

Eine einfache Ableitung der Slaterschen Abschirmkonstanten für äquivalente Elektronen*

KARL HEINZ HANSEN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 14. Juli 1966

Die von J. C. SLATER empirisch gewonnene Regel, daß innerhalb einer Gruppe äquivalenter Elektronen jedes Elektron die Kernladung um den Betrag 0,35 (bzw. 0,30 für 1s-Elektronen) abschirmt, kann theoretisch begründet werden.

According to J. C. SLATER the contribution to the shielding constant is 0.35 from each other electron in a group of equivalent electrons (except in the 1s group, where it is 0.30). A simple theoretical derivation of this empirical result can be given.

Selon J. C. SLATER, la contribution à la constante d'écran est de 0,35 par électron dans un groupe d'électrons équivalents (à l'exception du groupe 1s, où elle est de 0,30). Une démonstration théorique simple de ce résultat expérimental est donnée.

A. Einleitung

Vor mehr als 30 Jahren hat SLATER [5] Regeln für die in dem knotenlosen Radialanteil

$$R(r) = Ar^{n'-1} \exp\left(-\frac{Z-\Sigma}{n'} r\right)$$

von Atomfunktionen befindlichen Parameter n' (effektive Hauptquantenzahl) und Σ (Abschirmungszahl) angegeben. Diese Parameter wurden bei Atomen der ersten und zweiten Periode durch Vergleich mit Funktionen gewonnen, die über eine Variationsrechnung erhalten worden waren. Bei höheren Atomen wurden sie empirisch bestimmt.

Obwohl in der Zwischenzeit wesentlich bessere Atomfunktionen berechnet wurden [1, 6], bleibt es interessant zu sehen, auf welcher Stufe der Theorie sich der von SLATER vorgeschlagene Ausdruck

$$\Sigma_{(nl)} = (m - 1) \sigma_{(nl)} \quad (1)$$

für die Abschirmung innerhalb einer mit m Elektronen besetzten Schale (nl) ergibt. Dabei sollte für die Abschirmung pro „Nachbarelektron“ $\sigma_{(nl)} = 0,35$ gelten (außer bei 1s-Elektronen).

Die Möglichkeit hierzu bietet sich mit Hilfe eines kürzlich in dieser Zeitschrift mitgeteilten Satzes [3], demzufolge bei einer Variations-Störungsrechnung

$$\langle \Psi^0 | \mathbf{H}^1 | \Psi^0 \rangle_M = 0 \quad (2)$$

* Erstmals vor einem kleineren Kreis in Frankfurt am Main am 28. Juli 1962, zuletzt auszugsweise auf der 65. Hauptversammlung der Deutschen-Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie in Freudenstadt, 19. bis 22. Mai 1966, vorgetragen.

im Minimum der Gesamtenergie ist, wenn der Hamiltonoperator \mathbf{H} eines Einzentrenproblems derart in $\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}^1$ aufgeteilt wird, daß das Problem mit \mathbf{H}^0 exakt lösbar ist und \mathbf{H}^1 nur Anteile potentieller Energie enthält.

B. Die mittlere Energie der Atomkonfiguration $(nl)^m$

Um die mittlere Energie E_A der Atomkonfiguration $(nl)^m$ zu berechnen, müssen wir den Erwartungswert des Hamiltonoperators

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^m \left(t_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

mit der Funktion

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^N \Phi_i \quad (4)$$

bilden [6].

Dabei ist t_i der Operator der kinetischen Energie des i . Elektrons und Z ist die Ladung des Rumpfs.

$N = \binom{2l+1}{m}$ ist die Zahl der verschiedenen (normierten) Determinantenfunktionen Φ_i , die man durch Besetzung der $2(2l+1)$ Spinzustände mit den m äquivalenten Elektronen bilden kann. Im Sinne der Variations-Störungsrechnung wollen wir den Erwartungswert mit $\Psi_A(Z^*)$ anstelle von $\Psi_A(Z)$ berechnen, wobei Z^* die für ein einzelnes Elektron der (nl) -Schale maßgebliche effektive Ladung ist. Wenn wir jetzt den Hamiltonoperator (3) in $\mathbf{H}^0 + \mathbf{H}^1$ aufteilen, so daß

$$\mathbf{H}^0 = \sum_{i=1}^m \left(t_i - \frac{Z^*}{r_i} \right) \quad (5a)$$

$$\mathbf{H}^1 = - \sum_{i=1}^m \frac{Z - Z^*}{r_i} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (5b)$$

ist, dann sind die Bedingungen für den oben erwähnten Satz erfüllt und wir können (2) zur Bestimmung des Wertes Z_M^* im Minimum der (mittleren) Energie der Konfiguration $(nl)^m$ heranziehen:

$$(Z - Z_M^*) \sum_{i=1}^m \langle \Psi_A \left| \frac{1}{r_i} \right| \Psi_A \rangle = \sum_{i < j} \sum \langle \Psi_A \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_A \rangle. \quad (6)$$

Die Summe auf der linken Seite von (6) besteht aus m gleichen Anteilen $\frac{Z_M^*}{n^2}$, während die Doppelsumme auf der rechten Seite von (6), die mittlere Elektronenwechselwirkungsenergie für m Elektronen, in $m/2(m-1)$ gleiche Anteile $W_A(l^2)$ zerfällt, da es insgesamt $m/2(m-1)$ Elektronenpaare mit der mittleren Elektronenwechselwirkungsenergie $W_A(l^2)$ gibt:

$$(Z - Z_M^*) m \frac{Z_M^*}{n^2} = \frac{m}{2} (m-1) W_A(l^2). \quad (7)$$

Wenn wir jetzt die Abschirmung $\Sigma_{(nl)}$ durch

$$\Sigma_{(nl)} = Z - Z_M^* \quad (8)$$

einführen und die Abkürzung

$$\sigma_{(nl)} = \frac{n^2}{2} \frac{W_A(l^2)}{Z_M^*} \quad (9)$$

verwenden, erhalten wir den Ausdruck (1).

Als nächstes müssen wir untersuchen, wie groß $\sigma_{(nl)}$ ist und ob es eine Konstante ist. Die mittlere Elektronenabstoßung für ein Paar äquivalenter l -Elektronen ist von SLATER [6] für $l = 0, 1, 2, 3$ angegeben worden:

$$\begin{aligned} l = 0 \quad W_A &= F^0 \\ l = 1 \quad W_A &= F^0 - \frac{2}{25} F^2 \\ l = 2 \quad W_A &= F^0 - \frac{2}{63} F^2 - \frac{2}{63} F^4 \\ l = 3 \quad W_A &= F^0 - \frac{4}{195} F^2 - \frac{2}{143} F^4 - \frac{100}{5577} F^6 . \end{aligned} \quad (10)$$

Dabei sind die $F^k(nl, nl)$ die bekannten Slater-Condon-Parameter. Wenn man diese Integrale mit wasserstoffähnlichen Funktionen berechnet [4] und die erhaltenen Ausdrücke für W_A in (9) einsetzt, bekommt man die Werte der folgenden Tabelle.

Tabelle. Abschirmkonstante $\sigma_{(nl)}$ für äquivalente Elektronen

1s: 0,31 250	2p: 0,34 922	3d: 0,37 652	
2s: 0,30 078	3p: 0,31 046	4d: 0,33 216	4f: 0,39 212
3s: 0,29 885	4p: 0,29 872	5d: 0,31 526	5f: 0,34 788
4s: 0,29 816	5p: 0,29 363	6d: 0,30 708	6f: 0,32 850
5s: 0,29 825	6p: 0,28 458		
6s: 0,30 294			

Die mittlere Energie E_A der Atomkonfiguration $(nl)^m$ ist dann wegen (2) und (5a) — vgl. Gl. (13) in [3] — durch

$$E_A = -\frac{m}{2} \left(\frac{Z_M^*}{n} \right)^2 \quad (11)$$

gegeben, wobei (8) und (1) zufolge Z_M^* in (11) durch $Z - (m - 1) \sigma_{(nl)}$ zu ersetzen ist.

Da die Energien (11) gelegentlich als Ausgangspunkt für genauere Energieberechnungen benutzt werden [2], sind die $\sigma_{(nl)}$ in der Tabelle mit fünf Stellen angegeben.

C. Diskussion

Die in der Tabelle angegebenen Abschirmkonstanten streuen um den von SLATER angegebenen Wert 0,35, und zwar auch für $l = n - 1$, wo die knotenlosen Slater-Funktionen mit den Wasserstoff-Funktionen identisch sind. Wenn man allerdings in (9) $n' = 3,7$ anstelle von $n = 4$ verwendet, wie SLATER vorschlägt, erniedrigt sich $\sigma_{(43)}$ von 0,39 auf 0,34. Die (ns)- und (np)-Elektronen befinden sich — außer für $n = 2$ — „in derselben Gruppe“, nur daß jetzt $\sigma_{(nl)}$ eher 0,30 ist als 0,35. Die Werte $\sigma_{(nl)}$ fallen in jeder Spalte monoton, jedenfalls bis zum Wert für $n = l + 4$.

Abschließend eine Bemerkung zur weiteren Anwendung von Gl. (2) auf Atomprobleme. Für den Schwerpunkt der aus einer Atomkonfiguration entstehenden Terme gleicher Multiplizität, sowie für die Terme selbst, lassen sich mit Hilfe von (2) ebenfalls Abschirmzahlen angeben. In diesen Fällen hat jedoch die Elektronenwechselwirkungsenergie

$$W(l^m) = \sum_{i < j} \sum_j \langle \Psi^0 \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi^0 \rangle$$

im allgemeinen nicht für alle m die Form $m/2(m-1)W(l^2)$, wobei $W(l^2)$ unabhängig von m wäre. Dann sind die Größen $\sigma_{(nl)}$ innerhalb einer Reihe $(nl)^m$ keine Konstanten mehr, sondern ändern sich mit der Zahl m der äquivalenten Elektronen in der (nl) -Schale.

Zu den Ausnahmen gehören die Terme maximaler Multiplizität ($S=m/2$) für $2 \leq m \leq 2l+1$, für deren Schwerpunkt $W_{S=m/2}(l^m) = m/2(m-1)W_{S=1}(l^2)$ gilt. Mit $W_{S=1}(p^2) = F^0 - \frac{1}{5}F^2$ und $W_{S=1}(d^2) = F^0 - \frac{1}{14}F^2 - \frac{1}{14}F^4$ bekommt man Werte $\sigma_{(nl)}$, die bei np -Elektronen um $\frac{3}{25} \cdot \frac{n^2}{2} \cdot \frac{1}{Z^*} F^2$ und bei nd -Elektronen um $\frac{5}{126} \cdot \frac{n^2}{2} \cdot \frac{1}{Z^*} (F^2 + F^4)$ kleiner sind, als die in der Tabelle angegebenen Werte. Insbesondere ergeben sich so die Werte $\sigma_{(21)} = 0,32812$, $\sigma_{(31)} = 0,29101$ und $\sigma_{(32)} = 0,36310$. Es ist hier wenig sinnvoll, Werte für $n > 3$ anzugeben, da bei den schweren Atomen bekanntlich die Russell-Saunders-Näherung zunehmend schlechter erfüllt ist.

Die vorliegende Arbeit wurde überwiegend in den Jahren 1960 bis 1962 durchgeführt. Für das in dieser Zeit gewährte Forschungsstipendium danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. H. HARTMANN, danke ich für die großzügige Förderung in der Folgezeit, Herrn M. HÜRTHLE für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

Literatur

- [1] CLEMENTI, E.: J. chem. Physics **41**, 909 (1964).
- [2] BROOKS, F. L., and W. T. SIMPSON: J. chem. Physics **41**, 909 (1964).
- [3] HANSEN, K. H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 87 (1966).
- [4] HÜRTHLE, M.: Unveröffentlicht.
- [5] SLATER, J. C.: Physic. Rev. **36**, 57 (1930).
- [6] — Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. I. McGraw-Hill 1960.

Dr. K. H. HANSEN
Institut für Physikalische Chemie
6 Frankfurt am Main