinięcia Taylora funkcji $V_e(r) - V_{e0}(r)$ wokół punktu $r=r_0$, widzimy, że przy dokładności rzędu B^2 wyrażenia na $V_e(r_0) - V_{e0}(r_0)$ wielkość ta równa się pierwszemu wyrazowi w tym rozwinięciu,

tzn. $V_e(r_{00}) - V_{e0}(r_{00})$; następne wyrazy są bowiem rzędu wyższego niż B^2 , gdyż wyrazy te są proporcjonalne do iloczynów kolejnych pochodnych funkcji $V_e(r) - V_{e0}(r)$ w punkcie $r=r_{00}$ i odpowiadających im kolejnych potęg przyrostu $r_0 - r_{00}$, który jest rzędu B^2 [por. (VI.4), a także (VI.31)]. Z kolei różnicę $V_e(r_{00}) - V_{e0}(r_{00})$ wyznaczamy z zależności (VII.20) wykorzystując definicję $\Gamma(r)$ [por. (VI.37)] oraz wyrażenia (VI.48) i (VI.32) odpowiednio na $\Gamma(r_{00})$ i λ_μ . W ten sposób ostatecznie otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
 & V_e(r_0) - V_{e0}(r_0) = \\
 & = V_e(r_{00}) - V_{e0}(r_{00}) + \frac{d(V_e - V_{e0})}{dr}(r_{00})(r_0 - r_{00}) + \dots = \\
 & = V_e(r_{00}) - V_{e0}(r_{00}) + o(B^2) = B^2 \lambda_V(r_{00}) + o(B^2) = \\
 & = B^2 \left[\frac{\Gamma(r_{00})}{r_{00}} - \lambda_\mu \right] + o(B^2) = B^2 \cdot 0 + o(B^2) = \\
 & = 0 + o(B^2) \quad . \quad \quad \quad (VII.32)
 \end{aligned}$$

Równość ta byłaby dokładnie spełniona [tzn. $V_e(r_0) - V_{e0}(r_0) = 0$], jeśli w przedziale $r_{00} < r \leq r_0$ zamiast przedłużenia analitycznego potencjału $V_{e0}(r)$ poza punkt $r=r_{00}$ użylibyśmy potencjału $V_e(r)$, który występowałby na zewnątrz atomu TFD w sytuacji, gdy atom ten byłby odosobniony, tzn. nie otaczałaby go sąsiednie atomy-komórki metalu. Wówczas bowiem potencjał $V_{e0}(r)$ w punkcie $r=r_0$ położonym na zewnątrz odosobnionego sferycznego atomu zawierającego N elektronów wynosiłby $-N/r_0$, czyli dokładnie

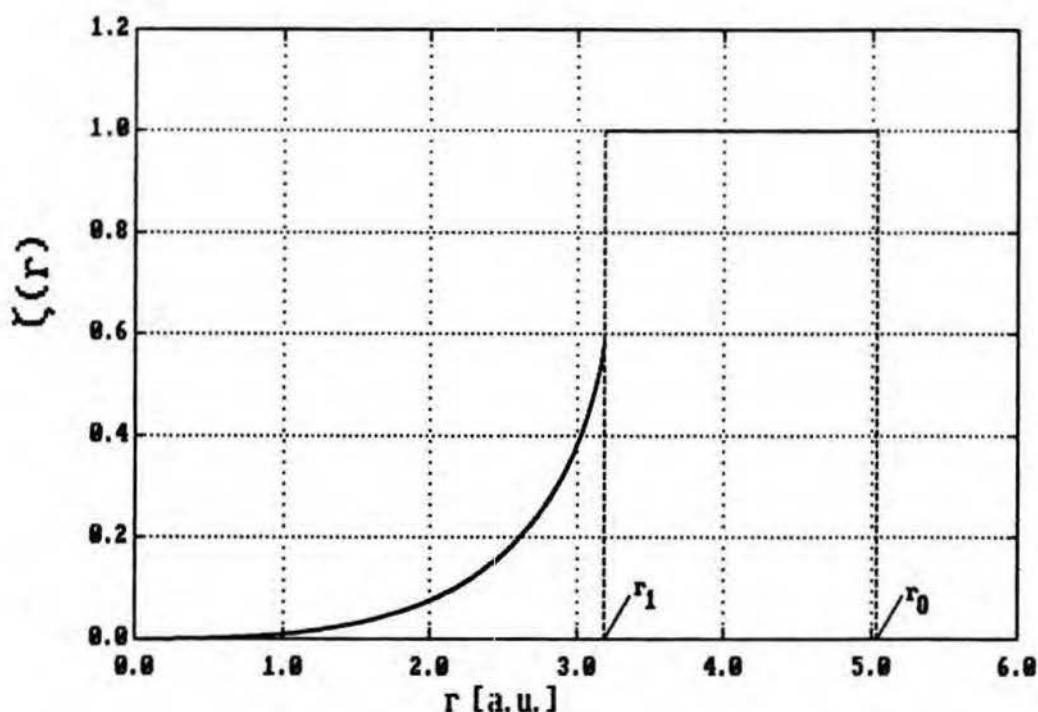
tyle, ile wynosi potencjał $V_e(r_0)$ [por. (IV.88) i (IV.9)].

VII.4. Rozkłady względnej magnetyzacji, gęstości elektronowej i potencjału elektrostatycznego w atomie II typu.

W problemie atomu II typu bezpośrednie jego rozwiązanie stanowią - oprócz promieni r_0 i r_1 - rozkłady $V(r)$ dla $r_1 < r \leq r_0$ oraz $\zeta(r)$ dla $0 \leq r \leq r_1$, które możemy wyznaczyć numerycznie w sposób opisany w trzech końcowych paragrafach rozdziału V.4. Znajomość tych rozkładów umożliwia następnie - odpowiednio przy pomocy zależności (V.75,51) i (V.119,124) oraz (V.74,124) - określenie przebiegu $n(r)$ dla $0 \leq r < r_1$ i dla $r_1 < r \leq r_0$ oraz $V(r)$ dla $0 \leq r < r_1$.

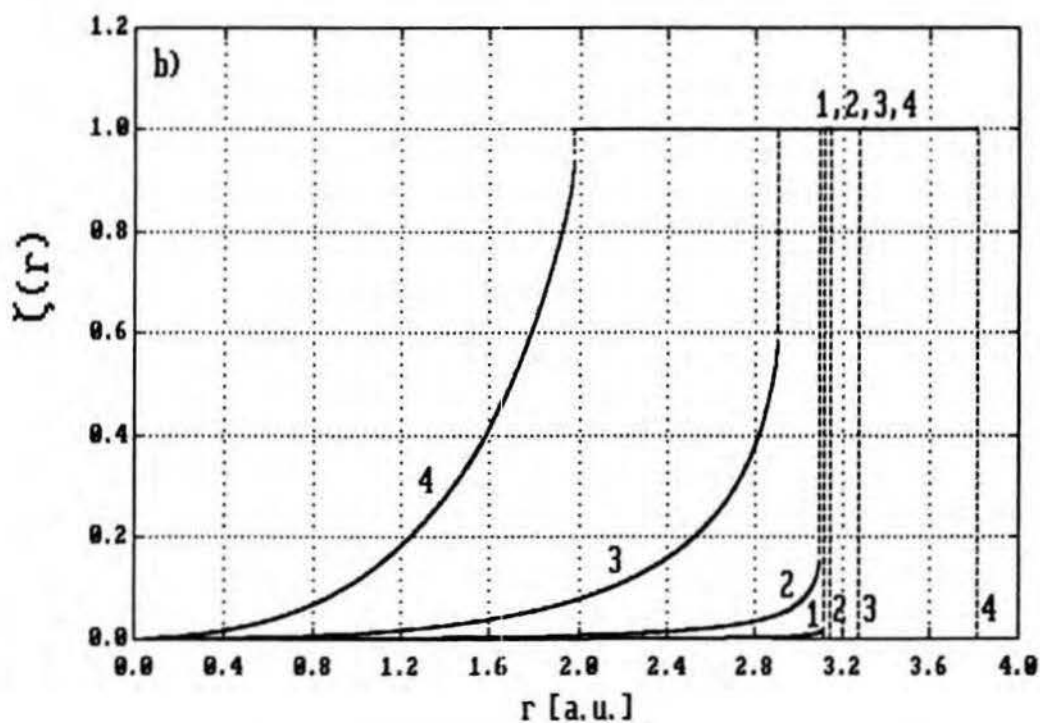
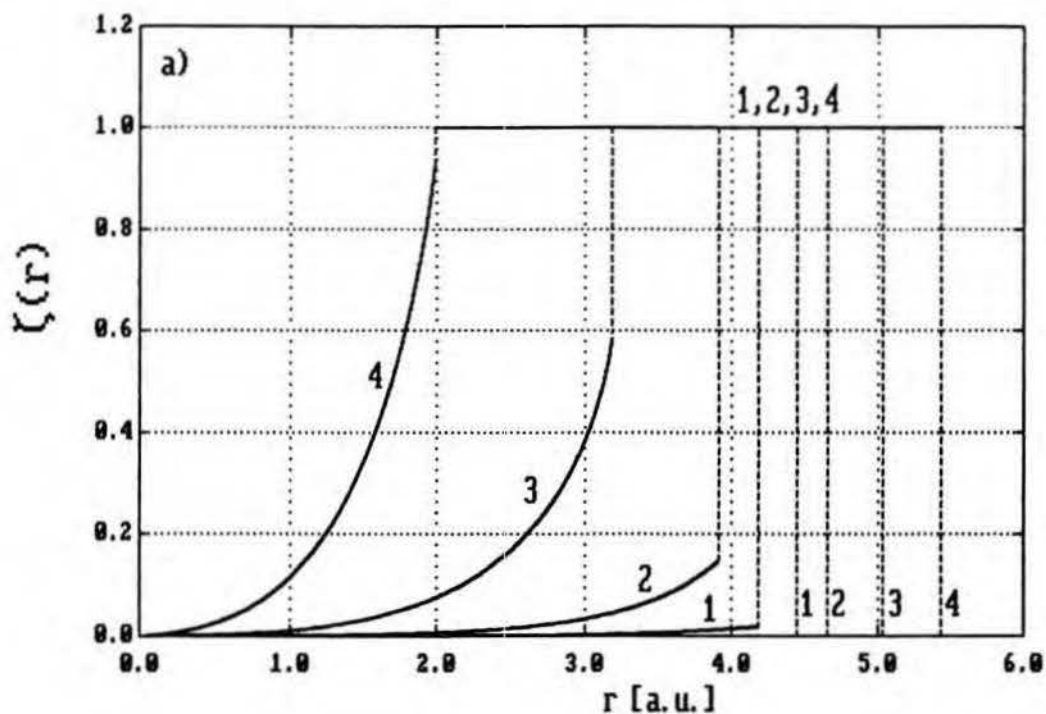
A. Względna magnetyzacja.

Podstawową własnością rozkładów gęstości $n(r)$ i względnej magnetyzacji $\zeta(r)$ w atomie II typu jest ich nieciągłość w pewnym punkcie $r=r_1$ wewnątrz atomu ($r_1 < r_0$). Szczególnie wyraźny skok wartości w punkcie $r=r_1$ występuje w przypadku rozkładu $\zeta(r)$ [por. rys. VII.23, gdzie przedstawiono przykładowy rozkład $\zeta(r)$]. W przedziale $r_1 < r \leq r_0$ wartość $\zeta(r)$ jest bowiem stała i wynosi 1, natomiast wartość graniczna $\zeta(r_1^-)$ równa się wielkości ζ_1^- , która jest jednoznacznie wyznaczona przez wartość pola B [por. rys. V.10 (krzywa 1)]. Skok $\zeta(r)$ w punkcie $r=r_1$, równy $1-\zeta_1^-$, dla małych B jest - zgodnie z rys. V.10 - bliski 1, natomiast dla większych B skok ten maleje i dąży do 0, gdy $B \rightarrow \infty$; wówczas bowiem $\zeta_1^- \rightarrow 1$ (choć sytuacji tej nie

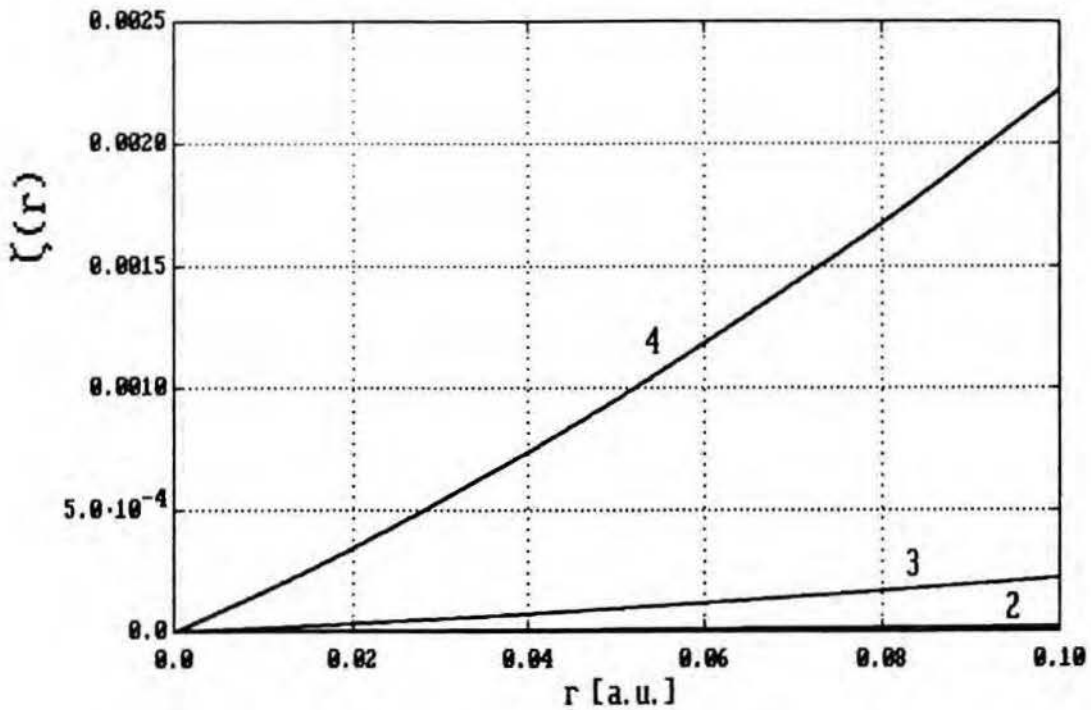


Rys. VII.23. Rozkład względnej magnetyzacji $\zeta(r)$ w atomie II typu; $Z=20$, $Q=0$, $B=10^8$ Gs .

pokazano na rys. V.10). Równocześnie powiększa się - wraz ze wzrostem B - obszar stałości $\zeta(r)$, czyli rośnie różnica r_0-r_1 , o czym pisaliśmy już w sekcji VII.2 (por. też rys. VII.3,4). Zachowanie takie obserwujemy na rys. VII.24-a) i -b), gdzie porównano rozkłady $\zeta(r)$ dla różnych wartości B . Rysunki te potwierdzają również własność monotonicznego wzrostu $\zeta(r)$ w przedziale $0 \leq r \leq r_1$ udowodnioną na gruncie teorii [por. dyskusję pod (V.130)]. Teoria przewiduje również liniowy charakter tego wzrostu dla małych r [tzn. , że mamy $\zeta(r) \propto r$; por. (V.87)], co widać wyraźnie na rys. VII.25 przedstawiającym numerycznie otrzymane rozkłady $\zeta(r)$ w przedziale $0 \leq r \leq 0.1$ a.u [rys. VII.25 stanowi powiększenie



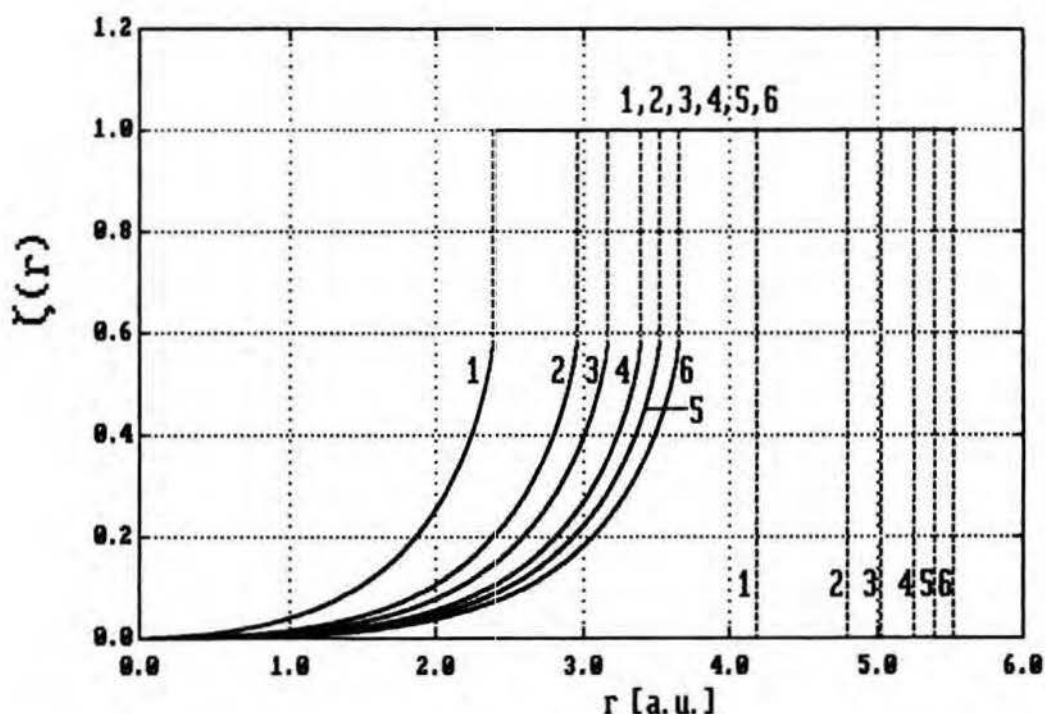
Rys. VII.24-a) i -b). Przebieg względnej magnetyzacji $\zeta(r)$ w atomie II typu ($0 \leq r \leq r_0$) dla różnych pól magnetycznych: $B = 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 1), 10^7Gs (krzywa 2), 10^8Gs (krzywa 3), 10^9Gs (krzywa 4); $Z=20$; rys. a) odpowiada $Q=0$, rys. b): $Q=1$. Pionowe linie przerywane zaznaczają położenie promieni r_1 i r_0 (zależnych od B); dla $Q=1$ i $B=10^6 \text{Gs}$ linie te - w skali rysunku - pokrywają się.



Rys. VII.25. Zachowanie $\zeta(r)$ w pobliżu jądra atomu II typu: $0 \leq r \leq 0.1 \text{ a.u.}$ dla $Z=20$, $Q=0$ i różnych pól magnetycznych B , którym odpowiadają krzywe 2,3,4 w ten sam sposób jak na rys. VII.24-a).

rys. VII.24-a) w wymienionym przedziale]. Kształt rozkładu $\zeta(r)$ nie zmienia się istotnie wraz z liczbą atomową Z - przesunięciu ulega jedynie obszar stałości $\zeta(r)$, bo wraz ze wzrostem Z rośnie promień atomowy r_0 ; obserwujemy natomiast, że dla $Q=0$ rozmiar tego obszaru, tzn. $r_0 - r_1$, zmienia się przy tym nieznacznie; por. rys. VII.26 oraz VII.5-a).

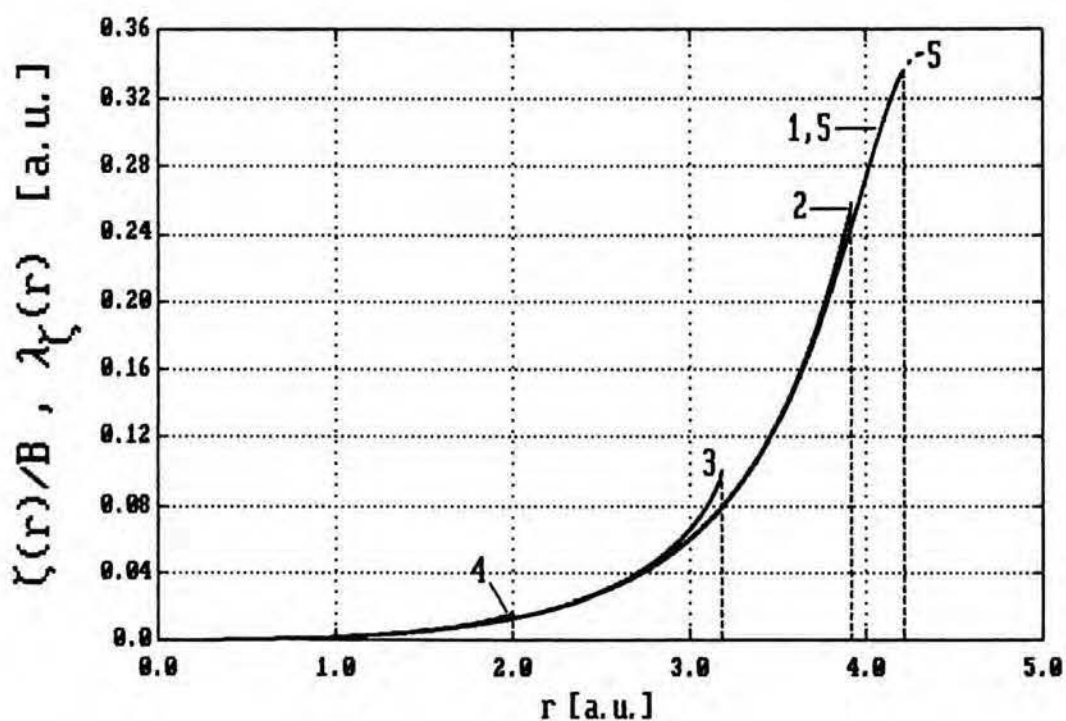
Aby zilustrować zależność $\zeta(r)$ od pola B dla atomu II typu, przedstawiliśmy na rys. VII.27,28 przebiegi ilorazu $\zeta(r)/B$ w przedziałach $0 \leq r \leq r_1 = r_1(B)$ dla różnych B i porównaliśmy je z przebiegiem wielkości $\lambda_\zeta(r)$ wyznaczonej w oparciu o znajomość $y_0(r)$ przy pomocy zależności (VI.13)



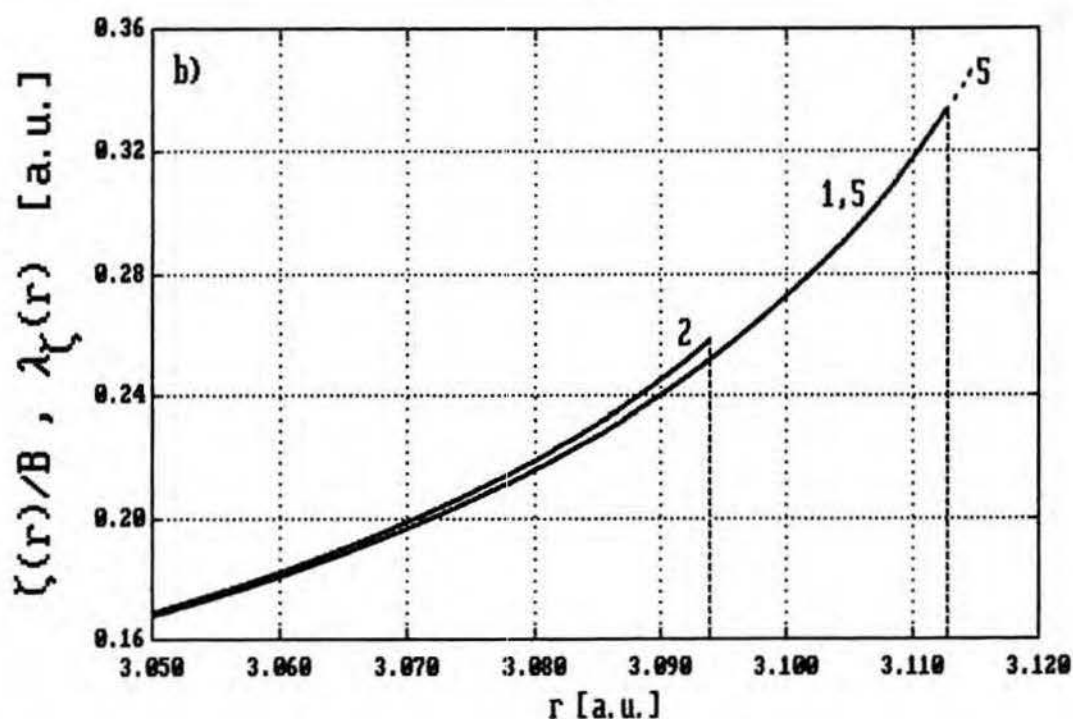
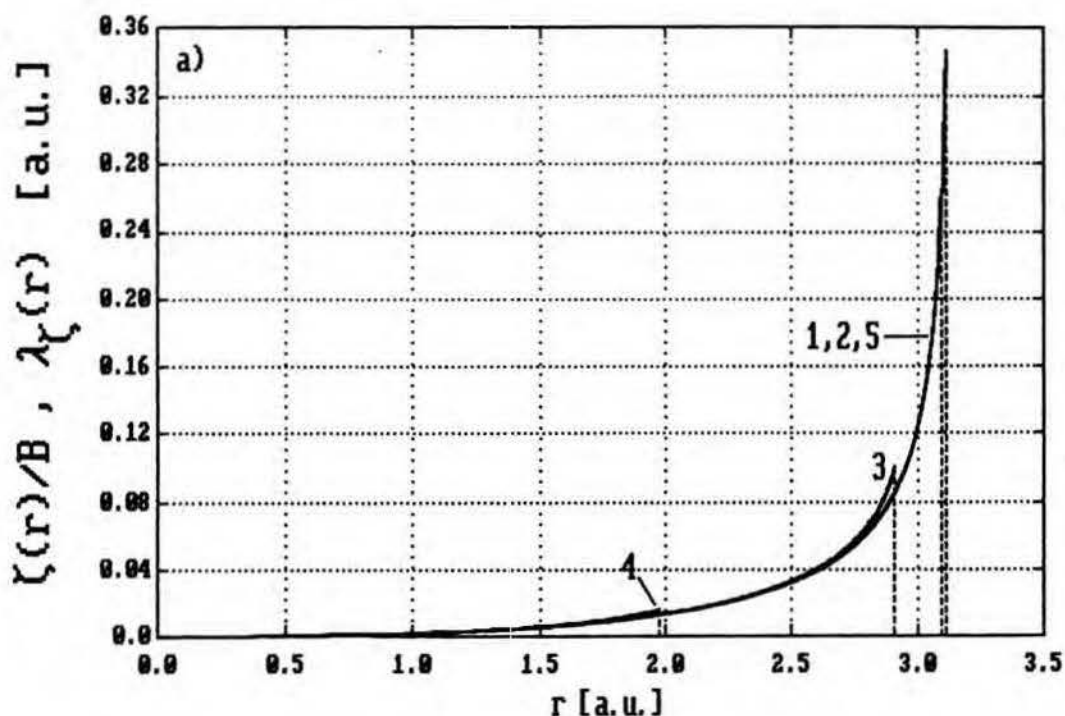
Rys. VII.26. Porównanie przebiegów $\zeta(r)$ w atomach II typu o różnych liczbach atomowych: $Z=3, 11, 19, 37, 55, 87$ (odpowiadają im kolejno krzywe 1, 2, 3, 4, 5, 6) przy ustalonym $B=10^8 \text{Gs}$; $Q=0$. Pionowe linie przerywane zaznaczają położenie promieni r_1 i r_0 , które zależą od Z .

wyprowadzonej dla atomu I typu. Każdy z przebiegów $\zeta(r)/B$ pokrywa się niemal zupełnie - w odpowiadającym mu przedziale $0 \leq r \leq r_1$ - z przebiegiem $\lambda_\zeta(r)$, przy czym największe odchylenia występują dla $r \lesssim r_1$. Oznacza to, że w ustalonym punkcie r wartość $\zeta(r)$ rośnie liniowo wraz z B , aż do chwili, gdy $r_1(B)$ staje się bliskie r - wówczas obserwujemy odchylenie od tej liniowej zależności; gdy $r_1(B)$ stanie się - przy wzroście B - mniejsze od r , wartość $\zeta(r)$ wynosi 1, a więc przestaje zależeć od B . Fakt zgodności $\zeta(r)/B$ z $\lambda_\zeta(r)$ uzyskanym w atomie I typu można uzasadnić dla małych B następująco, uwzględniając, że w obszarze $0 \leq r \leq r_1$ atomu II

typu obowiązuje to samo podstawowe równanie wariacyjne (V.58) , co w atomie I typu. Jak bowiem pokazaliśmy w rozdz. VI.2 , równanie (V.58) prowadzi - dla małych wartości $\zeta(r)$ [a wartości te są małe w przeważającej części przedziału $0 \leq r \leq r_1$ nawet dla dużych pól B ; por. rys. VII.24-a), -b)] - do relacji (VI.1) , gdzie $\lambda_\zeta(r)$ wyraża się przez $y_0(r)$ przy pomocy wyrażenia (VI.13) ; relacja (VI.1) oznacza właśnie liniową zależność $\zeta(r)$ od B .



Rys. VII.27. Przebiegi ilorazu $\zeta(r)/B$ w obszarze $0 \leq r \leq r_1(B)$ atomu II typu dla różnych pól magnetycznych: $B = 10^6$ Gs (krzywa 1), 10^7 Gs (krzywa 2), 10^8 Gs (krzywa 3), 10^9 Gs (krzywa 4) w porównaniu z rozkładem $\lambda_\zeta(r)$ (krzywa 5 - przerywana) [por. (VI.13)]; $Z=20$, $Q=0$. Pionowe linie zaznaczają położenie promienia r_1 dla każdej wartości B .



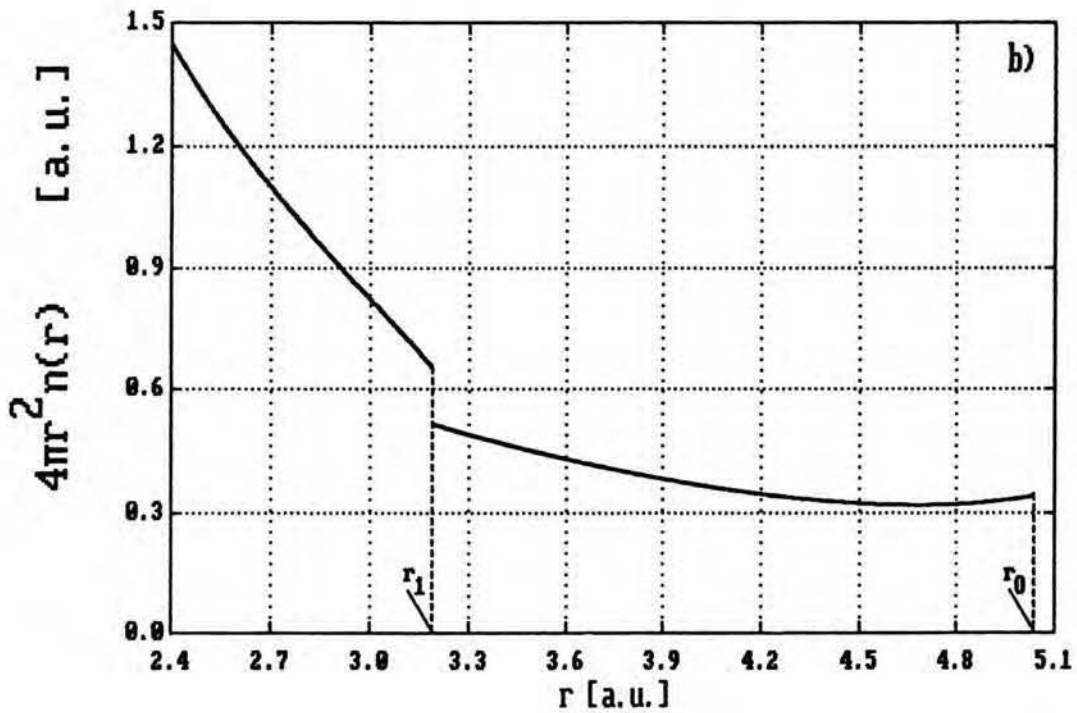
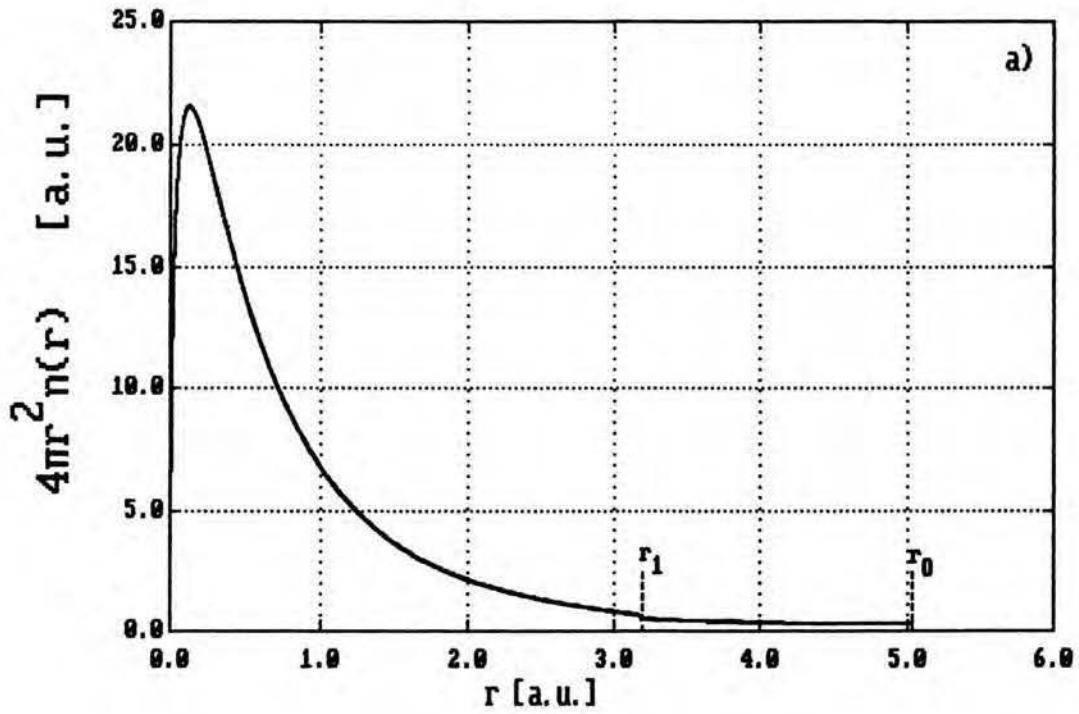
Rys. VII.28-a) i -b). Przebiegi ilorazu $\zeta(r)/B$ w obszarze $0 \leq r \leq r_1(B)$ atomu II typu dla różnych pól magnetycznych: $B = 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 1), 10^7Gs (krzywa 2), 10^8Gs (krzywa 3), 10^9Gs (krzywa 4) w porównaniu z rozkładem $\lambda_\zeta(r)$ (krzywa 5 - przerywana) [por. (VI.13)]; $Z=20$, $Q=1$. Rys. b) stanowi powiększony fragment rys. a) w przedziale $3.05 \text{a.u.} \leq r \leq 3.12 \text{a.u.}$. Pionowe linie zaznaczają położenie promieni $r_1(B)$.

B. Gęstość elektronowa.

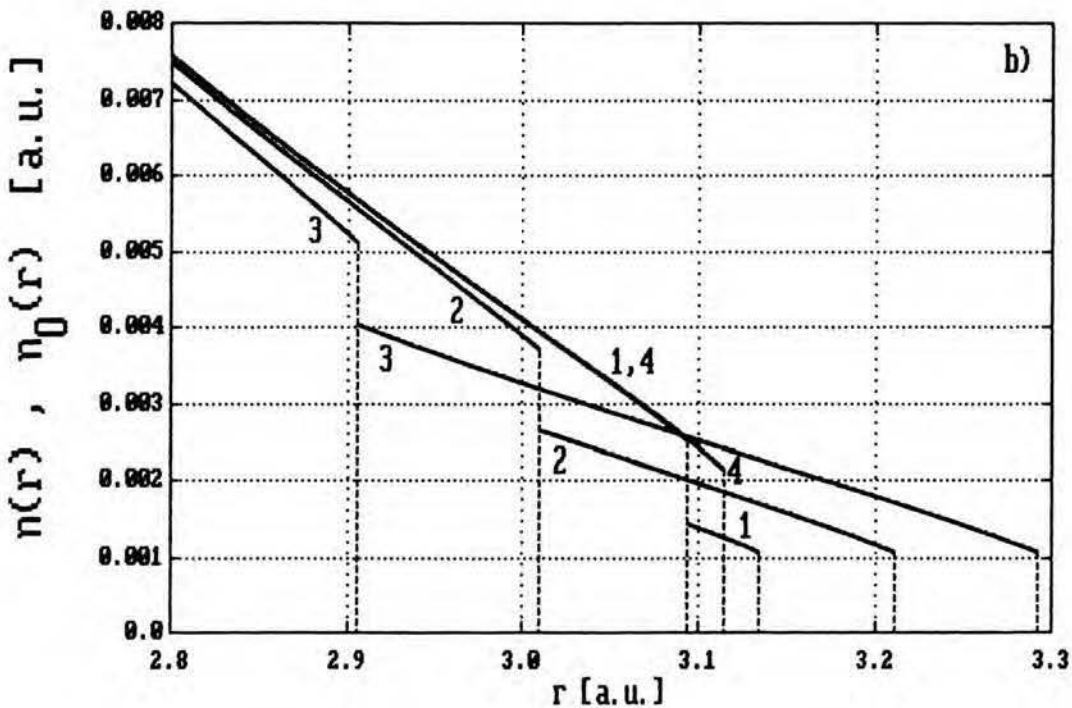
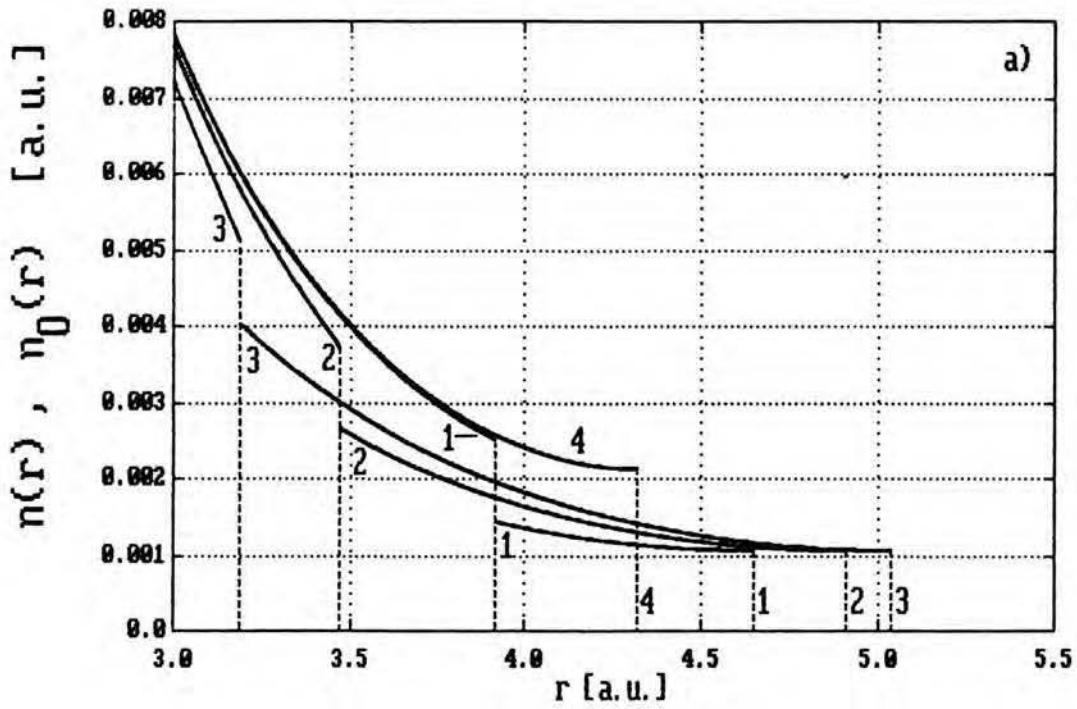
Na rysunkach VII.29-a) i -b) przedstawiających rozkład radialnej gęstości elektronowej $4\pi r^2 n(r)$, jej skok w granicznym punkcie $r=r_1$ jest mały w porównaniu z jej wartościami w przedziale $0 \leq r \leq r_0$; jest on wręcz niezauważalny na przedstawiającym całkowity rozkład gęstości rys. VII.29-a) i dopiero powiększenie fragmentu tego rysunku dokonane na rys. VII.29-b) uwidacznia go. Skok gęstości staje się ważny, gdy rozkład $n(r)$ porównujemy z pierwotnym rozkładem $n_0(r)$ [odpowiadającym $B=0$], czego dokonano na rys. VII.30-a), -b), VII.31-a), -b) i VII.32-a), -b). Gęstość elektronowa zmienia się bowiem istotnie nie tylko w obszarze $r_{00} < r \leq r_0$, w który nastąpiła ekspansja atomu [w tym obszarze $n_0(r)=0$, zaś $n(r)>0$], lecz również w przedziale $r_1 < r \leq r_{00}$, gdzie różnica $n(r)-n_0(r)$ (ściślej: wartość bezwzględna tej różnicy, gdyż sama różnica jest ujemna) wynosi nawet połowę wartości $n_0(r)$; jest tak przynajmniej dla małych B ; por. rys. VII.30-a), -b).

Gęstość elektronowa $n(r)$ zmniejsza się pod wpływem pola magnetycznego B również dla r mniejszych od r_1 , gdy porównamy ją z pierwotną gęstością $n_0(r)$. Dzieje się tak przynajmniej w przedziale $0.05a.u. \leq r \leq r_1$, co widać wyraźnie na rysunkach VII.31-a), -b) i VII.32-a), -b), gdzie przedstawiono przebiegi różnicy gęstości $n(r)-n_0(r)$ w tym przedziale dla różnych wartości B .

Na rysunkach tych nie pokazano przebiegu $n(r)-n_0(r)$ w przedziale $0 \leq r \leq 0.05a.u.$ z tych samych powodów co w przypadku



Rys. VII.29-a) i -b). Rozkład radialnej gęstości elektronowej $4\pi r^2 n(r)$ w atomie II typu; $Z=20$, $Q=0$, $B=10^8 \text{Gs}$. Rys. b) stanowi powiększony fragment rys. a) w przedziale $2.4 \text{a.u.} \leq r \leq 5.1 \text{a.u.}$

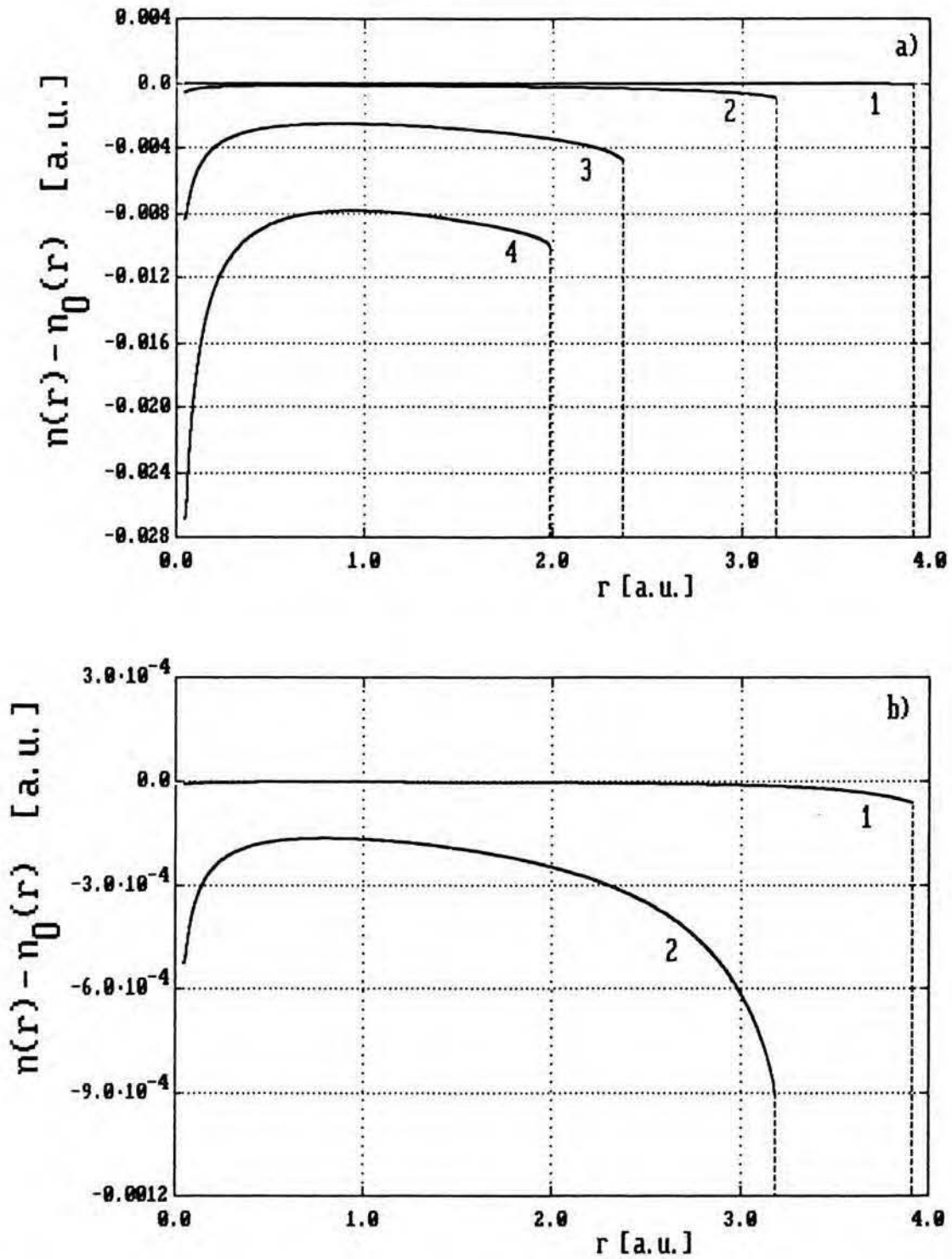


Rys. VII.30-a) i -b). Przebieg gęstości elektronowej $n(r)$ w pobliżu brzegu atomu II typu dla $B=10^7$ Gs (krzywa 1), $5 \cdot 10^7$ Gs (krzywa 2), 10^8 (krzywa 3) w porównaniu z rozkładem $n_0(r)$ (krzywa 4). Rys. a) odpowiada $Z=20, Q=0, 3.0 \text{ a.u.} \leq r \leq r_0$; rys. b): $Z=20, Q=1, 2.8 \text{ a.u.} \leq r \leq r_0$. Pionowe linie przerywane zaznaczają położenie promieni r_1 i r_0 dla każdej z krzywych 1-3 oraz położenie promienia $r_0=r_{00}$ dla krzywej 4.

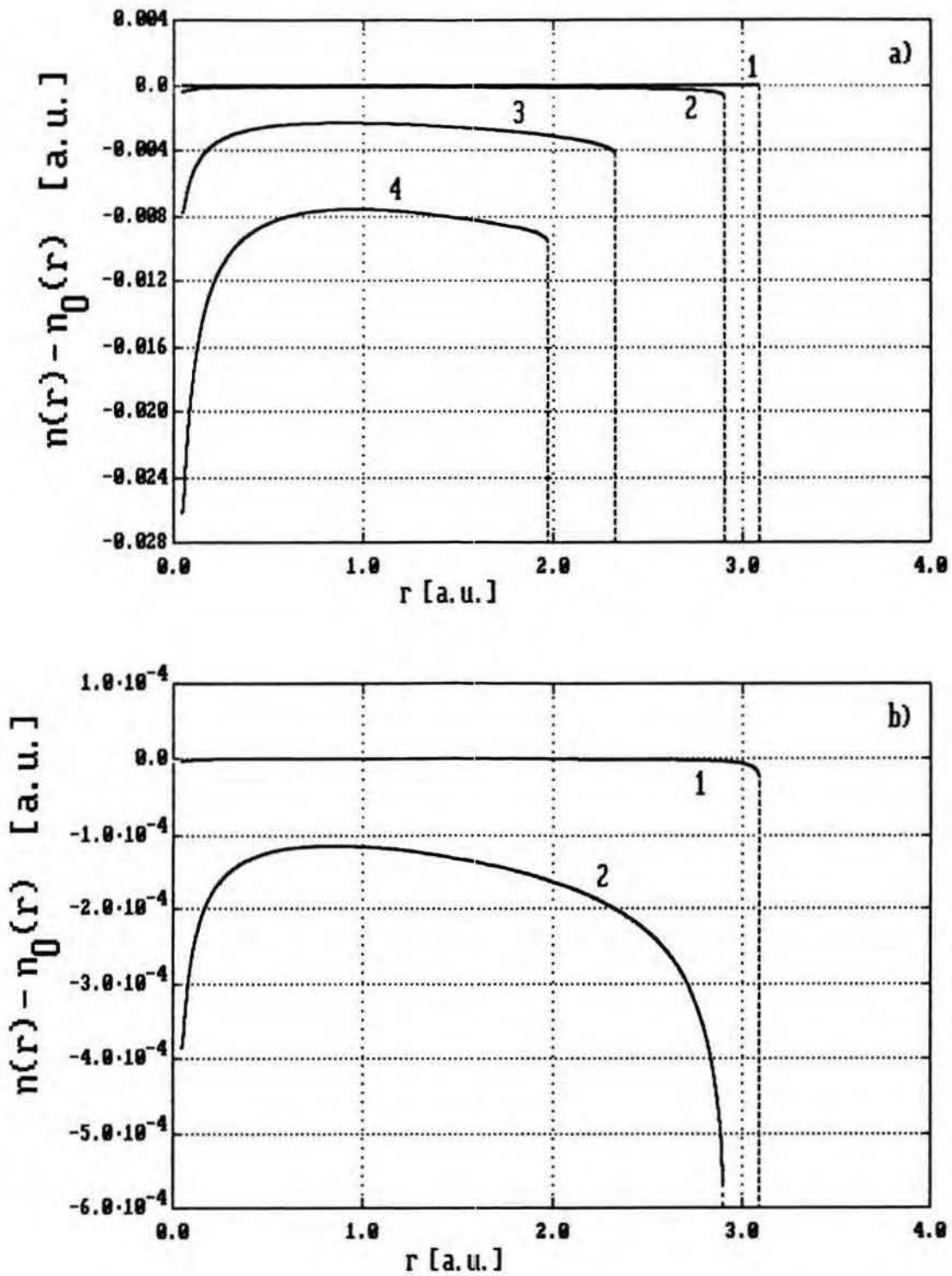
atomu I typu [por. dyskusję pod (VII.10)]. Gęstość $n(r)$ w atomie II typu rozbiega się bowiem w punkcie jądra ($r=0$) - analogicznie jak $n(r)$ w atomie I typu oraz $n_0(r)$ w oryginalnym atomie TFD [por. (VII.10) i zdanie poniżej]. Powoduje to utratę dokładności - w miarę zbliżania się jądra - obliczonej numerycznie różnicy $n(r)-n_0(r)$. Możliwe jest jednak - analogicznie jak w przypadku atomu I typu - ustalenie postaci różnicy $n(r)-n_0(r)$ dla małych r na drodze teoretycznej ; por. dyskusję poniżej.

Jak wynika z tej dyskusji, różnica ta jest ujemna także w obszarze małych r i rozbiega się jak $r^{-1/2}$, gdy $r \rightarrow 0$. Własności te potwierdza zachowanie numerycznie wyznaczonych przebiegów $n(r)-n_0(r)$ dla $r \gtrsim 0.05a.u.$ [por. rys. VII.31,32]. Przy oddalaniu się od jądra ($r=0$) wartość bezwzględna różnicy $n(r)-n_0(r)$ maleje, aż osiągnie ona minimum w pewnym punkcie $r=r_{\min}$ (dla $Z=20$, $Q=0$ wartość r_{\min} zmienia się od $\sim 0.8a.u.$ dla $B=10^7Gs$ do $\sim 0.95a.u.$ dla $B=10^9Gs$). Dla większych r wartość ta monotonicznie rośnie aż do punktu $r=r_1$; zachowanie $n(r)$ w przedziale $r_1 \leq r \leq r_0$ - w porównaniu z $n_0(r)$ - zostało już omówione powyżej.

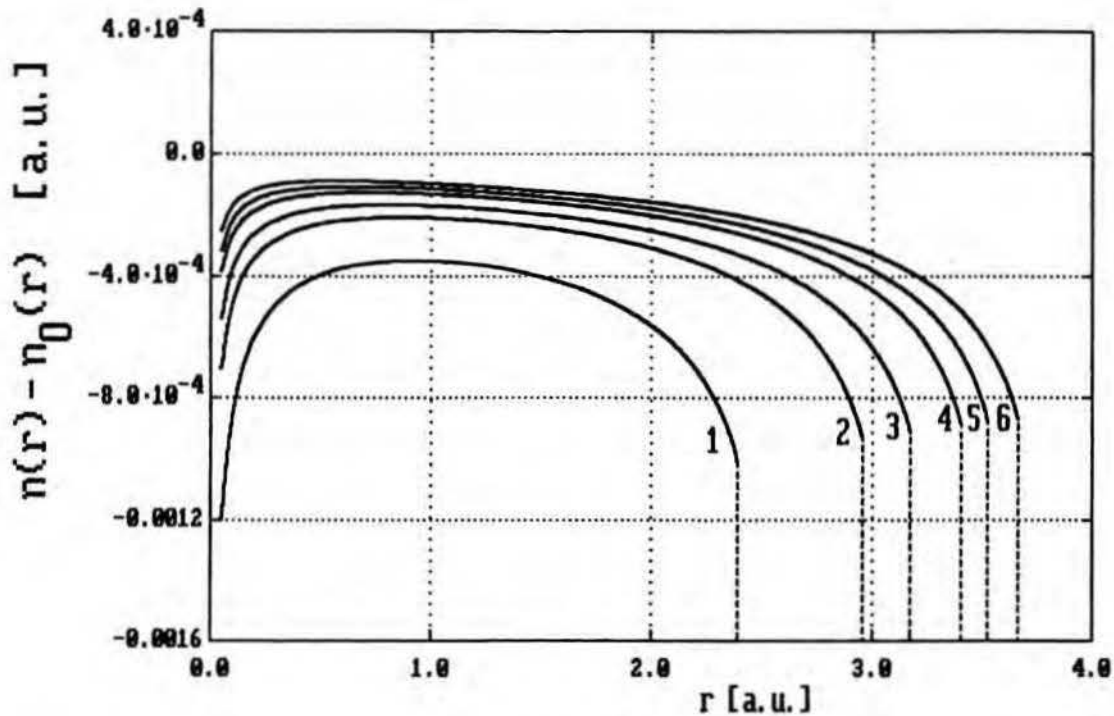
Różnica $n(r)-n_0(r)$ jest mała w porównaniu z $n_0(r)$. Gdyby umieścić na rys. VII.29-a) rozkład $4\pi r^2 n_0(r)$, to z powodu skończonej rozdzielczości rysunku rozkład ten pokrywałby się z przedstawionym tam rozkładem $4\pi r^2 n(r)$ w całym przedziale $0 \leq r \leq r_{00}$, nawet dla dużych pól B . Argument ten nie jest jednak odpowiedni w obszarze małych r , gdzie istotną rolę odgrywa gaszący czynnik $4\pi r^2$. Jeśli jednak w



Rys. VII.31-a) i -b). Przebieg zmiany gęstości elektronowej $n(r) - n_0(r)$ w obszarze $0.05 \text{ a.u.} \leq r \leq r_1(B)$ atomu II typu dla różnych pól magnetycznych $B = 10^7 \text{ Gs}$ (krzywa 1), 10^8 Gs (krzywa 2), $5 \cdot 10^8 \text{ Gs}$ (krzywa 3), 10^9 Gs (krzywa 4); $Z=20$, $Q=0$; Rys. b) jest powiększonym fragmentem rys. a).



Rys. VII.32-a) i -b). Przebieg zmiany gęstości elektronowej $n(r) - n_0(r)$ w obszarze $0.05 \text{ a.u.} \leq r \leq r_1(B)$ atomu II typu dla różnych pól magnetycznych $B = 10^7 \text{ Gs}$ (krzywa 1), 10^8 Gs (krzywa 2), $5 \cdot 10^8 \text{ Gs}$ (krzywa 3), 10^9 Gs (krzywa 4); $Z=20$, $Q=1$; Rys. b) jest powiększonym fragmentem rys. a).



Rys. VII.33. Porównanie przebiegów $n(r) - n_0(r)$ w obszarach $0.05 \text{ a.u.} \leq r \leq r_1(Z, B)$ atomów II typu o różnych liczbach atomowych: $Z=3, 11, 19, 37, 55, 87$ (odpowiadają im kolejno krzywe 1, 2, 3, 4, 5, 6) przy ustalonym $B=10^8 \text{ Gs}$; $Q=0$.

obszarze tym podzielimy różnicę $n(r) - n_0(r)$ (zachowującą się tam jak $r^{-1/2}$) przez pierwotną gęstość $n_0(r)$ (proporcjonalną do $r^{-3/2}$), wówczas otrzymany stosunek będzie proporcjonalny do r , co oznacza, że względna zmiana gęstości jest mała i zbiega do 0, gdy $r \rightarrow 0$.

Opisane powyżej zachowanie różnicy $n(r) - n_0(r)$ nie zmienia się jakościowo wraz z liczbą atomową Z . Obserwujemy jednak (por. rys. VII.33), że - podobnie jak w atomie I typu (por. rys. VII.15) - różnica ta staje się - w ustalonym punkcie r i przy stałym B - tym większa (co do wartości bezwzględnej), im mniejsza jest wartość Z .

Wyznaczona numerycznie różnica $n(r) - n_0(r)$ rośnie - co

do wartości bezwzględnej - wraz z B w każdym punkcie $0.05a.u. \leq r < r_1(B)$ [por. rys. VII.31,32]. Zależność tej różnicy od B jest inna dla $Q=0$ niż dla $Q=1$ - podobnie jak ma to miejsce w przypadku zależności od B przyrostu promienia $r_0 - r_{00}$ [por. (VI.81a,b)]. Dla małych B różnica $n(r) - n_0(r)$ w przedziale $0 \leq r \leq r_1$ jest bowiem proporcjonalna do $B^{3/2}$, gdy $Q=0$:

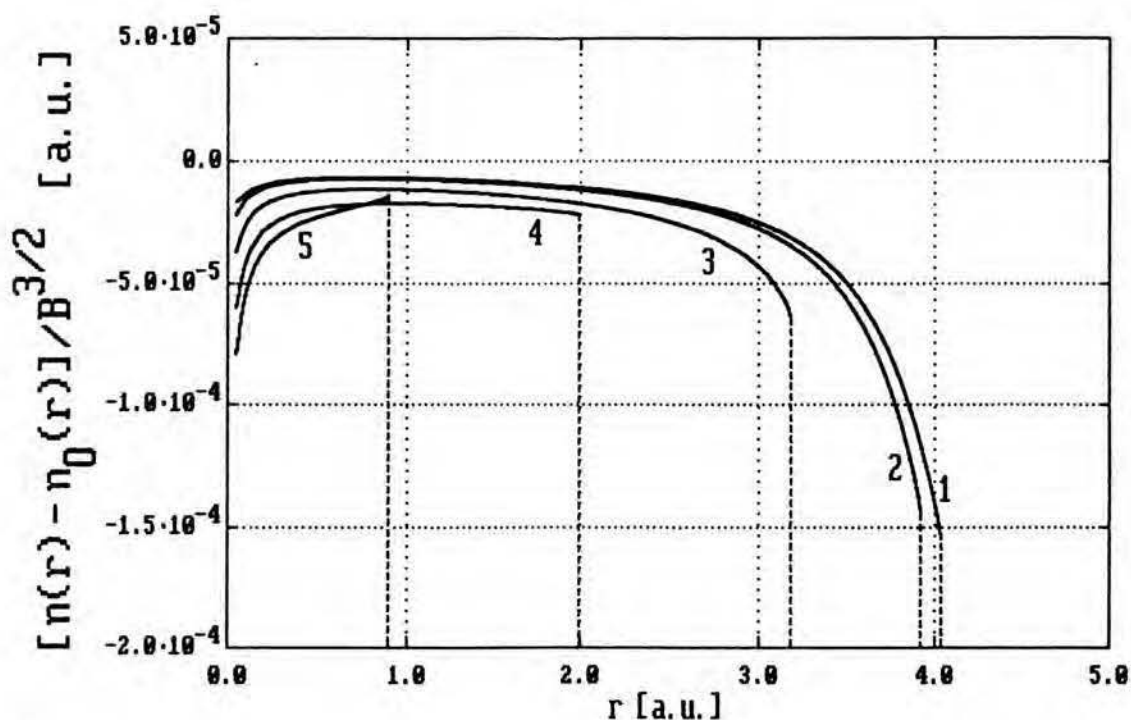
$$n(r) - n_0(r) \propto B^{3/2} \quad (Q = 0), \quad (\text{VII.33})$$

natomiast gdy $Q > 0$, różnica ta jest proporcjonalna do B^2 :

$$n(r) - n_0(r) \propto B^2 \quad (Q > 0). \quad (\text{VII.34})$$

Można bowiem pokazać (choć jest to bardzo pracochłonne i dlatego nie zostanie przedstawione w tej pracy), że różnica ta zależy w ten sam sposób od B w punkcie $r=r_{00}$, przy czym wartości $n(r)$ dla $r > r_1$ obliczamy przy pomocy przedłużenia analitycznego $n(r)$ poza punkt $r=r_1$; stąd wynikają natychmiast relacje (VII.33,34), jeśli tylko przyjmiemy, że wykładnik potęgi B w zależności $n(r) - n_0(r)$ od B jest taki sam w całym przedziale $0 \leq r \leq r_{00}$, a więc także w jego podprzedziale $0 \leq r \leq r_1$ [por. (VI.77) i dyskusję poniżej]. Potwierdzenie takiej zależności $n(r) - n_0(r)$ od B znajdujemy na rysunkach VII.34 i VII.35. Na pierwszym z nich porównano przebiegi ilorazu $[n(r) - n_0(r)]/B^{3/2}$ dla różnych wartości B - gdy B staje się coraz mniejsze, przebiegi te zbliżają się do pewnego granicznego ($B \rightarrow 0$) rozkładu. Podobnie zachowują się na rys. VII.35 przebiegi ilorazu $[n(r) - n_0(r)]/B^2$ dla $Q=1$.

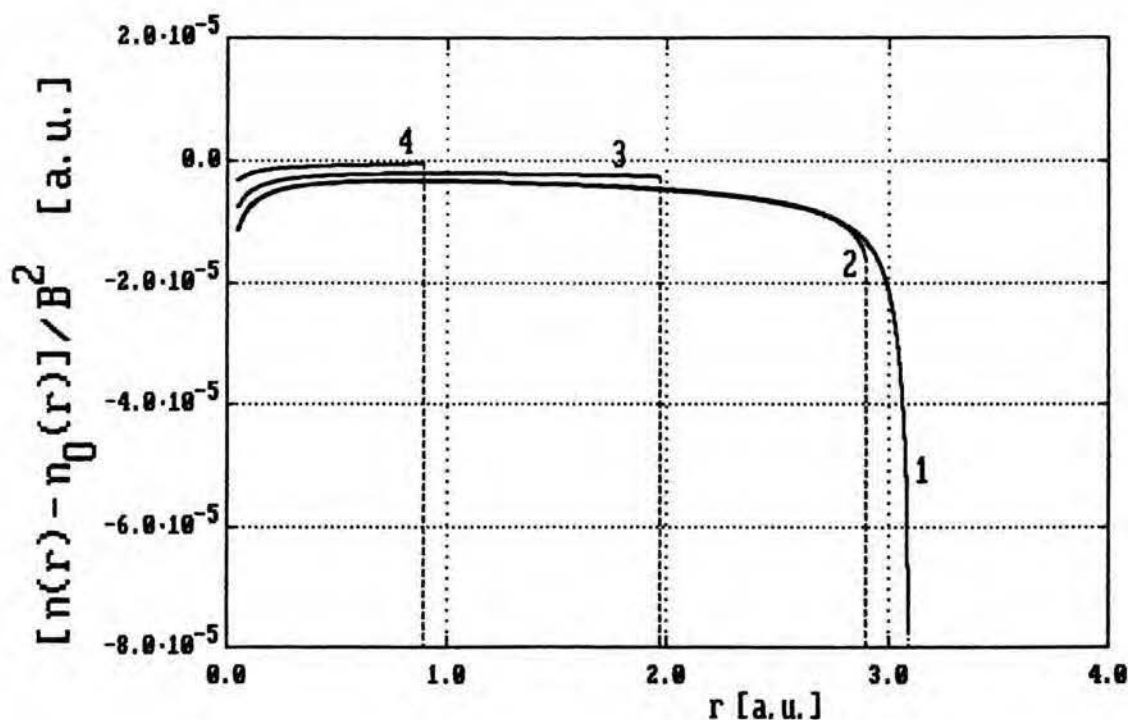
Jak stwierdziliśmy powyżej, numeryczne wyznaczenie zmiany gęstości elektronowej $n(r) - n_0(r)$ w pobliżu jądra (tj.



Rys. VII.34. Przebiegi ilorazu $[n(r)-n_0(r)]/B^{3/2}$ w obszarze $0.05a.u. \leq r \leq r_1(B)$ atomu II typu dla $B = 5 \cdot 10^6 Gs$ (krzywa 1), $10^7 Gs$ (krzywa 2), $10^8 Gs$ (krzywa 3), $10^9 Gs$ (krzywa 4), $10^{10} Gs$ (krzywa 5); $Z=20$, $Q=0$. Pionowe linie przerywane zaznaczają położenie promieni $r_1(B)$.

dla $r \geq 0$) napotyka na trudności związane z rozbieżnością gęstości $n(r)$ i $n_0(r)$ w punkcie $r=0$. Dlatego ustalenie postaci $n(r)-n_0(r)$ w obszarze małych r możliwe jest jedynie na drodze teoretycznej.

Ponieważ $\zeta(r)$ i $y(r)$ w obszarze $0 \leq r \leq r_1$ atomu II typu spełniają te same zależności (V.75,78,88), co w atomie I typu, wobec tego dla małych r słuszne jest, m.in., rozwinięcie (VII.11) dla $y(r)$. Występująca w nim wielkość ζ_4 jest współczynnikiem przy r^2 w rozwinięciu $\zeta(r)$ względem r ; choć rozwinięcie to ma taką samą postać (V.109) co dla



Rys. VII.35. Przebiegi ilorazu $[n(r)-n_0(r)]/B^2$ w obszarze $0.05a.u. \leq r \leq r_1(B)$ atomu II typu dla $B = 10^7$ Gs (krzywa 1), 10^8 Gs (krzywa 2), 10^9 Gs (krzywa 3), 10^{10} Gs (krzywa 4); $Z=20$, $Q=1$. Pionowe linie przerywane zaznaczają położenie promieni $r_1(B)$.

atomu I typu [prawdziwe są również zależności (V.110-112) pomiędzy jego współczynnikami], należy jednak oczekiwać, że wartość ζ_4 będzie inna. Wobec słuszności rozwinięcia (VII.11) różnica $y(r)-y_0(r)$ dana jest przez wyrażenie (VII.14). Oznacza to, że dla małych r różnica gęstości $n(r)-n_0(r)$ jest proporcjonalna do $r^{-1/2}$; por. (VII.15). Współczynnik proporcjonalności powinien być - w pierwszym przybliżeniu - sam proporcjonalny do $B^{3/2}$, gdy $Q=0$, lub do B^2 , gdy $Q>0$, ponieważ taka jest zależność różnicy $n(r)-n_0(r)$ od B w przedziale $0 \leq r \leq r_1$ [por. (VII.33,34)], a

więc w szczególności również dla $r \geq 0$.

Dla $Q=0$, aby wspomniana zależność współczynnika proporcjonalności od pola B miała w istocie miejsce, wielkość ζ_4 - pojawiająca się w wyrażeniu (VII.14) na $y(r)-y_0(r)$ - musi mieć następującą postać:

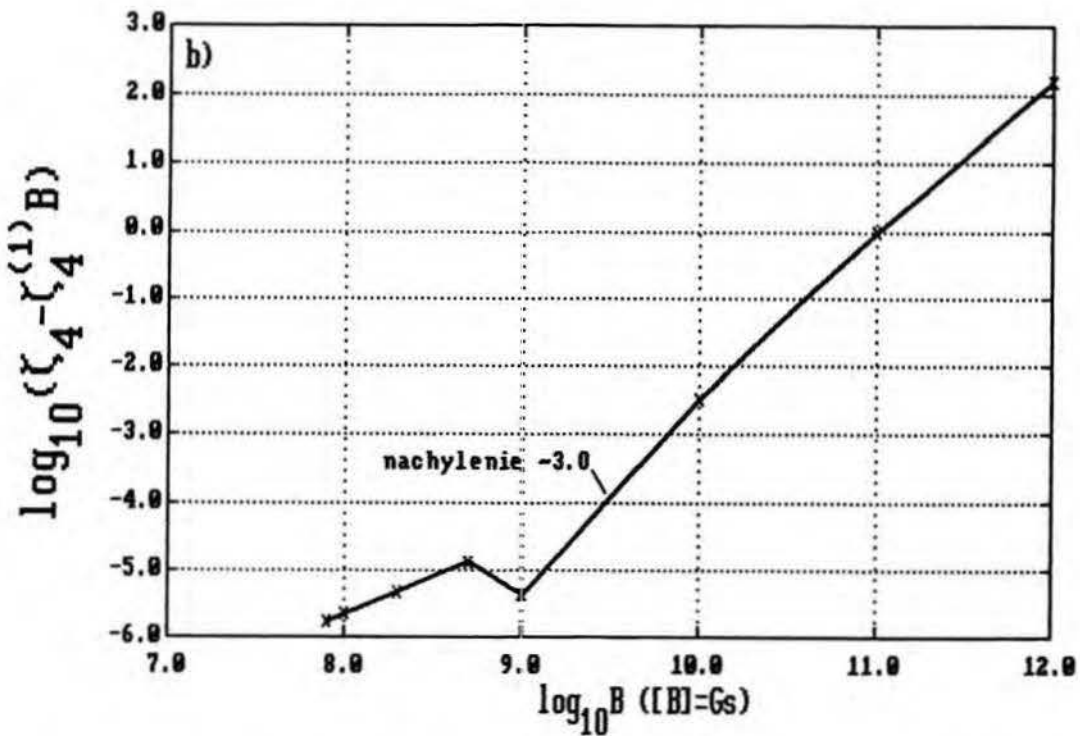
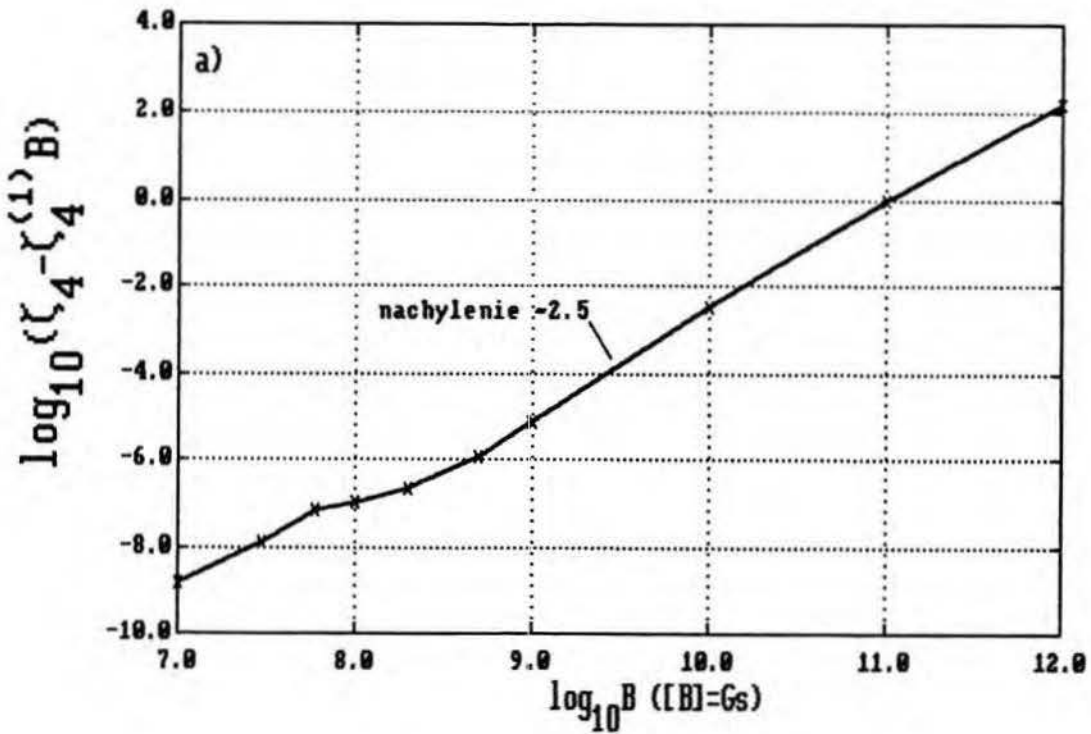
$$\zeta_4 = \left[\frac{7}{30} \frac{\kappa_{a0}^2}{\kappa_{k0} Z} - \frac{3(4\pi)^{2/3} Z^{1/3}}{10\kappa_{k0}} \psi_2 \right] \frac{3\mu_B}{Z} B + \zeta_4^{(5/2)} B^{5/2} \equiv \\ \equiv \zeta_4^{(1)} B + \zeta_4^{(5/2)} B^{5/2} \quad (Q=0); \quad (\text{VII.35})$$

wówczas dla małych r zachodzi:

$$y(r) - y_0(r) = \\ = -\sqrt{\frac{Z^3}{15\kappa_{k0}\mu_B}} \zeta_4^{(5/2)} B^{3/2} r^{1/2} + o(r) \quad (Q=0). \quad (\text{VII.36})$$

Choć współczynnik $\zeta_4^{(1)}$, stojący przy B w wyrażeniu (VII.35), jest taki sam jak w przypadku atomu I typu [por. (VII.24)], składnik nieliniowy zależności $\zeta_4(B)$ jest proporcjonalny do $B^{5/2}$ a nie do B^3 , jak to ma miejsce dla atomu I typu.

Wielkość ζ_4 można wyznaczyć numerycznie przy pomocy wyrażenia (VII.16) na podstawie wartości $\zeta(r)$ dla małych r . Okazuje się, że - ze względu na niezbyt dużą dokładność tak otrzymywanego ζ_4 (jest ona rzędu 10^{-5}) - dopiero dla pól $B \gtrsim 10^9$ Gs dostajemy wiarygodne wartości różnicy $\zeta_4 - \zeta_4^{(1)} B$. W tym zakresie pól przedstawiony na rys. VII.36-a) wykres zależności $\log_{10}(\zeta_4 - \zeta_4^{(1)} B)$ od $\log_{10} B$ ma nachylenie bliskie $\frac{5}{2}$, co stanowi potwierdzenie relacji (VII.35). Nachylenie to zaczyna odbiegać od $\frac{5}{2}$ dla bardzo dużych pól, gdy w



Rys. VII.36-a) i -b). Zależność $\log_{10}(\zeta_4 - \zeta_4^{(1)} B)$ od $\log_{10} B$.
 Rys. a) odpowiada $Z=20, Q=0, 10^7 \text{Gs} \leq B \leq 10^{12} \text{Gs}$; rys. b):
 $Z=20, Q=1, 8 \cdot 10^7 \text{Gs} \leq B \leq 10^{12} \text{Gs}$. Krzyżykami (x) zaznaczono
 punkty obliczeń numerycznych.

rozwinięciu ζ_4 względem B stają się istotne następujące wyrazy (proporcjonalne do potęg wyższych niż $B^{5/2}$). Obliczony przy pomocy wartości $\zeta_4 - \zeta_4^{(1)}B$ i równania (VII.35) współczynnik $\zeta_4^{(5/2)}$ jest zawsze dodatni. Stąd wynika - zgodnie z zależnością (VII.36) - że dla $Q=0$ różnica gęstości $n(r) - n_0(r)$ [$\approx 3y_0^2(r)(y(r) - y_0(r))$] jest ujemna również dla małych r , tzn. w bezpośrednim sąsiedztwie jądra atomu II typu. Choć wniosek ten - zgodnie z powyższą dyskusją - znajduje uzasadnienie dopiero dla pól $B \geq 10^9 \text{Gs}$, można oczekiwać, że również dla mniejszych pól B znak różnicy $n(r) - n_0(r)$ w obszarze $r \gtrsim 0$ jest ujemny, tym bardziej, że taki znak mają wówczas numerycznie otrzymane wartości $n(r) - n_0(r)$ w przedziale $0.05a.u. \leq r \leq r_1(B)$ [por. rys. VII.31-a) i -b)].

W przypadku $Q > 0$, gdy w przedziale $0 \leq r \leq r_1$ w pierwszym przybliżeniu zachodzi: $y(r) - y_0(r) \propto B^2$ [por. (VII.34)], z równania (VII.14) wynika, że ogólna postać zależności ζ_4 od B jest taka sama jak w przypadku atomu I typu [por. (VII.24)]:

$$\zeta_4 = \left[\frac{7}{30} \frac{\pi^2 a_0^2}{\pi k_0 Z} - \frac{3(4\pi)^{2/3} Z^{1/3}}{10\pi k_0} \psi_2 \right] \frac{3\mu_B}{Z} B + \zeta_4^{(3)} B^3 \equiv \\ \equiv \zeta_4^{(1)} B + \zeta_4^{(3)} B^3 \quad (Q > 0) . \quad (\text{VII.37})$$

Jeśli bowiem zależność ta jest spełniona, wówczas różnica $y(r) - y_0(r)$ jest proporcjonalna do B^2 również dla małych r :

$$y(r) - y_0(r) = \\ = -\sqrt{\frac{Z^3}{15\pi k_0 \mu_B}} \zeta_4^{(3)} B^2 r^{1/2} + o(r) \quad (Q > 0) . \quad (\text{VII.38})$$

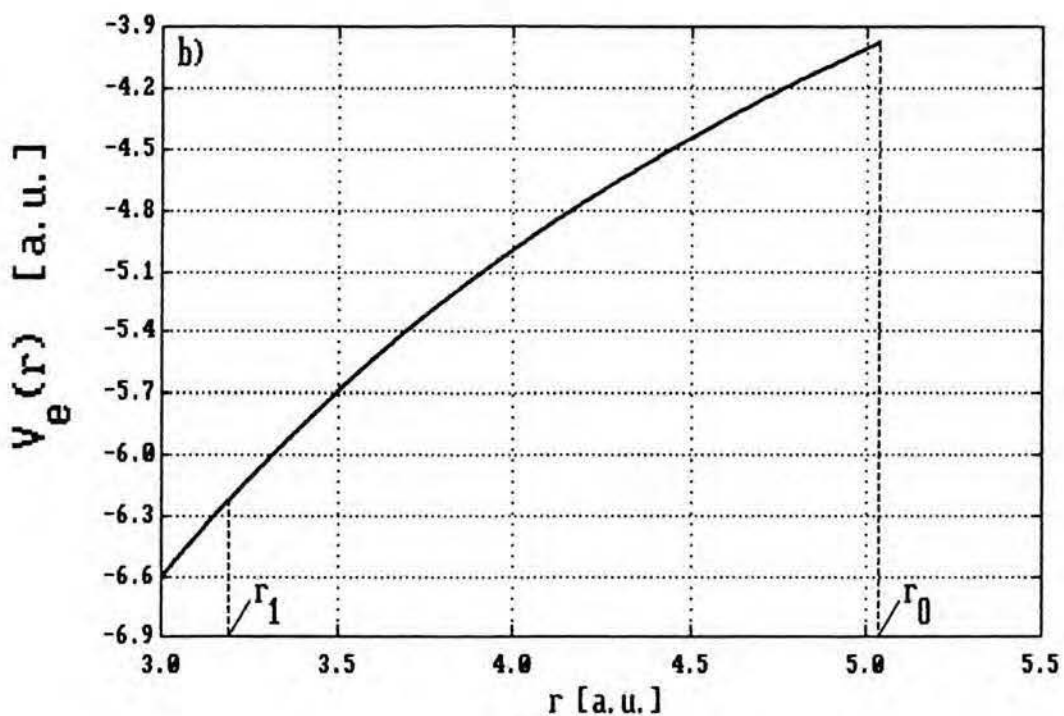
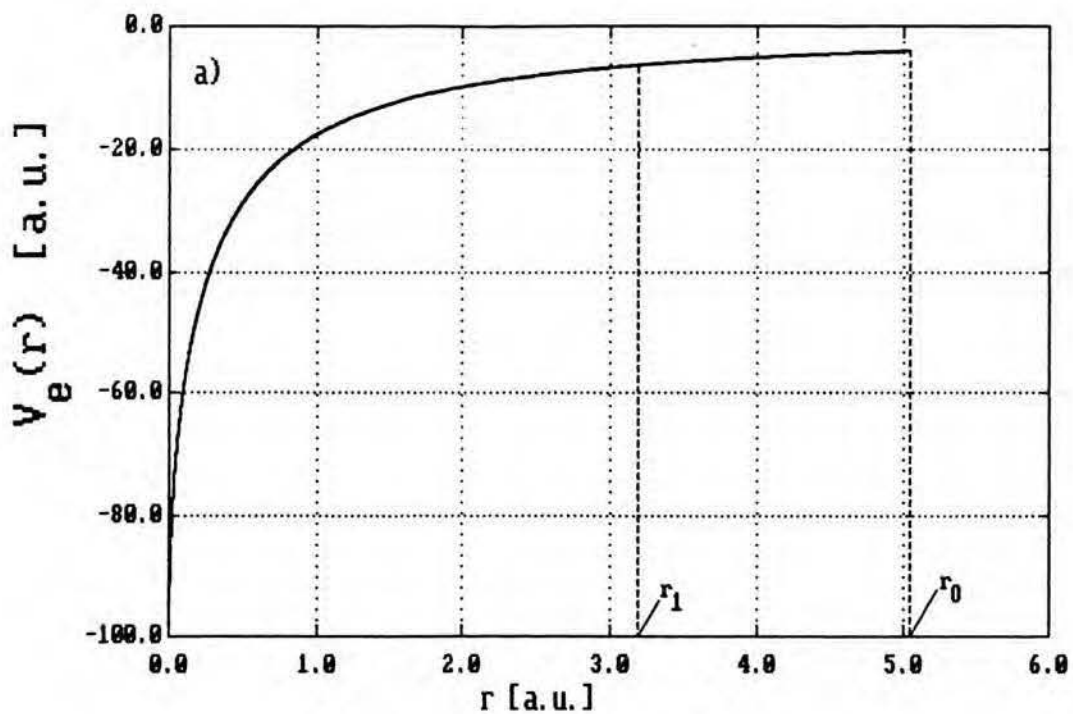
Także współczynnik $\zeta_4^{(1)}$ w wyrażeniu (VII.37) jest taki sam jak w (VII.24). Jeśli chodzi o współczynnik $\zeta_4^{(3)}$, to - gdyby wprowadzić analogicznie, jak to zrobiono w rozdziale VI dla atomu I typu, wielkości $\lambda_\zeta(r)$, $\lambda_y(r)$, $\lambda_V(r)$, λ_μ oraz w szczególności $\Gamma(r)$, które spełniałyby te same zależności (VI.13,34,36-41) - jego wielkość wyrażałaby się dla atomu II typu tak samo jak w (VII.24), a więc przez pochodną $\frac{d\Gamma}{dr}(r=0)$. Nie jest to jednak efektywna droga obliczenia $\zeta_4^{(3)}$, dopóki nie ustali się (a nie jest to łatwe zadanie) warunków brzegowych dla $\Gamma(r)$ w punkcie $r=r_0$ [por. dyskusję pod (VI.42)]. Warunki te są niezbędne do rozwiązania równania (VI.38) na $\Gamma(r)$, a następnie znalezienia $\frac{d\Gamma}{dr}(r=0)$; ze względu na istnienie obszaru $r_1 \leq r \leq r_0$, gdzie $\zeta(r)=1$, nie są one bynajmniej dane przez równania (VI.48,50). Zamiast wyznaczenia $\Gamma(r)$ stosujemy więc - podobnie jak w przypadku $Q=0$ - metodę polegającą na bezpośrednim wyznaczeniu numerycznym zależności $\zeta_4(B)$, a następnie wyekstrahowaniu z niej składnika nieliniowego, tzn. $\zeta_4^{(3)}B^3$. Jednakże - ze względu na stosunkowo małą dokładność tak wyznaczonego ζ_4 (rzędu 10^{-5}) - możliwe jest to dla pól większych od 10^9 Gs, gdy składnik $\zeta_4^{(3)}B^3$ jest dostatecznie duży. W tym zakresie pól zaczynają jednak odgrywać rolę również wyższe potęgi B w rozwinięciu $\zeta_4(B)$. Widać to wyraźnie na rys. VII.36-b), gdzie nachylenie krzywej przedstawiającej $\log_{10}(\zeta_4 - \zeta_4^{(1)}B)$ w zależności od $\log_{10}B$ - teoretycznie równe 3 [zgodnie z zależnością (VII.37)] - maleje dla bardzo dużych B (dla $B < 10^9$ Gs krzywa

ta zachowuje się nieregularnie, co spowodowane jest wspomnianą małą dokładnością ζ_4).

Wyznaczony w opisany powyżej sposób współczynnik $\zeta_4^{(a)}$ jest dodatni. Zgodnie z zależnością (VII.38) oznacza to, że różnica gęstości $n(r) - n_0(r) \approx 3y_0^2(r)[y(r) - y_0(r)]$ jest ujemna dla małych r także wtedy, gdy $Q > 0$.

C. Potencjał elektrostatyczny.

Przebieg potencjału $V_e(r)$ wytworzonego przez elektrony jest podobny jak w atomie I typu; por. rys. VII.37-a), -b) oraz VII.19 [potencjał $V_e(r)$ w obszarze $0 \leq r \leq r_1$ obliczono - po uprzednim wyznaczeniu $\zeta(r)$ i $y(r)$ - przy pomocy zależności (VII.28), przy czym w przypadku atomu II typu μ dane jest przez równanie (V.124); dla $r_1 < r \leq r_0$ podczas rozwiązywania zagadnienia atomu II typu znajdujemy bezpośrednio potencjał $V(r)$, skąd od razu dostajemy $V_e(r) = [V(r) - \frac{Z}{r}]$. W odróżnieniu bowiem od $n(r)$ i $\zeta(r)$ potencjał $V_e(r)$ nie wykazuje nieciągłości w punkcie $r=r_1$, co widać wyraźnie na rys. VII.37-b), będącym powiększonym fragmentem rys. VII.37-a); ciągła jest również pochodna dV_e/dr . Ciągłość ta została, oczywiście, wbudowana w teorię od samego początku, mianowicie pod postacią warunków "zszycia" (IV.40,41), słusznych także wtedy, gdy występujący tam potencjał $V(r)$ równy $\frac{Z}{r} + V_e(r)$ zostanie formalnie zastąpiony przez $V_e(r)$. Skok gęstości elektronowej $n(r)$ w punkcie $r=r_1$ znajduje swoje odzwierciedlenie dopiero w nieciągłości drugiej pochodnej potencjału $V_e(r)$ - pochodna ta jest bowiem związana z gęstością $n(r)$ poprzez równanie Poissona :

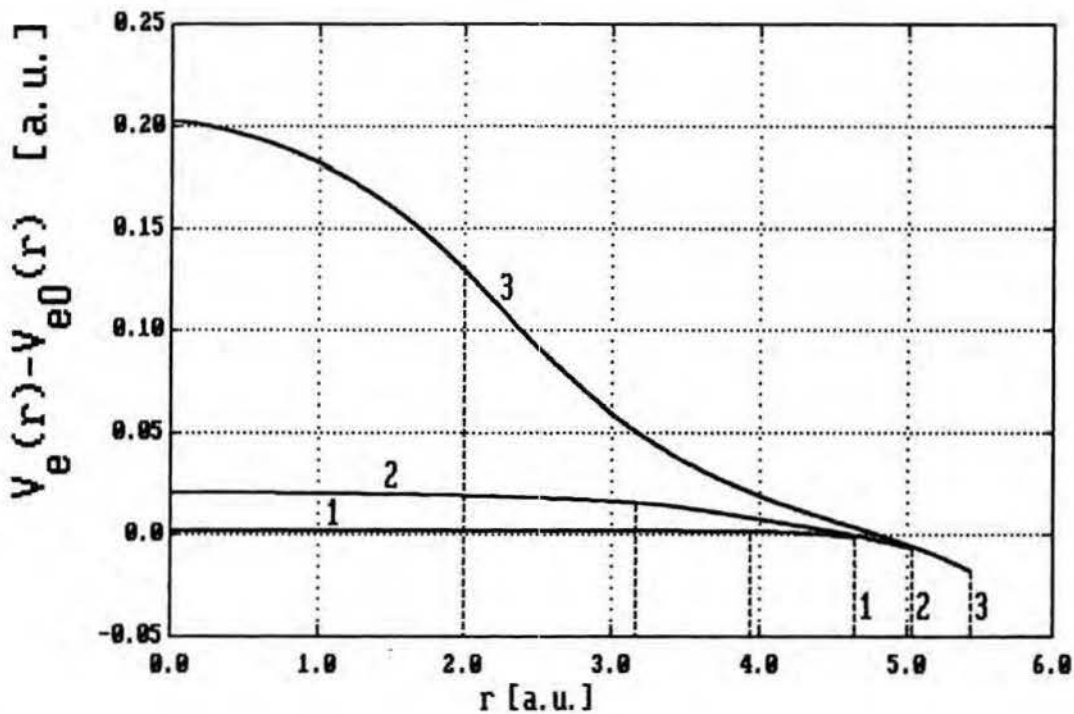


Rys. VII.37-a) i -b). Potencjał $V_e(r)$ w atomie II typu dla $Z=20$, $Q=0$, $B=10^8$ Gs . Rys. b) stanowi powiększony fragment rys. a) w przedziale $3.0a.u. \leq r \leq 5.5a.u.$.

$$\Delta V_e(r) = \frac{d^2 V_e(r)}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dV_e}{dr} = 4\pi n(r) \quad , \quad (\text{VII.39})$$

które otrzymujemy działając operatorem Laplace'a Δ na całkę (VII.27) definiującą $V_e(r)$, a następnie wykorzystując kulistą symetrię $V_e(r)$ [równanie to obowiązuje dla każdego $r \geq 0$; dla $r > 0$ pokrywa się z równaniem Poissona (IV.37) dla $V(r) = \frac{Z}{r} + V_e(r)$, gdyż wtedy $\Delta \left[\frac{Z}{r} \right] = 4\pi Z \delta(r) = 0$].

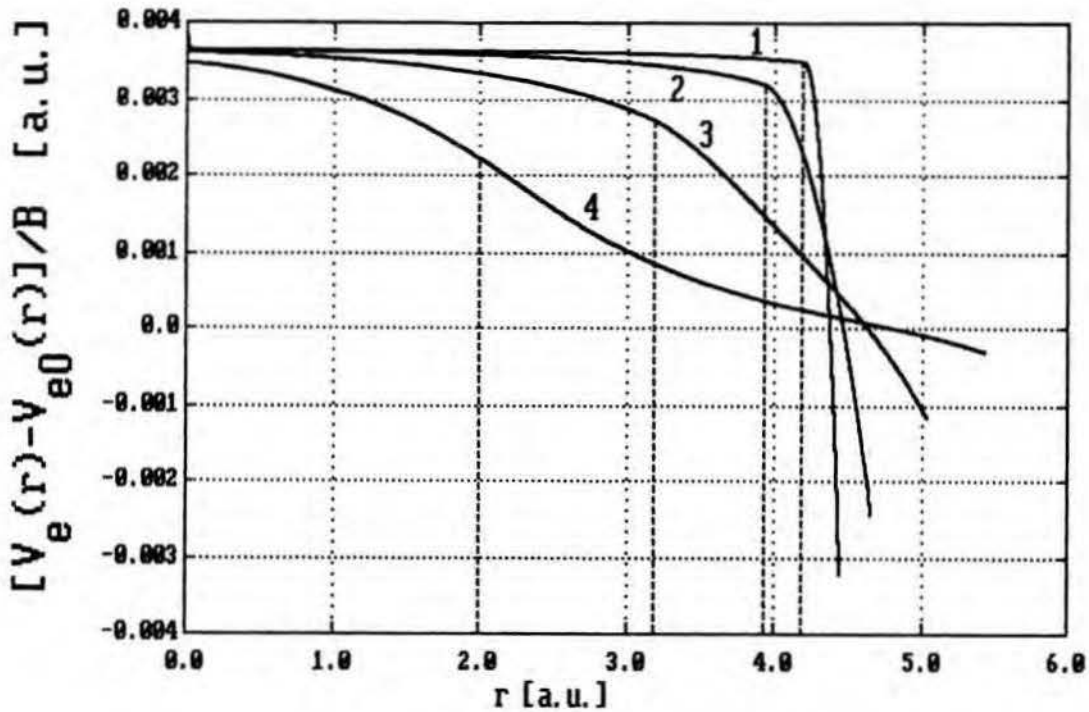
Obecność brzegowego obszaru, w którym $\zeta(r)=1$, powoduje, że kształt przebiegu różnicy potencjałów $V_e(r) - V_{e0}(r)$ jest nieco inny niż w atomie I typu; por. rys. VII.38 i VII.20 [przy sporządzaniu rys. VII.38 (a także rys. VII.39)



Rys. VII.38. Przebieg zmiany potencjału $V_e(r) - V_{e0}(r)$ atomie II typu ($0 \leq r \leq r_0$) dla różnych pól magnetycznych: $B = 10^7$ Gs (krzywa 1), 10^8 Gs (krzywa 2), 10^9 Gs (krzywa 3); $Z=20$, $Q=0$. Pionowe linie przerywane zaznaczają położenie promieni r_1 i r_0 (zależnych od B).

potencjał $V_{e0}(r)$ w przedziale $r_{00} < r \leq r_0$ obliczano przedłużając analitycznie $V_{e0}(r)$ poza punkt $r=r_{00}$, tzn. analogicznie jak w przypadku rys. VII.20 odpowiadającego atomowi I typu]. Podobnie jednak jak w przypadku atomu I typu wartość $V_e(r) - V_{e0}(r)$ monotonicznie maleje wraz ze wzrostem r . Różnica ta jest prawie w całym atomie - oprócz niewielkiego przedziału $r \lesssim r_0$ - dodatnia, co jest jeszcze jednym przejawem ekspansji atomu [związany - poprzez zależności (VII.27,29) - z faktem zmniejszenia się gęstości elektronowej $n(r)$ w obszarze $0 \leq r \leq r_{00}$; por. rys. VII.30-32].

Gdy rośnie pole magnetyczne B , wówczas - jak wynika z rys. VII.38 - zmienia się nie tylko wartość różnicy $V_e(r) - V_{e0}(r)$, ale również kształt przebiegu $V_e(r) - V_{e0}(r)$. Widać to jeszcze wyraźniej na rysunku VII.39, gdzie dla $Z=20$ i $Q=0$ przedstawiono przebiegi ilorazu $[V_e(r) - V_{e0}(r)]/B^1$ dla różnych wartości B ; dla $B=10^6$ Gs i $B=10^7$ Gs obserwujemy tam bardzo szybki spadek wartości tego ilorazu (łącznie ze zmianą jego znaku) poczynając od punktu $r=r_1$, przy czym jego pochodna (względem r) jest ciągła w tym punkcie [choć wydaje się, że w przypadku krzywych 1 i 2 na rys. VII.39 ich nachylenie zmienia się nagle dla $r=r_1$; jest to jednak pośredni skutek dużego wzrostu drugiej pochodnej tego ilorazu przy przejściu przez $r=r_1$ (gdyż pochodna ta jest związana - poprzez równanie Poissona - z różnicą gęstości $n(r) - n_0(r)$), co owocuje szybką zmianą jego pierwszej pochodnej i w ten sposób daje pozorny efekt skoku tej pochodnej w $r=r_1$]; dla większych B ($10^8, 10^9$ Gs)



Rys. VII.39. Przebiegi ilorazu $[V_e(r) - V_{e0}(r)]/B^1$ w atomie II typu ($0 \leq r \leq r_0$) dla $B = 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 1), 10^7Gs (krzywa 2), 10^8Gs (krzywa 3), 10^9Gs (krzywa 4); $Z=20$, $Q=0$. Pionowe linie przerywane zaznaczają położenie promienia r_1 dla każdego B .

przebiegi stają się znacznie łagodniejsze. Wybór potęgi B^1 , przez którą podzielono różnicę potencjałów $V_e(r) - V_{e0}(r)$, jest trafny, gdyż - jak wynika to z rysunku VII.39 - dla małych B przebiegi $[V_e(r) - V_{e0}(r)]/B^1$ w przedziale $0 \leq r \leq r_1$ zbliżają się do siebie, przy czym szczególnie wyraźnie występuje to w obszarze małych r . Oznacza to, że dla $Q=0$ zależność $V_e(r) - V_{e0}(r)$ od B w przedziale $0 \leq r \leq r_1$ jest w pierwszym przybliżeniu liniowa. Taka zależność staje się zrozumiała, gdy zauważymy, że dominującym składnikiem wyrażenia na różnicę potencjałów $V_e(r) - V_{e0}(r)$ (dla $0 \leq r \leq r_1$) - powstałym z odjęcia równań (VII.28) i (VII.30) [równanie

(VII.28) obowiązuje również w przypadku atomu II typu, gdyż wynika ono bezpośrednio z podstawowego równania wariacyjnego (IV.11), które jest słuszne dla każdego typu atomu; por. (V.74), (V.118)] - jest różnica potencjałów chemicznych μ i μ_0 , która - zgodnie z wyrażeniami (V.124) i (VI.33) - dla $Q=0$ wynosi:

$$\mu - \mu_0 = -\mu_B B \quad (Q=0) \quad (\text{VII.40})$$

Pozostała część wyrażenia $V_e(r) - V_{e0}(r)$, tzn.

$$\left[\frac{5}{3} \kappa_k(\zeta(r)) y^2(r) - \frac{4}{3} \kappa_a(\zeta(r)) y(r) - \mu_B B \zeta(r) \right] - \left[\frac{5}{3} \kappa_{k0} y_0^2(r) - \frac{4}{3} \kappa_{a0} y_0(r) \right] \equiv D(r) \quad (\text{VII.41})$$

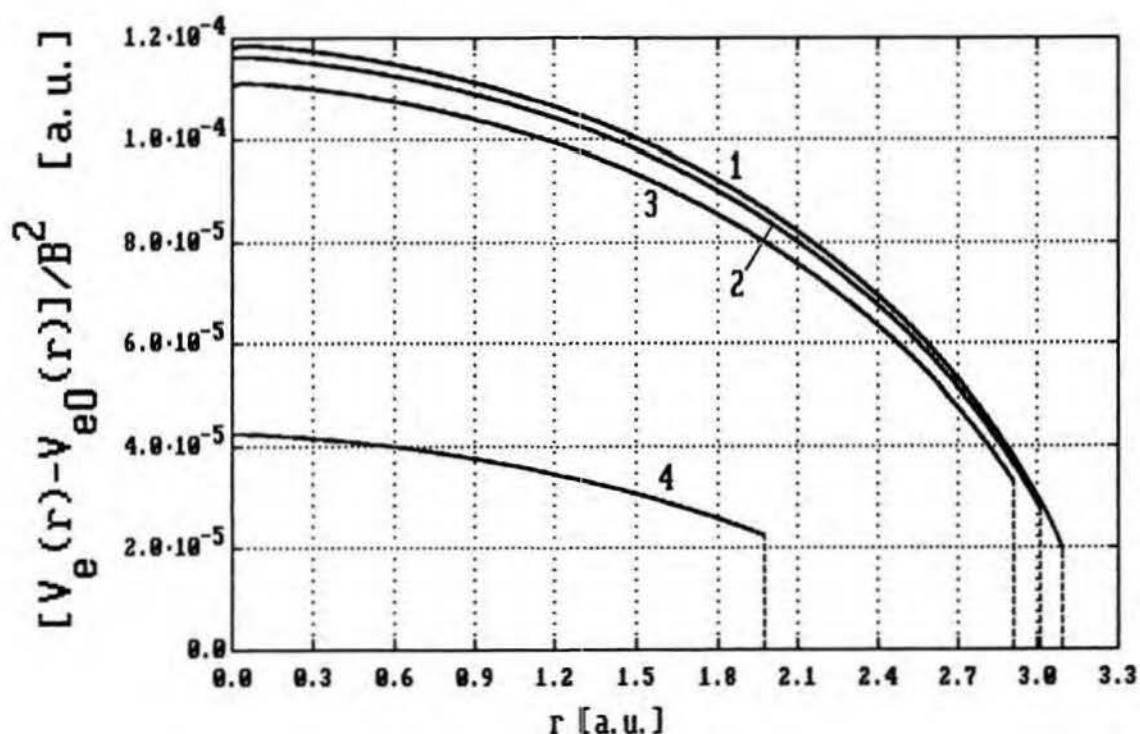
jest bowiem - dla $Q=0$ - proporcjonalna do $B^{3/2}$, co łatwo można dowieść, jeśli tylko uwzględnimy, że dla małych ζ różnice: $\kappa_k(\zeta) - \kappa_{k0}$ i $\kappa_a(\zeta) - \kappa_{a0}$ są rzędu ζ^2 [por. (V.105,106)], natomiast dla małych B zachodzą - jak to stwierdziliśmy powyżej - relacje: $\zeta(r) \propto B$ i $y(r) - y_0(r) \propto B^{3/2}$ [słuszne dla $Q=0$; por. (VII.33)].

Sytuacja zmienia się jednak, gdy ładunek jonowy Q staje się większy od 0. Wówczas w skład różnicy $\mu - \mu_0$ wchodzi, oprócz $-\mu_B B$, wyrażenie $-Q/r_0 + Q/r_{00}$ [por. (V.124) i (VI.33)]. Gdy $1/r_0$ zastąpimy przez rozwinięcie $1/r_{00} - (1/r_{00}^2)(r_0 - r_{00}) + (1/r_{00}^3)(r_0 - r_{00})^2 + O[(r_0 - r_{00})^3]$, wówczas okaże się, że w różnicy $\mu - \mu_0$ - zgodnie zależnością (VI.81b) przyrostu promienia $r_0 - r_{00}$ od B - składniki liniowe w B redukują się wzajemnie:

$$\mu - \mu_0 = -\mu_B B - \frac{Q}{r_0} + \frac{Q}{r_{00}} =$$

$$\begin{aligned}
&= -\mu_B B + \frac{Q}{r_{00}^2} (r_0 - r_{00}) - \frac{Q}{r_{00}^3} (r_0 - r_{00})^2 + O[(r_0 - r_{00})^3] = \\
&= \frac{r_{00}}{Q^2} \mu_B^2 B^2 + O(B^3) \quad (Q > 0), \quad (\text{VII.42})
\end{aligned}$$

w wyniku czego zależność $\mu - \mu_0$ od B jest - w pierwszym rzędzie - kwadratowa (dla $Q > 0$). Z kolei, uwzględniając, że w przypadku $Q > 0$ różnica $n(r) - n_0(r)$, a więc także różnica $y(r) - y_0(r)$, jest proporcjonalna do B^2 [por. (VII.34)], możemy dowieść - postępując analogicznie jak dla $Q = 0$ - że również wyrażenie $D(r)$ [por. (VII.41)] jest - w pierwszym przybliżeniu - proporcjonalne do B^2 . Ponieważ wyrażenie to



Rys. VII.40. Przebiegi ilorazu $[V_e(r) - V_{e0}(r)]/B^2$ w obszarach $0 \leq r \leq r_1(B)$ atomu II typu dla $B = 10^7 \text{Gs}$ (krzywa 1), $5 \cdot 10^7 \text{Gs}$ (krzywa 2), 10^8Gs (krzywa 3), 10^9Gs (krzywa 4); $Z=20$, $Q=1$. Pionowe linie przerywane zaznaczają położenie promieni $r_1(B)$.

wraz z $\mu - \mu_0$ - zgodnie z relacjami (VII.28,30) - składa się na różnicę potencjałów $V_e(r) - V_{e0}(r)$, dochodzimy ostatecznie do wniosku, że w przedziale $0 \leq r \leq r_1$ zależność tej różnicy od słabego pola B jest kwadratowa, gdy $Q > 0$. Potwierdzenie tego znajdujemy na rysunku VII.40, gdzie przedstawiono - dla $Z=20$, $Q=1$ i różnych B - przebiegi ilorazu $[V_e(r) - V_{e0}(r)]/B^2$ w przedziale $0 \leq r \leq r_1$, które to przebiegi zbliżają się do siebie, gdy maleje pole B .

VII.5. Własności energetyczne.

A. Energia atomu i jej składniki.

Gdy znane są już rozkłady $n(r)$ i $\zeta(r)$, obliczenie energii E atomu nie następuje dużych trudności. W tym celu wystarczy skorzystać z funkcjonału energii $E[n, \zeta]$ (II.67), a właściwie z jego postaci (IV.19), w której uwzględniono założoną sferyczną symetrię rozkładów $n(\bar{r})$ i $\zeta(\bar{r})$; występująca w (IV.19) funkcja $F(n, \zeta)$ określona jest w równaniu (II.68). Aby nie obliczać podwójnej całki po \bar{r} i \bar{r}' stanowiącej drugi składnik po prawej stronie (IV.19), który jest energią elektrostatycznego oddziaływania elektronów E_{ee}^{cl} [por. (II.62)], wprowadzamy tam - zgodnie z relacją (VII.27) - potencjał $V_e(r)$:

$$E_{ee}^{cl} = \frac{1}{2} \int \int_{\substack{0 \leq r \leq r_0 \\ 0 \leq r' \leq r_0}} \frac{n(r)n(r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' = - \frac{1}{2} \int_{0 \leq r \leq r_0} n(r)V_e(r) d\bar{r} =$$

$$= -\frac{1}{2} \int_0^{r_0} n(r) V_e(r) 4\pi r^2 dr \quad . \quad (\text{VII.43})$$

Jeśli skorzystamy następnie ze związku (VII.28) tego potencjału z rozkładami $\zeta(r)$ i $n(r)=y^3(r)$, wynikającego z podstawowego równania wariacyjnego (IV.11), otrzymamy ostatecznie następujące wyrażenie na energię atomu:

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{r_0} \left[\frac{1}{6} \kappa_k(\zeta(r)) n^{5/3}(r) - \frac{1}{3} \kappa_a(\zeta(r)) n^{4/3}(r) - \frac{1}{2} \frac{Z}{r} n(r) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \mu_B B n(r) \zeta(r) + \frac{1}{2} \mu n(r) \right] 4\pi r^2 dr = \\ &= \int_0^{r_0} \left[\frac{1}{6} \kappa_k(\zeta(r)) n^{5/3}(r) - \frac{1}{3} \kappa_a(\zeta(r)) n^{4/3}(r) - \frac{1}{2} \frac{Z}{r} n(r) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \mu_B B n(r) \zeta(r) \right] 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2} \mu N \quad ; \quad (\text{VII.44}) \end{aligned}$$

w wyrażeniu tym liczba elektronów N pojawiła się na mocy warunku normalizacyjnego (IV.20). Zwróćmy uwagę, że wyrażenie (VII.44) obowiązuje jedynie dla rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$ odpowiadających minimum funkcjonału energii (IV.19) dla danego (I lub II) typu atomu, gdyż wówczas spełnione jest równanie (IV.11), a więc także związek (VII.28). Wynika stąd, że wyrażenie (VII.44) jest słuszne dla obu typów atomu. Podczas obliczania energii E atomu II typu wygodnie jest oczywiście rozbić całkę występującą w (VII.44) na sumę dwu całek: jednej po przedziale $0 \leq r \leq r_1$, drugiej po przedziale $r_1 \leq r \leq r_0$.

Każdy ze składników energii:

$$E = E_{\text{kin}} + E_x + E_{ee}^{\text{cl}} + E_{\text{en}} + E_B \quad (\text{VII.45})$$

[por. (II.66)] można oczywiście obliczyć oddzielnie.

Wyrażenie na E_{ee}^{cl} podane jest w równaniu (VII.43), przy czym występujący tam potencjał $V_e(r)$ znajdujemy - tak jak poprzednio - z zależności (VII.28). Również pozostałe składniki energii, tzn. E_{kin} , E_x , E_{en} i E_B , wyrażają się poprzez jednowymiarowe całki po r (w granicach $r=0$, $r=r_0$), które powstają z określających te składniki całek trójwymiarowych (II.59,60,63,65), gdy uwzględnimy sferyczną symetrię rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$:

$$E_{kin} = \int_0^{r_0} \kappa_k(\zeta(r)) n^{5/3}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (VII.46)$$

$$E_x = - \int_0^{r_0} \kappa_a(\zeta(r)) n^{4/3}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (VII.47)$$

$$E_{en} = - \int_0^{r_0} \frac{Z}{r} n(r) 4\pi r^2 dr, \quad (VII.48)$$

$$E_B = - \mu_B B \int_0^{r_0} n(r) \zeta(r) 4\pi r^2 dr. \quad (VII.49)$$

Zanim jednak przejdziemy do przedstawienia wyników numerycznych obliczeń energii, pokażemy, czego można się dowiedzieć o energii i jej zależności od pola B na gruncie rozważań teoretycznych.

B. Relacje pomiędzy składnikami energii.

Twierdzenie wirialne.

Okazuje się, że składniki energii nie są zupełnie niezależne od siebie. Podstawiając bowiem w równaniu (VII.43) wyrażenie (VII.28) na $V_e(r)$, a następnie

identyfikując odpowiednie człony zgodnie z równaniami (VII.46-49) oraz warunkiem normalizacyjnym (IV.20), dochodzimy do wniosku, że energia E_{ee}^{cl} wyraża się przez pozostałe składniki energii: E_{kin} , E_x , E_{en} , E_B oraz liczbę elektronów N i potencjał chemiczny μ :

$$E_{ee}^{cl} = -\frac{5}{6} E_{kin} - \frac{2}{3} E_x - \frac{1}{2} E_{en} - \frac{1}{2} E_B + \frac{1}{2} \mu N \quad (VII.50)$$

Inną relacją, która obowiązuje - podobnie jak (VII.50) - dla każdego typu atomu jest tzw. twierdzenie wirialne. W rozpatrywanym przypadku ma ono następującą postać:

$$E = -E_{kin} + E_B \quad (VII.51)$$

W oryginalnym modelu TFD - gdy $B=0$, a więc również $E_B=0$ [por. (VII.49)] - zachodzi równość $E=-E_{kin}$ (por. też [24]). Nie oznacza to jednak wcale, że zmiana energii atomu przy przejściu od $B=0$ do $B>0$ jest równa E_B , gdyż jednocześnie ulega zmianie także energia kinetyczna elektronów E_{kin} ; por. dalsze rozważania na ten temat w punkcie C poniżej.

Dowód twierdzenia wirialnego (VII.51) przeprowadzimy stosując znaną metodę skalowania gęstości elektronowej $n(r)$ (por. [24,29]), rozszerzoną o skalowanie względnej magnetyzacji $\zeta(r)$. Rozpatrujemy mianowicie następujące rozkłady wariacyjne $n'(r)$, $\zeta'(r)$ [pojawiające się w podstawowej zasadzie wariacyjnej (II.69)]:

$$n'(r) = n_\lambda(r) = \lambda^3 n(\lambda r) \quad , \quad (VII.52)$$

$$\zeta'(r) = \zeta_\lambda(r) = \zeta(\lambda r) \quad , \quad (VII.53)$$

gdzie $n(r)$ i $\zeta(r)$ są rozkładami odpowiadającymi minimum

funkcjonału energii (II.67). Rozkłady $n_\lambda(r)$ i $\zeta_\lambda(r)$ stanowią po prostu odpowiednio przeskalowane rozkłady $n(r)$ i $\zeta(r)$. Promień atomowy r_0 po przeskalowaniu wynosi

$$r_{0\lambda} = \frac{r_0}{\lambda} \quad , \quad (\text{VII.54})$$

gdź - zgodnie z określeniem (VII.52) rozkładu $n_\lambda(r)$ - rozkład ten znika właśnie dla $r > r_0/\lambda$ [skoro $n(r)=0$ dla $r > r_0$].

Gęstość wariacyjna $n'(r)=n_\lambda(r)$ została tak zdefiniowana, aby spełniała przede wszystkim warunek normalizacyjny (II.70). Łatwo można się o tym przekonać, gdy w całce

$$\int n_\lambda(r) d\bar{r} = \lambda^3 \int n(\lambda r) d\bar{r} = \lambda^3 \int_0^{r_{0\lambda}} n(\lambda r) 4\pi r^2 dr \quad (\text{VII.55})$$

wprowadzimy następującą zmienną całkowania:

$$R = \lambda r \quad . \quad (\text{VII.56})$$

W wyniku tego otrzymujemy równość:

$$\int n_\lambda(r) d\bar{r} = \int_0^{r_0} n(R) 4\pi R^2 dR = \int n(r) d\bar{r} \quad , \quad (\text{VII.57})$$

oznaczającą spełnienie warunku (II.70).

Każdej parze rozkładów wariacyjnych $n_\lambda(r)$, $\zeta_\lambda(r)$ odpowiada energia

$$\begin{aligned} E_\lambda &\equiv E[n_\lambda, \zeta_\lambda] = \\ &= E_{\text{kin}}[n_\lambda, \zeta_\lambda] + E_x[n_\lambda, \zeta_\lambda] + E_{ee}^{\text{cl}}[n_\lambda, \zeta_\lambda] + E_{\text{en}}[n_\lambda, \zeta_\lambda] + E_B[n_\lambda, \zeta_\lambda] \equiv \\ &\equiv E_{\text{kin},\lambda} + E_{x,\lambda} + E_{ee,\lambda}^{\text{cl}} + E_{\text{en},\lambda} + E_{B,\lambda} \quad ; \quad (\text{VII.58}) \end{aligned}$$

analogicznie do całkowitej energii E_λ określiliśmy w

powyższym równaniu poszczególne składniki tej energii: $E_{kin,\lambda}$, $E_{x,\lambda}$, $E_{ee,\lambda}^{cl}$, $E_{en,\lambda}$, $E_{B,\lambda}$. Okazuje się, że ich zależności od λ są szczególnie proste. Wyprowadzenie tych zależności polega na dokonaniu w całce definiującej każdy z tych składników [por. (VII.58) i (II.59,60,62,63,65)] zmiany zmiennej całkowania podanej w równaniu (VII.56) i niewielkich przekształceniach algebraicznych:

$$\begin{aligned}
 E_{kin,\lambda} &= E_{kin}[n_\lambda, \zeta_\lambda] = \int_0^{r_0\lambda} \kappa_k(\zeta_\lambda(r)) n_\lambda^{5/3}(r) 4\pi r^2 dr = \\
 &= \int_0^{r_0\lambda} \kappa_k(\zeta(\lambda r)) \lambda^5 n^{5/3}(\lambda r) 4\pi r^2 dr = \\
 &= \lambda^5 \int_0^{r_0} \kappa_k(\zeta(R)) n^{5/3}(R) \lambda^{-3} 4\pi R^2 dR = \\
 &= \lambda^2 \int_0^{r_0} \kappa_k(\zeta(R)) n^{5/3}(R) 4\pi R^2 dR = \\
 &= \lambda^2 E_{kin}[n, \zeta] = \lambda^2 E_{kin} \quad , \quad (VII.59)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{x,\lambda} &= E_x[n_\lambda, \zeta_\lambda] = - \int_0^{r_0\lambda} \kappa_a(\zeta(\lambda r)) \lambda^4 n^{4/3}(\lambda r) 4\pi r^2 dr = \\
 &= - \lambda \int_0^{r_0} \kappa_a(\zeta(R)) n^{4/3}(R) 4\pi R^2 dR = \lambda E_x \quad . \quad (VII.60)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 E_{en} &= E_{en}[n_\lambda, \zeta_\lambda] = - \int_0^{r_0\lambda} \frac{Z}{r} \lambda^3 n(\lambda r) 4\pi r^2 dr = \\
 &= - \lambda \int_0^{r_0} \frac{Z}{R} n(R) 4\pi R^2 dR = \lambda E_{en} \quad , \quad (VII.61)
 \end{aligned}$$

$$E_B = E_B[n_\lambda, \zeta_\lambda] = - \mu_B B \int_0^{r_0\lambda} \lambda^3 n(\lambda r) \zeta(\lambda r) 4\pi r^2 dr =$$

$$= -\mu_B B \int_0^{r_0} n(R) \zeta(\lambda r) 4\pi R^2 dR = E_B \quad ; \quad (\text{VII.62})$$

wielkości E_{kin} , E_x , E_{en} , E_B oznaczają tu - tak jak poprzednio [por. (VII.46-49)] - poszczególne składniki energii odpowiadające rozkładowi $n(r)$, $\zeta(r)$. Opuściliśmy powyżej energię $E_{\text{ee},\lambda}^{\text{cl}}$, gdyż w tym przypadku mamy do czynienia w funkcjonale $E_{\text{ee}}^{\text{cl}}[n',\zeta']$ [por. (II.62)] z podwójną całką trójwymiarową. Dlatego - aby wyznaczyć zależność $E_{\text{ee}}^{\text{cl}}$ od λ - dokonujemy podwójnej zmiany wektorowych zmiennych całkowania \bar{r} i \bar{r}' na nowe zmienne wektorowe:

$$\bar{R} = \lambda \bar{r} \quad , \quad (\text{VII.63})$$

$$\bar{R}' = \lambda \bar{r}' \quad , \quad (\text{VII.64})$$

których długości oznaczamy odpowiednio przez R i R' . Ponieważ jacobian związany z każdą z tych zmian zmiennych wektorowych wynosi λ^3 , wobec tego otrzymujemy:

$$\begin{aligned} E_{\text{ee},\lambda}^{\text{cl}} &= E_{\text{ee}}^{\text{cl}}[n_\lambda, \zeta_\lambda] = \frac{1}{2} \int \int_{\substack{0 \leq r \leq r_0 \\ 0 \leq r' \leq r_0}} \frac{\lambda^3 n(\lambda r) \lambda^3 n(\lambda r')}{|\bar{r} - \bar{r}'|} d\bar{r} d\bar{r}' = \\ &= \frac{1}{2} \lambda^6 \int \int_{\substack{0 \leq R \leq r_0 \\ 0 \leq R' \leq r_0}} \frac{n(R)n(R')}{\frac{1}{\lambda} |\bar{R} - \bar{R}'|} \lambda^{-3} d\bar{R} \lambda^{-3} d\bar{R}' = \lambda E_{\text{ee}}^{\text{cl}} \quad . \quad (\text{VII.65}) \end{aligned}$$

Z relacji (VII.58-62,65) wynika, że energia całkowita E_λ - związana z rozkładami $n_\lambda(r)$, $\zeta_\lambda(r)$ - jest następującą kwadratową funkcją λ :

$$E_\lambda = \lambda^2 E_{\text{kin}} + \lambda E_x + \lambda E_{\text{ee}}^{\text{cl}} + \lambda E_{\text{en}} + E_B \quad . \quad (\text{VII.66})$$

Ponieważ rozkłady wariacyjne $n'(r) = n_\lambda(r)$, $\zeta'(r) = \zeta_\lambda(r)$ stają

się równe odpowiednio $n(r)$, $\zeta(r)$ dla $\lambda=1$, zatem zgodnie z zasadą wariacyjną (II.69) energia $E_\lambda = E[n_\lambda, \zeta_\lambda]$ dla $\lambda \neq 1$ jest większa od prawdziwej energii atomu $E = E[n, \zeta]$. Oznacza to, że E_λ , jako funkcja λ , osiąga minimum dla $\lambda=1$. Dla tej wartości λ musi zatem zniknąć pochodna $dE_\lambda/d\lambda$:

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = 0 \quad . \quad (\text{VII.67})$$

Stąd - zgodnie z równaniem (VII.66) - wynika, że składniki energii E spełniają następującą relację:

$$2E_{\text{kin}} + E_x + E_{ee}^{\text{cl}} + E_{\text{en}} = 0 \quad ; \quad (\text{VII.68})$$

zwróćmy uwagę, że nie występuje tu energia E_B , co oznacza, że identyczna zależność spełniona jest również w oryginalnym modelu TFD (por. też. [24]). Relacja (VII.68) połączona z przedstawieniem (VII.45) energii E w postaci sumy jej składników prowadzi natychmiast do twierdzenia wirialnego (VII.51).

Choć powyższe uzasadnienie związku (VII.51) zostało przeprowadzone dla stanu odpowiadającego minimum absolutnemu funkcjonału energii $E[n', \zeta']$ [por. dyskusję pod (VII.66)], to związek ten jest słuszny dla obu typów (I i II) atomu, niezależnie od tego, który z nich odpowiada temu minimum. Dzieje się tak z dwu powodów. Po pierwsze: zasada wariacyjna (II.69) odnosi się do każdego typu atomu z osobna. Rozkłady $n(r)$ i $\zeta(r)$ opisujące atom danego typu odpowiadają bowiem minimum funkcjonału energii $E[n', \zeta']$ (II.67) w obrębie klasy rozkładów $n'(r)$, $\zeta'(r)$ określonej przez ten typ [por. rozdz. IV.2]. Do tej klasy należą, z pewnością,

przeskalowane rozkłady $n'(r)=n_\lambda(r)$, $\zeta'(r)=\zeta_\lambda(r)$: takie skalowanie nie zmienia bowiem ani liczby promieni granicznych r [por. (IV.18)], ani tym bardziej przedziałów stałości $\zeta(r)$ (choć zmienia się oczywiście ich położenie). To stanowi wspomniany drugi powód.

Warto zwrócić uwagę, że istnieje podstawowa różnica pomiędzy twierdzeniem wirialnym (VII.51), a relacją energetyczną (VII.50). Ta ostatnia powstała bowiem [por. dyskusję nad (VII.50)] - w istocie - ze scałkowania analogicznej relacji

$$\begin{aligned}
 -\frac{1}{2} n(r) V_e(r) = & -\frac{5}{6} \kappa_k(\zeta(r)) n^{5/3}(r) + \frac{2}{3} \kappa_a(\zeta(r)) n^{4/3}(r) + \\
 & + \frac{1}{2} \frac{Z}{r} n(r) + \frac{1}{2} \mu_B B n(r) \zeta(r) + \frac{1}{2} \mu n(r) \quad , \quad (VII.69)
 \end{aligned}$$

pomiędzy odpowiednimi gęstościami energii [por. (VII.43, 46-49)]. Relacja ta wynika ze związku (VII.28), spełnionego przez rozkłady $n(r)$ i $\zeta(r)$ odpowiadające minimum funkcjonału energii dla danego typu (I lub II) atomu [por. dyskusję w poprzednim paragrafie, a także pod (VII.44)] . Natomiast twierdzeniu wirialnemu nie odpowiada żadna zależność lokalnych gęstości energii. Równanie (VII.51), będące prawdziwie globalną relacją energetyczną, może stanowić znakomity test dokładności przeprowadzonych obliczeń energii i w tym charakterze było ono wykorzystywane (patrz punkt C poniżej).

C. Zmiana energii atomu pod wpływem pola magnetycznego.

Określenie, o ile zmieni się energia atomu kwantowo-statystycznego pod wpływem pola magnetycznego B , wymaga w ogólności obliczeń numerycznych; wyniki takich obliczeń przedstawione zostaną w dalszej części tej sekcji. Okazuje się, że zmiana energii atomu $E(B)-E(B=0)$ w polu magnetycznym B jest rzędu energii oddziaływania E_B z tym polem. W przypadku słabego pola B wykażemy poniżej liniową zależność różnicy $E(B)-E(B=0)$ od energii E_B .

W tym celu wykorzystamy relację pomiędzy pochodną energii $dE(B)/dB$ a całkowitym momentem magnetycznym atomu M :

$$\frac{dE(B)}{dB} = - M(B) \quad ; \quad (\text{VII.70})$$

Z i N są tu ustalone. Analogiczna relacja wyprowadzana jest w elektrodynamice makroskopowych ośrodków magnetycznych (por. np. [8,86]), jednak w rozważanym przypadku atomu kwantowo-statystycznego wymaga ona oddzielnego dowodu.

Dowód ten opiera się - podobnie jak w przypadku twierdzenia wirialnego (VII.51) - o podstawową zasadę wariacyjną (II.69). W szczególności zasada ta jest słuszna, jeśli za rozkłady wariacyjne $n'(r)$ i $\zeta'(r)$ - które w niej występują - przyjmiemy rozkłady:

$$n'(r) = n(r;B') \quad , \quad (\text{VII.71})$$

$$\zeta'(r) = \zeta(r;B') \quad , \quad (\text{VII.72})$$

które opisują atom kwantowo-statystyczny tego samego typu i o tych samych Z , N , lecz dla innej wartości pola magnetycznego - równej B' - niż wartość B występująca w

funkcjonałe energii (II.67); rozkład $n'(r)$ spełnia oczywiście warunek normalizacyjny (II.70). Wartość funkcjonału $E[n', \zeta']$ dla takich rozkładów wariacyjnych zależy od obu pól: B i B' :

$$E[n', \zeta'; B] \equiv \tilde{E}(B, B') \quad , \quad (\text{VII.73})$$

gdzie zaznaczono *explicite* zależność funkcjonału energii (II.67) od ustalonego pola B . Gdy pole B' stanie się równe B , wówczas rozkłady $n'(r)$ i $\zeta'(r)$ są identyczne odpowiednio z rozkładami

$$n(r) = n(r; B) \quad (\text{VII.74})$$

i

$$\zeta(r) = \zeta(r; B) \quad , \quad (\text{VII.75})$$

opisującymi rozważany atom w polu magnetycznym o wartości B i odpowiadającymi - zgodnie z zasadą wariacyjną (II.69) - minimalnej wartości funkcjonału energii dla tego typu atomu. Oznacza to, że $\tilde{E}(B, B')$ jako funkcja B' osiąga minimum dla $B'=B$, co implikuje następującą równość:

$$\frac{\partial \tilde{E}}{\partial B'}(B, B'=B) = 0 \quad . \quad (\text{VII.76})$$

Ponieważ energia atomu $E(B)$ (w polu magnetycznym B) jest - zgodnie z powyższą dyskusją - równa $\tilde{E}(B, B'=B)$:

$$E(B) = \tilde{E}(B, B'=B) \quad , \quad (\text{VII.77})$$

zatem jej pochodna względem B - po uwzględnieniu równości (VII.76) - wynosi:

$$\begin{aligned} \frac{dE(B)}{dB} &= \frac{\partial \tilde{E}}{\partial B}(B, B'=B) + \frac{\partial \tilde{E}}{\partial B'}(B, B'=B) = \\ &= \frac{\partial \tilde{E}}{\partial B}(B, B'=B) \quad . \end{aligned} \quad (\text{VII.78})$$

Stąd - wykorzystując definicję (VII.73) wielkości $\tilde{E}(B, B')$ - otrzymujemy następującą relację:

$$\frac{dE(B)}{dB} = \frac{\partial E[n, \zeta; B]}{\partial B} \quad . \quad (\text{VII.79})$$

Relacja ta jest zupełnie ogólna: przy jej wyprowadzeniu nie wykorzystywaliśmy w żaden sposób szczególnej postaci (II.67) funkcjonału energii; obowiązuje ona zatem dla dowolnego funkcjonału energii i dowolnego parametru B w nim występującego. Stanowi ona odpowiednik twierdzenia Hellmanna-Feynmana, obowiązującego w mechanice kwantowej ([98,99], por. także [1,26,29]).

W przypadku funkcjonału energii (II.67) relacja (VII.79) prowadzi do następującego równania:

$$\frac{dE(B)}{dB} = - \mu_B \int n(r)\zeta(r)d\bar{r} \quad . \quad (\text{VII.80})$$

Prawa strona tego równania wyraża się - zgodnie z zależnościami (II.64) i (III.52) - przez moment magnetyczny

$$M = \mu_B \int n(r)\zeta(r)d\bar{r} = \mu_B \int_0^{r_0} n(r)\zeta(r)4\pi r^2 dr \quad , \quad (\text{VII.81})$$

co ostatecznie dowodzi słuszności relacji (VII.70). Zgodnie z przedstawioną metodą wyprowadzenia relacja ta obowiązuje dla obu typów atomu [por. także dyskusję pod (VII.68) na temat ważności twierdzenia wirialnego (VII.51)].

Dla atomu I typu zależność momentu M od słabego pola B jest liniowa:

$$M(B) = c B \quad , \quad (\text{VII.82})$$

gdyż taką samą zależność od B wykazuje - zgodnie z wyrażeniem (VI.12) - względna magnetyzacja $\zeta(r)$ [por.

równanie (VII.100) w rozdz. VII.6; określona jest tam również stała $c = \chi_{\text{at}}^{\text{sp}}$ - por. (VII.101)]. Wobec tego, całkując obustronnie relację (VII.70) dostajemy następującą równość:

$$E(B) - E(B=0) = - \int_0^B cB \, dB = - \frac{1}{2} cB^2 = - \frac{1}{2} M(B) B \quad , \quad (\text{VII.83})$$

z której wynika, że zmiana energii atomu I typu jest w słabym polu B proporcjonalna do B^2 . Zmiana ta jest z całą pewnością ujemna, gdyż - jak stwierdziliśmy to w rozdziale V.2 [por. (V.55) i dyskusję poniżej]- dodatnia jest zawsze względna magnetyzacja $\zeta(r)$, występująca w wyrażeniu (VII.81) na M. Iloczyn $M \cdot B$ pojawiający się po prawej stronie równania (VII.83) jest równy - z dokładnością do znaku - energii E_B :

$$E_B(B) = - M(B) B \quad , \quad (\text{VII.84})$$

co wynika z porównania zależności (VII.49) i (VII.81). Pozwala to ostatecznie stwierdzić, że zmiana energii atomu I typu pod wpływem pola magnetycznego B jest - w pierwszym przybliżeniu - równa połowie energii oddziaływania spinów elektronowych z tym polem:

$$E(B) - E(B=0) = \frac{1}{2} E_B(B) \quad ; \quad (\text{VII.85})$$

jej znak jest - tak samo jak znak E_B - ujemny.

Ponieważ powyższe równanie jest słuszne z dokładnością rzędu B^2 , można zatem - zastępując w całce (VII.49), definiującej E_B , promień r_0 przez r_{00} [$r_0 - r_{00} \propto B^2$; por. (VI.4)], gęstość $n(r)$ przez $n_0(r)$ [$n(r) - n_0(r) \propto B^2$; por. (VI.2)], zaś $\zeta(r)$ przez wyrażenie (VI.12) - wyrazić zmianę

energii $E(B)-E(B=0)$ atomu I typu przez gęstość $n_0(r)$ w oryginalnym modelu TFD:

$$E(B) - E(B=0) = -\frac{1}{2} \mu_B^2 B^2 \int_0^{r_{00}} \frac{n_0^{2/3}(r)}{\frac{10}{9} \kappa_0 n_0^{1/3}(r) - \frac{4}{9} \kappa_{a0}} 4\pi r^2 dr \quad (\text{VII.86})$$

Powyższa całka jest dobrze określona, gdyż mianownik wyrażenia podcałkowego jest - zgodnie z dyskusją zamieszczoną pod równaniem (VI.13) - dodatni w całym przedziale $0 \leq r \leq r_{00}$, natomiast w obszarze małych r - gdzie $n_0(r)$ rozbiega się jak $r^{-3/2}$ [por. (VII.13)] - wyrażenie podcałkowe jest proporcjonalne do $r^{3/2}$.

W przypadku atomu II typu zależność (VII.85) pozostaje w mocy, jeśli tylko $Q > 0$. Wówczas bowiem dla słabych pól B moment magnetyczny M jest również proporcjonalny do B [por. (VII.82)], gdyż w przedziale $0 \leq r \leq r_1$ obowiązuje zależność (VI.12), zaś wielkość przedziału $r_1 \leq r \leq r_0$, w którym $\zeta(r)=1$, jest - zgodnie z zależnością (VI.81b) - proporcjonalna do B . W tym przypadku ulega jednak pewnej modyfikacji wyrażenie (VII.86):

$$\begin{aligned} E(B) - E(B=0) &= \frac{1}{2} E_B(B) = \\ &= -\frac{1}{2} \mu_B B \int_0^{r_1} n(r) \zeta(r) 4\pi r^2 dr - \frac{1}{2} \mu_B B \int_{r_1}^{r_0} n(r) 4\pi r^2 dr = \\ &= -\frac{1}{2} \mu_B B \int_0^{r_{00}} n_0(r) \zeta(r) 4\pi r^2 dr - \frac{1}{2} \mu_B B n(r_0) 4\pi r_0^2 (r_0 - r_1) = \end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{2} \mu_B^2 B^2 \int_0^{r_{00}} \frac{n_0^{2/3}(r)}{\frac{10}{9} \kappa_0 n_0^{1/3}(r) - \frac{4}{9} \kappa_{a0}} 4\pi r^2 dr -$$

$$- \frac{2\pi n_{00} r_{00}^4}{Q} \mu_B^2 B^2 \quad (\text{atom II typu; } Q > 0), \quad (\text{VII.87})$$

gdzie w całce po przedziale $0 \leq r \leq r_1$ zastąpiliśmy r_1 przez r_{00} [$r_{00} - r_1 \propto B$; por. (VI.81b)], $n(r)$ przez $n_0(r)$ [$n(r) - n_0(r) \propto B^2$; por. (VII.34)], $\zeta(r)$ przez wyrażenie (VI.12), natomiast całkę po przedziale $r_1 \leq r \leq r_0$ obliczyliśmy w pierwszym przybliżeniu - mnożąc wartość funkcji podcałkowej dla $r=r_0$ przez długość przedziału całkowania: $r_0 - r_1$, którą następnie wyraziliśmy przy pomocy zależności (VI.81b); jednocześnie r_0^2 zastąpiliśmy przez r_{00}^2 , zaś $n(r_0)$ - zgodnie z (V.122) i (III.31) - przez $\frac{1}{2}n_{00}$; po tych wszystkich operacjach zależność (VII.87) jest słuszna jedynie z dokładnością rzędu B^2 . Ponieważ zależność (VI.81b) obowiązuje - zgodnie z relacją (VI.82b) - tylko dla pól $B \ll Q/(\mu_B r_{00}^2)$, zatem również wyrażenie (VII.87) można stosować co najwyżej tylko w tym przedziale pól B . Wobec tego drugi składnik wyrażenia (VII.87) - który jest proporcjonalny do B^2/Q - nie osiąga dużych wartości - nawet dla małych Q - w zakresie stosowności tego wyrażenia. Ponieważ zakres ten staje się zerowy, gdy $Q \rightarrow 0+$, zatem wyrażenie (VII.87) nie może służyć do wyznaczenia wartości różnicy energii $E(B) - E(B=0)$ dla neutralnego ($Q=0$) atomu II typu. Oznacza to, że przypadek ten musimy rozpatrzyć osobno.

Dla $Q=0$ moment magnetyczny M w atomie II typu zmienia się - w pierwszym przybliżeniu - proporcjonalnie do

pierwiastka kwadratowego z B :

$$M(B) = \tilde{c} B^{1/2} \quad (\text{atom II typu; } Q=0). \quad (\text{VII.88})$$

Dzieje się tak dlatego, gdyż dla $Q=0$ - zgodnie z relacją (VI.81a) - długość przedziału $r_1 \leq r \leq r_0$, w którym $\zeta(r)=1$, tzn. r_0-r_1 , jest proporcjonalna właśnie do $B^{1/2}$, natomiast w przedziale $0 \leq r \leq r_1$ nadal mamy $\zeta(r) \propto B$; dla małych B dominujący wkład do całki (VII.81) reprezentującej M będzie więc pochodził z przedziału $r_1 \leq r \leq r_0$. Wstawiając wyrażenie (VII.88) do równania (VII.70), a następnie całkując to równanie otrzymujemy [po uwzględnieniu (VII.84) w ostatnim kroku] inną niż (VII.85) zależność $E(B)-E(B=0)$ od E_B :

$$\begin{aligned} E(B) - E(B=0) &= - \int_0^B \tilde{c} B^{1/2} dB = - \frac{2}{3} \tilde{c} B^{3/2} = - \frac{2}{3} M(B) B = \\ &= \frac{2}{3} E_B(B) \quad (\text{atom II typu; } Q=0); \quad (\text{VII.89}) \end{aligned}$$

jest ona wprawdzie także liniowa, a obliczona przy jej pomocy zmiana energii $E(B)-E(B=0)$ jest też ujemna. W całce (VII.49) reprezentującej energię E_B dominujący wkład ma - zgodnie z uwagą podaną poniżej (VII.88) - ponownie przedział $r_1 \leq r \leq r_0$:

$$\begin{aligned} E(B) - E(B=0) &= \frac{2}{3} E_B(B) = \\ &= - \frac{2}{3} \mu_B B \int_0^{r_1} n(r) \zeta(r) 4\pi r^2 dr - \frac{2}{3} \mu_B B \int_{r_1}^{r_0} n(r) 4\pi r^2 dr = \\ &= - \frac{2}{3} \mu_B B n(r_0) 4\pi r_0^2 (r_0 - r_1) = \\ &= - \frac{2}{3} \mu_B B \frac{1}{2} n_{00} 4\pi r_{00}^2 2 \left(\frac{\mu_B B}{2\pi n_{00}} \right)^{1/2} = \\ &= - \frac{4}{3} r_{00}^2 \left[2\pi n_{00} \mu_B^3 \right]^{1/2} B^{3/2} \quad (Q=0), \quad (\text{VII.90}) \end{aligned}$$

co oznacza jakościowo inną zależność od pola B niż w przypadku $Q > 0$ [por. (VII.87)] lub w przypadku atomu I typu [por. (VII.86)].

Energię całkowitą $E=E(B)$ atomów I i II typu można wyznaczyć numerycznie przy pomocy wyrażenia (VII.44). W rzeczywistości chcemy obliczyć zmianę energii w porównaniu z energią $E(B=0)$ oryginalnego atomu TFD, tzn. różnicę $E(B)-E(B=0)$. W tym celu obie energie: $E(B)$, $E(B=0)$ należy wyznaczyć bardzo dokładnie. Zgodnie z relacjami (VII.85,89) różnica tych energii jest - w pierwszym przybliżeniu - proporcjonalna do energii E_B . Energia E_B jest rzędu $10^{-4}B^p$ [a.u.], gdzie $p=2$ lub $p=3/2$ (ta ostatnia wartość odpowiada atomowi II typu, gdy $Q=0$) i zmienia się niezbyt silnie wraz z Z . Z drugiej strony rząd energii $E(B)$ i $E(B=0)$ w przedziale $1 \leq Z \leq 120$ zmienia od 10^1 a.u. do 10^5 a.u. (por. też [78]). Ponieważ maksymalna uzyskiwana numerycznie względna dokładność energii $E(B)$, $E(B=0)$ jest rzędu 10^{-10} [w przypadku $E(B=0)$ jest ona o jeden rząd wyższa], zatem dla dużych Z wyznaczenie różnicy $E(B)-E(B=0)$ może napotykać na trudności. Ma to istotnie miejsce, szczególnie dla małych B . Aby poprawić dokładność otrzymywanych wartości energii $E(B)$, zastąpiono - podczas obliczeń numerycznych - warunek brzegowy (V.88) w $r=0$, przez równanie (VII.51), tzn. twierdzenie wirialne. Cała reszta procedury rozwiązywania zagadnienia atomu I lub II typu pozostała przy tym niezmienną: poczynając od warunków brzegowych w $r=r_0$ (i korzystając po drodze z warunków w $r=r_1$ w przypadku atomu II

typu) rozwiązujemy odpowiednie równania różniczkowe i w ten sposób znajdujemy rozkłady $n(r)$ i $\zeta(r)$ w przedziale $0 \leq r \leq r_0$. Wartość r_0 (oraz r_1 dla atomu II typu) należy przy tym tak dobrać, aby obliczone przy pomocy wyznaczonych rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$ energie E , E_{kin} i E_B [por. (VII.44,46,49)] jak najdokładniej spełniały twierdzenie wirialne. W praktyce - uwzględniając, że interesujące nas zmiany energii są rzędu energii E_B - żądamy, aby

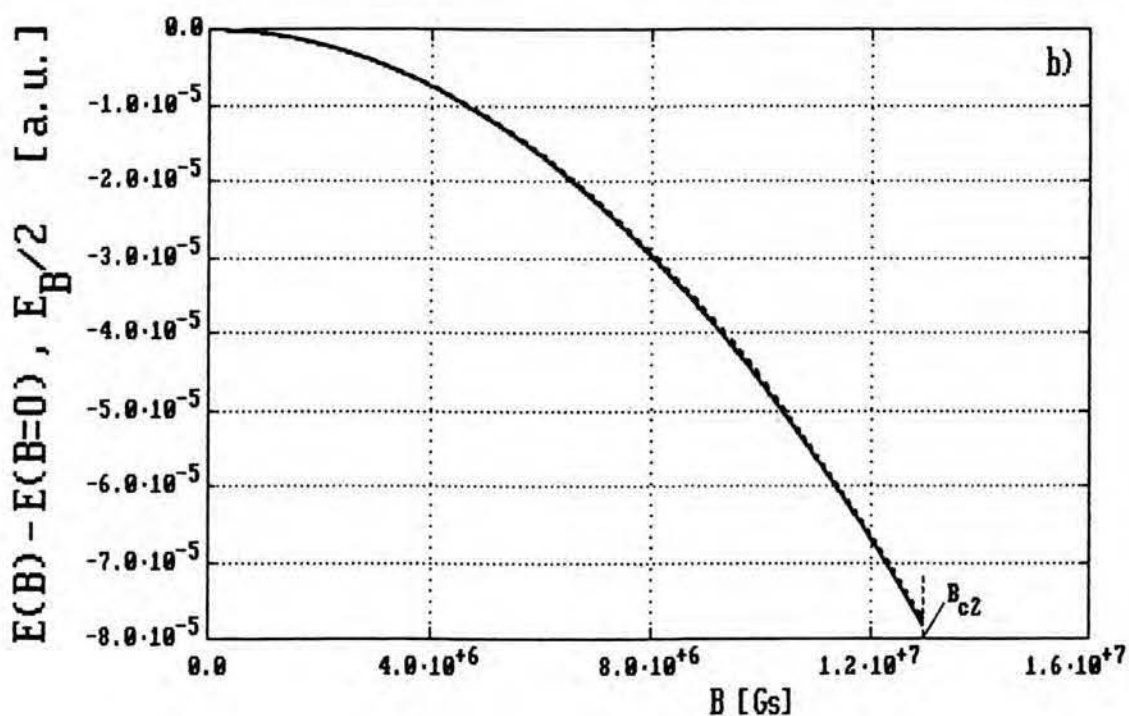
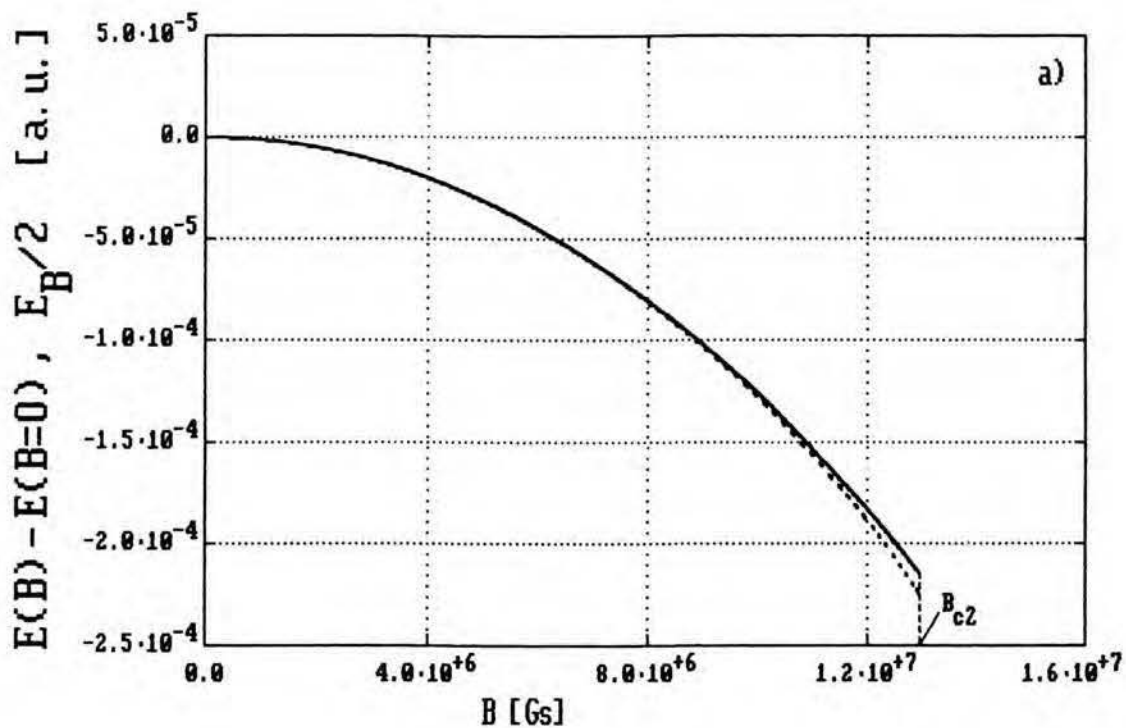
$$\left| \frac{E + E_{kin} - E_B}{E_B} \right| \equiv \gamma \ll 1 \quad . \quad (VII.91)$$

Tą metodą udaje się uzyskać wartości

$$\gamma \lesssim 10^{-3} \quad (VII.92)$$

dla $B \geq 10^6 \text{Gs}$, podczas gdy wartość γ dla energii otrzymanych przy użyciu warunku brzegowego (V.88) przekracza niekiedy 0.1 w tym przedziale pól B ; ma to miejsce dla obu typów atomu. Należy przy tym zwrócić uwagę, że promienie r_0 (oraz r_1 dla atomu II typu) otrzymane w obu metodach różnią się dopiero na 11-12 miejscu w reprezentacji dziesiętnej, a więc na poziomie wyższym niż maksymalna uzyskiwana [przy zastosowaniu warunku (V.88)] względna dokładność r_0 (oraz r_1), która wynosi około 10^{-10} . Postępując w podobny sposób można również poprawić dokładność energii $E(B=0)$ w oryginalnym modelu TFD.

Wyznaczoną numerycznie zależność zmiany energii atomu I typu $E(B) - E(B=0)$ od pola magnetycznego dla $Z=20$, $Q=0$ oraz $Q=1$ przedstawiono na rys. VII.41-a), -b). Jak wynika z tego

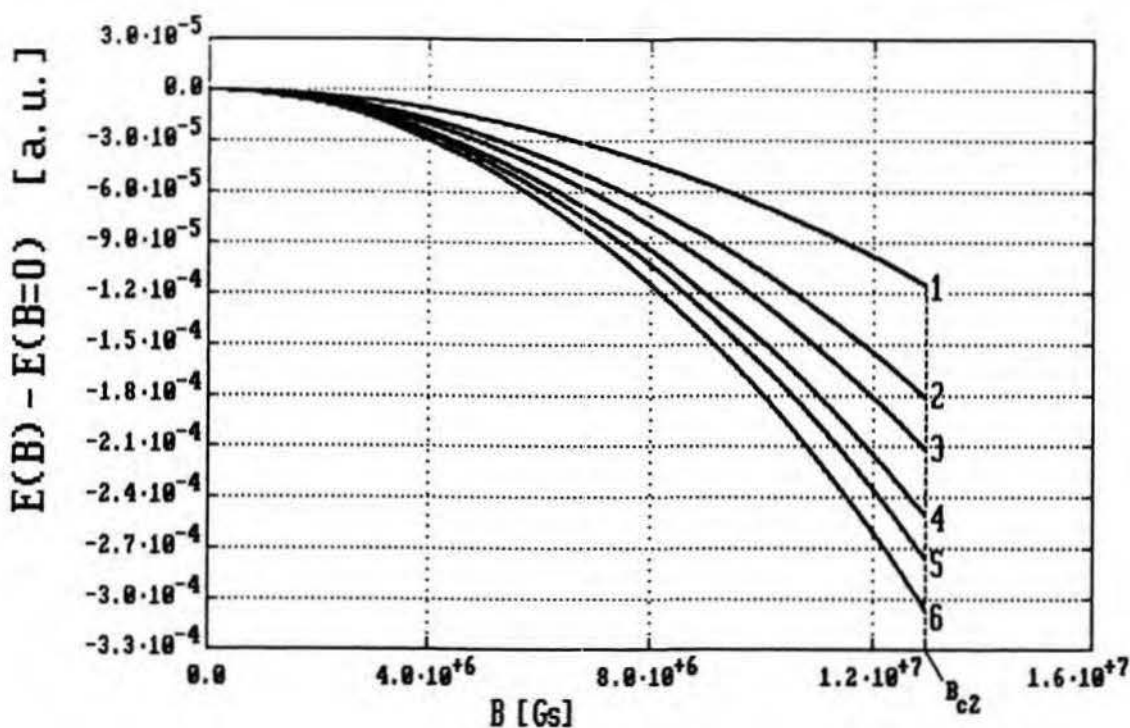


Rys. VII.41-a) i -b). Zależność zmiany energii $E(B) - E(B=0)$ atomu I typu od pola magnetycznego B ; $Z=20$; rys.a) odpowiada $Q=0$, rys. b): $Q=1$. Linia przerywaną zaznaczono wartości energii $\frac{1}{2}E_B$ [por. (VII.85)].

rysunku, różnica $E(B)-E(B=0)$ jest zawsze ujemna, a jej wartość bezwzględna rośnie wraz z B . Energia $\frac{1}{2}E_B$ - zaznaczona linią przerywaną na rys. VII.41-a), -b) - odtwarza tę różnicę dobrze nie tylko dla małych B - co dowiedliśmy wcześniej analitycznie [por. (VII.85)] - ale również w całym dozwolonym (dla atomu I typu) przedziale $0 \leq B \leq B_{c2}$: z błędem $\lesssim 4\%$ dla $Q=0$ i $\lesssim 1\%$ dla $Q=1$. Przybliżenie słabego pola B ma zatem dla energii całkowitej E dużo większy zakres stosowalności niż w przypadku promienia atomowego r_0 (por. rys. VII.1), gęstości elektronowej $n(r)$ (por. rys. VII.16,17), czy względnej magnetyzacji $\zeta(r)$ (por. rys. VII. 9,10).

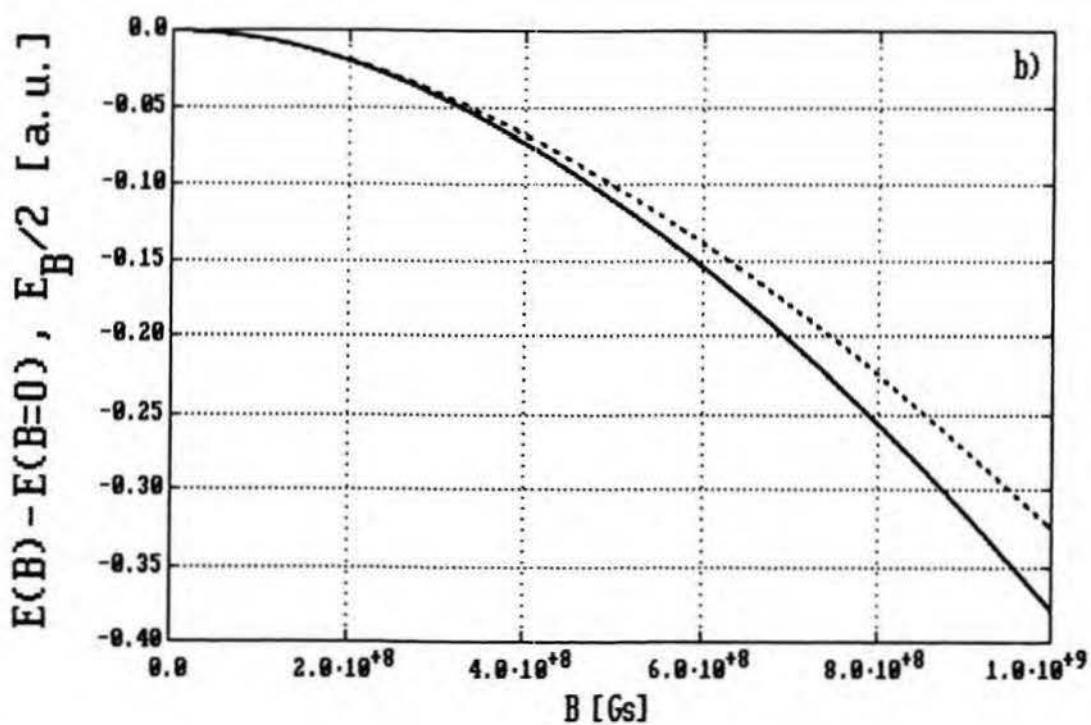
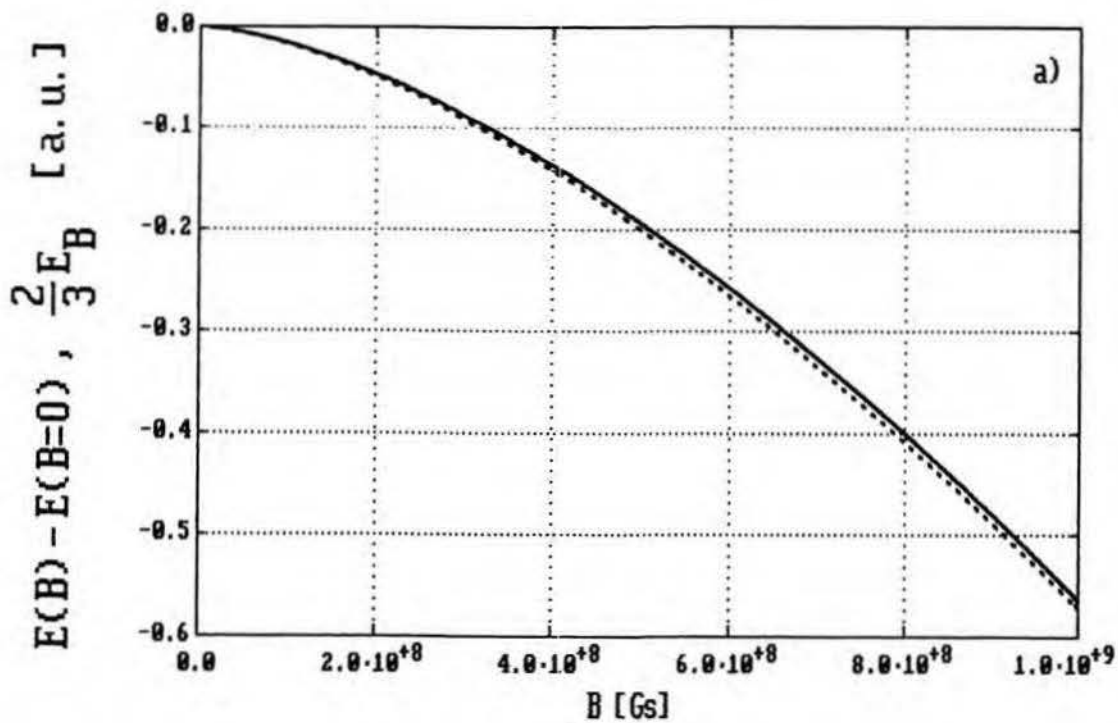
Wartość zmiany energii $E(B)-E(B=0)$ zależy oczywiście od rodzaju atomu, tzn. od Z i Q . Różnica $E(B)-E(B=0)$ rośnie - co do wartości bezwzględnej - wraz z Z , co widać wyraźnie na rys. VII.42. Z kolei porównując rys. VII.41-a) i rys. VII.41-b) widzimy, że różnica ta jest większa dla $Q=0$ niż dla $Q=1$ (w ogólności dla $Q>0$). Łatwo to zrozumieć, gdy przypomnimy, że dla $Q=0$ obszar brzegowy, w którym $\zeta(r)$ istotnie różni się od 0, jest znacznie większy niż dla $Q=1$ [por. rys. VII.7-a) i -b)].

Podobną zależność od Z i Q wykazuje energia atomu II typu; por. rys. VII.43-a) i -b) oraz rys. VII.44. W tym przypadku zmiana energii $E(B)-E(B=0)$ jest również proporcjonalna do energii E_B w przedziale słabych pól B , jednak jedynie dla $Q>0$ [por. rys. VII.43-b)] współczynnik proporcjonalności wynosi $\frac{1}{2}$, tzn. tyle co w przypadku atomu

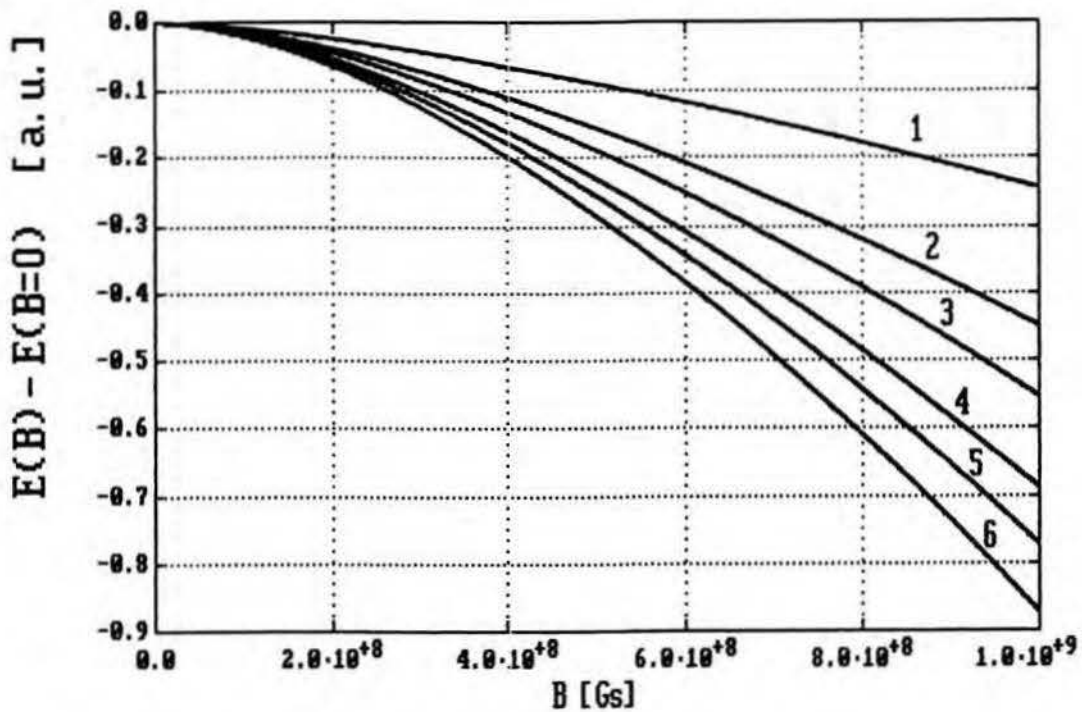


Rys. VII.42. Porównanie zależności $E(B) - E(B=0)$ dla atomów I typu o różnych liczbach atomowych: $Z=3, 11, 19, 37, 55, 87$ (odpowiadają im kolejno krzywe 1, 2, 3, 4, 5, 6); $Q=0$.

I typu. Zależność (VII.85) - słuszna dla każdego $Q > 0$ - odtwarza w przypadku $Q=1$ ($Z=20$) ściśle wartości $E(B) - E(B=0)$ z błędem mniejszym niż 5% dla pól magnetycznych z przedziału $0 \leq B \leq 3 \cdot 10^8$ Gs. W przypadku $Q=0$ wspomniany współczynnik wynosi $\frac{2}{3}$, zaś analogiczna zależność (VII.89) ma taką samą dokładność w przedziale $0 \leq B \leq 10^9$ Gs.



Rys. VII.43-a) i -b). Zależność zmiany energii $E(B) - E(B=0)$ atomu II typu od pola magnetycznego B ; $Z=20$; rys.a) odpowiada $Q=0$, rys. b): $Q=1$. Linia przerywaną zaznaczono na rys. a) wartości energii $\frac{2}{3}E_B$ [por. (VII.89)], na rys. b): $\frac{1}{2}E_B$ [por. (VII.85)].



Rys. VII.44. Porównanie zależności $E(B) - E(B=0)$ dla atomów II typu o różnych liczbach atomowych: $Z=3, 11, 19, 37, 55, 87$ (odpowiadają im kolejno krzywe 1, 2, 3, 4, 5, 6); $Q=0$.

D. Porównanie energii atomu I i II typu.

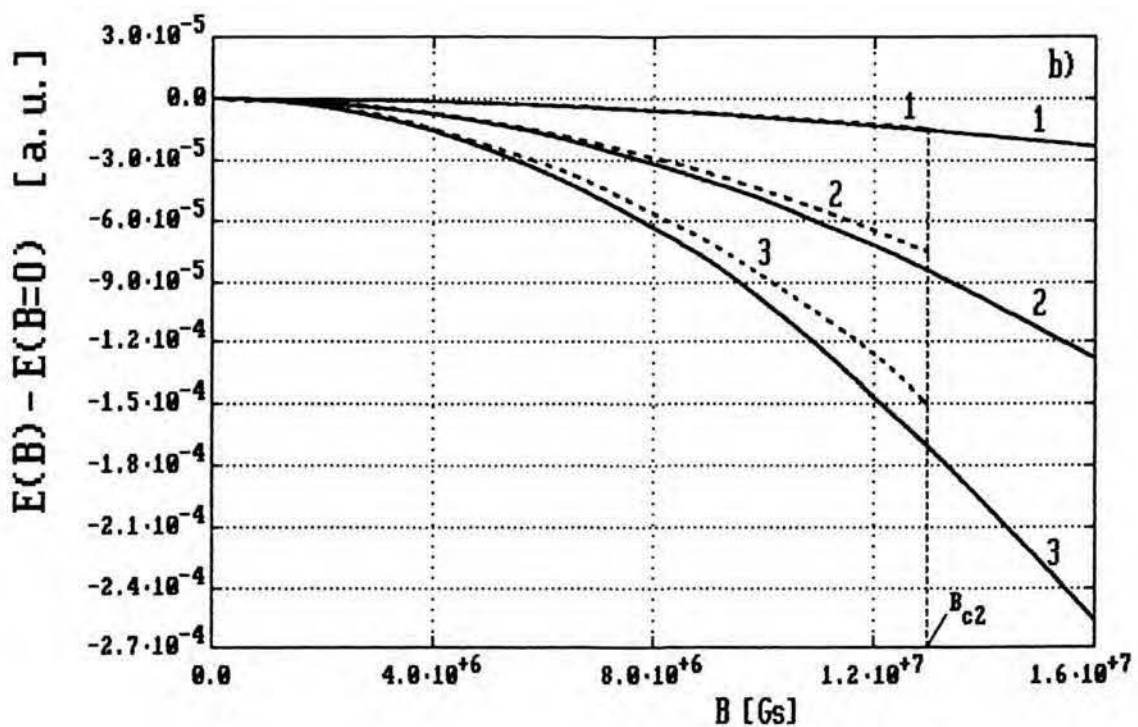
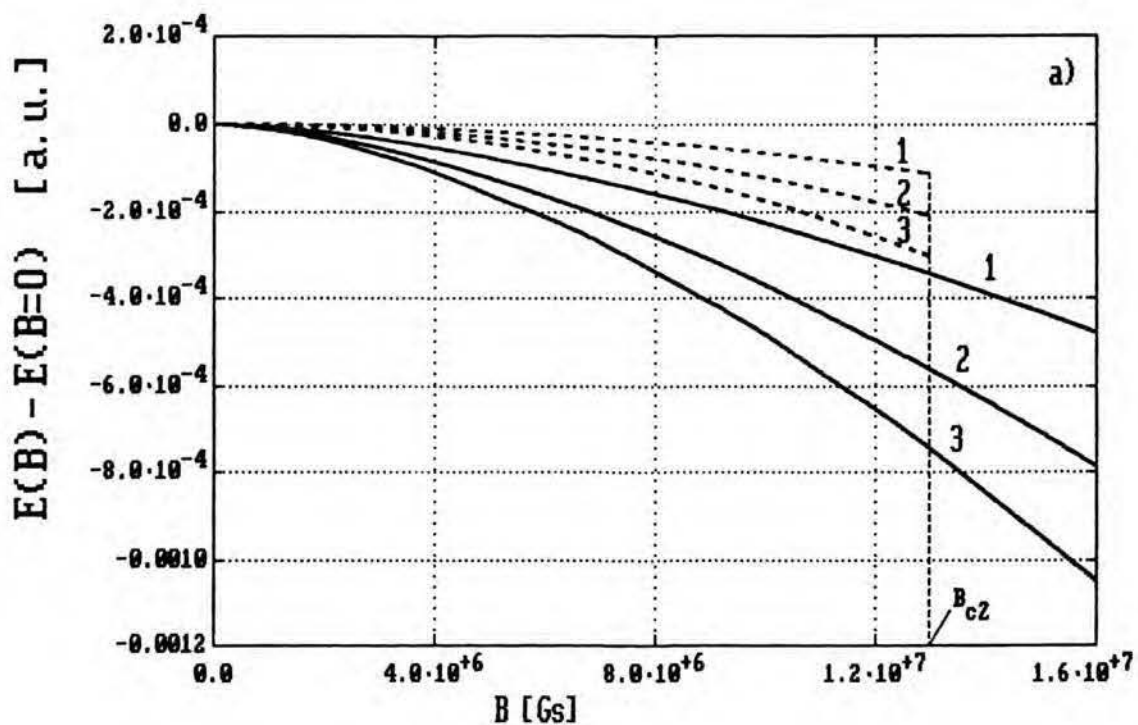
Problem zastosowania obu typów atomu do opisu rzeczywistych atomów.

Z teoretycznego punktu widzenia zasadniczym problemem jest odpowiedź na pytanie: który atom, I czy II typu, ma niższą energię? Atom o niższej energii będzie bowiem odpowiadał prawdziwemu minimum funkcjonału energii (II.67) i zgodnie z podstawową ideą teorii DFT tylko on może reprezentować rzeczywisty atom.

Na gruncie teoretycznych rozważań na temat zmiany energii w słabych polach B (por. wyżej punkt C tej sekcji) możemy stwierdzić, że w pewnym zakresie tych pól neutralny

atom II typu: $Q=0$ ma - z całą pewnością - niższą energię od neutralnego atomu I typu. Dzieje się tak dlatego, gdyż różnica $E(B)-E(B=0)$ - zawsze ujemna (por. punkt C tej sekcji) - jest dla małych B proporcjonalna do $B^{3/2}$ [por. (VII.90)] w pierwszym przypadku, natomiast w drugim: do B^2 [por. (VII.86)]. Gdy $Q>0$, różnica $E(B)-E(B=0)$ zmienia się kwadratowo wraz z B dla obu typów atomów [por. (VII.86,87)]. Jednak i w tym przypadku atom II typu ma niższą energię od atomu I typu. Wynika to od razu z porównania zależności (VII.86) i (VII.87): w tej ostatniej występuje bowiem - oprócz całki identycznej jak w (VII.86) - dodatkowy ujemny składnik; składnik ten jest rzędu $10^{-5}B^2$ [a.u.] dla $Q=1$ i $Z\sim 10^1$, a więc jest o rząd mniejszy od całej różnicy $E(B)-E(B=0)$ [różnica ta jest bowiem - zgodnie z relacją (VII.85) - proporcjonalna do energii E_B , która jest rzędu $10^{-4}B^2$ [a.u.]; por. rys. VII.41-b)]. Aby jednak uzyskać pełną - tzn. dla dowolnych wartości pola B - odpowiedź na pytanie postawione w poprzednim paragrafie, należy odwołać się do obliczeń numerycznych.

Porównanie otrzymanych numerycznie energii atomów I i II typu o różnych Z i Q w zależności od pola B przeprowadzono na rys. VII.45-a), -b). Jak łatwo można zauważyć, atom II typu ma rzeczywiście niższą energię niż atom I typu w całym przedziale $0 < B \leq B_{c2}$, w którym istnieje ten ostatni typ atomu. Choć na rys. VII.45-a), -b) porównano jedynie energie kilku atomów neutralnych ($Q=0$) i jonów jednododatnich ($Q=1$), należy jednak oczekiwać, że



Rys. VII.45-a) i -b). Porównanie energii atomów I i II typu: zależność $E(B) - E(B=0)$ dla $Z=3$ (krzywa 1), 19 (krzywa 2), 87 (krzywa 3) oraz $Q=0$ [rys. a)] i $Q=1$ [rys. b)]. Krzywe ciągłe odpowiadają atomowi II typu, krzywe przerywane - atomowi I typu.

stwierdzona powyżej relacja pomiędzy energiami atomów I i II typu:

$$E(\text{atom I typu}) > E(\text{atom II typu}) \quad (\text{VII.93})$$

jest słuszna dla każdego $Z > 0$, $Q \geq 0$ i $0 < B \leq B_{c2}$. Wynika stąd, że atom II typu odpowiada minimum absolutnemu funkcjonału energii (II.67) dla każdego $Z > 0$, $Q \geq 0$ oraz $B > 0$, gdyż dla $B > B_{c2}$ istnieje jedynie ten typ atomu.

Powyzsza własność oznacza - zgodnie z podstawową idea teorii DFT - że modelem rzeczywistego atomu wynikającym z funkcjonału energii (II.67) jest atom II typu. Jak jednak stwierdziliśmy już wcześniej w rozdziale VI.8 i VII.2, model atomu II typu daje przewidywania - dotyczące zmiany objętości, momentu magnetycznego i podatności magnetycznej - zupełnie niezgodne z danymi doświadczalnymi, przynajmniej w zakresie słabych pól B [należy przy tym pamiętać, że pola te są bardzo duże - albo wręcz nieosiągalne - z punktu widzenia fizyki doświadczalnej; por. dyskusję pod (VII.6)]. Nie wynika stąd jednak, że teoria DFT jest niesłuszna. Świadczy to natomiast o niedoskonałości przybliżonego funkcjonału energii $E[n, \zeta]$, (II.67), który preferuje model atomu II typu. Gdyby bowiem w funkcjonale energii uwzględnić poprawkę Weizsäckera do gęstości energii kinetycznej [100]:

$$\epsilon_{\text{kin}}^W(r) = \frac{1}{8} \frac{[\nabla n(r)]^2}{n(r)} \quad (\text{VII.94})$$

lub jej późniejsze modyfikacje [101-104], różniące się jedynie (od strony formalnej) wartością współczynnika liczbowego (tu: $\frac{1}{8}$), wówczas energia atomu II typu stałaby

się nieskończona. Dzieje się tak dlatego, gdyż w okolicy punktu $r=r_1$, w którym gęstość $n(r)$ doznaje skoku, gradient $\nabla n(r)$ zawiera część osobliwą typu $\delta(r-r_1)$ (δ oznacza funkcję Diraca), co powoduje, że całka $\int_0^{r_0} \epsilon_{\text{kin}}^W(r) 4\pi r^2 dr$ stanowiąca poprawkę do energii atomu staje się nieskończona. Nawet gdy spowodujemy ciągłość gęstości $n(r)$ w otoczeniu $r_1 - \Delta r \leq r \leq r_1 + \Delta r$ punktu $r=r_1$ w sposób pokazany na rys. IV.1, to dla małych Δr (dla dużych Δr atom II typu utraci swoją tożsamość) średni gradient $\nabla n(r)$ w tym przedziale będzie rzędu $1/\Delta r$, wobec czego wkład poprawki Weizsäckera - proporcjonalnej do $[\nabla n(r)]^2$ - do energii atomu będzie rzędu $[1/\Delta r]^2 \cdot \Delta r = 1/\Delta r$, a więc nadal będzie istotny. Wkład ten będzie dużo większy niż w przypadku atomu I typu, w którym gęstość elektronowa $n(r)$ jest ciągła. Występuje, oczywiście, w atomach obu typów nieciągłość gęstości $n(r)$ na brzegu atomu ($r=r_0$), jednak nie ma ona znaczenia fizycznego, gdy weźmiemy pod uwagę, że atom jest wbudowany w sieć krystaliczną metalu i styka się z innymi atomami mającymi - w tym modelu - tą samą gęstość brzegową; w ten sposób gęstość $n(r)$ jest ciągła w obszarze metalu.

Z przedstawionych powyżej rozważań wynika, że atom I typu jest - również na gruncie teoretycznym - lepszym modelem niż atom II typu. W przypadku dokładniejszego - niż (II.67) - funkcjonału energii, uwzględniającego poprawkę Weizsäckera, nie wystąpią nieciągłości gęstości $n(r)$ i będzie istniał tylko jeden typ atomu. Atom taki - jak należy się spodziewać - dla małych B będzie bliższy atomowi I typu,

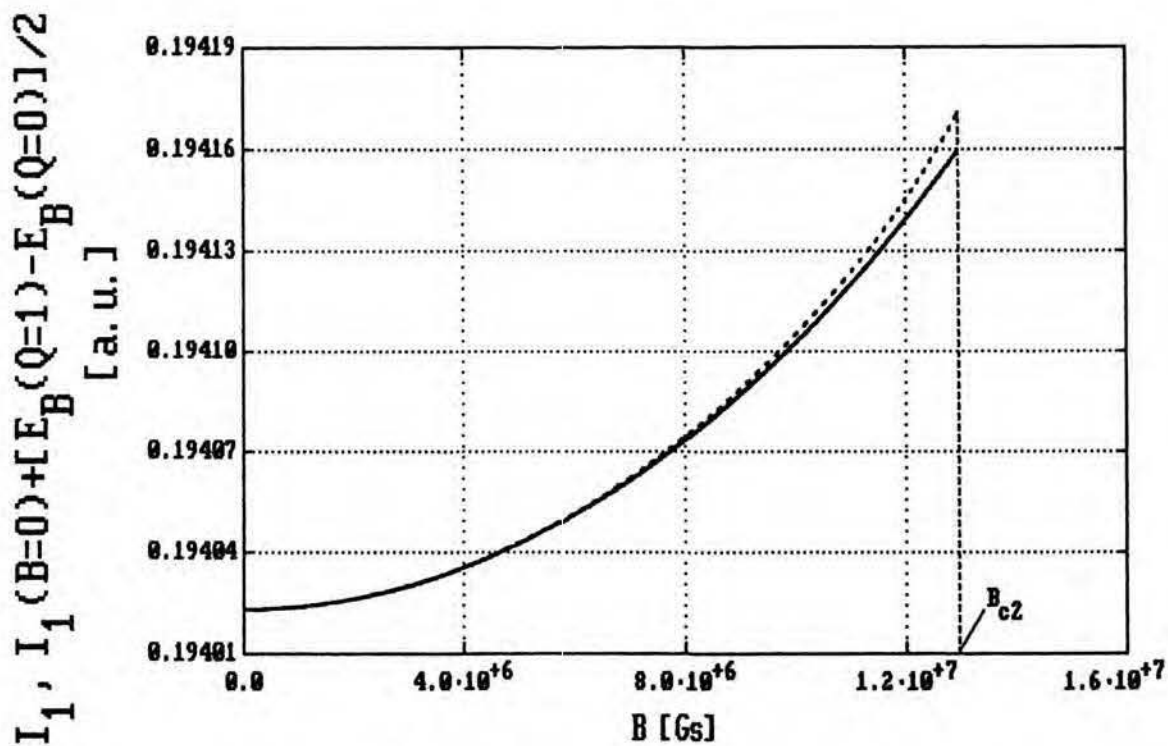
zaś dla dużych B będzie jakościowo podobny do atomu II typu, choć oczywiście nie wystąpi w nim skok gęstości $n(r)$; w atomie takim nie będzie również rozbieżności gęstości $n(r)$ typu $r^{-3/2}$ dla małych r . Ilościowe określenie przebiegu gęstości $n(r)$ wymagałoby jednak rozwiązania pełnego zagadnienia atomu kwantowo-statystycznego wraz z poprawką Weizsäckera. Należałoby przedtem dokonać ponownego wyprowadzenia tej poprawki przy uwzględnieniu istnienia niezerowej magnetyzacji gazu elektronowego: $\zeta(r) \neq 0$. Należy oczekiwać, że zmodyfikowana wersja poprawki Weizsäckera zawierałaby - oprócz $\nabla n(r)$ - również gradient $\nabla \zeta(r)$, co spowodowałoby, że także $\zeta(r)$ byłoby ciągłą funkcją r .

E. Energia jonizacji.

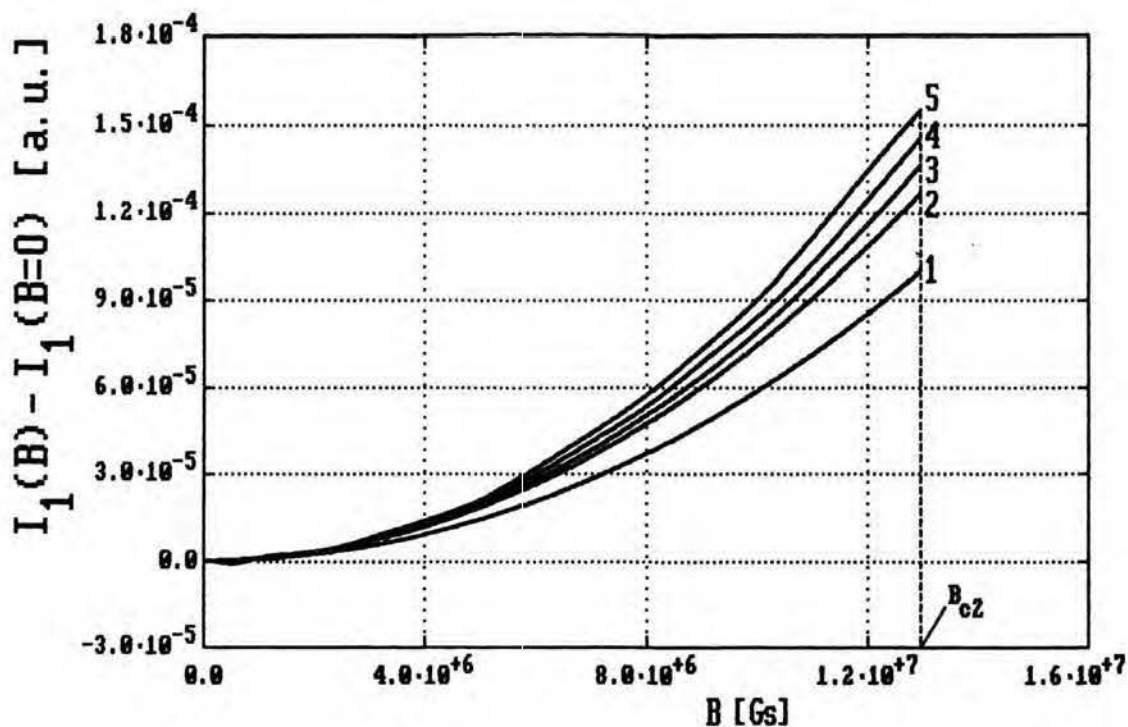
Model atomu I typu posłuży obecnie do wyznaczenia zależności energii jonizacji I_1 [zdefiniowanej w równaniu (III.55)] od pola magnetycznego B . Energia jonizacji I_1 rośnie wraz z polem B , jak to widać wyraźnie na rys. VII.46,47. W przedziale $0 \leq B \leq B_{c2}$ jej zmiana - w porównaniu do przypadku $B=0$ - jest niewielka i nie przekracza 0.1% . W większości tego przedziału różnica $I_1(B) - I_1(B=0)$ jest kwadratową funkcją B i z dużą dokładnością dana jest przez następujące wyrażenie:

$$I_1(B) - I_1(B=0) = \frac{1}{2}E_B(Z, Q=1, B) - \frac{1}{2}E_B(Z, Q=0, B) \quad , \quad (\text{VII.95})$$

co jest zgodne z równaniem (VII.85), wyprowadzonym dla małych B . Różnica $I_1(B) - I_1(B=0)$ zależy niezbyt silnie od liczby atomowej Z (por. rys. VII.47).



Rys. VII.46. Zależność energii jonizacji I_1 atomu I typu od pola magnetycznego B . Linia przerywaną zaznaczono rezultaty przybliżonej zależności (VII.95).



Rys. VII.47. Porównanie zależności $I_1(B) - I_1(B=0)$ dla atomów I typu o różnych liczbach atomowych: $Z=3, 11, 19, 37, 55, 87$ (odpowiadają im kolejno krzywe 1, 2, 3, 4, 5, 6); $Q=0$.

VII.6. Rozkład gęstości magnetyzacji, moment magnetyczny i podatność magnetyczna.

Gęstość magnetyzacji $m(r)$ określona jest - zgodnie z zależnością (II.64) - przez iloczyn $n(r)\zeta(r)$:

$$m(r) = \mu_B n(r) \zeta(r) \quad . \quad (VII.96)$$

Ponieważ dla obu typów atomu w pobliżu jądra ($r=0$) zachodzą relacje: $n(r) \propto r^{-3/2}$ [por. (VII.10)] oraz $\zeta(r) \propto r$ [por. (V.87)], zatem $m(r)$ rozbiega się dla małych r :

$$m(r) \propto r^{-1/2} \quad (r \gtrsim 0) \quad . \quad (VII.97)$$

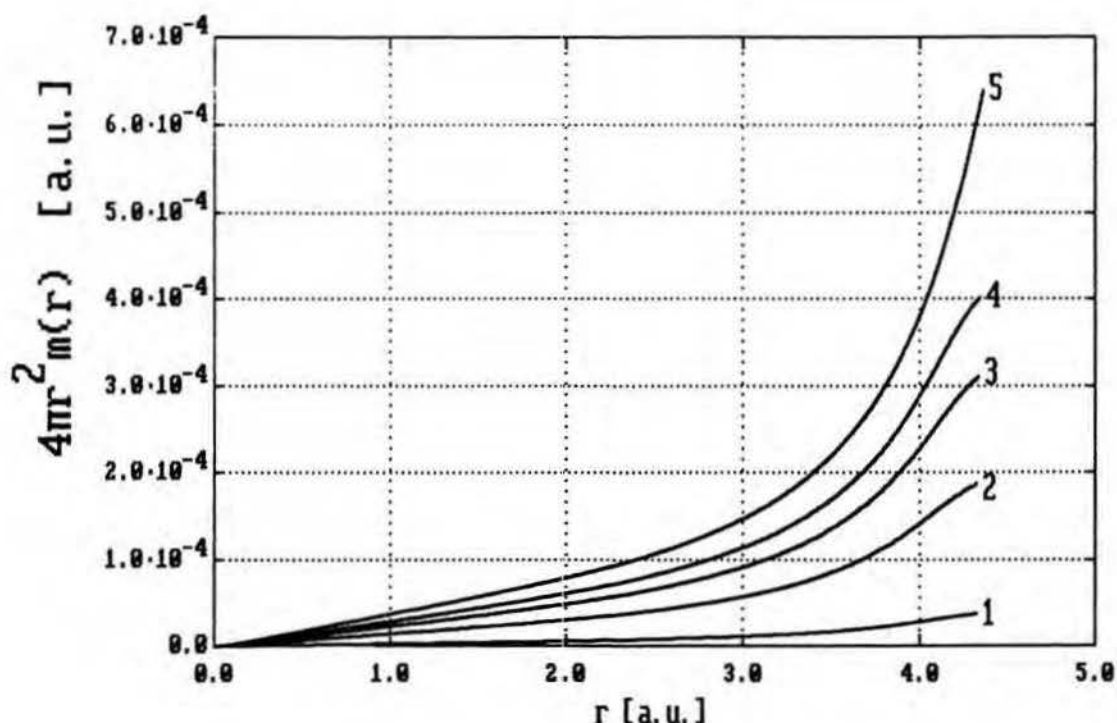
Wynik ten jest oczywiście - podobnie jak rozbieżność gęstości elektronowej $n(r)$ - niefizyczny. Obszar małych r nie daje jednak istotnego wkładu do całkowitego momentu magnetycznego atomu M . Moment ten wyraża się bowiem przez całkę z radialnej gęstości magnetyzacji $4\pi r^2 m(r)$:

$$M = \int_0^{r_0} 4\pi r^2 m(r) dr \quad (VII.98)$$

[por. (III.52)].

Rozkłady gęstości $4\pi r^2 m(r)$ w atomie I typu dla różnych wartości B ($Z=20, Q=0$) przedstawiono na rys. VII.48 (dla $Z=20, Q=0$). Gęstość ta rośnie w miarę oddalania się od jądra atomu, szczególnie szybko w pobliżu brzegu atomu ($r=r_0$); jej wartość jest jednak znacząca w większości obszaru atomowego. Dla małych B gęstość $m(r)$, a więc także $4\pi r^2 m(r)$, zmienia się liniowo wraz z B :

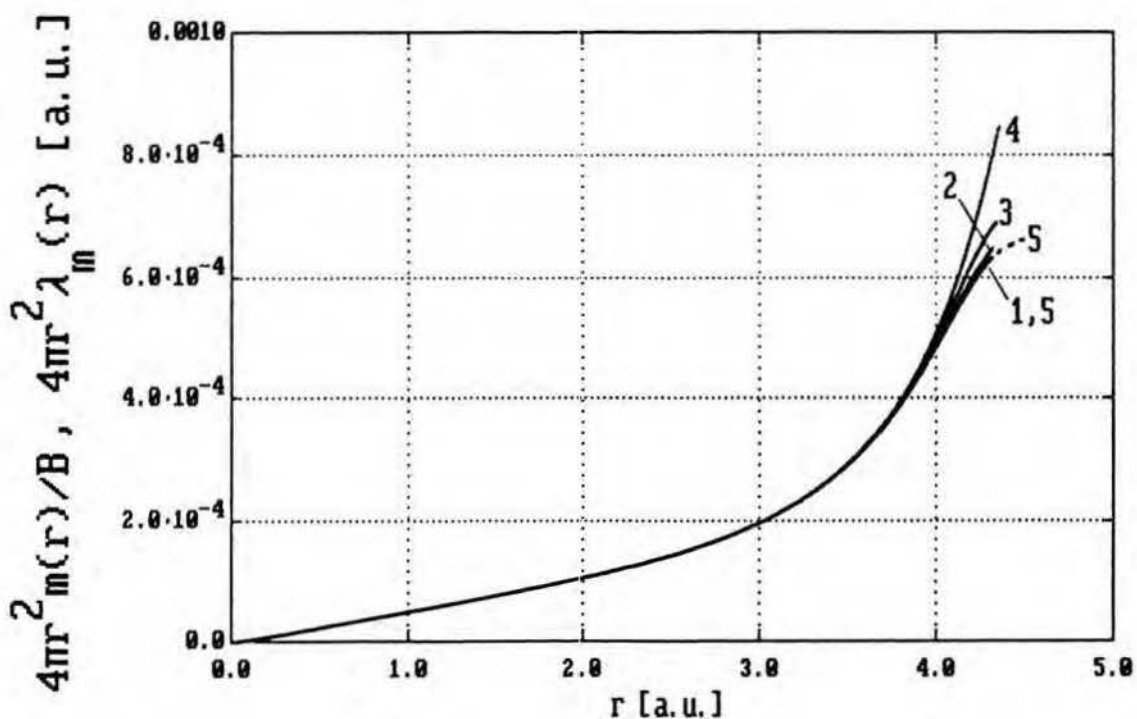
$$\begin{aligned} m(r) &= \mu_B^2 B n_0(r) \left[\frac{10}{9} \kappa_{k0} n_0^{2/3}(r) - \frac{4}{9} \kappa_{a0} n_0^{1/3}(r) \right]^{-1} \equiv \\ &\equiv \lambda_m(r) B \quad , \quad (VII.99) \end{aligned}$$



Rys. VII.48. Rozkład radialnej gęstości magnetyzacji $4\pi r^2 m(r)$ w atomie I typu ($0 \leq r \leq r_0$) dla $B=10^6$ Gs (krzywa 1), $5 \cdot 10^6$ Gs (krzywa 2), $8 \cdot 10^6$ Gs (krzywa 3), 10^7 Gs (krzywa 4), B_{c2} (krzywa 5) [$B_{c2} \approx 1.3 \cdot 10^7$ Gs ; por. (V.99)]; $Z=20$, $Q=0$.

gdyż tak zależy od B również $\zeta(r)$ [por. (VI.12)], natomiast $n(r)$ równa się $n_0(r)$ z błędem rzędu B^2 [por. (VI.2)]. Potwierdzenie tego znajdujemy na rysunku VII.49, gdzie pokazano, jak przebiegi ilorazu $4\pi r^2 m(r)/B$ zbliżają się - gdy maleje pole B - do rozkładu $4\pi r^2 \lambda_m(r)$, zdefiniowanego w równaniu (VII.99).

Podobną liniową zależność od pola B wykazuje - w dużym zakresie pól B (w przedziale $0 \leq B \leq 9 \cdot 10^6$ Gs poprawka nieliniowa nie przekracza 3%) - moment magnetyczny M atomu I typu; por. rys. VII.50. Dla słabych pól B fakt ten znajduje natychmiast swoje uzasadnienie teoretyczne. Zgodnie bowiem z



Rys. VII.49. Przebiegi ilorazu $4\pi r^2 m(r)/B$ w atomie I typu ($0 \leq r \leq r_0$) dla $B = 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 1), $6 \cdot 10^6 \text{Gs}$ (krzywa 2), 10^7Gs (krzywa 3), B_{c2} (krzywa 4) w porównaniu z rozkładem $4\pi r^2 \lambda_m(r)$ (krzywa 5 - przerywana) określonym przez równanie (VII.99); $Z=20$, $Q=0$.

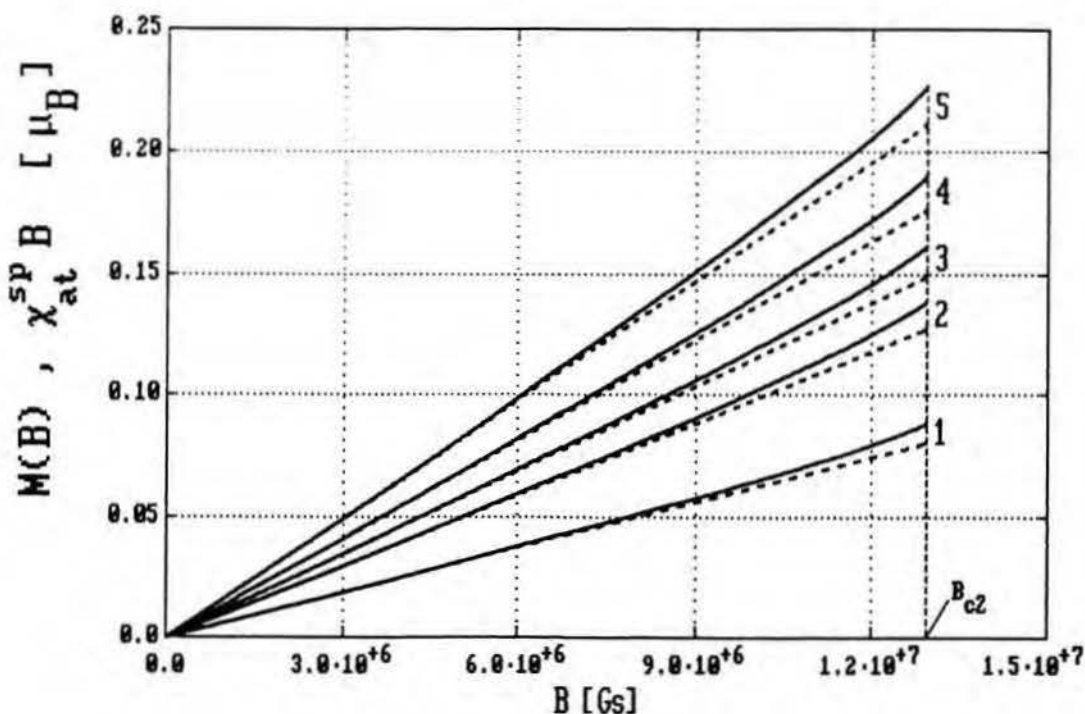
relacjami (VII.98) i (VII.99) moment M jest wówczas proporcjonalny do B :

$$M = \chi_{\text{at}}^{\text{sp}} B \quad (\text{VII.100})$$

[por. (VII.82)]. Współczynnik proporcjonalności $\chi_{\text{at}}^{\text{sp}}$ wyznaczony jest jednoznacznie przez gęstość elektronową $n_0(r)$ w oryginalnym modelu TFD:

$$\chi_{\text{at}}^{\text{sp}} = 36\pi\mu_B^2 \int_0^{r_{00}} \frac{n_0^{2/3}(r)}{10\kappa_{k0} n_0^{1/3}(r) - 4\kappa_{a0}} r^2 dr \quad (\text{VII.101})$$

[r_0 w całce (VII.98) zastąpiliśmy tu przez r_{00} , gdyż różnica $r_0 - r_{00}$ jest rzędu B^2]. Fizycznie $\chi_{\text{at}}^{\text{sp}}$ oznacza -



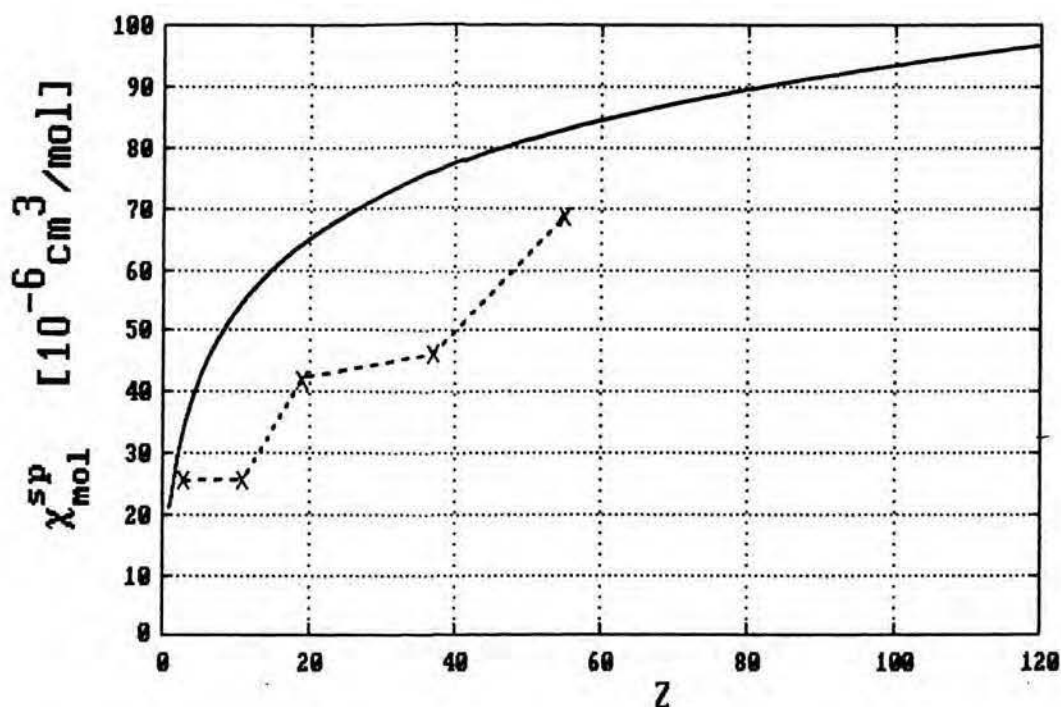
Rys. VII.50. Zależność momentu magnetycznego M od pola B dla atomów I typu o liczbach atomowych: $Z=3, 11, 19, 37, 87$ (odpowiadają im kolejno krzywe 1, 2, 3, 4, 5); $Q=0$. Liniami przerywanymi zaznaczono rezultaty przybliżenia liniowego (VII.100).

zgodnie z relacją (VII.100) - spinową podatność magnetyczną atomu [por. dyskusja pod (III.72)]. Mnożąc χ_{at}^{sp} przez liczbę Avogadro N_A otrzymujemy spinową podatność molową χ_{mol}^{sp} metalu:

$$\chi_{mol}^{sp} = N_A \chi_{at}^{sp} \quad (VII.102)$$

Tak wyznaczona podatność χ_{mol}^{sp} - związana z polaryzacją spinów elektronowych - jest zawsze dodatnia i rośnie wraz z liczbą atomową; por. rys. VII.51. Trend taki wykazują również - zaznaczone na tym rysunku - doświadczalne wartości spinowej podatności molowej metali alkalicznych (Li, Na, K, Rb, Cs), choć w tym przypadku zależność χ_{mol}^{sp} od Z nie jest aż

tak regularna. W przypadku metali alkalicznych wartości teoretyczne są średnio o 40% większe od wartości doświadczalnych; por. tab. VII.2. W przypadku innych metali wyekstrahowanie wkładu do całkowitej podatności pochodzącego tylko od spinów elektronowych nie jest z reguły możliwe [7,]⁵². Dla metali alkalicznych wykorzystuje się w tym celu metodę elektronowego rezonansu spinowego lub efekt de Haasa-van Alphen (por. [90] oraz odnośniki tam podane). Wybór metali alkalicznych jest również uzasadniony z punktu widzenia rozważanego modelu teoretycznego: dla tych metali bowiem założenie sferyczności komórek (atomów) stanowi dobre



Rys. VII.51. Zależność spinowej podatności molowej $\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}}$ atomu I typu (linia ciągła) od liczby atomowej Z w porównaniu z wartościami doświadczalnymi dla metali alkalicznych: Li ($Z=3$), Na ($Z=11$), K ($Z=19$), Rb ($Z=37$), Cs ($Z=55$) [zaznaczono je krzyżykami (x)].

Tabela VII.2. Spinowa podatność magnetyczna $\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}}$ metali alkalicznych w modelu atomu I typu w porównaniu z wartościami doświadczalnymi oraz podatnością Pauliego $\chi_{\text{mol}}^{\text{Pauli}}$

Metal	Z	$\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}}$ [$10^{-6} \text{cm}^3/\text{mol}$]		
		atom I typu	doświadczenie ^{a)}	$\chi_{\text{mol}}^{\text{Pauli}}$ ^{b)}
Li	3	34.62	25.5	10.22
Na	11	54.77	25.6	15.53
K	19	64.13	42.1	24.72
Rb	37	75.89	46.1	26.74
Cs	55	82.95	68.7	30.67

^{a)} Dane obliczone na podstawie wartości stosunku $\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}}/\chi_{\text{mol}}^{\text{Pauli}}$ zamieszczonych w pracy [90].

^{b)} Wartości $\chi_{\text{mol}}^{\text{Pauli}}$ wyznaczone przy pomocy doświadczalnych objętości atomowych ν_0 [por. (VII.104,105)] wziętych z książki [89].

przybliżenie w obliczeniach pasmowych (szczególnie ze względu na energię kohezji; por. [36]).

W tabeli VII.2 podano również tzw. molowe podatności Pauliego $\chi_{\text{mol}}^{\text{Pauli}}$. Nazwą podatności Pauliego określa się podatność spinową elektronów przewodnictwa obliczoną tak jak dla jednorodnego gazu elektronowego w przybliżeniu swobodnych elektronów. Podatność ta jest proporcjonalna do gęstości stanów $\mathcal{N}(E_F)$ na powierzchni Fermiego i zależy - tak samo jak $\mathcal{N}(E_F)$ - jedynie od gęstości n_s elektronów swobodnych:

$$\chi^{\text{Pauli}} = \mu_B^2 \mathcal{N}(E_F) = \mu_B^2 \left(\frac{3n_s}{\pi^4} \right)^{1/3} ; \quad (\text{VII.103})$$

wielkość ta odnosi się do jednostki objętości [89]. W przeliczeniu na 1 mol otrzymujemy:

$$\chi_{\text{mol}}^{\text{Pauli}} = N_A \nu_0 \mu_B^2 \left(\frac{3n_s}{\pi^4} \right)^{1/3}, \quad (\text{VII.104})$$

gdzie ν_0 oznacza tu - tak jak poprzednio - objętość 1 atomu (komórki Wignera-Seitza). W przypadku metali alkalicznych na każdy atom przypada po jednym elektronie przewodnictwa - z ostatniej powłoki s - co oznacza, że gęstość n_s jest równa:

$$n_s = \frac{1}{\nu_0}. \quad (\text{VII.105})$$

Ten najprostszy sposób liczenia podatności spinowej metali alkalicznych również nie prowadzi do prawidłowych ilościowo rezultatów: wartości $\chi_{\text{mol}}^{\text{Pauli}}$ są w każdym przypadku mniejsze - średnio dwukrotnie - od wartości eksperymentalnych. Eksperymentalne podatności spinowe metali alkalicznych leżą zatem pomiędzy wartościami $\chi_{\text{mol}}^{\text{Pauli}}$ uzyskanymi w najprostszym przybliżeniu teorii jednorodnego gazu elektronowego, a wartościami $\chi_{\text{mol}}^{\text{SP}}$ otrzymanymi w modelu kwantowo-statystycznym, który kładzie nacisk na atomowy aspekt budowy metalu.

W przypadku atomu kwantowo-statystycznego można również obliczyć składnik diamagnetyczny $\chi_{\text{mol}}^{\text{dia}}$ całkowitej podatności magnetycznej χ_{mol} , który jest związany z zaburzeniem ruchu elektronów w polu magnetycznym B : jest to zaburzenie niezależne od oddziaływania z tym polem spinów elektronów i ich orbitalnych momentów pędu (por. np. [26]). Podatność diamagnetyczna $\chi_{\text{mol}}^{\text{dia}}$ wyraża się przez gęstość elektronową w niezaburzonym przez pole B atomie, tzn. - w naszym przypadku

- przez $n_0(r)$:

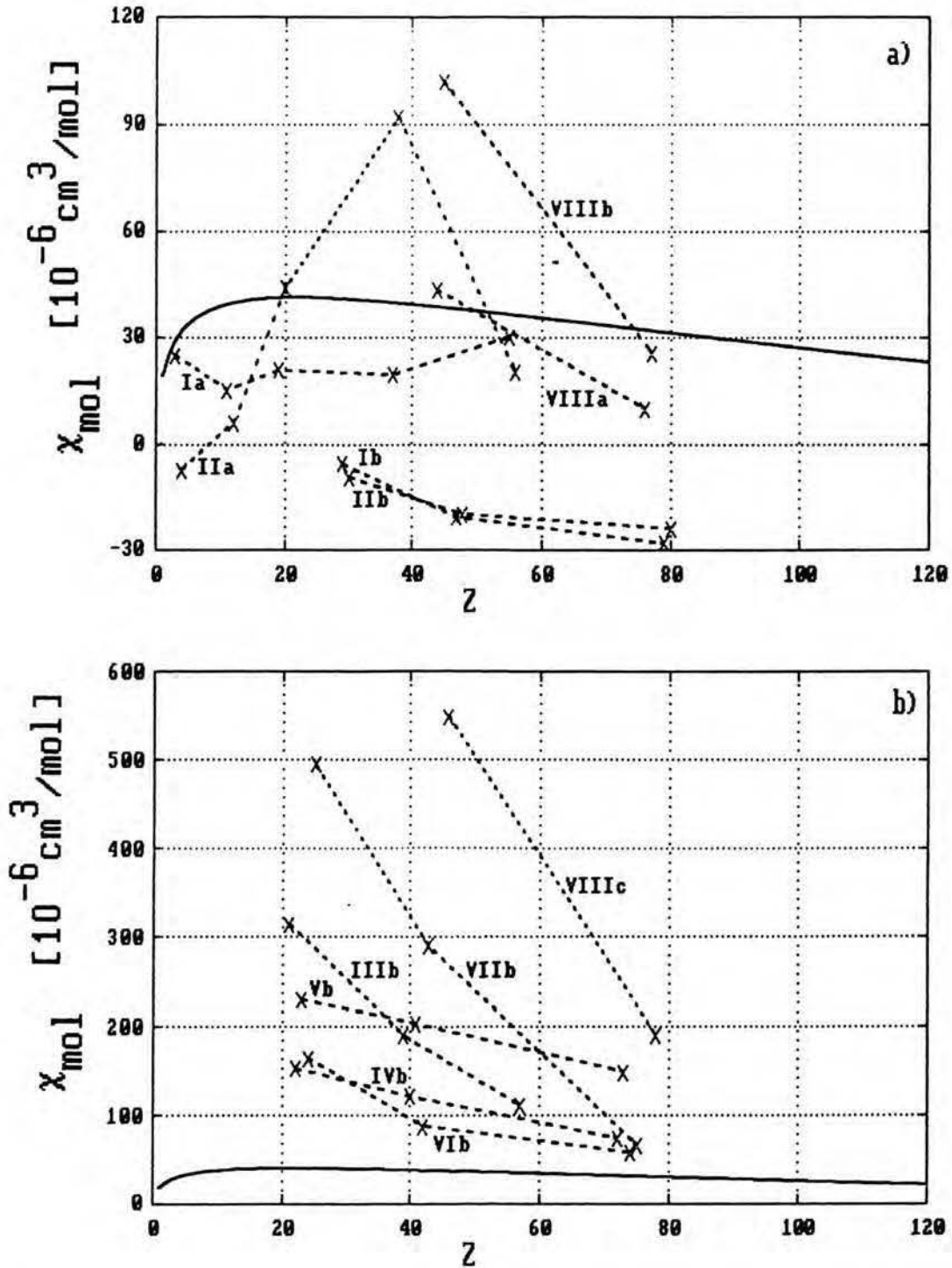
$$\chi_{\text{mol}}^{\text{dia}} = - N_A \frac{1}{6} \alpha^2 \int_0^{r_{00}} r^2 n_0(r) 4\pi r^2 dr \quad ; \quad (\text{VII.106})$$

kwadrat stałej struktury subtelnej $\alpha = e^2 / (c\hbar)$ zastępuje tu - po przeliczeniu na jednostki atomowe (por. dodatek A) - współczynnik $e^2 / (m_e c^2)$, występujący w oryginalnym wyrażeniu (por. np. [26]).

Zakładając, że orbitalny moment pędu niezaburzonego atomu (będący sumą orbitalnych momentów elektronowych) uległ wygaszeniu w polu krystalicznym metalu (por. np. [8,89]), lub po prostu zaniedbując go, a następnie pomijając inne ewentualne przyczynki do całkowitej podatności magnetycznej χ_{mol} (np. paramagnetyzm jądrowy), możemy tę podatność przedstawić jako sumę $\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}}$ i $\chi_{\text{mol}}^{\text{dia}}$:

$$\chi_{\text{mol}} = \chi_{\text{mol}}^{\text{sp}} + \chi_{\text{mol}}^{\text{dia}} \quad . \quad (\text{VII.107})$$

Tak wyznaczona podatność χ_{mol} jest dodatnia w modelu atomu I typu (dla $Q=0$), co ma również miejsce w przypadku większości metali rzeczywistych [91]. Podatność teoretyczna rośnie wraz z Z tylko w przedziale $1 \leq Z < 25$, natomiast dla większych liczb atomowych wartość χ_{mol} jednostajnie maleje, jak to widać wyraźnie na rys. VII.52-a), -b). Taką tendencję spadkową obserwujemy również wśród większości wartości doświadczalnych, pod warunkiem, że porównujemy wartości podatności metali należących do tej samej podgrupy w układzie okresowym; por. rys. VII.52-a), -b). Taki sposób porównywania ma swoje uzasadnienie w podobnej strukturze powłokowej pierwiastków należącej do tej samej podgrupy



Rys. VII.52-a) i -b). Zależność całkowitej podatności magnetycznej χ_{mol} w modelu atomu I typu od liczby atomowej Z (linia ciągła) w porównaniu z wartościami doświadczalnymi [zaznaczonymi krzyżykami (x)] dla metali [91]. Na rys. a) zaznaczono wartości doświadczalne dla metali z następujących
(cd. podpisu na następnej stronie)

podgrup układu okresowego: Ia [Li(3), Na(11), K(19), Rb(37), Cs(55)], Ib [Cu(29), Ag(47), Au(79)], IIa [Be(4), Mg(12), Ca(20), Sr(38), Ba(56)], IIb [Zn(30), Cd(48), Hg(80)], VIIIA [Ru(44), Os(76)], VIIIB [Rh(45), Ir(77)], natomiast na rys. b) z podgrup: IIIb [Sc(21), Y(39), La(57)], IVb [Ti(22), Zr(40), Hf(72)], Vb [V(23), Nb(41), Ta(73)], VIb [Cr(24), Mo(42), W(74)], VIIb [Mn(25), Tc(43), Re(75)], VIIIC [Pd(46), Pt(78)]; w nawiasach kwadratowych i okrągłych zaznaczono odpowiednio symbole i liczby atomowe metali (uwaga: trzy kolumny grupy VIII traktujemy tu jako oddzielne podgrupy - oznaczone literami a, b, c - choć zazwyczaj się tego nie czyni). Punkty eksperymentalne w obrębie każdej podgrupy połączono linią przerywaną.

układu okresowego (por. dyskusję pod rys. VII.6 w sekcji VII.2). Wspomniana tendencja spadkowa podatności magnetycznej ma miejsce aż w 10 na 12 rozważanych podgrup metalicznych, nawet w przypadku metali z grup Ib (Cu, Ag, Au) i IIb (Zn, Cd, Hg), które wykazują ujemną wartość χ_{mol} . Odstępstwo od tej tendencji stanowią podgrupy Ia i IIa, tzn. metale alkaliczne i berylowce, choć i w tych przypadkach - po odrzuceniu Li (Z=3) i Cs (Z=55) - otrzymujemy jakościową zgodność z zależnością teoretyczną; por. rys. VII.52-a). Prawie dla wszystkich metali teoretyczne wartości χ_{mol} różnią się istotnie od wartości doświadczalnych, co należy prawdopodobnie przypisać - w głównej mierze - nieuwzględnieniu przez stosowany model struktury powłokowej atomów. Zwróćmy jednak uwagę, że model ten prawidłowo przewiduje przeciętny rząd wartości χ_{mol} ($10^{-5} \div 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{mol}$).

ROZDZIAŁ VIII :

PODSUMOWANIE.

Zaproponowany model magnetycznego atomu kwantowo-statystycznego stanowi - ze względu na sposób konstrukcji - naturalne rozszerzenie oryginalnego modelu Thomasa-Fermiego z uwzględnieniem efektu wymiany, zwykle zwanego modelem Thomasa-Fermiego-Diraca (TFD). Podobnie jak w modelu Thomasa-Fermiego i modelu TFD również w obecnym modelu układ elektronów w atomie opisuje gęstość elektronowa $n(r)$ o założonej symetrii kulistej, natomiast jako parametry występują jedynie podstawowe stałe przyrody, co oznacza, że opracowana teoria kwantowa jest typu *ab initio*. Do opisu stanu magnetycznego atomu wprowadzono rozkład względnej magnetyzacji $\zeta(r)$, który to rozkład powiązано z polaryzacją spinów elektronowych. Prawidłowo wybrane rozkłady $n(r)$ i $\zeta(r)$ minimalizują funkcjonal energii $E[n, \zeta]$, który - zgodnie z podstawową ideą teorii DFT - jest centralnym obiektem w badanym modelu. Funkcjonał $E[n, \zeta]$ ma postać (II.67) wynikającą z przybliżenia lokalnej gęstości (LDA), przy czym gęstości energii kinetycznej ϵ_{kin} i wymiennej ϵ_x wyrażają się przez $n(r)$ i $\zeta(r)$ tak samo jak w jednorodnym gazie elektronowym.

W pierwszym kroku uproszczono model zakładając niezależność wartości względnej magnetyzacji ζ od położenia r . Założenie $\zeta(r) = \tilde{\zeta} = \text{const.}$ powoduje, że w modelu tym obowiązują analogiczne relacje jak w modelu TFD - zmienione

są jedynie występujące w tych relacjach współczynniki, które zależą od wartości $\tilde{\zeta}$. Otrzymany w takim modelu promień atomu r_0 rośnie kwadratowo wraz ze wzrostem $\tilde{\zeta}$. Przewidywanie to jest trafne w odniesieniu do metali przejściowych grupy 3-d i ich stopów, dla których zaobserwowano kwadratową zależność przyrostu objętości Δv_0 atomów metali od ich spontanicznego momentu magnetycznego M . Należy przy tym zwrócić uwagę na bardzo dobrą - gdy uwzględnimy dużą prostotę modelu - zgodność teoretycznych i doświadczalnych wartości stosunku $\Delta v_0/M^2$.

Z kolei zbadano pełny (tzn. nie uproszczony) model oparty o opisany powyżej funkcjonał energii $E[n, \zeta]$. W modelu tym nie narzucono z góry żadnych ograniczeń na postać rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$ [poza fizycznym żądaniem, aby $n(r) \geq 0$ oraz $-1 \leq \zeta(r) \leq 1$]. Dla takiego funkcjonału dowiedliśmy, że niezerowa magnetyzacja nie może powstawać spontanicznie; do jej wywołania potrzebne jest zewnętrzne pole magnetyczne B . W przypadku $B \neq 0$ - w procesie minimalizacji funkcjonału $E[n, \zeta]$ otrzymujemy dwa możliwe typy atomu: I i II; w atomie II typu występuje wewnętrzna powierzchnia $r=r_1$ nieciągłości rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$. Rozkłady w obu typach atomu otrzymujemy - w pierwszej kolejności - przez rozwiązanie odpowiedniego pojedynczego równania różniczkowego zwyczajnego na $\zeta(r)$ oraz - w obszarze $r_1 \leq r \leq r_0$ atomu II typu - odpowiedniego równania na potencjał $V(r)$. Wzajemne związki pomiędzy $n(r)$, $\zeta(r)$ i $V(r)$ pozwalają na numeryczne wyznaczenie wszystkich interesujących nas rozkładów: $n(r)$,

$\zeta(r)$ i $V(r)$. W procesie rozwiązywania znajdujemy również promień atomowy r_0 oraz - w przypadku atomu II typu - promień r_1 . Rozwiązania można uzyskać dla atomów o dowolnej liczbie atomowej Z i dowolnym nieujemnym ładunku jonowym Q ; dla jonów ujemnych ($Q=-1,-2,\dots$) wspomniane rozwiązania niestety nie istnieją, podobnie zresztą jak to ma miejsce w oryginalnym modelu TFD. Przy pomocy wyznaczonych rozkładów $n(r)$ i $\zeta(r)$ obliczamy z kolei energie atomów E , ich energie jonizacji I_1 , a także całkowite momenty magnetyczne M .

Ważną cechą proponowanego modelu jest to, że wiele problemów pojawiających się w nim udaje się rozwiązać - przynajmniej w dużym stopniu - analitycznie. Szczególnie dotyczy to przypadku słabego pola magnetycznego B . Wówczas $\zeta(r)$ wyraża się analitycznie przez gęstość $n_0(r)$ w oryginalnym modelu TFD, zaś wielkości $\lambda_n(r)$ i $\lambda_V(r)$ - określające w atomie I typu zmiany gęstości $n(r)$ i potencjału $V(r)$ w porównaniu z modelem TFD - możemy wyznaczyć dokładnie przy pomocy równania różniczkowego wyprowadzonego dla małych B ; w atomie II typu znaleziono z kolei analityczne wyrażenia na zmiany promieni r_0-r_{00} i r_1-r_{00} występujące pod wpływem pola B . Dla słabych pól B wyprowadzono również wyrażenia na zmianę energii $E(B)-E(B=0)$ atomów obu typów. Te ostatnie wyrażenia pozwalają na analityczne porównanie energii atomu I i II typu we wspomnianym zakresie pól B . Ponadto w rozważanym modelu atomu magnetycznego udaje się dowieść - podobnie zresztą jak to ma miejsce dla oryginalnego modelu TFD - twierdzenie

wirialne; jego postać jest jednak nieco odmienna niż w przypadku modelu TFD.

Czas pracy numerycznej potrzebny do rozwiązania równań opisujących rozważany atom kwantowo-statystyczny i wyznaczenia jego własności jest znikomy w porównaniu z dokładniejszymi od tych rozwiązań obliczeniami typu Hartree-Focka. Dlatego łatwo można przeprowadzić kompleksowe badania zależności rozwiązań - oraz pochodzących od nich własności atomu - od pola magnetycznego B i liczby atomowej Z . Otrzymane dla atomu I typu wartości współczynnika magnetostrykcji objętościowej $\Delta\nu_0/(\nu_0 B^2)$, podatności magnetycznej χ_{mol} i jej spinowego składnika χ_{mol}^{sp} są - z reguły - jakościowo zgodne z wartościami doświadczalnymi zmierzonymi dla metali. Dotyczy to szczególnie zależności tych wartości od liczby atomowej Z w obrębie poszczególnych podgrup układu okresowego. Należy więc uznać, że opracowany model kwantowo-statystyczny spełnia - w znacznym stopniu - stawiane wobec niego oczekiwania.

Prostota otrzymanego modelu jest z jednej strony - jak to wynika z powyższej dyskusji - jego zaletą, z drugiej strony stanowi jego wadę. Użyty funkcjonal energii $E[n, \zeta]$ jest bowiem zbyt prosty, aby otrzymywana przy jego pomocy gęstość elektronowa $n(r)$ miała charakterystyczną strukturę powłokową atomu (n.b.: dotychczas nie jest znany funkcjonal, który prowadziłby do takiej struktury). Założenie sferyczności atomu-komórki Wignera-Seitza metalu oznacza, że również szczegóły budowy krystalicznej metalu nie są w

rozważanym modelu uwzględnione. Te dwie przyczyny są prawdopodobnie głównym powodem, dla którego model nie daje dobrych przewidywań ilościowych dla poszczególnych metali. Inną niedoskonałością otrzymanego modelu - przynajmniej z teoretycznego punktu widzenia - jest fakt, że atom I typu ma wyższą energię niż atom II typu. Ten ostatni atom nie nadaje się jednak do opisu rzeczywistego metalu w doświadczalnie osiągalnym zakresie (statycznych) pól magnetycznych i dlatego używamy w tym celu - choć pozornie w sprzeczności z teorią DFT (por. dyskusję w rozdziale VII.5 , punkt D) - modelu atomu I typu. Z drugiej strony dla silnych pól ($B > B_{c2} \approx 1.3 \cdot 10^7 \text{Gs}$) atom I typu w ogóle nie istnieje i musimy stosować model atomu II typu.

Przy pomocy proponowanego modelu atomu magnetycznego można wyznaczyć również inne wielkości niż te, które analizowano w niniejszej pracy. W szczególności dotyczy to tzw. magnetycznego czynnika strukturalnego i związanego z nim przekroju czynnego na rozpraszanie neutronów. Można także uwzględnić w modelu zewnętrzne ciśnienie P działające na metal, a następnie także zbadać zależność stałych elastycznych metalu od pola magnetycznego B . Uwzględnienie ciśnienia jest szczególnie interesujące z teoretycznego punktu widzenia, gdyż - jak się okazuje - dla $P > 0$ atom II typu istnieje dopiero dla pól B większych od pewnego minimalnego pola $B_{\min}(P)$. Oznacza to, że dla $0 \leq B < B_{\min}(P)$ proponowany model teoretyczny jednoznacznie prowadzi do atomu I typu. Może mieć to szczególne znaczenie w przypadku,

gdy użyjemy zewnętrznego ciśnienia P jako czynnika, który - rekompensując niedokładności modelu - zmniejszy objętość ν_0 atomu kwantowo-statycznego do eksperymentalnej objętości ν_0^{exp} komórki Wignera-Seitza (objętość ν_0 jest zazwyczaj kilkakrotnie większa od ν_0^{exp}). Być może, że uzyskane wówczas wartości $\Delta\nu_0/(\nu_0 B^2)$, $\chi_{\text{mol}}^{\text{sp}}$ i χ_{mol} będą również bliższe danym doświadczalnym. Należy jednak przy tym pamiętać, że rozważany model traci w ten sposób charakter teorii *ab initio*, gdyż pojawia się w nim fenomenologiczny parametr ν_0^{exp} , do którego dopasowywana jest wartość P .

DODATEK A :

UKŁAD JEDNOSTEK ATOMOWYCH.

Jednostki atomowe tworzy się w oparciu o trzy fundamentalne stałe przyrody - bezwzględną wartość ładunku elektronu e , jego masę m_e i stałą Plancka \hbar - jako kombinacje tych stałych. Poniżej (Tabela A.1) zestawiliśmy (i) definicje jednostek atomowych dla podstawowych wielkości fizycznych używanych w tej pracy, (ii) wartości tych jednostek wyrażone w innych układach jednostek (Gausa, SI, pozaukładowych) [105].

Tabela A.1. Jednostki atomowe.

Wielkość fizyczna	Definicja jednostki atomowej (1 a.u.)	Wartość 1 a.u. w innych jednostkach
ładunek (Q)	e	$4.803206799 \cdot 10^{-10}$ $\text{cm}^{3/2} \text{g}^{1/2} \text{s}^{-1} =$ $1.602177330 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
masa (m)	m_e	$9.1093897 \cdot 10^{-19} \text{ g}$
działanie (S)	\hbar	$1.05457266 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} =$ $= 1.0557266 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s}$
długość (L)	$\frac{\hbar^2}{m_e e^2} \equiv a_0$ a)	$5.29177249 \cdot 10^{-9} \text{ cm} =$ $= 0.529177249 \text{ \AA}$

Tabela A.1. c.d.

energia (E)	$\frac{[1 \text{ a.u.}(Q)]^2}{1 \text{ a.u.}(L)} =$ ^{b)} $= \frac{e^2}{a_0} = \frac{m_e e^4}{\hbar^2}$	2 Ry = = 27.2113962 eV
indukcja magnetyczna (\bar{B})	$\left[\frac{1 \text{ a.u.}(E)}{[1 \text{ a.u.}(L)]^3} \right]^{1/2} =$ ^{c)} $= \frac{e}{a_0^2} = \frac{m_e^2 e^5}{\hbar^4}$	17.15256038 MGs = = 1.715256038 kT
moment magnetyczny (\bar{M})	$\frac{1 \text{ a.u.}(E)}{1 \text{ a.u.}(\bar{B})} =$ ^{d)} $= e a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e}$	$\frac{2}{\alpha} \mu_B =$ ^{e)} = $2.54174854 \cdot 10^{-18} \text{Gs} \cdot \text{cm}^3$
podatność magnetyczna (χ)	$\frac{1 \text{ a.u.}(\bar{M})}{1 \text{ a.u.}(\bar{B})} =$ ^{f)} $= a_0^3 = \frac{\hbar^6}{m_e^3 e^6}$	$1.481847435 \cdot 10^{-25} \text{cm}^3$

a) a_0 - pierwszy promień Bohra

b) Energia oddziaływania 2 ładunków punktowych Q_1 , Q_2 odległych od siebie o r_{12} wynosi $\frac{Q_1 Q_2}{r_{12}}$.

c) Gęstość energii pola magnetycznego \bar{B} wynosi $\frac{1}{8\pi} B^2$.

d) Energia oddziaływania momentu magnetycznego \bar{M} z polem \bar{B} równa jest $-\bar{M} \cdot \bar{B}$.

e) $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = 7.29735080 \cdot 10^{-3}$ (wielkość bezwymiarowa) jest stałą struktury subtelnej, a $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} = \frac{\alpha}{2} \text{a.u.} = 0.92740154 \cdot 10^{-20} \text{Gs} \cdot \text{cm}^3$ oznacza magneton Bohra;
 $c = 2.99792458 \cdot 10^{10} \text{cm/s}$ - prędkość światła w próżni.

f) Podatność magnetyczna χ wyraża się przez stosunek momentu magnetycznego M do natężenia pola magnetycznego H , które ten moment wywołało; jednostka natężenia pola

magnetycznego H równa się jednostce indukcji magnetycznej B , gdyż $B=H+4\pi\mathcal{M}$, gdzie \mathcal{M} jest makroskopową gęstością magnetyzacji.

DODATEK B :

RELACJE SKALOWANIA SKŁADNIKÓW ENERGII ATOMU
KWANTOWO-STATYSTYCZNEGO W PRZYBLIŻENIU STAŁEJ
WZGLĘDNEJ MAGNETYZACJI.

W przybliżeniu stałej względnej magnetyzacji [$\zeta(r)=\tilde{\zeta}$; por. rozdz. III.1] poszczególne składniki energii wewnętrznej E^0 [por. (III.3)] atomu kwantowo-statystycznego - tzn. E_{kin} , E_x , E_{ee}^{cl} i E_{en} - spełniają relacje skalowania (III.33-36). Z relacji tych wynika, że analogiczna zależność (III.32) dotyczy energii E^0 jako sumy wymienionych składników. W rozdziale III.2 wyprowadziliśmy - przykładowo - relację skalowania (III.33) energii kinetycznej E_{kin} . Obecnie uzasadnimy słuszność pozostałych relacji skalowania.

W przypadku energii E_x i E_{en} dowód odpowiadających im relacji skalowania (III.34) i (III.36) przebiega zupełnie analogicznie jak dla E_{kin} . Najpierw, mianowicie, w całkach definiujących te energie [por. odpowiednio (II.60) i (II.63), a także (III.3)] dokonujemy zmiany wektorowej zmiennej całkowania \bar{r} na zmienną \bar{x} zdefiniowaną w równaniu (III.37). Następnie korzystamy z relacji skalowania (III.29) gęstości elektronowej $n(x)$ (traktowanej tu jako funkcja $x \equiv |\bar{x}|$), po czym wprowadzamy nową zmienną całkowania \bar{R} określoną w równaniu (III.39). W ten sposób otrzymujemy:

$$E_x(Z, q, \tilde{\alpha}_a, \tilde{\alpha}_k) =$$
$$= - \tilde{\alpha}_a \int n^{4/3} \left(x = \frac{r}{a(Z, \tilde{\alpha}_k)}; Z, q, \tilde{\alpha}_a, \tilde{\alpha}_k \right) d\bar{r} =$$

$$\begin{aligned}
&= - \tilde{\kappa}_a a^3(Z, \tilde{\kappa}_k) \int n^{4/3}(x; Z, q, \tilde{\kappa}_a, \tilde{\kappa}_k) d\bar{x} = \\
&= - \tilde{\kappa}_a a^3(Z, \tilde{\kappa}_k) [s_a^3 s_k^{-3}]^{4/3} \int n^{4/3}(x; s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) d\bar{x} = \\
&= \tilde{\kappa}_a a^3(Z, \tilde{\kappa}_k) s_a^4 s_k^{-4} [\kappa_{a0} a^3(s_a^{-3/2} Z, \kappa_{k0})]^{-1}. \\
\left\{ - \kappa_{a0} a^3(s_a^{-3/2} Z, \kappa_{k0}) \int n^{4/3}(x; s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) d\bar{x} \right\} &= \\
&= \tilde{\kappa}_a a^3(Z, \tilde{\kappa}_k) s_a^4 s_k^{-4} [\kappa_{a0} a^3(s_a^{-3/2} Z, \kappa_{k0})]^{-1}. \\
\left\{ - \kappa_{a0} \int n^{4/3}\left(x = \frac{R}{a(s_a^{-3/2} Z, \kappa_{k0})}; s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}\right) d\bar{R} \right\} &= \\
&= s_a^{7/2} s_k^{-1} E_x(s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) \quad , \quad (B.1)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&E_{en}(Z, q, \tilde{\kappa}_a, \tilde{\kappa}_k) = \\
&= - Z \int n\left(x = \frac{r}{a(Z, \tilde{\kappa}_k)}; Z, q, \tilde{\kappa}_a, \tilde{\kappa}_k\right) r^{-1} d\bar{r} = \\
&= - Z a^2(Z, \tilde{\kappa}_k) \int n(x; Z, q, \tilde{\kappa}_a, \tilde{\kappa}_k) x^{-1} d\bar{x} = \\
&= - Z a^2(Z, \tilde{\kappa}_k) [s_a^3 s_k^{-3}] \int n(x; s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) x^{-1} d\bar{x} = \\
&= Z a^2(Z, \tilde{\kappa}_k) s_a^3 s_k^{-3} [s_a^{-3/2} Z a^2(s_a^{-3/2} Z, \kappa_{k0})]^{-1}. \\
\left\{ - s_a^{-3/2} Z a^2(s_a^{-3/2} Z, \kappa_{k0}) \int n(x; s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) x^{-1} d\bar{x} \right\} &= \\
&= Z a^2(Z, \tilde{\kappa}_k) s_a^3 s_k^{-3} [s_a^{-3/2} Z a^2(s_a^{-3/2} Z, \kappa_{k0})]^{-1}.
\end{aligned}$$

$$\left\{ - s_a^{-3/2} Z \int n(x = \frac{R}{a(s_a^{-3/2} Z, \alpha_{k0})}; s_a^{-3/2} Z, q, \alpha_{a0}, \alpha_{k0}) R^{-1} d\bar{R} \right\} =$$

$$= s_a^{7/2} s_k^{-1} E_{en}(s_a^{-3/2} Z, q, \alpha_{a0}, \alpha_{k0}) \quad (B.2)$$

Dla napisania ostatecznych równości (B.1) i (B.2) skorzystaliśmy z zależności (III.12) współczynnika a od Z i $\tilde{\alpha}_k$ oraz definicji (III.26,28) wielkości s_a i s_k . Jednocześnie, wyrażenia w nawiasach {...} zidentyfikowaliśmy - zgodnie z pierwszymi równościami odpowiednio w (B.1) i (B.2) - jako energie E_x i E_{en} odpowiadające zmienionej liczbie atomowej równej $s_a^{-3/2} Z$, temu samemu q oraz zerowej względnej magnetyzacji ($\zeta=0$), dla której $\tilde{\alpha}_a = \alpha_{a0}$ i $\tilde{\alpha}_k = \alpha_{k0}$.

Energia E_{ee}^{cl} wyraża się przez podwójną całkę (II.62). Dlatego dowodząc relacji skalowania (III.35) odpowiadającej tej energii, musimy dokonać zmiany obydwu zmiennych wektorowych \bar{r} , \bar{r}' występujących w tej całce. Mianowicie - oprócz zmiennej \bar{x} zdefiniowanej w równaniu (III.37) - w analogiczny sposób wprowadzamy zmienną wektorową \bar{x}' :

$$\bar{x}' = \frac{\bar{r}'}{a(Z, \tilde{\alpha}_k)} \quad (B.3)$$

o długości x' . Gdy po takiej zmianie zmiennych skorzystamy z relacji skalowania (III.29) gęstości $n(x)$, wówczas otrzymamy następujące wyrażenie:

$$E_{ee}^{cl}(Z, q, \tilde{\alpha}_a, \tilde{\alpha}_k) =$$

$$= \frac{1}{2} \iint n(x = \frac{r}{a(Z, \tilde{\alpha}_k)}; Z, q, \tilde{\alpha}_a, \tilde{\alpha}_k) n(x = \frac{r'}{a(Z, \tilde{\alpha}_k)}; Z, q, \tilde{\alpha}_a, \tilde{\alpha}_k) \cdot$$

$$|\bar{r} - \bar{r}'|^{-1} d\bar{r} d\bar{r}' =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} a^5(Z, \tilde{x}_k) \iint n(x; Z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) n(x'; Z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) |\bar{x} - \bar{x}'|^{-1} d\bar{x} d\bar{x}' = \\
&= \frac{1}{2} a^5(Z, \tilde{x}_k) \left[s_a^3 s_k^{-3} \right] \left[s_a^3 s_k^{-3} \right]. \\
&\iint n(x; s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) n(x'; s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) |\bar{x} - \bar{x}'|^{-1} d\bar{x} d\bar{x}' = \\
&= a^5(Z, \tilde{x}_k) s_a^6 s_k^{-6} \left[a^5(s_a^{-3/2} Z, \kappa_{k0}) \right]^{-1}. \\
&\left\{ \frac{1}{2} a^5(s_a^{-3/2} Z, \kappa_{k0}) \iint n(x; s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) \cdot \right. \\
&\quad \left. n(x'; s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) |\bar{x} - \bar{x}'|^{-1} d\bar{x} d\bar{x}' \right\} \quad (B.4)
\end{aligned}$$

W ostatniej całce dokonujemy ponownej zmiany zmiennych całkowania, wprowadzając zmienną \bar{R} (III.39) oraz analogiczną zmienną \bar{R}' :

$$\bar{R}' = a(s_a^{-3/2}, \kappa_{k0}) \bar{x}' \quad (B.5)$$

Korzystając następnie z definicji wielkości a oraz s_a i s_k [por. odpowiednio (III.12) oraz (III.26) i (III.28)], otrzymujemy ostatecznie relację skalowania (III.35):

$$\begin{aligned}
&E_{ee}^{cl}(Z, q, \tilde{x}_a, \tilde{x}_k) = \\
&= a^5(Z, \tilde{x}_k) s_a^6 s_k^{-6} \left[a^5(s_a^{-3/2} Z, \kappa_{k0}) \right]^{-1}. \\
&\left\{ \frac{1}{2} \iint n(x = \frac{R}{a(s_a^{-3/2} Z, \kappa_{k0})}; s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) \cdot \right. \\
&\quad \left. n(x' = \frac{R'}{a(s_a^{-3/2} Z, \kappa_{k0})}; s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) |\bar{R} - \bar{R}'|^{-1} d\bar{R} d\bar{R}' \right\} =
\end{aligned}$$

$$= s_a^{7/2} s_k^{-1} E_{ee}^{cl}(s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0}) \quad , \quad (B.6)$$

gdzie wyrażenie w nawiasach {...} identyfikujemy jako energię $E_{ee}^{cl}(s_a^{-3/2} Z, q, \kappa_{a0}, \kappa_{k0})$ zgodnie z pierwszą równością w (B.4).

DODATEK C :

UOGÓLNIONA METODA MNOŻNIKÓW LAGRANGE'A.

Założmy, że szukamy minimum pewnego funkcjonału $\mathcal{F}[f_1, \dots, f_M]$ zależnego od M funkcji f_1, \dots, f_M przy spełnieniu M więzów w postaci

$$\mathcal{W}_i[f_1, \dots, f_M] = c_i \quad , \quad i=1, \dots, M \quad , \quad (C.1)$$

gdzie \mathcal{W}_i są pewnymi funkcjonalami, natomiast c_i są stałymi. Na wartości funkcji f_1, \dots, f_M (lub przynajmniej niektórych z nich) mogą być również nałożone dodatkowe ograniczenia, np. typu:

$$a_i \leq f_i(x) \leq b_i \quad , \quad (C.2)$$

które wynikają np. z fizycznego sensu tych funkcji [por. (II.71)]; x oznacza tu argument funkcji f_i (w ogólności wielowymiarowy), natomiast a_i, b_i są stałymi [w szczególności może zachodzić $a_i = -\infty, b_i = +\infty$ i wówczas nierówność (C.2) nie stanowi żadnego ograniczenia na funkcję f_i].

Gdy przy więzach (C.1,2) funkcjonał $\mathcal{F}[f_1, \dots, f_M]$ osiąga minimum dla pewnych funkcji f_1, \dots, f_M , oznacza to, że dla dowolnych innych funkcji f'_1, \dots, f'_M spełniających warunki (C.1):

$$\mathcal{W}_i[f'_1, \dots, f'_M] = \mathcal{W}_i[f_1, \dots, f_M] = c_i \quad (C.3)$$

($i=1, \dots, M$) oraz (C.2) zachodzi nierówność:

$$\mathcal{F}[f_1, \dots, f_M] < \mathcal{F}[f'_1, \dots, f'_M] \quad . \quad (C.4)$$

Znalezienie minimalizujących funkcji f_1, \dots, f_M

znakomicie ułatwia zastosowanie tzw. metody mnożników Lagrange'a, w której zamiast $\mathcal{F}[f_1, \dots, f_M]$ minimalizuje się funkcjonał

$$\mathcal{X}_\mu[f_1, \dots, f_M] \equiv \mathcal{F}[f_1, \dots, f_M] - \sum_{i=1}^M \mu_i \mathcal{W}_i[f_1, \dots, f_M] \quad , \quad (C.5)$$

gdzie μ_1, \dots, μ_M są stałymi, zwanymi mnożnikami Lagrange'a; dolny indeks μ w funkcjonale $\mathcal{X}_\mu[f_1, \dots, f_M]$ zaznacza jego zależność od tych mnożników; formalnie można przyjąć, że

$$\mu = (\mu_1, \dots, \mu_M). \quad (C.6)$$

Pokażemy bowiem, że jeśli funkcje $f_1=f_1^\mu, \dots, f_M=f_M^\mu$ minimalizują funkcjonał $\mathcal{X}_\mu[f_1, \dots, f_M]$ przy spełnieniu (ewentualnych) warunków (C.2), to przy odpowiednim wyborze μ minimalizują one również $\mathcal{F}[f_1, \dots, f_M]$ z więzami (C.1,2).

Dobierzmy mianowicie wartości μ_1, \dots, μ_M tak, aby funkcje $f_1=f_1^\mu, \dots, f_M=f_M^\mu$ spełniały - oprócz (C.2) - również warunki (C.1). W ten sposób dostajemy zależność mnożników Lagrange'a μ_1, \dots, μ_M od występujących w tych warunkach stałych c_1, \dots, c_M :

$$\mu_i = \mu_i(c_1, \dots, c_M) \quad , \quad (C.7)$$

$i=1, \dots, M$. Niech f'_1, \dots, f'_M będą dowolnymi innymi funkcjami spełniającymi warunki (C.1) z tymi samymi stałymi c_i [por. (C.3)] oraz (ewentualne) dodatkowe ograniczenia (C.2). Wówczas z określenia f_1^μ, \dots, f_M^μ jako funkcji minimalizujących funkcjonał $\mathcal{X}_\mu[f_1, \dots, f_M]$ [przy spełnieniu warunków (C.2)] wynika, że dla $\mu_i = \mu_i(c_1, \dots, c_M)$ ($i=1, \dots, M$) zachodzą następujące relacje:

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}[f_1^\mu, \dots, f_M^\mu] - \sum_{i=1}^M \mu_i c_i &= \mathcal{F}[f_1^\mu, \dots, f_M^\mu] - \sum_{i=1}^M \mu_i \mathcal{V}_i[f_1^\mu, \dots, f_M^\mu] = \\
&= \mathcal{X}_\mu[f_1^\mu, \dots, f_M^\mu] < \mathcal{X}_\mu[f_1', \dots, f_M'] = \\
&= \mathcal{F}[f_1', \dots, f_M'] - \sum_{i=1}^M \mu_i \mathcal{V}_i[f_1', \dots, f_M'] = \\
&= \mathcal{F}[f_1', \dots, f_M'] - \sum_{i=1}^M \mu_i c_i \quad . \quad (C.8)
\end{aligned}$$

Stąd dostajemy natychmiast nierówność:

$$\mathcal{F}[f_1^\mu, \dots, f_M^\mu] < \mathcal{F}[f_1', \dots, f_M'] \quad , \quad (C.9)$$

która oznacza, że dla mnożników μ_1, \dots, μ_M odpowiadających stałym c_1, \dots, c_M [por. (C.7) i dyskusję powyżej] funkcje $f_1=f_1^\mu, \dots, f_M=f_M^\mu$ minimalizują funkcjonał $\mathcal{F}[f_1, \dots, f_M]$ z więzami (C.1,2), co ostatecznie dowodzi słuszności metody mnożników Lagrange'a.

Przedstawiony powyżej dowód tej metody jest prawdziwy dla każdego funkcjonału $\mathcal{F}[f_1, \dots, f_M]$, a więc również wtedy, gdy wariacja $\delta\mathcal{F}[f_1, \dots, f_M]$ tego funkcjonału nie_znika w punkcie jego minimum. Zazwyczaj bowiem metodę mnożników Lagrange'a stosuje się dla funkcjonałów \mathcal{F} , które w punkcie swojego minimum spełniają równanie:

$$\delta\mathcal{F}[f_1, \dots, f_M] = \sum_{i=1}^M \int \frac{\delta\mathcal{F}[f_1, \dots, f_M]}{\delta f_i(x)} \delta f_i(x) dx = 0 \quad , \quad (C.10)$$

gdzie $\delta f_i(x)$ są wariacjami funkcji $f_i(x)$, natomiast wielkości $\delta\mathcal{F}[f_1, \dots, f_M]/\delta f_i(x)$ oznaczają pochodne funkcjonalne (por. np. [106]). Równanie to wynika - przy

założeniu, że wariacje $\delta f_1(x), \dots, \delta f_M(x)$ mogą przyjmować dowolny znak w każdym punkcie x - z nierówności

$$\delta \mathcal{F}[f_1, \dots, f_M] \geq 0 \quad (\text{C.11})$$

otrzymanej z zasady wariacyjnej (C.4) (dla $f'_i = f_i + \delta f_i$ różnica $\mathcal{F}[f'_1, \dots, f'_M] - \mathcal{F}[f_1, \dots, f_M]$ jest bowiem - po odrzuceniu członów nieliniowych względem infinitesimalnie małych wariacji δf_i - równa $\delta \mathcal{F}[f_1, \dots, f_M]$). Na wariacje $\delta f_i(x)$ mogą być jednak narzucone - oprócz równań

$$\delta \mathcal{W}_i[f_1, \dots, f_M] = \sum_{i=1}^M \int \frac{\delta \mathcal{W}_i[f_1, \dots, f_M]}{\delta f_i(x)} \delta f_i(x) dx = 0 \quad (\text{C.12})$$

($i=1, \dots, M$) uzyskanych z więzów (C.1) - także dodatkowe warunki wynikające z ewentualnych ograniczeń (C.2) nałożonych na wartości funkcji $f_i(x)$. Dzieje się tak wówczas, gdy w pewnych obszarach x funkcje $f_i(x)$ osiągają swoje graniczne wartości [tzn. a_i lub b_i ; por. (C.2)], wobec czego wariacje $\delta f_i(x)$ tych funkcji nie mogą mieć dowolnego znaku w tych obszarach [gdyż funkcje wariacyjne $f'_i(x) = f_i(x) + \delta f_i(x)$ podlegają tym samym ograniczeniom (C.2) co $f_i(x)$; por. też dyskusję pod (IV.10)]. Oznacza to, że wówczas równanie (C.10) nie jest - na ogół - spełnione, choć dla dowolnych dozwolonych wariacji $\delta f_i(x)$ zawsze zachodzi nierówność (C.11).

DODATEK D :

WSPÓLCZYNNIKI ROZWIŃC FUNKCJI $Y(\zeta)$ (V.59)

I $G(\zeta)$ (V.77).

W tym dodatku podajemy wyrażenia na współczynniki Y_{-1} , Y_0, \dots, Y_{10} oraz $G_{-2}, G_{-1}, \dots, G_9$ występujące odpowiednio w rozwinięciu (V.107) i (V.108) funkcji $Y(\zeta)$ [por. (V.59)] i $G(\zeta)$ [por. (V.77)] względem ζ . Wyprowadzenie tych współczynników jest bardzo pracochłonne i dlatego przedstawimy poniżej jedynie ich ostateczną postać.

W tym celu wygodnie jest uprzednio wprowadzić bezwymiarowe funkcje

$$\tilde{Y}(\zeta) = \frac{Y(\zeta)}{y_{00}} \quad , \quad (D.1)$$

$$\tilde{G}(\zeta) = \frac{\kappa_{k0}}{2 \kappa_{a0}} G(\zeta) \quad , \quad (D.2)$$

gdzie y_{00} równa się $\frac{1}{2} \kappa_{a0} / \kappa_{k0}$ [por. (V.53,54)]. Funkcje te można wyrazić przy pomocy bezwymiarowych stosunków

$$s_a(\zeta) = \frac{\kappa_a(\zeta)}{\kappa_{a0}} \quad , \quad (D.3)$$

$$s_k(\zeta) = \frac{\kappa_k(\zeta)}{\kappa_{k0}} \quad (D.4)$$

[por. (III.26,28)] oraz bezwymiarowego pola magnetycznego

$$b = \frac{\kappa_{k0}}{2 \kappa_{a0}} \mu_B B \quad (D.5)$$

[por. (VI.60)]; wówczas otrzymujemy:

$$\tilde{Y}(\zeta) = \frac{s'_a(\zeta)}{s'_k(\zeta)} + \left[\left(\frac{s'_a(\zeta)}{s'_k(\zeta)} \right)^2 + \frac{4b}{s'_k(\zeta)} \right]^{1/2} \quad , \quad (D.6)$$

$$\tilde{G}(\zeta) = \frac{5}{12} s_k(\zeta) \tilde{Y}^2(\zeta) - \frac{2}{3} s_a(\zeta) \tilde{Y}(\zeta) - b \zeta \quad , \quad (D.7)$$

gdzie $s'_a(\zeta)$, $s'_k(\zeta)$ oznaczają pochodne funkcji $s_a(\zeta)$, $s_k(\zeta)$ względem ζ . Funkcje $\tilde{Y}(\zeta)$ i $\tilde{G}(\zeta)$ mają analogiczne rozwinięcia względem ζ jak $Y(\zeta)$ i $G(\zeta)$:

$$\tilde{Y}(\zeta) = \sum_{i=-1}^{10} \tilde{Y}_i \zeta^{i/2} + o(\zeta^{11/2}) \quad , \quad (D.8)$$

$$\tilde{G}(\zeta) = \sum_{i=-2}^9 \tilde{G}_i \zeta^{i/2} + o(\zeta^{11/2}) \quad (D.9)$$

[por. (V.107,108)], przy czym pomiędzy współczynnikami Y_i i \tilde{Y}_i oraz G_i i \tilde{G}_i zachodzą - zgodnie z zależnościami (D.1,2) - następujące związki:

$$Y_i = y_{00} \tilde{Y}_i \quad , \quad (D.10)$$

$$G_i = \frac{\kappa_{a0}^2}{\kappa_{k0}} \tilde{G}_i \quad . \quad (D.11)$$

Współczynniki \tilde{Y}_i i \tilde{G}_i obliczamy wstawiając do wyrażenia (D.6) na $\tilde{Y}(\zeta)$ i (D.7) na $\tilde{G}(\zeta)$ rozwinięcia współczynników $s_a(\zeta)$ i $s_k(\zeta)$ w szereg względem ζ , a następnie rozwijając w szeregi Taylora występujące w tych wyrażeniach funkcje potęgowe typu $(A+x)^p$ [gdzie x jest małe w porównaniu ze stałą A , zaś wykładnik p przyjmuje wartości -1 , $\frac{1}{2}$, 2 ; por. (D.6,7)]. Wykorzystując cztery pierwsze wyrazy w rozwinięciach $s_a(\zeta)$ i $s_k(\zeta)$ - tzn. te, które są podane w równaniach (V.105,106) - możemy wyznaczyć wszystkie współczynniki \tilde{Y}_{-1} , \tilde{Y}_0 , ..., \tilde{Y}_{10} oraz \tilde{G}_{-2} , \tilde{G}_{-1} , ..., \tilde{G}_9 wyszczególnione w rozwinięciach (D.8) i (D.9) [wyznaczenie

dalszych współczynników \tilde{Y}_i i \tilde{G}_i , wymaga uwzględnienia wyższych wyrazów w rozwinięciach $s_a(\zeta)$ i $s_k(\zeta)$].

W ten sposób otrzymano następujące wyrażenia na współczynniki $\tilde{Y}_{-1}, \tilde{Y}_0, \dots, \tilde{Y}_{10}$:

$$\tilde{Y}_{-1} = \sqrt{\frac{18 b}{5}} \quad , \quad (D.12)$$

$$\tilde{Y}_0 = \frac{2}{5} \quad , \quad (D.13)$$

$$\tilde{Y}_1 = \sqrt{\frac{18 b}{5}} a_1 \quad , \quad (D.14)$$

$$\tilde{Y}_2 = 0 \quad , \quad (D.15)$$

$$\tilde{Y}_3 = \sqrt{\frac{18 b}{5}} \left(a_2 - \frac{1}{3^3} \right) \quad (D.16)$$

$$\tilde{Y}_4 = \frac{2}{3^2 \cdot 5} \quad , \quad (D.17)$$

$$\tilde{Y}_5 = \sqrt{\frac{18 b}{5}} \left(a_3 - \frac{1}{3^3} a_1 \right) \quad , \quad (D.18)$$

$$\tilde{Y}_6 = 0 \quad , \quad (D.19)$$

$$\tilde{Y}_7 = \sqrt{\frac{18 b}{5}} \left(a_4 - \frac{1}{3^3} a_2 - \frac{1}{3^4} \right) \quad , \quad (D.20)$$

$$\tilde{Y}_8 = \frac{2 \cdot 13}{3^5 \cdot 5} \quad , \quad (D.21)$$

$$\tilde{Y}_9 = \sqrt{\frac{18 b}{5}} \left(a_5 - \frac{1}{3^3} a_3 - \frac{1}{3^4} a_1 \right) \quad , \quad (D.22)$$

$$\tilde{Y}_{10} = 0 \quad , \quad (D.23)$$

gdzie wprowadzono pomocnicze wielkości a_1, \dots, a_5 , które zależą od b i są odpowiednio równe:

$$a_1 = \frac{1}{3^2 \cdot 5 b} \quad , \quad (D.24)$$

$$a_2 = - \frac{1}{2 \cdot 3^4 \cdot 5^2 b^2} , \quad (D.25)$$

$$a_3 = \frac{2^3}{3^5 \cdot 5 b} + \frac{1}{2 \cdot 3^6 \cdot 5^3 b^3} , \quad (D.26)$$

$$a_4 = - \frac{2^3}{3^7 \cdot 5^2 b^2} - \frac{1}{2^3 \cdot 3^8 \cdot 5^3 b^4} , \quad (D.27)$$

$$a_5 = \frac{2^4}{3^7 b} + \frac{2^2}{3^8 \cdot 5^3 b^3} + \frac{7}{2^3 \cdot 3^{10} \cdot 5^5 b^5} . \quad (D.28)$$

Z kolei współczynniki \tilde{G}_{-2} , \tilde{G}_{-1} , ..., \tilde{G}_9 wyrażają się przez \tilde{Y}_{-1} , \tilde{Y}_0 , ..., \tilde{Y}_{10} oraz b następująco:

$$\tilde{G}_{-2} = \frac{3b}{2} , \quad (D.29)$$

$$\tilde{G}_{-1} = - \frac{1}{3} \tilde{Y}_{-1} , \quad (D.30)$$

$$\tilde{G}_0 = - \frac{2}{15} , \quad (D.31)$$

$$\tilde{G}_1 = - \frac{1}{3} \tilde{Y}_1 , \quad (D.32)$$

$$\tilde{G}_2 = - \frac{5b}{2 \cdot 3^2} , \quad (D.33)$$

$$\tilde{G}_3 = \frac{2}{3^3} \tilde{Y}_{-1} - \frac{1}{3} \tilde{Y}_3 , \quad (D.34)$$

$$\tilde{G}_4 = \frac{2}{3^3 \cdot 5} , \quad (D.35)$$

$$\tilde{G}_5 = \frac{2}{3^3} \tilde{Y}_1 - \frac{1}{3} \tilde{Y}_5 , \quad (D.36)$$

$$\tilde{G}_6 = - \frac{2^4 b}{3^5} , \quad (D.37)$$

$$\tilde{G}_7 = \frac{23}{3^6} \tilde{Y}_{-1} + \frac{2}{3^3} \tilde{Y}_3 - \frac{1}{3} \tilde{Y}_7 , \quad (D.38)$$

$$\tilde{G}_8 = \frac{2^5}{3^6 \cdot 5} , \quad (D.39)$$

$$\tilde{G}_9 = \frac{23}{3^6} \tilde{Y}_1 + \frac{2}{3^3} \tilde{Y}_5 - \frac{1}{3} \tilde{Y}_9 . \quad (D.40)$$

LITERATURA.

- [1] J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities* (Oxford University Press, London 1932).
- [2] J. H. Van Vleck, *Rev. Mod. Phys.* 17, 27 (1945).
- [3] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism* (Van Nostrand, New York 1955).
- [4] J. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience, New York 1963).
- [5] G. T. Rado, H. Suhl (*red.*), *Magnetism*, *t. t. I-V* (Academic, New York 1963-1973).
- [6] J. C. Verstelle, D. A. Curtis, D. J. E. Ingram, J. E. Wertz, S. V. Vonsovski, B. V. Karpenko, S. Methfessel, D. C. Mattis, F. Keffer, W. J. Carr, W. Von Döring, E. Von Kneller, w *Handbuch der Physik*, *t. t. 18/1, 18/2*, pod *red.* H. P. J. Wijn (Springer, Berlin 1968).
- [7] J. Crangle, *The Magnetic Properties of Solids* (Arnold, London 1977).
- [8] R. M. White, *Kwantowa teoria magnetyzmu* (PWN, Warszawa 1979).
- [9] D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism* (Springer, Berlin 1981).
- [10] P. Weiss, *J. Physique* 6 (4), 661 (1907).
- [11] W. Heisenberg, *Z. Physik* 49, 619 (1928).
- [12] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24, 111 (1927).
- [13] V. Fock, *Z. Physik* 61, 126 (1930).
- [14] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 26, 376 (1930).
- [15] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1950).
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965).
- [17] O. Gunnarsson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- [18] S. Doniach, E. H. Sondheimer, *Green's Functions for Solid State Physicists* (Benjamin, Reading Mass. 1974).
- [19] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* 47, 773 (1975).
- [20] L. Onsager, *Phys. Rev.* 65, 117 (1944).

- [21] L. Onsager, *Nuovo Cimento suppl.* **6**, 261 (1949).
- [22] N. Andrei, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 379 (1980).
- [23] P. B. Wiegmann et al, *Phys. Lett.* **81A**, 175, 179 (1981).
- [24] P. Gombas, *Die Statistische Theorie der Atoms und Ihre Anwendungen* (Springer, Wien 1949; *tłum. ros.*: Izd. Inost. Lit., Moskwa 1951).
- [25] N. H. March, *Adv. Phys.* **6**, 1 (1957).
- [26] N. H. March, *Self-Consistent Fields in Atoms* (Pergamon, Oxford 1975).
- [27] E. H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 603 (1981).
- [28] N. H. March, *w Theory of the Inhomogeneous Electron Gas*, *pod red.* S. Lundqvist, N. H. March (Plenum, New York 1983).
- [29] B.-G. Englert, *Semiclassical Theory of Atoms* (Springer, Berlin 1988).
- [30] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [31] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [32] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [33] E. Wigner, F. Seitz, *Phys. Rev.* **43**, 804 (1933); **46**, 509 (1934).
- [34] J.C. Slater, H. M. Krutter, *Phys. Rev.* **47**, 559 (1935).
- [35] S. L. Altmann, B. L. Davies, A. R. Harford, *J. Phys. C* **1**, 1633 (1968).
- [36] F. Seitz, *The Modern Theory of Solids* (McGraw-Hill, New York 1940).
- [37] S. Raimes, *The Wave Mechanics of Electrons in Metals* (North Holland, Amsterdam 1961).
- [38] W. A. Harrison, *Teoria ciała stałego* (PWN, Warszawa 1968).
- [39] H. Jensen, *Z. Physik* **111**, 373 (1939).
- [40] R. P. Feynman, N. Metropolis, E. Teller, *Phys. Rev.* **75**, 1561 (1949).
- [41] W. M. Elsasser, *Science* **113**, 105 (1951).
- [42] N. H. March, *Proc. Phys. Soc.* **68**, 726 (1955).
- [43] R. Latter, *Phys. Rev.* **99**, 510 (1955).
- [44] L. H. Thomas, K. Umeda, *J. Chem. Phys.* **24**, 1113 (1956).
- [45] R. D. Cowan, J. Ashkin, *Phys. Rev.* **105**, 144 (1957).

- [46] J. F. Barnes, R. D. Cowan, *Phys. Rev.* 132, 236 (1963).
- [47] D. M. Glossman et al, *J. Physique* 46, 173 (1985).
- [48] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [49] W. Kohn, P. Vashishta, *w Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, pod red. S. Lundqvist, N. H. March* (Plenum, New York 1983).
- [50] A. S. Bamzai, B. M. Deb, *Rev. Mod. Phys.* 53, 95 (1981).
- [51] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum, New York 1981).
- [52] A. R. Williams, U. von Barth, *w Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, pod red. S. Lundqvist, N. H. March* (Plenum, New York 1983).
- [53] L. Kleinman, *Phys. Rev. B* 10, 2221 (1974);
Phys. Rev. B 12, 3512 (1975).
- [54] J. P. Dahl, J. Avery (*red.*), *Local Density Approximations in Quantum Chemistry and Solid State Physics* (Plenum, New York 1984).
- [55] J. L. Gázquez, J. Keller (*red.*), *Density Functional Theory* (Springer, Berlin 1983).
- [56] F. Bloch, *Z. Physik* 57, 545 (1929).
- [57] C. Herring, *w Magnetism, t. IV, pod red. G. T. Rado, H. Suhl* (Academic, New York 1966).
- [58] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, 1002 (1934).
- [59] E. Wigner, *Trans. Farad. Soc.* 34, 678 (1938).
- [60] W. Macke, *Z. Naturforsch.* 5a, 192 (1950).
- [61] M. Gell-Mann, K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* 106, 364 (1957).
- [62] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc.* 243, 336 (1958).
- [63] K. Sawada, K.A. Brueckner, N. Fukuda,, R. Brout, *Phys. Rev.* 108, 507 (1957).
- [64] P. Nozieres, D. Pines, *Phys. Rev.* 111, 455 (1958).
- [65] J. J. Quinn, R. A. Ferrel, *Phys. Rev.* 112, 812 (1958).
- [66] H. Ehrenreich, M. H. Cohen, *Phys. Rev.* 115, 768 (1959).
- [67] W. J. Carr, A. A. Maradudin, *Phys. Rev.* 133, A371 (1964).
- [68] L. Onsager, L. Mittag, M. J. Staphen, *Ann. Physik* 18, 71 (1966).

- [69] K. S. Singwi, A. Sjölander, M. P. Tosi, R. H. Land, Phys. Rev. B 1, 1044 (1970).
- [70] P. Vashishta, K. S. Singwi, Phys. Rev. B 6, 875 (1972).
- [71] L. Hedin, B. I. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [72] D. M. Ceperly, Phys. Rev. B 18, 3126 (1978).
- [73] D. M. Ceperly, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [74] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [75] S. Rahman, G. Vignale, J. Phys. F 12, L41 (1982).
- [76] W. Richert, W. Ebeling, phys. stat. sol. (b) 121, 633 (1984).
- [77] U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C 5, 1629 (1972).
- [78] L. H. Thomas, J. Chem Phys. 22, 1758 (1954).
- [79] N. H. March, J. Chem. Phys. 76, 1430 (1982).
- [80] W. F. Schlosser, J. Magnetism Magnetic Mater., 1, 102, 106 (1975).
- [81] E. Fawcett, A. B. Kaiser, G. K. White, Phys. Rev. B 34, 6248 (1986).
- [82] M. Cinal, S. Olszewski, phys. stat. sol. (b) 138, K17 (1986).
- [83] M. Kucharczyk, S. Olszewski, J. Chem. Phys. 74, 6319 (1981).
- [84] N. H. March, R. G. Parr, Proc. Nat. Acad. Sci. 77 (1980).
- [85] N. H. March, Phys. Lett. 82A, 73 (1981).
- [86] J. D. Jackson, Elektrodynamika klasyczna (PWN, Warszawa 1982).
- [87] J. Blinowski, Postępy fizyki 25, 19 (1974).
- [88] A. L. Fetter, J. D. Walecka, Kwantowa teoria układów wielu cząstek (PWN, Warszawa 1982).
- [89] C. Kittel, Wstęp do fizyki ciała stałego (PWN, Warszawa 1976).
- [90] S. H. Vosko, J. P. Perdew, A. H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. 35, 1725 (1975).
- [91] Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Functionen, II. Band, 9. Teil (Springer, Berlin 1962).

- [92] E. Fawcett, Phys. Rev. B 2, 1604 (1970).
- [93] E. Fawcett, V. Pluzhnikov, Physica B 119, 161 (1983).
- [94] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals (Pergamon, New York 1978).
- [95] J. S. Plaskett, Proc. Phys. Soc. A 66, 178 (1953).
- [96] L. Pauling, Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press, Ithaca 1960).
- [97] C. Bazan, w Fizyka i chemia ciała stałego, pod red. B. Stalińskiego (Ossolineum, Wrocław 1977).
- [98] H. Hellmann, Z. Physik 85, 180 (1933).
- [99] R. P. Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939).
- [100] C. F. Von Weizsäcker, Z. Physik 96, 431 (1935).
- [101] A. Kompaneets, E. Pavlovski, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 31, 427 (1956).
- [102] D. A. Kirznits, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 32, 115 (1957).
- [103] K. Yonei, J. Phys. Soc. Japan 31, 982 (1971).
- [104] W. P. Wang, R. G. Parr, Phys. Rev. A16, 891 (1977).
- [105] E. R. Cohen, P. Giacomo, Physica A 146, 1 (1987).
- [106] R. Courant, D. Hilbert, Methods of Mathematical Physics, t. I (Interscience, London 1953).



B 276/90

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.276/1990



7000000002058