

Effektive Kernladungszahlen von Atomen der L-Schale
(Einfache Einzentrenfunktionen zur Durchführung von
LCAO—MO-Rechnungen, 2. Mitt.*)

Von

Peter Schuster**

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 4. April 1969)

Die Ionisierungsenergien aller Atome und Ionen der L-Schale im Grundzustand und in den wichtigsten Valenzzuständen werden mit Hilfe eines einfachen Abschirmmodells unter Verwendung von wasserstoffähnlichen Eielektronenfunktionen gleichzeitig mit den Orbitalexponenten der Funktionen berechnet. Bei den Atomen wurden auch die Gesamtenergien durch Summierung sukzessiver Ionisierungspotentiale bestimmt. Die Übereinstimmung aller berechneten Größen mit dem experimentellen Material und mit den entsprechenden *Hartree—Fock*-Energien ist überraschend gut. Das verwendete einfache Modell wird mit der analytischen *SCF*-Theorie verglichen.

Effective Nuclear Charges for the Atoms of the L-Shell
(Simple One Center Functions in LCAO—MO-Calculations, II)

Ionization energies for all atoms and ions of the L-shell in the ground state and in the most important valence states were calculated together with the orbital exponents of the atomic functions using a simple screening model and hydrogenlike functions. In the case of the neutral atoms the total energies were calculated as well by summation of successive ionization potentials. All the calculated energies agree very well with the experimental data and the *Hartree—Fock* energies. The simple model used is compared with the analytical *SCF*-theory.

* 1. Mitt.: P. Schuster, Chem. Physics Letters **1**, 73 (1967).

** Zur Zeit: Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, D-34 Göttingen.

1. Einleitung

In einer vorläufigen Mitteilung¹ wurde vor einiger Zeit ein einfaches Modell zur Ermittlung von analytischen Atomfunktionen beschrieben und auf die Elektronenkonfigurationen $(1s)^2$, $(1s)^2 2s$, $(1s)^2 2p$ und $(1s)^2 (2s)^2$ angewendet. In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse dieser Methode für alle bedeutenden Grund- und Valenzzustände von Atomen der L-Schale angegeben.

Analytische Atomorbitale, welche beim Vergleich mit den experimentellen Daten korrekte Einzentren-Energieintegrale — Ionisierungsenergien, Elektronenwechselwirkungsintegrale etc. — ergeben, sind für die meisten *LCAO—MO*-Berechnungen von größter Wichtigkeit. *Slater*sche Atomfunktionen² beschreiben im allgemeinen die Gesamtenergien von Atomen recht gut³. Im Zusammenhang damit stehen die schlechten Ergebnisse für die Energien einzelner Elektronen.

Analytische *SCF*-Funktionen, welche nach der Methode von *Roothaan*⁴ als Linearkombinationen von *Slater*-Funktionen gebildet wurden, beschreiben die Energie eines Elektrons im gemittelten Potentialfeld des Atomkernes und der übrigen Elektronen sehr gut⁵⁻⁷. Diese Funktionen setzen sich jedoch aus vielen Termen zusammen und ihre Handhabung ist bei der Durchführung von Berechnungen molekularer Systeme recht umständlich. Besonders aufwendig wird die Berechnung der einzelnen im Rahmen der *LCAO—MO*-Methode erforderlichen Integrale.

Der Versuch, die Bewegung eines Elektrons im gemittelten Feld des Atomkernes und der übrigen Elektronen mit Wellenfunktionen zu beschreiben, welche analytisch einfach aufgebaut sind und nur einen einzigen Parameter enthalten, war nach dem oben Gesagten naheliegend.

Zu diesem Zweck betrachten wir ein einfaches Potentialmodell für die Einelektronenfunktionen φ_i , welches wir anschließend mit einer entsprechenden Mehrelektronenfunktion im Rahmen der *SCF*-Theorie begründen werden.

2. Potentialmodell und Ansatz der Funktionen

Die Bewegung eines Elektrons im gemittelten Potentialfeld des Atomkernes (Ladung: $+Z$) und der restlichen Elektronen beschreiben wir

¹ P. Schuster, Chem. Physics Letters **1**, 73 (1967).

² J. Slater, Physic. Rev. **36**, 57 (1930).

³ K.-H. Hansen, Theoret. chim. Acta [Berlin] **6**, 87, 268 (1966).

⁴ C. C. J. Roothaan, Rev. Modern Phys. **23**, 69 (1951); **32**, 179 (1960).

⁵ C. C. J. Roothaan, L. M. Sachs und A. W. Weiss, Rev. Modern Phys. **32**, 186 (1960).

⁶ E. Clementi, C. C. J. Roothaan und M. Yoshimine, Physic. Rev. **127**, 1618 (1962).

⁷ E. Clementi, J. Chem. Physics **40**, 1944 (1964).

näherungsweise durch ein Punktladungspotential im *Hamiltonoperator* $\widehat{S}_I(\mu)$. Durch die Abschirmung der restlichen Elektronen wird die Kernladung auf die Größe $Z_{\text{eff}}(i)$ reduziert; diese effektive Kernladung hängt vom Atomorbital φ_i ab, in welchem sich das μ -te Elektron befindet (1):

$$\widehat{S}_I(\mu) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_{\text{eff}}(i)}{r_\mu}. \quad (1)$$

Andrerseits wird das zeitlich gemittelte elektrostatische Potential des Atomkernes und der restlichen Elektronen in bezug auf ein Elektron (μ) im Aufenthaltsraum von $\varphi_i(\mu)$ durch den *Hamiltonoperator* $\widehat{S}_{II}(\mu)$ dargestellt (2):

$$\widehat{S}_{II}(\mu) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_\mu} + \sum_{j \neq i} \int \varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} d\tau_\nu. \quad (2)$$

In diesem Ansatz für das Potential wurde die Austauschentartung der Mehrelektronenzustände vernachlässigt (vgl. Abschn. 6 und 7).

Im nächsten Schritt suchen wir nun einen Satz von Einelektronenfunktionen ($\varphi_i, \varphi_j, \dots$), welcher konsistent bezüglich beider Potentialmodelle ist. Jede Einelektronenfunktion aus diesem Satz erfüllt für sich Gl. (3):

$$\int \varphi_i^*(\mu) \widehat{S}_I(\mu) \varphi_i(\mu) d\tau_\mu = \int \varphi_i^*(\mu) \widehat{S}_{II}(\mu) \varphi_i(\mu) d\tau_\mu. \quad (3)$$

Zur Auswertung können die Gleichungen vom Typ (3) noch vereinfacht werden. Beide Operatoren \widehat{S}_I und \widehat{S}_{II} enthalten den Operator der kinetischen Energie, welcher auf beiden Seiten der Gleichung zu identischen Integralen führt:

$$[Z_{\text{eff}}(i) - Z] \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_i(\mu) \frac{1}{r_\mu} d\tau_\mu + \sum_{j \neq i} (ii/jj) = 0. \quad (3a)^*$$

Für jede Elektronenkonfiguration eines Atoms oder Ions mit n verschiedenen, besetzten Einelektronenfunktionen φ_i lassen sich n unabhängige Gleichungen vom Typ (3) formulieren, welche über den Operator \widehat{S}_{II} miteinander verknüpft sind. Dieses Gleichungssystem können wir dazu verwenden, um in jeder Funktion φ_i einen Parameter (α_i) zu bestimmen. Wir benötigen zu diesem Zweck allerdings noch eine Beziehung zwischen dem Parameter α_i und der effektiven Kernladung $[Z_{\text{eff}}(i)]$ in \widehat{S}_I , welche vorläufig noch unbekannt ist.

* Zur Vereinfachung verwenden wir folgende Kurzschreibweise für die Zweielektronenintegrale:

$$(ij/kl) = \iint \varphi_i^*(\mu) \varphi_k^*(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \varphi_j(\mu) \varphi_l(\nu) d\tau_\mu d\tau_\nu$$

Von allen möglichen Funktionssätzen sind „wasserstoffähnliche“ Atomfunktionen oder *Slater*-Funktionen mit variablem Orbitalexponenten α als zu bestimmenden Parameter am besten geeignet, da sie Eigenfunktionen verwandter Einelektronenprobleme darstellen. Bei der Untersuchung der Elektronenkonfigurationen der L-Schale treten nur bezüglich der 2s-Funktion Unterschiede in beiden Funktionssätzen auf. Alle, in dieser Arbeit verwendeten Atomorbitale sind in den Gln. (4) bis (8) zusammengestellt.

$$\varphi_{1s} = \left(\frac{\alpha_1^3}{\pi} \right)^{1/2} \cdot e^{-\alpha_1 r} \quad (4)$$

$$\varphi_{2s, \text{ wasserstoffähnlich}} = \varphi_{2s} = \left(\frac{\alpha_2^3}{\pi} \right)^{1/2} (1 - \alpha_2 r) \cdot e^{-\alpha_2 r} \quad (5a)$$

$$\varphi_{2s, \text{ Slater}} = \varphi_{2s'} = \left(\frac{\alpha_2^5}{3\pi} \right)^{1/2} r \cdot e^{-\alpha_2 r} \quad (5b)$$

$$\varphi_{2s, \text{ 1s-orthogonal}} = \varphi_{2s^\circ} = \left[\frac{\alpha_2^5}{3\pi (\alpha_1^2 - \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2^2)} \right]^{1/2} [3 - (\alpha_1 + \alpha_2)r] e^{-\alpha_2 r} \quad (5c)$$

$$\varphi_{2p_z} = \left(\frac{\alpha_3^5}{\pi} \right)^{1/2} r \cdot e^{-\alpha_3 r} \cos \Theta \quad (6)$$

$$\varphi_{2p_x} = \left(\frac{\alpha_4^5}{\pi} \right)^{1/2} r \cdot e^{-\alpha_4 r} \sin \Theta \cos \Phi \quad (7)$$

$$\varphi_{2p_y} = \left(\frac{\alpha_5^5}{\pi} \right)^{1/2} r \cdot e^{-\alpha_5 r} \sin \Theta \sin \Phi \quad (8)$$

Je nach der Besetzungszahl der p-Elektronenzustände nehmen α_3 , α_4 und α_5 denselben Wert oder zwei verschiedene Werte an.

Weder die *Slater*-Funktion $\varphi_{2s'}$ noch die wasserstoffähnliche Funktion φ_{2s} sind orthogonal zur 1s-Funktion desselben Atoms. Wir haben deshalb auch noch eine 2s-Funktion mit Knotenfläche untersucht, welche die Orthogonalitätsbedingung erfüllt (φ_{2s° , 5c).

Wie wir anschließend sehen werden, kommt für eine zufriedenstellende Beschreibung der einzelnen Elektronenkonfigurationen nur die wasserstoffähnliche Funktion in Betracht. Da die wasserstoffähnlichen Funktionen Lösungen der *Schrödinger*-Gleichung mit \hat{S}_I als *Hamiltonoperator* sind, ergibt sich die benötigte Beziehung zwischen α_i und $Z_{\text{eff}}(i)$ aus den Eigenwerten der Funktionen,

$$Z_{\text{eff}}(i) = n_i \cdot \alpha_i, \quad (9)$$

worin n_i die entsprechende Hauptquantenzahl der Funktion φ_i darstellt.

Sämtliche Größen in Gl. (3a) können nun als Funktionen der Orbital-exponenten α_i ausgedrückt werden. Wir erhalten dementsprechend n Gleichungen mit n Unbekannten.

$$\left. \begin{array}{l} F_1(\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n) = 0 \\ F_2(\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n) = 0 \\ \vdots \\ F_n(\alpha_1, \alpha_2 \dots \alpha_n) = 0 \end{array} \right\} \mathbf{F}(\alpha) = 0. \quad (3b)$$

Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Einzentren-Zweielektronen-integrale $G_k(\alpha_i, \alpha_j)$ lassen sich aus Polynomen der Orbitalexponenten aufbauen. Sie besitzen die allgemeine Form:

$$G_k(\alpha_i, \alpha_j) = \frac{\alpha_i \alpha_j}{(\alpha_i + \alpha_j)^P} \sum_{\lambda=1}^P A_\lambda \cdot \alpha_i^{P-\lambda} \cdot \alpha_j^{\lambda-1} \quad (10)$$

Die Koeffizienten A_λ der einzelnen Polynome sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Index „ k “ gibt an, um welche Art von Zweielektronen-integralen es sich handelt, z. B. Zweielektronen-Coulombintegrale

$$G_C(\alpha_i, \alpha_j) = (ii/jj)$$

oder Zweielektronen-Austauschintegrale

$$G_A(\alpha_i, \alpha_j) = (ij/ij).$$

Tabelle 1. Analytische Ausdrücke für die zur Berechnung der Abschirmung erforderlichen Einzentren-Zweielektronen-integrale [vgl. Gl. (10)]

Integral $G_k(\alpha_i \alpha_j)$	P	A_λ						
		$\lambda=1$	2	3	4	5	6	7
(1s 1s/1s 1s)	3	1	3	1	—	—	—	—
(2s 2s/2s 2s)	7	0,5	3,5	3,5	23,5	3,5	3,5	0,5
(2p _x 2p _x /2p _x 2p _x)	7	0,5	3,5	10,9	20,3	10,9	3,5	0,5
(1s 1s/2s 2s)	5	0,5	2,5	3,0	5,0	1,0	—	—
(1s 1s/2p 2p)	5	0,5	2,5	5,0	5,0	1,0	—	—
(2s 2s/2p 2p)	7	0,5	3,5	10,5	17,5	5,5	3,5	0,5
(2p _x 2p _x /2p _y 2p _y)	7	0,5	3,5	10,3	16,1	10,3	3,5	0,5
(1s 2s/1s 2s)	7	—	—	20	— 60	52	—	—
(1s 2p/1s 2p)	7	—	—	—	—	28/3	—	—
(2s 2p/2s 2p)	9	—	—	—	—	202/3	— 140/3	28/3
(2p _x 2p _y /2p _x 2p _y)	9	—	—	—	—	10,8	—	—

3. Lösung des simultanen Gleichungssystems

Das nicht lineare Gleichungssystem (3b) mit n Unbekannten wird mit Hilfe eines iterativen Verfahrens gelöst, welches einer Erweiterung

der Newtonschen Näherung auf mehrdimensionale Gleichungssysteme entspricht. Mit einem Satz von Startwerten α_i° werden die einzelnen Gleichungen (3b) berechnet:

$$\left. \begin{aligned} F_1^\circ(\alpha_1^\circ, \alpha_2^\circ \dots \alpha_n^\circ) &= c_1^\circ \\ F_1^\circ(\alpha_1^\circ, \alpha_2^\circ \dots \alpha_n^\circ) &= c_2^\circ \\ &\vdots \\ F_n^\circ(\alpha_1^\circ, \alpha_2^\circ \dots \alpha_n^\circ) &= c_n^\circ \end{aligned} \right\} \mathbf{F}(\alpha_0) = \mathbf{c}_r.$$

Differenzieren der einzelnen Funktionen nach den Orbitalexponenten α_i ergibt eine Reihe von neuen Funktionen, welche sich in einer quadratischen Matrix \mathbf{F}' anordnen lassen:

$$F'_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial \alpha_j} \tag{11}$$

Durch Einsetzen der Startwerte α_i° erhalten wir die numerischen Werte $\mathbf{F}'(\alpha_0)$. Die Lösungen ξ_0 des entstehenden linearen Gleichungssystems

$$\mathbf{F}'(\alpha_0) \cdot \xi_0 = \mathbf{c}_0 \tag{12}$$

stellen die Korrekturen der Startwerte dar:

$$\alpha_1 = \alpha_0 - \xi_0. \tag{13}$$

α_1 wird von neuem in das Gleichungssystem eingesetzt und das Verfahren solange fortgesetzt, bis die gewünschte Genauigkeit erreicht ist.

Zur Auflösung des linearen Gleichungssystems (12) wurde die Gauss—Jordansche Methode⁸ verwendet. In der Nähe der physikalisch sinnvollen Lösungen konvergierte das Verfahren immer sehr rasch. In keinem Fall waren mehr als fünf Iterationsschritte notwendig. Als Maß für die erzielte Genauigkeit wurde die Quadratsumme der Residuen c_i nach dem letzten Iterationsschritt (l) angesehen.

$$Q = \sum_{i=1}^n (c_i^l)^2.$$

Bei einer Näherung bis zu $1 \cdot 10^{-7}$ in den einzelnen Orbitalexponenten lag Q stets um $10^{-14} < Q < 10^{-12}$.

4. Wahl der günstigsten 2s-Funktion

Für die 2s-Funktion wurden drei verschiedene analytische Ausdrücke in Betracht gezogen (5a, 5b und 5c). Es sollte untersucht werden, welche

⁸ Z. B. D. D. McCracken und W. S. Dorn, „Numerical Methods and Fortran Programming“, Wiley, New York 1964, p. 276.

der drei Funktionen bei Vergleich mit den experimentellen Ionisierungsenergien die beste Übereinstimmung ergibt. Bei der wasserstoffähnlichen Funktion (5a), welche eine Lösung der *Schrödingergleichung* für das Einzentrenproblem darstellt und dementsprechend den Virialsatz erfüllt, lassen sich die einzelnen Energiegrößen sofort angeben:

$$\begin{aligned}
 T_{2s} &= -\frac{1}{2} \int \varphi_{2s}^* \nabla^2 \varphi_{2s} \, d\tau = \frac{1}{2} \alpha_2^2 \dots \text{kinetische} \\
 &\hspace{15em} \text{Energie} \\
 U_{2s} &= -Z_{\text{eff}} \int \varphi_{2s}^* \frac{1}{r} \varphi_{2s} \, d\tau = -\alpha_2^2 \dots \text{potentielle} \\
 &\hspace{15em} \text{Energie} \\
 \varepsilon_{2s} &= T_{2s} + U_{2s} = -\frac{1}{2} \alpha_2^2 \dots \text{Eigenwert}
 \end{aligned} \tag{14}$$

Die Berechnung der entsprechenden Größen für die beiden anderen Funktionen (5b und 5c) ergibt die entsprechenden Erwartungswerte E für die Energie.

$$\begin{aligned}
 T_{2s'} &= \frac{1}{6} \alpha_2^2, \quad U_{2s'} = -\alpha_2^2 \\
 E_{2s'} &= T_{2s'} + U_{2s'} = -\frac{5}{6} \alpha_2^2 \\
 T_{2s^\circ} &= \frac{\alpha_2^2}{6} \cdot \frac{\alpha_1^2 - \alpha_1 \alpha_2 + 7 \alpha_2^2}{\alpha_1^2 - \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2^2}, \quad U_{2s^\circ} = -\alpha_2^2 \cdot \frac{\alpha_1^2 - 2 \alpha_1 \alpha_2 + 3 \alpha_2^2}{\alpha_1^2 - \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2^2} \\
 E_{2s^\circ} &= T_{2s^\circ} + U_{2s^\circ} = -\frac{\alpha_2^2}{6} \cdot \frac{5 \alpha_1^2 - 11 \alpha_1 \alpha_2 + 11 \alpha_2^2}{\alpha_1^2 - \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2^2}
 \end{aligned} \tag{15}$$

Das Zweielektronen-*Coulombintegral* zwischen der 1s- und der 2s-*Slater-Funktion* ist in analytischer Hinsicht identisch mit dem entsprechenden Integral zwischen der 1s- und 2p-Funktion (17)

$$(1s \, 1s/2s' \, 2s') = (1s \, 1s/2p \, 2p). \tag{17}$$

Dieses Integral ist bereits in Tab. 1 angegeben. Für den Ansatz der 1s-orthogonalen Funktion fehlen uns noch zwei *Coulombintegrale*, (18) und (19):

$$(1s1s/2s^\circ 2s^\circ) = \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{2(\alpha_1 + \alpha_2)^3} \cdot \frac{\alpha_1^4 + \alpha_1^3 \alpha_2 + 4 \alpha_1 \alpha_2^3 + 2 \alpha_2^4}{\alpha_1^2 - \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2^2} \tag{18}$$

$$(2s^\circ 2s^\circ/2s^\circ 2s^\circ) = \frac{\alpha_2}{256} \cdot \frac{93 \alpha_1^4 - 244 \alpha_1^3 \alpha_2 + 438 \alpha_1^2 \alpha_2^2 - 420 \alpha_1 \alpha_2^3 + 245 \alpha_2^4}{(\alpha_1^2 - \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2^2)^2} \tag{19}$$

Die Elektronenkonfigurationen $(1s)^2 2s$ und $(1s)^2 (2s)^2$ der L-Schalenelemente wurden mit den drei verschiedenen 2s-Funktionen berechnet und die erhaltenen Energiewerte entsprechend dem *Koopmans*schen Theorem⁹ mit den bekannten Ionisierungsenergien verglichen (Tab. 2). Die wasserstoffähnliche 2s-Funktion, die einzige Funktion, welche das von den drei Funktionen (5a), (5b) und (5c) das Virialtheorem erfüllt, ergibt eindeutig die besten Resultate. Alle im folgenden beschriebenen Rechnungen wurden deshalb mit dieser Funktion ausgeführt.

Tabelle 2. Vergleich der mit den verschiedenen 2s-Funktionen berechneten Ionisierungsenergien mit den experimentellen Daten (Energien in eV)

Atom	Elektronenkonfig. $(1s)^2 2s$				$(1s)^2 (2s)^2$		
	2s'	2s°	2s	exper.	2s°	2s	exper.
Li	5,74	4,43	4,74	5,40	—	—	—
Be	23,05	16,36	17,06	18,20	6,92	8,39	9,32
B	51,85	35,34	36,23	37,92	21,05	23,36	25,12
C	92,07	61,23	62,21	64,47	42,42	45,21	47,86
N	143,66	93,96	95,00	97,86	70,83	73,89	77,40
O	206,62	133,51	134,60	138,07	106,16	109,38	113,83
F	280,92	179,89	180,99	185,13	148,36	151,68	157,10
Ne	366,58	233,07	234,20	(238)	197,40	200,78	(207)

Vermutlich würde eine 2s-Funktion mit zwei unabhängigen Orbital-exponenten, welche gleichzeitig das Virialtheorem erfüllt und zur 1s-Funktion orthogonal ist, noch bessere Resultate ergeben. Eine derartige Funktion erweist sich aber als ziemlich umständlich in der Handhabung und würde dem groben Näherungscharakter der beschriebenen Methode widersprechen.

5. Rechenergebnisse für die Atome und Ionen der L-Schale in den Grundzuständen und den wichtigsten Valenzzuständen

Mit dem beschriebenen Modell wurden die Orbitalexponenten und die Ionisierungsenergien für die Atome und Ionen der L-Schale mit den angeführten Elektronenkonfigurationen berechnet (Tab. 3 bis Tab. 17). Die Übereinstimmung mit den experimentellen Ionisierungsenergien ist in Hinblick auf die Einfachheit des verwendeten Modells überraschend gut. Die Differenzen sind nie größer als einige eV.

Ein Vergleich mit den Energieeigenwerten von *SCF*-Funktionen⁶ erschien von besonderem Interesse (Tab. 18). Im allgemeinen sind die

⁹ T. Koopmans, *Physica* [’s Grav.] **1**, 104 (1933).

Tabelle 3. Orbitalexponenten und Ionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2 2s^*$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	$I(2s)$	I_{exp}
Li	2,2560	0,5905	4,7438	5,390
Be	3,2220	1,1197	17,0581	18,206
B	4,2066	1,6318	36,2269	37,920
C	5,1978	2,1383	62,2101	64,476
N	6,1920	2,6424	95,0003	97,863
O	7,1880	3,1453	134,5952	138,080
F	8,1850	3,6473	180,9941	185,139
Ne	9,1827	4,1489	234,1964	(238)

* Alle Energien in eV; die experimentellen Werte stammen aus *Ch. E. Moore, Atomic Energy Levels I, Circular of the Nat. Bureau of Standards 467, Washington 1949.*

Tabelle 4. Orbitalexponenten und Ionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	$I(2s)$	I_{exp}
Be	3,1469	0,7851	8,3862	9,320
B	4,0902	1,3102	23,3564	25,149
C	5,0592	1,8229	45,2087	47,864
N	6,0398	2,3304	73,8880	77,450
O	7,0264	2,8354	109,3799	113,873
F	8,0167	3,3389	151,6796	157,117
Ne	9,0093	3,8416	200,7849	(207)

Tabelle 5. Orbitalexponenten und Ionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2 (2s)^2 2p_x$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	$I(2s)$	$I(2p)$	I_{exp}
B	4,0585	1,0036	0,7333	13,7047	7,3152	8,296
C	4,9753	1,4980	1,3004	30,5317	23,0063	24,376
N	5,9237	2,0041	1,8212	54,6455	45,1258	47,426
O	6,8886	2,5091	2,3327	85,6541	74,0315	77,394
F	7,8634	3,0129	2,8402	123,5010	109,7519	114,214
Ne	8,8444	3,5157	3,3456	168,1682	152,2878	157,91

Abweichungen der *SCF*-Energien von den experimentellen Daten etwas geringer; in einigen Fällen liefert aber auch die hier beschriebene einfache Methode die besseren Ergebnisse. Auffallend ist die Tatsache, daß die *SCF*-Eigenwerte die Stufen in den Ionisierungsenergien aufeinanderfolgender Atome nach abgeschlossenen Teilschalen — $(2s)^2 \rightarrow (2s)^2 2p$

Tabelle 6. Orbitalexponenten und Ionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2(2s)^22p_x2p_y$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	$I(2s)$	$I(2p)$	I_{exp}
C	4,9729	1,2328	0,8731	20,6761	10,3720	11,264
N	5,8706	1,6928	1,4435	38,9887	28,3480	29,605
O	6,8018	2,1902	1,9658	65,2657	52,5783	54,934
F	7,7525	2,6915	2,4781	98,5584	83,5478	87,23
Ne	8,7156	3,1933	2,9861	138,7337	121,3171	126,4

Tabelle 7. Orbitalexponenten und Ionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2(2s)^22p_x2p_y2p_z$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	$I(2s)$	$I(2p)$	I_{exp}
N	5,8886	1,4684	1,0158	29,3353	14,0394	14,54
O	6,7722	1,8938	1,5871	48,7951	34,2693	35,146
F	7,6891	2,3898	2,1109	77,1160	60,6262	62,646
Ne	8,6271	2,8773	2,6239	112,6361	93,6716	97,16

Tabelle 8. Orbitalexponenten und Ionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2(2s)^22p_x2p_y(2p_z)^2$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	α'_{2p}	α''_{2p}	$I(2s)$	$I(2p')$	$I(2p'')$	I_{exp}
O	6,8084	1,7569	1,3244	0,9357	41,9956	23,8647	11,9110	13,614
F	7,6846	2,1158	1,7585	1,6430	60,9088	42,0729	36,7255	34,98
Ne	8,5889	2,5845	2,2707	2,1875	90,8796	70,1493	65,1062	64 ± 1

Tabelle 9. Orbitalexponenten und Ionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2(2s)^22p_x(2p_y)^2(2p_z)^2$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	α'_{2p}	α''_{2p}	$I(2s)$	$I(2p')$	$I(2p'')$	I_{exp}
F	7,7324	2,0245	1,5783	1,1710	55,7622	33,8918	18,6562	17,42
Ne	8,5983	2,3412	1,9315	1,8017	74,5718	50,7590	44,1672	41,07

Tabelle 10. Orbitalexponenten und Ionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	$I(2s)$	$I(2p)$	I_{exp}
F [⊖]	7,8106	2,4055	0,7533	78,7304	7,7209	4,1
Ne	8,6563	2,2830	1,3836	70,9131	26,0445	21,559

Tabelle 11. Orbitalexponenten und Valenzzustandsionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2 2p$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2p}	$I(2p)$	I_{exp}^*
Li	2,2643	0,5029	3,4406	3,54
Be	3,2197	1,0082	13,8284	14,25
B	4,1970	1,5122	31,1106	31,92
C	5,1835	2,0150	55,2404	56,48
				56,46
N	6,1747	2,5170	86,1966	87,88
				87,85
O	7,1684	3,0186	123,9693	126,13
				126,06
F	8,1637	3,5197	168,5534	171,22
				171,09
Ne	9,1601	4,0207	219,9461	—

* Für die verschiedenen Terme ${}^2P_{1/2}$ und ${}^2P_{3/2}$ werden zwei Werte angeführt, wenn sich die Energien innerhalb der angegebenen Stellen unterscheiden.

Tabelle 12. Orbitalexponenten und Valenzzustandsionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2 2s 2p_x$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	$I(2s)$	$I(2p)$
Be	3,1603	0,7918	0,6348	8,5308	5,4823
B	4,0929	1,3009	1,1589	23,0257	18,2728
C	5,0545	1,8089	1,6693	44,5204	37,9108
N	6,0300	2,3142	2,1756	72,8625	64,4007
O	7,0130	2,8178	2,6801	108,0250	97,7238
F	8,0006	3,3204	3,1833	149,9988	137,8688
Ne	8,9912	3,8223	3,6858	198,7802	184,8292

Tabelle 13. Orbitalexponenten und Valenzzustandsionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2 2s 2p_x 2p_y$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	$I(2s)$	$I(2p)$
B	4,0709	1,0066	0,7787	13,7855	8,2498
C	4,9801	1,4899	1,3051	30,2020	23,1758
N	5,9221	1,9914	1,8159	53,9532	44,8621
O	6,8823	2,4939	2,3224	84,6211	73,3849
F	7,8534	2,9962	2,8271	122,1359	108,7397
Ne	8,8316	3,4980	3,3305	166,4754	150,9182

Tabelle 14. Orbitalexponenten und Valenzzustandsionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	$I(2s)$	$I(2p)$
C	4,9845	1,2307	0,9239	20,6070	11,6127
N	5,8768	1,6856	1,4519	38,6567	28,6796
O	6,8026	2,1785	1,9631	64,5725	52,4297
F	7,7488	2,6773	2,4698	97,5212	82,9954
Ne	8,7084	3,1774	2,9746	137,3617	120,3874

Tabelle 15. Orbitalexponenten und Valenzzustandsionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2 2s 2p_x 2p_y (2p_z)^2$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	$\alpha_{2p'}$	$\alpha_{2p''}$	$I(2s)$	$I(2p')$	$I(2p'')$
N	5,9060	1,5019	1,1687	0,9192	30,6881	18,5822	11,4961
O	6,7863	1,9017	1,6225	1,5243	49,2027	35,8176	31,6124
F	7,6846	2,1158	1,7585	1,6430	60,9088	42,0729	36,7255
Ne	8,5889	2,5845	2,2707	2,1875	90,8796	70,1493	65,1062

Tabelle 16. Orbitalexponenten und Valenzzustandsionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2 2s 2p_x (2p_y)^2 (2p_z)^2$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	$\alpha_{2p'}$	$\alpha_{2p''}$	$I(2s)$	$I(2p')$	$I(2p'')$
O	6,8283	1,7621	1,3998	1,1172	42,2469	26,6573	16,9807
F	7,6980	2,1216	1,7944	1,6835	61,2402	43,8084	38,5599
Ne	8,5983	2,3412	1,9315	1,8017	74,5718	50,7590	44,1672

Tabelle 17. Orbitalexponenten und Valenzzustandsionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2 2s (2p)^6$

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}	$I(2s)$	$I(2p)$
F	7,7505	2,0168	1,3089	55,3381	23,3099
Ne	8,6111	2,3447	1,8434	74,7999	46,2312

oder $(2p)^3 \rightarrow (2p)^4$ — nicht richtig beschreiben, während unser einfaches Modell den Gang der Ionisierungsenergien richtig wiedergibt.

Um die Güte der Näherung des einfachen Abschirmmodells zu testen, wurden die Gesamtenergien des He-Atoms und der Atome der L-Schale

durch Addition sukzessiver Ionisierungsenergien gebildet und mit den *Hartree—Fock*-Energien und den experimentellen Resultaten verglichen (Tab. 19). Zum Unterschied von den *Hartree—Fock*-Energien, welche als Näherungslösungen eines Variationsansatzes⁴ stets höher als die experimentellen Werte liegen müssen, können die hier berechneten Gesamtenergien wegen der Vereinfachungen des beschriebenen Modells beliebige Werte annehmen. Mit Ausnahme der ersten drei Atome (He, Li und Be) liegen die *Hartree—Fock*-Energien näher bei den experimentellen Werten als die hier gewonnenen Ergebnisse. Die auftretenden Abweichungen liegen aber — von He abgesehen — unter einem Prozent.

Tabelle 18. Vergleich der Ionisierungsenergien mit den Energieeigenwerten von *Hartree—Fock*-Rechnungen

Atom	Ionisierungsenergien		
	Abschirmungsmodell	<i>Hartree—Fock</i> ⁶	exper.
Li	4,744	5,342	5,390
Be	8,386	8,416	9,320
B	7,315	8,432	8,296
C	10,372	11,792	11,264
N	14,039	15,443	14,54
O	11,911	17,194	13,614
F	18,656	19,864	17,42
Ne	26,045	23,124	21,559

Tabelle 19. Vergleich der Gesamtenergien der Atome

Atom	Gesamtenergien		
	Abschirmungsmodell	<i>Hartree—Fock</i> ⁶	exper.
He	80,145	77,869	79,002
Li	203,937	202,252	203,459
Be	398,107	396,546	399,064
B	667,454	667,460	670,801
C	1023,667	1025,545	1029,764
N	1476,007	1480,303	1485,48
O	2027,529	2035,638	2042,907
F	2698,325	2705,026	2714,392
Ne	3493,922	3497,892	—

6. Vergleich des Abschirmungsmodells mit der *SCF*-Theorie

Zur Vereinfachung führen wir den Vergleich zwischen dem in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Abschirmungsmodell und der *SCF*-Theorie nach *Roothaan*⁴ am Beispiel eines Atoms mit abgeschlossenen Schalen durch:

Ausgangspunkt der *SCF*-Theorie ist eine Mehrelektronenfunktion mit antisymmetrischen Eigenschaften bei Vertauschung zweier Elek-

tronen. Für abgeschlossene Schalen wird diese Funktion durch eine Slater-Determinante repräsentiert:

$$\Phi = | \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \varphi_2 \bar{\varphi}_2 \dots \varphi_n \bar{\varphi}_n | \quad (20)$$

Den Erwartungswert der Energie erhalten wir mit dem für das entsprechende Atom korrekten Hamiltonoperator \widehat{S}

$$\widehat{S} = \sum_{\mu} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 - \frac{Z}{r_{\mu}} \right\} + \sum_{\mu < \nu} \sum_{\mu\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (21)$$

nach den Rechenregeln für Determinantenfunktionen.

$$E = \int \Phi^* \widehat{S} \Phi \, d\tau = 2 \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i,j=1}^n \sum_{i,j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij})^* \quad (22)$$

Durch Variation von E erhalten wir den Hartree—Fock-Operator \widehat{F} ,

$$\widehat{F} = \widehat{H} + \sum_j (2\widehat{J}_j - \widehat{K}_j) \quad (23)$$

worin \widehat{H} , \widehat{J}_j und \widehat{K}_j in gewohnter Weise definiert sind:

$$\begin{aligned} \widehat{H} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \\ \widehat{J}_j(\mu) \varphi_i(\mu) &= \left\{ \int \varphi_j^*(\nu) \varphi_j(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \, d\tau_{\nu} \right\} \varphi_i(\mu) \\ \widehat{K}_j(\mu) \varphi_i(\mu) &= \left\{ \int \varphi_j^*(\nu) \varphi_i(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \, d\tau_{\nu} \right\} \varphi_j(\mu) \end{aligned} \quad (24)$$

Die SCF-Funktionen erfüllen die Hartree—Fock-Gleichungen (25) und werden als Linearkombinationen von einfacheren Funktionen, z. B. Slater-Funktionen, angesetzt:

$$\widehat{F} \varphi_i = [\widehat{H} + \sum_j (2\widehat{J}_j - \widehat{K}_j)] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (25)$$

$$\varphi_i = \sum_k \chi_k \cdot c_{ki} \quad (26)$$

Wir vergleichen nun das Gleichungssystem (25) mit dem eingangs beschriebenen Ansatz — Gl. (1) bis Gl. (3). Der Operator $\widehat{S}_{II}(\mu)$, wir bezeichnen ihn im folgenden mit \widehat{F}^C , ist bis auf den Austauschterm identisch mit \widehat{F} :

* $J_{ij} = (ii/jj)$ und $K_{ij} = (ij/ij)$.

$$\widehat{S}_{II}(\mu) = F^C(\mu) = \widehat{H}(\mu) + \sum_j' \widehat{J}_j(\mu). \quad (2a)$$

Der Index j läuft über alle Funktionen des Elektronensystems außer derjenigen, in welcher sich das μ -te Elektron befindet, was durch den Apostroph an der Summe angedeutet wurde.

Der Operator \widehat{F}^C entspricht dem Ansatz einer einfachen Produktfunktion als Mehrelektronenfunktion (20a),

$$\Psi = \varphi_1 \varphi_2 \dots \varphi_i \dots \varphi_n, \quad (20a)$$

welche zum korrekten *Hamiltonoperator* \widehat{S} den Erwartungswert E' ergibt.

$$E' = \int \psi^* \widehat{S} \psi \, d\tau = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i<j} J_{ij}. \quad (22a)$$

Für m doppelt besetzte Orbitale erhält man

$$E' = 2 \sum_{i=1}^m H_i + \sum_{i=1}^m \left(2 \sum_{j=1}^m J_{ij} - J_{ii} \right). \quad (22b)$$

Die Variation von E' ergibt in analoger Art wie bei der *Roothaanschen* Methode den Operator \widehat{F}^C , welcher mit dem Operator \widehat{S}_{II} (2a) identisch ist. Ein der *SCF*-Methode entsprechendes Vorgehen führt auf das Gleichungssystem

$$\widehat{F}^C \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i. \quad (25a)$$

Abgesehen von dem vereinfachten Ansatz der Mehrelektronenfunktion unterscheidet sich das einfache Abschirmungsmodell vor allem dadurch von der *SCF*-Methode, daß die Linearkombination (26) jeweils nur einen einzigen Term enthält. An Stelle der Linearkombinationskoeffizienten c_{ki} werden die Orbitalexponenten variiert. Mit Hilfe des Variationsansatzes (26) erhält man aus den Differentialgleichungen (25 bzw. 25a) die entsprechenden Eigenwertprobleme:

$$F \cdot C = S \cdot C \cdot \varepsilon, \quad (27)$$

$$F^C \cdot C' = S \cdot C' \cdot \varepsilon'. \quad (27a)$$

Bei dem hier beschriebenen einfachen Abschirmungsmodell wird das entsprechende Eigenwertproblem nicht gelöst. Im Rahmen der Näherung sehen wir die Matrix F^C bereits als Diagonalmatrix an. Dies bedeutet aber, daß sämtliche Glieder außerhalb der Diagonale vernachlässigt werden. Solange wir nur Funktionen betrachten, welche verschiedenen Werten von l und m_l angehören, ist die erwähnte Näherung sogar korrekt, da aus Symmetriegründen die Matrixelemente zwischen diesen Funk-

tionen verschwinden. Im Fall der Berechnung von L-Schalennatomen ist nur das Matricelement zwischen der 1s- und der 2s-Funktion von Null verschieden.

7. Berücksichtigung des Austauschterms

Es wurde am Beispiel der Elektronenkonfiguration $(1s)^2(2s)^2$ versucht, auch die Austauschentartung der Elektronen zu berücksichtigen. Anstatt des Operators \hat{S}_{II} wurde der Operator F (23) in Gl. (3) angesetzt. Die Gleichungssysteme (3b) wurden in der beschriebenen Art unter Einbeziehung der Austauschintegrale $(1s\ 2s/1s\ 2s)$ gelöst. Die Ergebnisse sind in Tab. 20 zusammengestellt.

Tabelle 20. Orbitalexponenten und Ionisierungsenergien für Atome und Ionen der Elektronenkonfiguration $(1s)^2(2s)^2$ unter Berücksichtigung der Austauschentartung

Atom oder Ion	α_{1s}	α_{2s}	$I(2s)$	$I(2s)^*$	I_{exp}
Be	3,1463	0,8982	10,9763	8,3862	9,320
B	4,1023	1,4002	26,6742	23,3564	25,149
C	5,0759	1,9001	49,1201	45,2087	47,864
N	6,0584	2,4000	78,3661	73,8880	77,450
O	7,0461	2,9000	114,4220	109,3799	113,873
F	8,0369	3,4001	157,2884	151,6796	157,117
Ne	9,0299	3,9002	206,9644	200,7849	—

* Zum Vergleich die ohne Berücksichtigung der Austauschentartung berechneten Ionisierungsenergien.

Eine deutliche Verbesserung ist besonders bei den Systemen mit höheren Kernladungen durch die Erfassung der Austauschintegrale zu erkennen. Bei den Atomen und Ionen mit kleinen Kernladungen sind die Abweichungen von den experimentellen Werten nach beiden Methoden — mit oder ohne Austauschintegrale — etwa gleich groß, weisen aber in verschiedene Richtungen.

8. Diskussion

Das in dieser Arbeit beschriebene einfache Abschirmungsmodell wird mit Erfolg auf die Berechnung der Ionisierungs- und Gesamtenergien von Atomen und Ionen der L-Schale angewendet. Angesichts des groben Näherungscharakters unseres Modells erscheint die Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Energiegrößen überraschend gut. Im allgemeinen sind die Resultate nicht schlechter als die Ergebnisse von analytischen *Hartree—Fock*-Rechnungen. Der Vergleich des be-

schriebenen Abschirmungsmodells mit der analytischen *SCF*-Methode nach *Roothaan*⁴ zeigt deutlich die vereinfachenden Näherungen des Abschirmmodells, welche an verschiedenen Stellen in die Methode eingeführt werden.

Rechendetails

Die hier beschriebenen Rechnungen wurden mit Hilfe eines zu diesem Zweck verfaßten FORTRAN-IV-Programms „KERNAB“ an der IBM 7040-Rechenanlage der Technischen Hochschule Wien und an der BOURROUGHS „Datatron 205“-Rechenanlage der Universität Wien ausgeführt.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. *H. Stetter*, dem Vorstand des Instituts für Numerische Mathematik, und Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff*, dem Vorstand des Instituts für Statistik für die großzügige Zuteilung von Rechenzeiten. Herrn Prof. Dr. *O. E. Polansky*, dem Vorstand des Instituts für Theoretische Chemie an der Universität Wien, dankt er für wertvolle Diskussionen zu diesem Thema und für die freundliche Durchsicht des Manuskriptes.