

Das Kombinierte Näherungsverfahren

III. Rechnungen an atomaren Zweivalenzelektronensystemen

W. H. EUGEN SCHWARZ

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 11. März 1968/30. April 1968*

Hellmann's Pseudopotential Method

III. Calculations on Atomic Systems with Two Valence Electrons

Neutral atoms of the second and negative ions of the first family of the periodic system are treated by Hellmann's pseudopotential method (Kombiniertes Näherungsverfahren, KN). The various errors inherent in this method compensate to a large degree so that the errors in the Hartree-Fock and correlation energies will be below 0.1 eV. The electron affinities of the first family atoms are calculated as 0.63 eV for Li, 0.54 for Na, 0.52 for K, 0.50 for Rb, and 1.0 for Cu.

Anionen der ersten und neutrale Atome der zweiten Familie des Periodensystems wurden nach dem Kombinierten Näherungsverfahren (KN) mit einem Hellmann-Potential behandelt. Die Fehler in der Hartree-Fock-Energie kompensieren sich auf unter 0.1 eV, ebenso genau wird die Intrahüllenkorrelationsenergie erhalten. Auf Grund der gewonnenen Rechenergebnisse sind als wahrscheinlichste Werte der Elektronenaffinitäten der einwertigen Metalle (in eV) anzusehen: Li 0.63, Na 0.54, K 0.52, Rb 0.50, Cu 1.0.

Des anions du premier groupe et des atoms neutres du deuxième groupe du système périodique sont traités à l'aide de la méthode „Kombiniertes Näherungsverfahren“ (KN) avec une potential de Hellmann. Les erreurs dans l'énergie SCF se compensent au dessous 0,1 eV, de la même exactitude on obtient l'énergie de corrélation de la couche de valence. D'après les résultats du calcul on peut accepter les valeurs suivantes comme les plus probables pour les affinités électroniques dans les métaux mono-valents (en eV): Li 0,63, Na 0,54, K 0,52, Rb 0,50, Cu 1,0.

1. Einleitung

In Teil I [1] dieser Reihe waren die theoretischen Grundlagen des Kombinierten Näherungsverfahrens (KN)¹ untersucht worden. Dabei hatten sich eine Reihe von Fragen ergeben, die sich nur durch explizite Rechnungen an Mehrvalenzelektronensystemen klären lassen. In der vorliegenden Arbeit werden nun Hartree-Fock- und vollständige Rechnungen nach dem KN an atomaren Zweielektronensystemen präsentiert und folgende drei Probleme diskutiert:

1. Inwieweit kompensiert die Veränderung des Besetzungsverbotpotentials durch Ionisation den Fehler in der mit Pseudoorbitalen berechneten Innerhüllenelektronenwechselwirkung?

* Die Arbeit wurde auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht.

¹ Im KN werden nur die Valenzelektronen behandelt. Der Hamiltonoperator (s. Gl. (24) und (26) von Lit. [1]) enthält dabei anstelle des Coulombpotentials des Atomkerns A einen „effektiven Rumpfpotentialoperator“ $\sum_{l,m} W_l^A \cdot \mathcal{P}_{lm}$, wo \mathcal{P}_{lm} ein Operator ist, der auf den Raum der Funktionen mit den Drehimpulsquantenzahlen l, m projiziert. $W_l^A(r_A)$ ist das effektive Potential des Atomrumpfes, das u. a. das von l abhängige sog. Besetzungsverbotpotential enthält. Die Valenzorbitale, deren tiefste knotenlos sind, heißen Pseudoorbitale.

2. Führt das KN auch bei schweren Atomen zu richtigen Hartree-Fock-Hüllenenergien unter Einschluß der Rumpf-Hüllen-Korrelation?
3. Wie genau wird die Innerhüllenkorrelation bei Pseudoorbitalen erhalten?

2. Rechenmethoden

Aus den vielen bisher vorgeschlagenen analytischen Ansätzen für das effektive Potential¹ (s. Lit. [1, 3]) wurde die alte Formel von Hellmann [2]

$$W_l^A = (-Z_A + B_l \cdot e^{-\alpha_l r})/r \quad (1)$$

gewählt, mit der bisher die meisten Untersuchungen durchgeführt worden sind und die schon zu recht guten Ergebnissen führt (s. Teil II der Reihe [3], und [17]).

Gl. (1) ist ein praktisch *einparametrischer* Ansatz. Aus physikalischen Gründen ist nämlich für Z_A die Ladung des Atomrumpfes A zu verwenden. Eine davon abweichende Wahl führt auch zu keiner Verbesserung der Ergebnisse (vgl. Tab. 1). Des weiteren ist $B_l = -N$ (N = Zahl der Rumpfelektronen) zu setzen für den Fall, daß der Rumpf keine Orbitale der Nebenquantenzahl l enthält. Im anderen Falle haben Rechnungen gezeigt, daß der Fehler in den Termenergien klein und ziemlich unabhängig von der Wahl von B ist, wenn B nur genügend groß ist (bei jeweils angepaßtem α bzw. unabhängig von α bei jeweils angepaßtem B) und mit einer genügend flexiblen Funktionenbasis gearbeitet wird. Hier wurde B_l vorgegeben und der freie Parameter α_l so justiert, daß die in nichtrelativistischer Näherung berechnete Energie des niedrigsten Einelektronenterms der Nebenquantenzahl l mit dem experimentellen Schwerpunkt des Terms² übereinstimmt. Die Variationsrechnungen wurden in einer STO-Basis durchgeführt.

Anschließend wurde der $s^2 \ ^1S$ -Grundzustand der Zweielektronensysteme in diesem effektiven Potential bestimmt. Einerseits wurden Hartree-Fock-Roothaan-Rechnungen [5] in einer STO-Basis durchgeführt³, die die Energien der zweifachen Ionisation in Hartree-Fock-Näherung unter Einschluß der Interschalenkorrelation liefern sollten. Zum anderen wurde ein r_{12} -Ansatz nach Hylleraas [6, 7] verwendet, der die experimentellen zweifachen Ionisierungsenergien reproduzieren sollte.

Es wurden die Atome Be, Mg, Ca, Sr, Zn und die Anionen von Li, Na, K, Rb und Cu behandelt. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 1. Die Abweichungen der berechneten Energien von den entsprechenden Grenzwerten dürften höchstens wenige 10^{-2} eV betragen.

3. Diskussion der Ergebnisse

a) Hartree-Fock-Energien

In Spalte I von Tabelle 1 sind die Energiedifferenzen der Zweivalenzelektronensysteme und der entsprechenden nackten Rumpfe in Hartree-Fock-Näherung [8]

² Die experimentellen Werte wurden den Tabellen von Moore [4] entnommen. Zur Umrechnung auf eV wurden die Faktoren 27.1953 eV/aE und 8066.03 K/eV verwendet (E. R. Cohen und J. W. M. DuMont in „Handbuch der Physik“ von S. Flügge, Bd. 35, S. 81. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957).

³ Ich danke Herrn Dr. K. Helfrich für das zur Verfügung gestellte SCF-Rahmenprogramm und ein Einzentren-Zweielektronen-Integral-Programm.

angegeben. Die mit dem Hellmann-Potential berechneten Hartree-Fock-Energien (Spalte II) sollten sich davon um die Rumpf-Hüllen-Korrelation unterscheiden (Spalte III). Leider sind diese Größen (Spalte IV) kaum bekannt. Zu Vergleichszwecken sind auch die Rumpf-Hüllen-Korrelationsenergien der Einvalenzelektronensysteme (Spalte V) geeignet, die nur wenig kleiner sein sollten (s. Lit. [1], Anhang A 1). Offenbar führt die Pseudopotentialmethode bei Verwendung des Hellmann-Potentials bei den leichteren Elementen zu Fehlern in der Hartree-Fock-Energie von weniger als 0,1 eV. Wie schon in [1] vermutet, kompensieren sich die Fehler, die auf die Abhängigkeit des Pseudopotentials von der Zahl der Hüllenelektronen einerseits und auf die Berechnung der Innerhüllen-Elektronenwechselwirkung mit den Pseudoorbitalen statt mit den auf dem Rumpf orthogonalen Orbitalen andererseits zurückgehen, also weitgehend. Bei den mittelschweren Elementen sind die Hartree-Fock-Energien im effektiven Potential eher zu tief als zu hoch (vgl. auch Spalten VI und VIII), was nach [1] mit einer Überbewertung der Rumpf-Hüllen-Korrelation durch ein Einelektronenpotential zusammenhängen könnte. Bei den Nebengruppenelementen sind, wie für das Hellmann-Potential zu erwarten [3], die Fehler beträchtlich größer.

Auch bei Rechnungen mit einer minimalen STO-Basis führt das Hellmann-Potential zu Ergebnissen, die sich selten um mehr als 0,1 eV von einer entsprechenden Rechnung mit direkter Orthogonalisierung unterscheiden. Als Beispiel finden sich in Tab. 2 Ergebnisse für einige Zustände von Lithium. In der Pseudopotentialrechnung sind dabei für die Valenzelektronen von Elementen der ersten Periode 2s- und 2p-Slater-Orbitale, bei den schwereren Elementen mindestens 3s- und 3p-Orbitale zu verwenden (vgl. auch Lit. [3, 16]). Die bei Hellmann-Rechnungen für die Valenzelektronengrundzustände üblicherweise benutzten 1s- und 2p-Orbitale (z. B. [17, 18]) führen dagegen zu Fehlern von vielen Prozent.

Die Überlappung von Hartree-Fock- und Pseudoorbitalen, S_{ij} , ist bei den Zweielektronensystemen i. a. noch größer als bei den Einelektronensystemen (s. Tab. 1). Die Ähnlichkeit der Dichteverteilungen wird durch die Abbildungen demonstriert. Selbst bei den Nebengruppenelementen hat die Pseudodichte die richtige Form, wenn sie auch gegenüber der wahren Dichte verschoben ist.

In die Tab. 1 sind auch erste Rechnungen mit einem "cut off"-Potential von Koch und Kutzelnigg [9] aufgenommen. Sowohl bei den Energien wie bei den Überlappungen sind die Fehler größer als bei Verwendung eines Hellmann-Potentials. Die Energiewerte sind durchweg zu hoch⁴. Das "cut off"-Potential führt zu einer zu hohen Valenzelektronendichte in Kernnähe und damit zu einer zu großen Innerhüllen-Elektronenabstoßung, die nicht mehr so gut wie im Falle des Hellmann-Potentials kompensiert wird. Dies zeigt die Wichtigkeit eines Potentialberges, den das effektive Potential im Rumpfbereich besitzen sollte [3].

Die Fehler in den Orbitalenergien liegen bei 0,1 eV.

b) Gesamtenergien

Vergleichen wir nun die Ergebnisse nach der Hylleraas-Methode (Spalte VIII) mit den experimentellen Energien (Spalte VI), die allerdings nur für die zwei-

⁴ Analoge Rechnungen derselben Autoren [9] an zweiatomigen Molekülen führten zum gleichen Resultat.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Atom	Gesamtenergie des Zweivalenzelektronen-Grundterms $s^2 1S$							
	E_{exp}	berechnet von		diese Arbeit		Hüllen-Korrelationsenergie		
		anderen Autoren		E	Fehler	Elektronen-affinität ¹	diese Arbeit	andere Autoren
	VI	VIIa	VIIb	VIII		IX	X	XI
Be	27,532			27,30	-0,23	9,09	1,07	1,22 ⁱ
Mg	22,680			22,69	0,01	7,66	1,00	0,99 ^b
Ca	17,983			18,07	0,09	6,20	0,90	1,0 ^c
Sr	16,723			16,83	0,11	5,80	0,85	
Zn	27,356			26,97	-0,39	9,01	1,15	
				26,61	-0,75	8,65	1,37	
Li	6,0 ^j	5,97	6,01	5,94		0,55	0,70	0,74 ^e
Na		5,92	5,68	5,68		0,54	0,76	0,65 ^e
K	>4,7 ^k	5,24	4,81	4,88		0,54	0,68	0,56 ^e
Rb	>4,4 ^k	—	(4,60)	4,72		0,54	0,71	(0,45) ^e
Cu		9,5	—	8,35		0,62	0,96	
				8,05		0,32	0,95	

^a Experimentelle Werte nach Moore [4].

^b Weiss [15].

^c Clementi u. Mitarb. [11].

^d Clementi [8].

^e Weiss [12].

^f Froese [10].

^g Koch und Kutzelnigg [9].

^h Differenz von exakter und Pseudopotential-Hartree-Fock-Energie, entspricht der Rumpf-Hüllen-Korrelationsenergie.

ⁱ Tuan und Sinanoğlu [13], Nesbet [14].

^j Ya'akobi [21].

^k Lee und Mahan [22].

^l $E(s) - E(s^2)$.

Tabelle 2. Energien verschiedener Zustände von Lithium, berechnet mit minimaler STO-Basis (in $-eV$, bezogen auf $E(\text{Li}^+) = 0$)

Zustand	direkte Orthogonalisierung	Pseudopotential-Rechnung
Li s^2S	5,31	5,27
p^2P	3,47	3,52
$\text{Li}^- s^2 1S$	5,12	5,12
sp^1P	5,31	5,27
$p^2 1D$	2,71	2,73
$p^2 1S$	2,19	2,20

gruppenelementen werden entsprechend der richtigen Form der Valenzdichte (s. Fig. 1 d) mit dem Hellmann-Potential vernünftige Korrelationsenergien erhalten: Die Gesamtenergien sind mit etwa dem gleichen Fehler behaftet wie die Hartree-Fock-Energien.

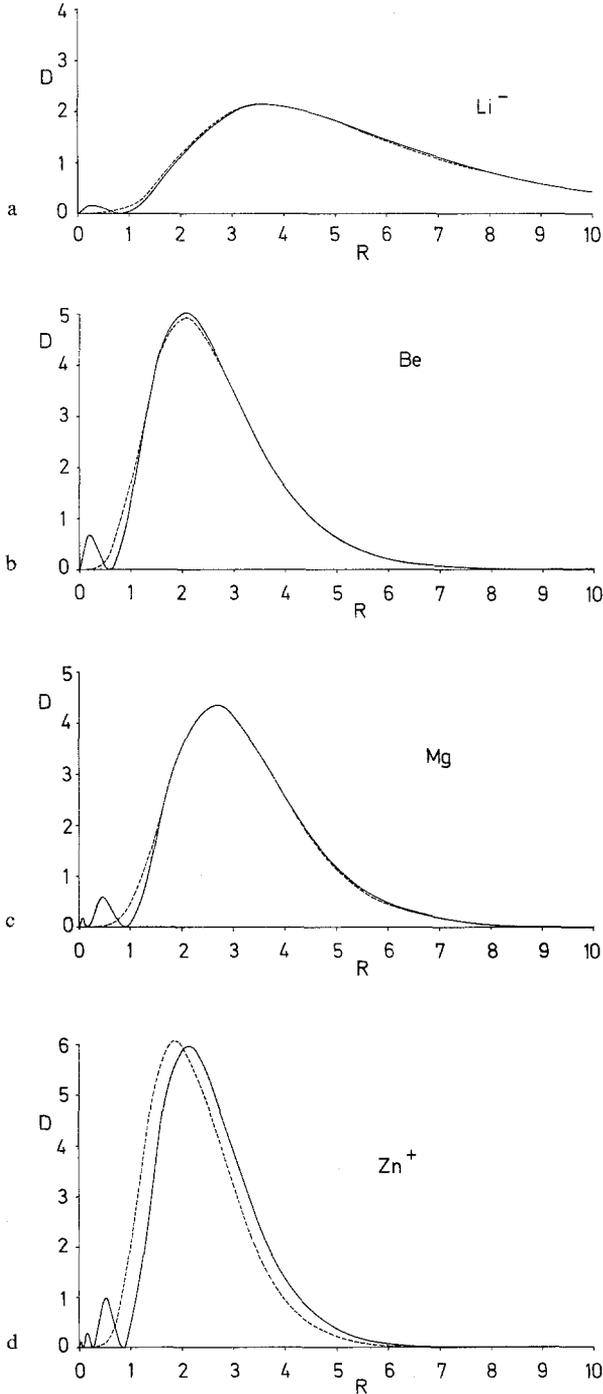


Fig. 1a-d. Radiale Valenzelektronendichteverteilungen $D = 4\pi R^2 \rho$. — SCF-Werte nach Clementi [8], - - - hier berechnete Pseudodichten. a Li⁻; b Be; c Mg; d Zn⁺

Etwas aus dem Rahmen fallen die Ergebnisse für Be und Li^- . Die Korrelationsenergien sind zu klein, so daß die Gesamtenergien merklich zu hoch herauskommen. Nun wurde die Gesamtenergie nicht nach einem AO-CI-Ansatz und dem effektiven Potentialoperator von [1] (Formel (26))¹ bestimmt, sondern mit einem Hylleraas-Ansatz, für den natürlich aus rechentechnischen Gründen nur *ein* effektives (*s*-)Potential verwendet werden kann. Die Korrelation in der s^2 -Schale ist aber zu 95% „nichtdynamisch“ und durch eine $p^2\ ^1S$ -Konfiguration in einem *p*-Potential beschreibbar. Im Gegensatz zu den schwereren Elementen unterscheiden sich effektive *s*- und *p*-Potentiale in der ersten Periode beträchtlich: B_0 ist positiv, aber B_1 ist negativ. Wird der $p^2\ ^1S$ -Term von Be statt im *p*-Potential im *s*-Potential berechnet, so steigt seine Energie um fast 3 eV an, was den Einfluß der Konfigurationenwechselwirkung auf die Energie um 1/4 eV vermindert. Übrigens hat auch Szasz [19] kürzlich in einer Voruntersuchung mit einem Hylleraas-Ansatz bei einer Pseudopotentialrechnung eine niedrigere Korrelationsenergie erhalten als bei direkter Orthogonalisierung.

c) Elektronenaffinitäten der einwertigen Metalle

Direkte experimentelle Bestimmungen oder extrapolatorische Berechnungen aus isoelektronischen Reihen liegen nicht vor bzw. sind nicht genau genug ([12, 20] und eigene Extrapolationsversuche). Die quantenchemischen Rechnungen von Clementi [11] und Weiss [12] weichen beträchtlich voneinander ab (s. Tab. 1, Spalte VII). Im Gegensatz zu den hier mitgeteilten Elektronenaffinitäten (Spalte IX) steigen erstere mit dem Atomgewicht an, während letztere absinken. Die Erklärung für Clementis Resultate dürfte sein, daß außer für Lithium die starke Abnahme der Korrelationsenergie beim Übergang zum Anion in einer isoelektronischen Reihe nicht berücksichtigt wurde. Die Differenz zwischen den mit dem KN berechneten Energien und denen von Weiss beruht offenbar darauf, daß die hier erhaltenen Korrelationsenergien (außer für Li^-) größer sind als die von Weiss mit Valenzkonfigurationenwechselwirkung bestimmtem (s. Spalten X und XI der Tab. 1). Ob die Ursache dafür in der besseren Konvergenz der r_{12} -Entwicklung [7] oder in einer fehlerhaften Reproduzierbarkeit der Korrelationsenergien der Anionen durch das KN zu suchen ist, ist unklar. Dagegen scheint die von Weiss vorausgesetzte Gleichheit der Rumpf-Hüllen-Korrelationsenergien von sM und s^2M^- gut erfüllt zu sein (vgl. auch den Anhang A 1 von Lit. [1]). Die nach den hier durchgeführten Rechnungen wahrscheinlichsten Energien der Anionen (unter Berücksichtigung der vermutlichen Fehler in den Rumpf-Hüllen-Korrelationsenergien) finden sich in Tab. 3.

Tabelle 3. Wahrscheinlichste Energien der Anionen der einwertigen Metalle und Elektronenaffinitäten (in eV)

Atom	Elektronenaffinität	Energie ($E_{M^+} - E_{M^-}$)
Li	0,63	6,02
Na	0,54	5,68
K	0,52	4,86
Rb	0,50	4,68
Cu	1,0	8,7

Dank. Ich danke Herrn Professor Dr. H. Hartmann für die Ermöglichung dieser Arbeit, den Herren Dr. A. W. Weiss (Washington) und Dr. W. Kutzelnigg und R.-J. Koch (Göttingen) für Hinweise und die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse, Herrn Dr. E.-A. Reinsch für die Durchsicht des Manuskripts, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt sowie dem Rechenzentrum der Universität Mainz für Rechenzeit.

Literatur

1. Schwarz, W. H. E.: *Theoret. chim. Acta* (Berl.) **11**, 307 (1968).
2. Hellmann, H.: *J. chem. Physics* **3**, 61 (1935).
3. Schwarz, W. H. E.: *Acta physica Acad. Sci. Hung.* (eingereicht).
4. Moore, Ch. E.: "Atomic Energy Levels," National Bureau of Standards, Circular 467, Washington D. C.: 1949—1952—1958.
5. Roothaan, C. C. J.: *Rev. modern Physics* **23**, 69 (1951).
6. Hylleraas, E. A.: *Z. Physik* **54**, 347 (1929); **65**, 209, 759 (1930).
7. Szasz, L., and J. Byrne: *Physic. Rev.* **158**, 34 (1967).
8. Clementi, E.: *Tables of Atomic Functions, Supplement to IBM J. Research Develop.* **9**, 2 (1965).
9. Koch, R.-J.: Diplomarbeit, Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Göttingen, 1967, und private Mitteilungen.
Kutzelnigg, W., R. J. Koch, and W. A. Bingel: *Chem. Physics Letters* **2**, 197 (1968).
10. Froese, Ch.: *J. chem. Physics* **45**, 1417 (1966); Document No. 8979, Auxiliary Publications Project, Library of Congress, Washington D. C.
11. Clementi, E.: *Physic. Rev.* **135 A**, 980 (1964); — *J. chem. Physics* **42**, 2783 (1965).
—, and A. D. McLean: *Physic. Rev.* **133 A**, 419 (1964).
— — D. L. Raimondi, and M. Yoshimine: *Physic. Rev.* **133 A**, 1275 (1964).
12. Weiss, A. W.: *Physic. Rev.* **166**, 70 (1968), und private Mitteilungen.
13. Tuan, D. F., and O. Sinanoğlu: *J. chem. Physics* **41**, 2677 (1964).
14. Nesbet, R. K.: *Physic. Rev.* **155**, 51, 56 (1967).
15. Weiss, A. W.: *J. chem. Physics* **47**, 3573 (1967).
16. Gombás, P., u. Mitarb.: demnächst.
17. Szasz, L., and McGinn: *J. chem. Physics* **42**, 2363 (1965); **45**, 2898 (1966); **48**, 2997 (1968).
18. Iafrate, G. J.: *J. chem. Physics* **45**, 1072 (1966); **46**, 728 (1967).
19. Szasz, L., G. McGinn, and J. Schroeder: *Z. Naturforsch.* **22a**, 2109 (1967).
20. Edlén, B.: in „Handbuch der Physik“, Ed. S. Flügge, Bd. 27, S. 80. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1964.
21. Ya'akobi, B.: *Physics Letters* **23**, 655 (1966).
22. Lee, Y.-T., and B. H. Mahan: *J. chem. Physics* **42**, 2893 (1965).

W. H. Eugen Schwarz
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
der Universität Bonn
53 Bonn, Wegeler Str. 12