

應用變分波函數計算原子和離子的 抗磁性的磁化率*

苟清泉 張開義

(東北人民大學物理系) (東北工學院物理科)

提 要

我們應用莫爾斯 (Morse)、楊 (Young) 及蔡爾偉慈 (Haurwitz) 三人的變分波函數來計算含有 $1s$, $2s$, 及 $2p$ 電子的原子或離子的抗磁性的磁化率, 計算結果與鮑林計算的結果和昂加斯用士來特方法及他的修改法所計算的結果相比較, 我們的結果要好一些, 更接近實驗的數值。同時我們指出了昂加斯對士來特方法的修改是不正確的, 所以他用他的修改法計算的數值都不可靠。

一、引 言

關於原子和離子的抗磁性的磁化率, 以前曾有過好幾種不同的方法來計算。一個電子排列對稱的原子或離子, 它的抗磁性的磁化率, 用古典論推出來的公式^[註1] 爲

$$\chi = -\frac{e^2}{6mC^2} \sum \overline{r^2}, \quad (1)$$

上式中的 $\overline{r^2}$ 表示電子離原子核距離 r 平方的平均值, e 和 m 分別表示電子的電荷和質量, 而 C 表光速, 求和號 Σ 表示對核外所有的電子都加起來。在量子力學中上式仍然保存, 但這時 $\overline{r^2}$ 的值是不一樣的, 而是按下式來計算的:

* 1952 年 9 月 15 日收到

[註1] Stoner, "Magnetism and Atomic Structure", 1926.

$$\bar{r^2} = \int \psi^* r^2 \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau, \quad (2)$$

上式中的 ψ 代表電子的波函數, ψ^* 為 ψ 的共軛複數. (2) 式積分中的 $d\tau$ 表電子狀態空間中的體積元, 而積分是要對整個狀態空間取積的.

令 N 表一克原子的原子個數 (即亞佛加德羅常數), 則一克原子的抗磁性的磁化率為

$$\chi_A = - \frac{N e^2}{6 m C^2} \sum \bar{r^2}, \quad (3)$$

或

$$\chi_A = - \frac{N e^2 a_0^2}{6 m C^2} \sum \bar{r^2}, \quad (4)$$

現在上式中的距離 r 是以 a_0 為單位, a_0 為氫原子第一波爾軌道的半徑. 在以下的討論中, 凡距離都以 a_0 為單位. 把物理恆量 m, e, a_0, C , 及 N 的數值[註 2] 代入 (4) 式得

$$\chi_A = - 0.792 \times 10^{-6} \sum \bar{r^2}. \quad (5)$$

范烏來克[註 3] 與鮑林[註 4] 分別用類氫原子波函數推出

$$\bar{r^2} = \frac{n^4}{(Z - \sigma)^3} \left[1 + \frac{3}{2} \left\{ 1 - \frac{l(l+1) - \frac{1}{2}}{n^2} \right\} \right], \quad (6)$$

由此推出每克原子 (或離子) 的抗磁性的磁化率為

$$\chi_A = - 0.792 \times 10^{-6} \sum \frac{n^4}{(Z - \sigma)^3} \left[1 + \frac{3}{2} \left\{ 1 - \frac{l(l+1) - \frac{1}{2}}{n^2} \right\} \right], \quad (7)$$

上式中的 $(Z - \sigma)$ 表有效核電荷, 而 n 與 l 分別表總量子數及軌道量子數. 屏蔽常數 σ 曾由鮑林估計, 並用來計算了一些原子和離子的抗磁性的磁化率 (參看表 VI). 他的計算法包含了好些粗糙的近似值在內.

[註 2] R. Birge, *Rev. Modern Phys.*, 13 (1941), 233.

[註 3] Van Vleck, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 12 (1926), 662.

[註 4] Pauling, *Proc. Roy. Soc., A*, 114 (1927), 181.

士來特[註5]把類氫原子波函數的節略去後定出對稱原子內電子的波函數,其徑向部份爲

$$\psi = r^{(n^*-1)} e^{-\left(\frac{Z-\sigma}{n^*} r\right)}, \quad (8)$$

用此波函數他算出

$$\bar{r}^2 = \frac{(n^*)^2 (n^* + \frac{1}{2}) (n^* + 1)}{(Z - \sigma)^2}; \quad (9)$$

因此算出每克原子的抗磁性的磁化率爲

$$\chi_A = -0.792 \times 10^{-6} \sum \frac{(n^*)^2 (n^* + \frac{1}{2}) (n^* + 1)}{(Z - \sigma)^2}, \quad (10)$$

上式中的 n^* 爲有效量子數,而 $(Z - \sigma)$ 爲有效核電荷,即原子核電荷 Z 以電子的電荷 e 爲單位,與屏蔽常數 σ 之差.士來特曾定出簡單的定則來計算某一電子組的 n^* 與 σ . n^* 的數值是比照真實量子數 n 的數值按下列的規定來決定:

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$$

$$n^* = 1, 2, 3, 3.7, 4.0, 4.2, \dots$$

士來特把電子分爲 $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, \dots$ 等各組來決定 σ . 凡屬同一量子數 n 的 s 電子與 p 電子都列爲一組. 同一組電子的屏蔽常數 σ 可從表 I 所示的定則來決定. 爲了要把同一量子數 n 的 s 電子與 p 電子分爲兩組來看起見,昂加斯[註6]特別把士來特的定則加以修改另定出一個新的定則來. 如表 II 所示. 從這個表中可以看出昂加斯完全略去了 $2p$ 與 $3p$ 電子分別對 $2s$ 與 $3s$ 電子屏蔽常數的供獻. 我們將於本文的最後指明昂加斯的觀點是不正確的. 昂加斯曾用士來特的方法和他修改的方法計算了 100 個原子和離子的抗磁性的磁化率. 他的一部分結果列入表 VI 中,以便與我們現在所計算的結果相比較.

[註5] Slater, *Phys. Rev.*, 36 (1930), 57.

[註6] Angus, *Proc. Roy. Soc., A*, 136 (1932), 569.

不論鮑林的方法或士來特的方法都是很粗略的近似的計算法。這些方法實際上可以說是半經驗式的。

表 I. 屏蔽電子給被屏蔽電子屏蔽常數的供獻 (士來特的定則)

被屏蔽電子	屏 蔽 電 子				
	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p
1 s	0.30	0	0	0	0
2 s	0.85	0.35	0.35	0	0
2 p	0.85	0.35	0.35	0	0
3 s	1.00	0.85	0.85	0.35	0.35
3 p	1.00	0.85	0.85	0.35	0.35

表 II. 屏蔽電子給被屏蔽電子屏蔽常數的供獻 (昂加斯修改後的定則)

被屏蔽電子	屏 蔽 電 子				
	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p
1 s	0.30	0	0	0	0
2 s	0.85	0.35	0	0	0
2 p	0.85	0.35	0.35	0	0
3 s	1.00	0.85	0.85	0.35	0
3 p	1.00	0.85	0.35	0.35	0.35

士通納^[註 7]曾用哈爾吹^[註 8]的電荷分佈法計算了一些原子和離子的抗磁性的磁化率。若以電子的電荷為電量的單位，則原子內沿半徑方向每單位距離的電荷密度為 (dZ/dr) ，而原子內電子的數目即等於總電荷 $\int_0^\infty (dZ/dr) dr$ ，同時

$$\overline{r^2} = \frac{\int_0^\infty r^2 (dZ/dr) dr}{\int_0^\infty (dZ/dr) dr}, \quad (11)$$

故每克原子的抗磁性的磁化率為

$$\chi_A = -0.792 \times 10^{-6} \int_0^\infty r^2 (dZ/dr) dr. \quad (12)$$

[註 7] Stoner, *Proc. Leeds Philo. Soc.*, 1 (1929), 484.

[註 8] Hartree, *Camb. Philo. Soc.*, 24 (1928), 89; 111.

這個積分可用作圖法或數值法來計算出它的數值。士通納用這種辦法算出氫原子的抗磁性的磁化率為 $\chi_A = -1.86 \times 10^{-6}$ 與實驗值^[註 9] -1.88×10^{-6} 很接近。這種方法雖然比較準確，但只能實用於哈爾吹電荷分佈已求出（很費事）的原子和離子。

以上所說的方法不是半經驗的就是作圖的辦法。本文的目的就是用解析法來計算含 $1s$, $2s$, 及 $2p$ 電子的原子或離子的抗磁性的磁化率。所用的波函數是由變分法得出來的。

二、本文計算抗磁性的磁化率的方法

鮑林與士來特計算 r^3 及抗磁性的磁化率時所用的波函數都是很粗略的近似的，同時有效量子數和有效核電荷都是用簡單的經驗定則來估計的。士來特引用的波函數 (8)， b 的節是被略去了的，同時各軌道波函數間彼此不全都是正交的。這些缺點後來都由莫爾斯、楊及豪爾偉慈^[註 10] 想辦法除去了。他們取原子中 $1s$, $2s$, 及 $2p$ 電子的軌道波函數為

$$\begin{aligned} 1s: \psi_1 &= (\mu^3 a^3 / \pi)^{\frac{1}{2}} e^{-\mu ar}, \\ 2s: \psi_2 &= (\mu^5 / 3 \pi N)^{\frac{1}{2}} [r e^{-\mu r} - (3A/\mu) e^{-\mu br}], \\ 2p: \psi_3 &= (\mu^5 c^5 / \pi)^{\frac{1}{2}} r \cos \theta e^{-\mu cr}, \\ \psi_4 &= (\mu^5 c^5 / 2 \pi)^{\frac{1}{2}} r \sin \theta e^{i\varphi - \mu cr}, \\ \psi_5 &= (\mu^5 c^5 / 2 \pi)^{\frac{1}{2}} r \sin \theta e^{-i\varphi - \mu cr}. \end{aligned} \quad (13)$$

常數 A 是由波函數 ψ_1 與 ψ_2 正交的條件來決定，其值為

$$A = (a + b)^3 / (1 + a)^4.$$

[註 9] Wills and Hector, *Phys. Rev.*, 23 (1923), 209; 24 (1924), 418.

[註 10] Morse, Young, and Haurwitz, *Phys. Rev.*, 48 (1935), 948.

常數 N 爲一規格化常數, 其值爲

$$N = 1 - 48A/(1+b)^4 + 3A^2/b^3.$$

對任一原子的狀態, 其波函數的參數 a, b, c , 及 μ 都由變分法來決定. 莫爾斯、楊及豪爾偉慈[註 10] 曾用此法算出一些原子和離子的狀態能量及最好的參數. 我們將引用他們的波函數及最好的參數來計算 $\bar{r}_{1s}^2$ 及抗磁性的磁化率.

把 (13) 式中的各波函數分別代入 (2) 式中即很易算出各電子的 $\bar{r}^2$. 其值分別爲

$$\begin{aligned}\bar{r}_{1s}^2 &= \frac{3}{(\mu a)^2}, \\ \bar{r}_{2s}^2 &= \frac{30}{(2\mu)^2} \cdot \frac{1}{N} \left\{ 1 - \frac{128A}{(1+b)^6} + \frac{6A^2}{5b^6} \right\}, \\ \bar{r}_{2p}^2 &= \frac{30}{(2\mu c)^2}.\end{aligned}\quad (14)$$

所以每克原子的抗磁性的磁化率爲

$$\chi_A = -0.792 \times 10^{-6} \{S_1 \bar{r}_{1s}^2 + S_2 \bar{r}_{2s}^2 + P_2 \bar{r}_{2p}^2\}, \quad (15)$$

上式中的 S_1, S_2 及 P_2 分別代表 $1s, 2s$ 及 $2p$ 電子的數目.

用這樣的方法我們算出了一些原子和離子的抗磁性的磁化率, 計算結果都列入表 VI 中. $\bar{r}_{1s}^2, \bar{r}_{2s}^2$ 及 $\bar{r}_{2p}^2$ 的計算值和必需的參數 (從莫爾斯、楊及豪爾偉慈的文章中採取來的) 都列入表 III, IV, 及 V 中.

表 III. 雙電子原子或離子的參數及 $\bar{r}_{1s}^2$.

原 子	He	Li ⁺	Be ⁺⁺	B ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ⁶⁺	F ⁷⁺	Ne ⁸⁺
a, μ	1.69	2.69	3.69	4.69	5.69	6.69	7.69	8.69	9.69
$\bar{r}_{1s}^2$	1.05	0.41	0.21	0.14	0.09	0.07	0.05	0.04	0.03

表 IV. 四電子原子或離子的參數及 r_{1s}^0 與 r_{2s}^0 .

原 子	Be	B ⁺	C ⁺⁺	N ³⁺	O ⁴⁺	F ⁵⁺	Ne ⁶⁺	Na ⁷⁺	Mg ⁸⁺
a	3.85	3.40	5.14	2.97	2.82	2.76	2.63	2.63	2.58
$a\mu$	3.70	4.72	5.74	6.74	7.74	8.74	9.74	10.74	11.74
b	3.28	2.91	2.59	2.50	2.41	2.34	2.29	2.26	2.22
2μ	1.92	2.77	5.65	4.64	5.44	6.55	7.27	8.20	9.15
r_{1s}^0	0.22	0.14	0.09	0.07	0.05	0.04	0.05	0.05	0.02
r_{2s}^0	8.56	5.79	2.42	1.69	1.12	0.83	0.65	0.51	0.39

表 V. 十電子原子或離子的參數及 r_{1s}^0 , r_{2s}^0 與 r_{3s}^0 .

原 子	F-1	Ne	Na ⁺	Mg ²⁺
a	3.51	3.41	3.51	3.21
μa	8.75	9.75	10.75	11.75
b	3.00	3.00	3.00	3.00
$2\mu c$	4.70	5.60	6.55	7.55
2μ	4.99	5.72	6.51	7.51
r_{1s}^0	0.04	0.03	0.03	0.02
r_{2s}^0	1.23	0.98	0.75	0.60
r_{3s}^0	1.36	0.96	0.70	0.53

三、計算結果與討論

表 VI 中最後一行列出我們用現在的方法計算出來的數值。鮑林的計算值及昂加斯用士來特方法和他的修改法計算出來的數值也都列入在這一表中，以便於與我們的結果相比較；他們的計算值乘上了一個修正因數 $0.792/0.807 = 0.981$ ，因為在他們原有的計算中，(5)式前的係數為 0.807×10^{-6} ，他們是用舊的物理常數算出來的，但現用新的物理常數^[註 2]算出的係數應為 0.792×10^{-6} ，所以我們把他們的計算值乘上了一個修正因數 0.981 後列入表 VI 中。表中有星號 * 的數值是我們用士來特及昂加斯的方法計算出來的。從表中可以看出，除雙原子外，我們用現在的方法計算出來的數值比其他作者的計算值都要大得相當的多，所以用比較好的波函數，其改進作用是增加抗磁性的磁化率。

表 VI. 抗磁性的磁化率計算值的比較

原 子 與 離 子	$-\chi_A \times 10^6$			
	鮑 林	士 來 特	昂 加 斯	本文作者
雙電子原子或離子 ($1s^2\ ^1S$)				
He	1.51	1.65	1.65	1.66
Li ⁺	0.62	0.65	0.65	0.65
Be ⁺⁺	0.33	0.34	0.34	0.35
B ³⁺	0.21	0.22	0.22	0.22
C ⁴⁺	0.15	0.15	0.15	0.15
N ⁵⁺	0.11	0.11	0.11	0.11
O ⁶⁺		0.08	0.08	0.08
F ⁷⁺		0.06	0.06	0.06
N ⁸⁺		0.05*	0.05*	0.05
四電子原子或離子 ($1s^2 2s^2\ ^1S$)				
Be		12.8*	12.8*	13.9
B ⁺		5.68*	5.68*	6.85
C ⁺⁺		3.15*	3.15*	3.98
N ³⁺		2.01*	2.01*	2.78
O ⁴⁺		1.41*	1.41*	1.86
F ⁵⁺		1.06*	1.06*	1.33
Ne ⁶⁺		1.81*	1.81*	1.09
Na ⁷⁺		0.70*	0.70*	0.86
Mg ⁸⁺		0.57*	0.57*	0.65
十電子原子或離子 ($1s^2 2s^2 2p^6\ ^1S$)				
F ⁻¹	7.94	8.14	7.11	8.55
Ne	5.59	5.61	4.97	6.13
Na ⁺	4.12	4.08	3.67	4.57
Mg ⁺⁺	3.14	3.12	2.83	3.42

威爾士與海格特^[註9]曾量稀有氣體的抗磁性的磁化率, 準確程度可斷定為百分之二, 現在把他們的實驗值與各種計算值列入表 VII 中, 作一比較, 從此表中

表 VII. $-\chi_A \times 10^6$

原 子	實 驗 值	計 算 值			
		鮑 林	士 來 特	昂 加 斯	本文作者
He	1.88	1.51	1.65	1.65	1.66
Ne	6.66	5.59	5.61	4.97	6.13

可以看出用我們現在的方法計算出來的數值, 要比其他計算值要更接近於實驗值一些, 尤其對含有 $2s$ 及 $2p$ 電子的原子, 本文的方法對計算值的改進更特別大,

這是因為我們所引用的 $2s$ 電子和 $2p$ 電子的波函數和參數都比較準確的緣故。對只含 $1s$ 電子的雙電子原子，則改進很小，這是因為我們用的 $1s$ 電子波函數實際與士來特用的一樣。若用比較好一點的 $1s$ 電子波函數，則一定有比較大的改進。但對含有 $2s, 2p$ 電子的原子， $1s$ 電子的波函數不必再加以改進，因可從表 IV, V 中 $\overline{r}_{1s}^{-1}$, $\overline{r}_{2s}^{-1}$, 及 $\overline{r}_{2p}^{-1}$ 的計算值和 (15) 式看出 $1s$ 電子對含有 $2s, 2p$ 電子的原子的磁化率的供獻很小，並不重要。

岳士特^[註 11]曾用哈爾吹的電荷分佈法來計算 Mg^{++} 的抗磁性的磁化率，所達到的數值為 -3.74×10^{-6} 。我們用現在的方法計算出來的數值為 -3.42×10^{-6} ，與岳士特的計算值比較接近，而鮑林的計算值 -3.14×10^{-6} 及士來特的計算值 -3.12×10^{-6} 與岳士特的計算值相差較大，昂加斯的計算值 -2.83×10^{-6} 與岳士特的計算值相差特別大。用哈爾吹的自足場方法算出原子的電荷分佈是比較準確的，所以用哈爾吹的電荷分佈，來計算原子的抗磁性的磁化率，也應當是比較準確的。但是用哈爾吹的自足場方法計算原子的電荷分佈，是一件很繁重很費事的工作，除非事先已有人做過這種工作，有現成的哈爾吹電荷分佈的結果可引用，那當然引用這種現成的結果來計算磁化率是很好的。若某原子的哈爾吹的電荷分佈沒有人計算過，沒有現成的結果可引用，則用我們現在的方法來計算磁化率是比較簡便而且也比鮑林，士來特，及昂加斯的計算法都準確。

四、對昂加斯計算法的批判

從表 VI 及表 VII 中可以看出，對含有 $2p$ 電子的原子，昂加斯把士來特方法加以修改後計算出來的抗磁性的磁化率太小了，與實驗值相差最大。由這一事實就可以指明他把士來特的屏蔽常數定則加以修改另定的屏蔽常數定則是不正確的。因為他的修改不但沒有把抗磁性的磁化率的計算值改進，反而改壞了。現在舉一個實例來檢討，例如離子 $Na^{+}(10)$ 含有兩個 $1s$ 電子，兩個 $2s$ 電子，及六個 $2p$ 電子，應用士來特的屏蔽定則（參看表 I），可算出對各電子的有效核電荷為：

[註 11] Yost, *Phys. Rev.*, 58 (1940), 557.

$$\begin{array}{rcl}
 & & (Z - \sigma) \\
 1s & 11 - (1 \times 0.30) & = 10.70 \\
 2s, 2p & 11 - (7 \times 0.35) - (2 \times 0.85) & = 6.85.
 \end{array}$$

若把 $2s$ 與 $2p$ 電子分爲兩組，按照昂加斯修改後的屏蔽定則（參看表 II）計算得出的有效核電荷則爲：

$$\begin{array}{rcl}
 & & (Z - \sigma) \\
 1s & 11 - (1 \times 0.30) & = 10.70 \\
 2s & 11 - (1 \times 0.35) - (2 \times 0.85) & = 8.95 \\
 2p & 11 - (7 \times 0.35) - (2 \times 0.85) & = 6.85.
 \end{array}$$

由此可以看出，按照昂加斯的定則，算出對 $2s$ 電子的有效核電荷，要比按照士來特定則算出的要大得多，大 2.1 單位。從上表中可以看出，當計算對 $2s$ 電子的有效核電荷時，按昂加斯的定則，要很機械的把 $2s$ 電子與 $2p$ 電子分列在內外兩層上， $2s$ 電子在內層完全不受 $2p$ 電子的屏蔽作用。這是不正確的，因為 $2p$ 與 $2s$ 電子同屬於一總量子數 $n=2$ ， $2p$ 電子的運動跑到 $2s$ 電子以內去的機會相當大。 $2s$ 電子與 $2p$ 電子的運動是互相滲透的，所以 $2s$ 電子與 $2p$ 電子都互有屏蔽作用，若把 $2p$ 電子對 $2s$ 電子的屏蔽作用完全略去，是不對的。但當計算 $2p$ 電子的有效核電荷時，按照昂加斯的定則，又把 $2s$ 電子與 $2p$ 電子列於同一電子層來看，同時又認為 $2s$ 電子與 $2p$ 電子互有相同的屏蔽作用。所以昂加斯的觀點本身就是矛盾的，前後的看法不一致。

很顯然的， $2s$ 電子對 $2p$ 電子的屏蔽作用是要比 $2p$ 電子對 $2s$ 電子的屏蔽作用要大一些，所以對 $2s$ 電子的有效核電荷是要比對 $2p$ 電子的有效核電荷大一些，但是大得很有限，這是已由理論計算的經驗證明了的。所以在作近似計算時，士來特把 $2s$ 電子與 $2p$ 電子相互作用的屏蔽常數視為相等，因此對 $2s$ 電子與對 $2p$ 電子的有效核電荷也視為相等，不必加以區別。實際上士來特的屏蔽常數定則是從理論計算的經驗當中得來的，在作近似的計算上是很適用的。

爲了更進一步說明昂加斯定則的不正確性，我們將證明昂加斯對士來特定則的修改，其作用更加大了原子能量的計算值與實驗值間的差異。

士來特^[註 12]曾證明一原子的能量可用下列的近似公式來計算：

$$E = - \sum_i \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n_i^2} \quad (16)$$

把上面算出的士來特屏蔽常數代入上式，可算出 Na^+ 的能量爲

$$E = - \left[2 \left(\frac{10.7}{1} \right)^2 + 8 \left(\frac{6.85}{2} \right)^2 \right] = -522 \text{ 單位,}$$

與實驗值 -524 單位很接近，只相差 2 單位，或 0.61 %。但若把昂加斯修改後的屏蔽常數代入 (16) 式算出 Na^+ 的能量爲

$$E = - \left[2 \left(\frac{10.7}{1} \right)^2 + 2 \left(\frac{8.95}{2} \right)^2 + 6 \left(\frac{6.85}{2} \right)^2 \right] = -338 \text{ 單位,}$$

與實驗值的差異增大到 14 單位或 4.5 %，對能量的計算不但沒有改進，反而改壞很多。所以昂加斯的修改無論對抗磁性的磁化率的計算或原子能量的計算，都不但無改進，反而增大了計算值與實驗值間的差異。

昂加斯應用他的修改法曾計算 100 種原子和離子的抗磁性的磁化率。由於上述的理由和事實，他的計算結果與結論都是不可靠的。

昂加斯的的文章雖然發表將近二十年了，但白慈^[註 13]仍然在他 1948 年出版的“近代磁學”中不加以批判地介紹了昂加斯的計算法。所以我們認爲，現在來指出昂加斯的錯誤，仍然是有必要的。

[註 12] 可參考 Slater and Frank, "Introduction to Theoretical Physics", p. 434.

[註 13] Bates, "Modern Magnetism", 1948.

A CALCULATION OF THE DIAMAGNETIC SUSCEPTIBILITIES OF ATOMS AND IONS WITH VARIATIONAL WAVE FUNCTIONS*

By

KOU TSING-TSUAN

Department of Physics, Northeast People's University, Changchun

AND

CHANG KAI-I

Northeast Institute of Technology, Shenyang

ABSTRACT

Various attempts^[1-5] have been made to calculate the diamagnetic susceptibilities of atoms and ions. The formulas for the diamagnetic susceptibility of a gram atom is

$$\chi_A = -\frac{Ne^3a_0^3}{6mc^2} \sum \overline{r^2}, \quad (1)$$

where $\overline{r^2}$ is the time average of the square of r , the distance of the electron from nucleus, e the charge of electron, m the mass of electron, C the velocity of light, N the Avogadro's number, and a_0 the radius of the first

* Received September 15, 1952.

[1] Van Vleck, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 12 (1926), 662.

[2] Pauling, *Proc. Roy. Soc., A*. 114 (1927), 181.

[3] Slater, *Phys. Rev.*, 36 (1930), 57.

[4] Angus, *Proc. Roy. Soc., A*. 136 (1932), 569.

[5] Stoner, *Proc. Leeds. Phil.*, 1 (1929), 484.

Bohr orbit of H-atom. The distance r is expressed in units of a_0 . The summation is extended over all the circumnuclear electrons. Putting into equation (1) the numerical values^[6] of the physical constants m , e , a_0 , C , and N we have

$$\chi_A = -0.792 \times 10^{-6} \sum \bar{r}^2. \quad (2)$$

The value of $\bar{r}^2$ is calculated according to the formula

$$\bar{r}^2 = \int \psi^* r^2 \psi d\tau / \int \psi^* \psi d\tau, \quad (3)$$

where ψ is the wave function for electron and ψ^* the complex conjugate of ψ .

In the calculation of the values of $\bar{r}^2$ and susceptibilities Pauling^[2] and Slater^[3] have made use of rough approximate wave functions, and the effective quantum numbers and nuclear charges were estimated by empirical rules. The nodes of the wave function used by Slater are neglected and, in addition, the separate orbital wave functions are not all mutually orthogonal. The method has been improved by Morse, Young, and Haurwitz^[7] to remove these defects. These authors take the wave function of an atom to be the appropriate sum of determinantal wave functions in which the wave functions of the component orbits are assumed to be

$$\begin{aligned} 1s: \psi_1 &= (\mu^3 a^3 / \pi)^{\frac{1}{2}} e^{-\mu r}, \\ 1s: \psi_2 &= (\mu^5 / 3\pi N)^{\frac{1}{2}} [r e^{-\mu r} - (3A/\mu) e^{-\mu b r}], \\ 2p: \psi_3 &= (\mu^5 c^5 / \pi)^{\frac{1}{2}} r \cos \theta e^{-\mu c r}, \\ \psi_4 &= (\mu^5 c^5 / 2\pi)^{\frac{1}{2}} r \sin \theta e^{i\varphi - \mu c r}, \\ \psi_5 &= (\mu^5 c^5 / 2\pi)^{\frac{1}{2}} r \sin \theta e^{-i\varphi - \mu c r}, \end{aligned} \quad (4)$$

[6] R. Birge, *Rev. Modern Phys.*, 13 (1941), 233.

[7] Morse, Young, and Haurwitz, *Phys. Rev.*, 48 (1935), 948.

The constant A is determined by the condition that the wave functions ψ_2 and ψ_1 are orthogonal. Its value is given by

$$A = (a + b)^3 / (1 + a)^4$$

The constant N is a normalizing factor

$$N = 1 - 48 A / (1 + b)^4 + 3 A^2 / b^3.$$

For each state of an atom the values of the four parameters a , b , c , μ are determined by the variational method. The best parameters and total energies for a number of atomic states containing $1s$, $2s$, and $2p$ electrons have been computed by Morse, Young, and Haurwitz. Their results are fairly in agreement with experimental values. We shall use their wave functions and parameters to calculate the values of $\bar{r}^2$ and susceptibilities.

Inserting the wave functions (4) in the formula (3), the values of $\bar{r}^2$ for $1s$, $2s$, and $2p$ electrons can be readily evaluated. They are

$$\begin{aligned}\bar{r}_{1s}^2 &= \frac{3}{(\mu a)^2}, \\ \bar{r}_{2s}^2 &= \frac{30}{(2\mu)^2} \cdot \frac{1}{N} \left\{ 1 - \frac{128 A}{(1+b)^6} + \frac{6 A^2}{5 b^6} \right\}, \\ \bar{r}_{2p}^2 &= \frac{30}{(2\mu c)^2}.\end{aligned}\tag{5}$$

Therefore the diamagnetic susceptibility of a gram atom is

$$\chi_A = -0.792 \times 10^{-6} (S_1 \bar{r}_{1s}^2 + S_2 \bar{r}_{2s}^2 + P_2 \bar{r}_{2p}^2)$$

in which the symbols S_1 , S_2 , and P_2 denote the numbers of $1s$, $2s$, and $2p$ electrons respectively.

In this way the susceptibilities of a number of atoms and ions with completed groups and subgroups containing 1s, 2s, 2p, electrons have been calculated and the results are collected in Table I. The values obtained by Pauling^[2] and those calculated by Angus^[4] using both Slater's method and his modification of Slater's method are given in this table for comparison. The values marked * are those obtained by the authors using Slater's and Angus' methods. From this table it is seen that the values calculated by the present method are greater than those calculated

Table I. Comparison of Calculated Susceptibilities

Atoms	$-\chi_A \times 10^6$			
	Pauling	Slater	Angus	The present authors
Two-electron Atoms				
He	1.55	1.65	1.65	1.66
Li ⁺	0.62	0.65	0.65	0.65
Be ²⁺	0.33	0.34	0.34	0.35
B ³⁺	0.21	0.22	0.22	0.22
C ⁴⁺	0.15	0.15	0.15	0.15
N ⁵⁺	0.11	0.11	0.11	0.11
O ⁶⁺		0.08	0.08	0.08
F ⁷⁺		0.06	0.06	0.06
Ne ⁸⁺		0.05*	0.05*	0.05
Four-electron Atoms				
Be		12.8*	12.8*	13.9
B ⁺		5.68*	5.68*	6.85
C ⁺⁺		3.19*	3.19*	3.98
N ³⁺		2.01*	2.01*	2.78
O ⁴⁺		1.41*	1.41*	1.86
F ⁵⁺		1.06*	1.06*	1.38
Ne ⁸⁺		0.81*	0.81*	1.09
Na ⁷⁺		0.70*	0.70*	0.86
Mg ⁸⁺		0.57*	0.57*	0.65
Ten-electron Atoms				
F ⁻¹	7.94	8.14	7.11	8.55
Ne	5.59	5.61	4.97	6.13
Na ⁺	4.12	4.08	5.67	4.57
Mg ⁺⁺	3.14	3.12	2.83	3.42

by other methods. This means that the improvement of the wave function has the effect of increasing the susceptibility.

The rare gases were measured by Wills and Hector^[8] with an accuracy claimed to be 2 per cent. The experimental values are given in Table II and compared with the values calculated by different methods.

Table II. $-\chi_A \times 10^6$

Atoms	Experimental	Calculated			
		Pauling	Slater	Angus	The present authors
He	1.88	1.51	1.65	1.65	1.66
Ne	6.66	5.59	5.61	4.97	6.13

It is seen from this table that the values calculated by the present method are in closer agreement with experimental data than any of the other calculated values. The improvement given by the present authors is large for atoms containing 2s, and 2p electrons. This is due to the fact that the wave functions and parameters for 2s and 2p electrons used by us are more precise.

It is seen from Tables I and II that for atoms containing 2s, and 2p, electrons the values calculated by Angus using his modification of Slater's method are too low and depart from the experimental data widely. The large discrepancy indicates that his modification of Slater's screening rule in evaluating the values of the effective nuclear charges used in the calculation of susceptibilities is unjustifiable.

In evaluating the effective nuclear charge for 2s electron Angus rule involves the assumption that 2s electrons lie on an inner shell inside that of 2p electrons and that the 2p electrons give no contribution to the

[8] Wills and Hector, *Phys. Rev.*, 23 (1923), 209; 24 (1924), 418.

screening constant of a 2s electron. This assumption is unjustifiable since each 2p electron really has charge distributed over all distances, and it is possible for part of the charge to be inside, part outside, the shell of the 2s electrons.

The diamagnetic susceptibilities of 100 atoms or ions have been calculated by Angus using his modification of Slater's method. Owing to the fact and reason mentioned above, all his results are unreliable.