

Das Kastenmodell als Grundlage für ein *ab initio*-Verfahren

III. Ergebnisse für das Wasserstoff- und Heliumatom

ERNST-ALBRECHT REINSCH

Institut für theoretische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main

Eingegangen am 3. Dezember 1971

The Box Model as a Basis for an ab initio Procedure

III. Results for the Hydrogen and the Helium Atom

The results of the procedure developed in [1] are given in the case of the hydrogen and the helium atom. On the basis of these results conclusions can be drawn on the applicability of the whole method.

Es werden die Resultate des in [1] entwickelten Verfahrens für den Fall des Wasserstoff- und des Heliumatoms mitgeteilt und diskutiert. Mit diesen Daten lassen sich Rückschlüsse auf die Anwendbarkeit des Verfahrens allgemein ziehen.

1 Einleitung

In den beiden vorangegangenen Arbeiten [1, 2] wurde ein Verfahren zur Berechnung der Gesamtenergie von Molekülen mittels einer Störungsrechnung aufgezeigt. Es stellt sich nun die Frage, ob die Qualität der Ergebnisse dazu anregt, den eingeschlagenen Weg weiter zu verfolgen. Deshalb sollen an dieser Stelle die Resultate von Testrechnungen mitgeteilt werden.

Da bei dieser Methode die Zahl der Elektronen nicht vom Ansatz für die Wellenfunktion her eingeht, hat man zwar den Vorteil, daß der damit verbundene numerische Aufwand mit zunehmender Zahl der Elektronen nicht wie n^4 ansteigt. Umgekehrt stellt aber selbst ein so einfaches Gebilde wie ein ungebundenes Wasserstoffatom keinen trivialen Fall dar und kann deshalb als ein echter Test gelten. Mit ihm soll begonnen werden.

2. Einatomige Moleküle

Allgemeines

Die Durchführung der Rechnung erfolgt für alle „ungebundenen“ Atome auf die gleiche Weise. Sie kann deshalb zunächst in allgemeiner Form skizziert werden. Als erstes ist die Art, in der die Atome zum Gitter angeordnet werden, festzulegen. Da sie möglichst gleichförmig im Raum verteilt werden sollen, wurde die Form der hexagonal dichtesten Kugelpackung gewählt. Der Abstand zweier benachbarter Atome wird mit $2A$ bezeichnet; er ist der einzige Parameter für

die Anordnung. Bei vollständig durchgeführter Störungsrechnung – Konvergenz vorausgesetzt – würde die Energie pro Atom für große A gegen die (gesuchte) Energie des isolierten Atoms gehen. Das ist bei Abbruch der Störreihe nicht der Fall. Die Frage bleibt aber, ob sich die Näherung soweit an den wahren Verlauf anschmiegt, daß ein Bereich von A existiert, in dem die Energie leidlich konstant gegenüber Änderungen von A ist.

Ist Z die Kernladung des behandelten Atoms, so ist die Zahl der Elektronen m je Elementarzelle ebenfalls Z und das Volumen der Zelle $a = 4\sqrt{2}A^3$. Unter diesen Umständen gilt [vgl. Gl. (II.11)] für die Energie pro Atom in erster Näherung

$$E^{(0)} + E^{(1)} = \frac{3\kappa^2}{10} \frac{Z^{5/2}}{A^2} - \alpha \frac{Z^2}{A} - \frac{3\kappa}{4\pi} \frac{Z^{4/3}}{A} \quad (1)$$

wobei

$$\kappa = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2}{4\sqrt{2}}}$$

und

$$k_F = \kappa \frac{Z^{1/3}}{A}.$$

α ist eine Art Madelungsche Konstante:

$$\alpha = -\frac{1}{2} \left[\sum_{\substack{j \\ (\neq 0)}} \frac{1}{|q_j|} - \frac{1}{4\sqrt{2}} \int \frac{dv'}{|q'|} \right]$$

mit $q' = Ar'$, $q_j = Ar_j$ ($\Sigma(j')$ geht über alle Gitterplätze). Die numerische Auswertung ergibt

$$\alpha = 0,8065.$$

Bildung der n -Summen

Für die höheren Ordnungen von E sind Summen über die Gittervektoren des reziproken Gitters [vgl. die Gl. (II.12 u. 13)] zu bilden. Da dies numerisch zu geschehen hat, ist es unvermeidbar, an geeigneter Stelle abzubrechen. Der Fehler, der dadurch entsteht, soll am Beispiel des V_K^2 -Terms im Fall von $Z=2$ diskutiert werden.

Das reziproke Gitter ist ebenfalls das Gitter einer hexagonal dichtesten Kugelpackung, und es ist am bequemsten, die Summation jeweils über Schichten von Gitterpunkten, die die Oberfläche einer ständig wachsenden hexagonalen Bipyramide bilden, vorzunehmen. Diese Schichten werden mit n nummeriert und $n=0$ sei der Gitterpunkt im Ursprung. In Fig. 1 ist der Logarithmus des Beitrages der n -ten Schicht (bis auf eine Konstante) gegen $\log n$ aufgetragen. Die Ausgleichsgerade zeigt – wie erwartet – die Steigung -4 [vgl. II. Abschn. 5]. Man kann aus ihr den Faktor für die $1/n^4$ -Terme entnehmen; in unserem Beispiel ergibt sich 3,058.

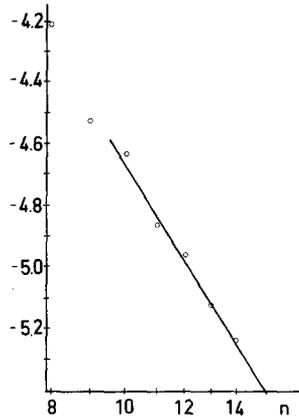


Fig. 1. Logarithmus des Beitrages der n -ten Schicht gegen $\log n$ beim Graph V_K^2 für Helium

In Tabelle 1 ist die Summe der Beiträge für $n_{\max} = 8, 10, 12$ und 14 zusammengestellt. Man kann den Fehler infolge Abschneidens bei $n = 14$ recht genau ermitteln, wenn man

$$\sum_{15}^{\infty} \frac{3.058}{n^4}$$

berechnet. Mit der Riemannschen ζ -Funktion ergibt sich

$$3,058 \left(\zeta(4) - \sum_1^{14} \frac{1}{n^4} \right) = 0,00034,$$

und man kann damit den Beitrag auf $n_{\max} \rightarrow \infty$ extrapolieren. Die Tabelle 1 zeigt weiter, daß der Fehler auch für $n_{\max} = 8$ schon sehr viel kleiner als die erforderliche Genauigkeit, deren Größenordnung $0,01$ a.E. beträgt, ist.

Um den Fehler auch ohne das Legen einer Ausgleichsgeraden gering zu halten, kann man nach dem von Bulirsch u. Stoer [3] angegebenen Verfahren mit einer rationalen Funktion extrapolieren. Derartig extrapolierte Ergebnisse sind in der letzten Spalte der Tabelle angegeben. Man sieht, daß sich dann schon bei $n_{\max} = 8$ recht gute Extrapolationswerte ergeben und daß die n -Summe hier spätestens nach $n_{\max} = 10$ abgebrochen werden kann.

Tabelle 1. Fehler durch Abbrechen der n -Summen (V_K^2 im Fall Helium)

n_{\max}	Summe der Beiträge	Fehler	extrapol. nach B.S. [3]
8	-0,44570	-0,00164	-0,44739
10	-0,44646	-0,00088	-0,44731
12	-0,44681	-0,00053	-0,44731
14	-0,44700	-0,00034 ^a	-0,44731
∞	-0,44734		—

^a Berechnet auf die im Text angegebene Weise.

Für den Beitrag der Graphen $V_K^2 V_E^1$ liegen die Verhältnisse noch günstiger, da die Beiträge der Schichten hier proportional $1/n^6$ sind – also die Summe noch schneller konvergiert. Die Extrapolation erwies sich in diesem Fall als überflüssig. Die n_1, n_2 -Summen, die in dem Ausdruck für den Graphen V_K^3 auftreten, machen aber den Abbruch bei $n_{\max} = 8$ notwendig, weil die Zahl der Paare von Gittervektoren insgesamt wie n^6 ansteigt. In diesem Fall mußte auf die Extrapolation zurückgegriffen werden.

Berechnung von V_E^2 und V_E^3

Bezüglich der Integrale \mathcal{J}_1 bis \mathcal{J}_6 sei auf das in Teil II [2] Gesagte verwiesen. Offen bleiben lediglich noch die Terme V_E^2 und V_E^3 . Gell-Mann u. Brueckner [4] haben den k_F -unabhängigen und den $\ln k_F$ -Term für Elektronengase berechnet. Sie geben für die Energie pro Elektron den Ausdruck

$$0,0622 \ln r_s - 0,096 \quad [\text{Rydberg}]$$

an, wobei

$$r_s = \sqrt[3]{\frac{9}{4} \pi \frac{1}{k_F}}.$$

Die Umrechnung auf Energie pro Elementarzelle [in a.E.] und die Einführung von k_F führt zu

$$V_E^2 = m \cdot (-0,0311 \ln k_F - 0,028), \quad (3)$$

wobei m die Zahl der Elektronen pro Elementarzelle, hier also Z ist.

Die nächsthöheren Terme findet man – unvollständig – bei Carr u. Mardudin [5]. Sie lauten

$$0,018 r_s \ln r_s - 0,036 r_s,$$

wobei das noch auftretende, unbekannte E'_3 wie in der zweiten Hälfte von [5] selbst gleich Null gesetzt wurde. Eine zu V_E^2 analoge Umrechnung führt dann zu

$$V_E^3 = \frac{m}{k_F} \cdot (-0,017 \ln k_F - 0,023). \quad (4)$$

3. Ergebnisse für das Wasserstoffatom

Führt man die Rechnung für $Z = 1$ aus, so ergeben sich folgende Terme (in a.E.)

$$\left. \begin{aligned} E^{(0)} + E^{(1)} &= \frac{0,9043}{A^2} - \frac{1,2210}{A} \\ V_K^2 &= -0,0458 \\ V_E^2 &= 0,0311 \ln A - 0,045 \\ V_K^3 &= -0,0112 A \\ V_K^2 V_E^1 &= -0,0006 A \\ V_E^3 &= 0,0098 A \ln A - 0,0184 A. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

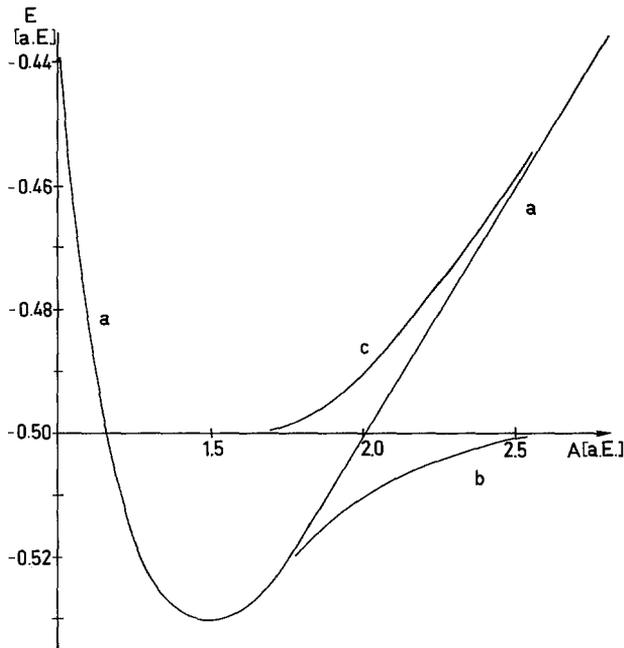


Fig. 2. a Berechnete Gesamtenergie für das Wasserstoffatom in Abhängigkeit des Gitterparameters A . b Angenommene obere Schranke für den Energieverlauf einschließlich Gitterenergie. c Untere Schranke für den Fehler infolge Abbruchs der Störreihe durch Differenzbildung

Für $A = 1,5$ a.E. beispielsweise lauten die Werte

$$E^{(0)} + E^{(1)} = -0,4121$$

$$E^{(2)} = -0,0783$$

$$E^{(3)} = -0,0404.$$

Durch die Gln. (5) ist die Energie pro Atom in Abhängigkeit von A gegeben. Fig. 2 (Kurve a) zeigt ihren Verlauf, der den Erwartungen entspricht: Der linke Kurvenast ist durch die ansteigende Gitterenergie, der rechte durch den Fehler infolge der rasch abnehmenden Konvergenz der Störungsrechnung bestimmt.

Zunächst kann man feststellen, daß die Gesamtenergie für Werte von A zwischen 1,1 und 2,2 a.E. in der richtigen Größenordnung liegt. Der Fehler beträgt in diesem Bereich maximal etwa $\pm 6\%$. Außerhalb dieses Bereiches haben die Resultate für das Wasserstoffproblem keinen Sinn mehr, weil sie entweder durch die Existenz der Gitterwechselwirkungen oder durch die Unzulänglichkeit des Verfahrens vollständig bestimmt sind.

Leider ist es nicht möglich, diese Resultate direkt mit entsprechenden experimentell erhaltenen Werten zu vergleichen, da Wasserstoff ja keine metallartigen Gitter bildet. Man kann über den Fehler des Verfahrens deshalb nur auf Umwegen Aussagen machen. Die Gesamtenergie stellt so, wie sie hier berechnet wird, eine obere Schranke dar, denn bei Einschluß der Terme dritter Ordnung

läßt sie sich als Erwartungswert der Energie der Zustandsfunktion von erster Ordnung auffassen und liegt somit nach dem Variationsprinzip höher als der tiefste Eigenwert.

Es ist klar, daß bei richtigem Verhalten die Energie für große A asymptotisch gegen den Grenzwert $E = -0,5$ ginge. Man wird deshalb einen Verlauf, der etwa der Kurve b in Fig. 2 entspricht, als eine geschätzte obere Schranke für die wahre Energie annehmen können. Das führt zu der Kurve c in Fig. 2 als unterer Grenze für den Fehler des Verfahrens bei Abbruch nach den Graphen dritter Ordnung.

Man kann dann den Kurven b und c entnehmen, daß – im Fall des Wasserstoffatoms – die Gitterenergie bis zu A -Werten von etwa 2,2 eine kaum zu vernachlässigende Rolle spielt. Andererseits zeigt es sich, daß der Fehler infolge Abbruchs der Störreihe bereits bei A -Werten von 1,9 schon beträchtlich ist. Die untere Schranke der beiden Fehlerquellen ist bei $A = 2$ jeweils 0,01 a.E.

Man könnte also im Fall des H -Atoms zu der Meinung kommen, daß sich dieses System tatsächlich auf die beschriebene Weise mit einer Genauigkeit von 0,01 a.E. (6 kcal/mol) behandeln läßt. Das eigentliche Problem besteht aber darin, daß der Bereich von A , in welchem die Fehler die angegebene Größe nicht wesentlich überschreiten, sehr eng ist. Die zwei Bereiche, in denen die beiden Fehler die Energie beeinflussen, schließen aneinander an und es fehlt eine Zone, in der sich E an die Abzisse 0,5 anschmiegt. So hat man im allgemeinen Fall kein Indiz mehr dafür, daß man bei der Wahl von A eine gute Mitte zwischen beiden Fehlerquellen eingehalten hat.

4. Ergebnisse für das Heliumatom

Als nächstes soll die Frage untersucht werden, wie die Methode auf Vergrößerung der Kernladungszahl Z reagiert. Sie kann and Hand von Rechnungen zum Fall des Heliumatoms eine vorläufige Antwort finden. Die Berechnung ist analog zu derjenigen für das Wasserstoffatom durchgeführt worden und das Resultat ist in Fig. 3 enthalten.

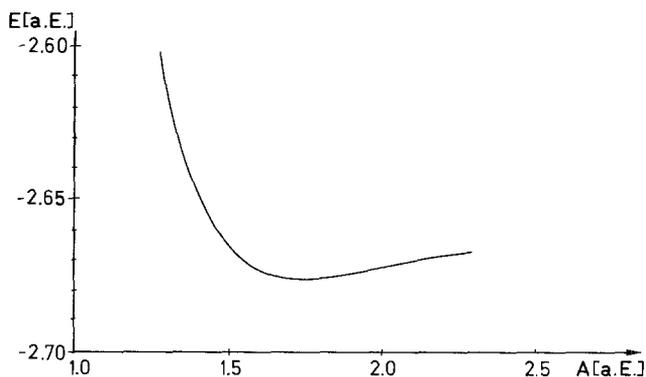


Fig. 3. Berechnete Gesamtenergie für das Heliumatom in Abhängigkeit von A

Das Minimum dieser Kurve liegt bei einem A von 1,75, entsprechend einem Abstand zweier Atome von 1,85 Å. Die Energie je Atom ist an dieser Stelle $-2,67$ a.E., während der theoretische Wert $-2,9037$ a.E. beträgt [6]. Der Fehler liegt somit bei etwa 8%, nicht gerechnet die schwer erfaßbare Beeinflussung durch den Einschluß von Gitterenergie. Diese dürfte jedoch im Vergleich zum Wasserstoffatom gering sein, weil Helium ein Edelgas ist und sein Siedepunkt sehr tief liegt.

Bei Helium wird also der theoretische Wert zwar ungefähr getroffen, aber der Fehler beträgt bereits 0,23 a.E. und liegt damit außerhalb der Toleranzschränke der theoretischen Chemie. Es kann als sicher gelten, daß die Genauigkeit bei noch größeren Kernladungen weiter abnimmt.

5. Diskussion

Abschließend läßt sich sagen, daß das Verfahren nur für den Fall mit der geringsten Störung Werte liefert, die mit einem tragbaren Fehler behaftet sind. Geringe Störungen sind dann gegeben, wenn

- (i) die Kernladungen klein und
- (ii) die Gitterabstände eng sind.

Beides tendiert in Richtung möglichst geringer Schwankungen des Kernpotentials.

Es zeigt sich dann, daß man bei Abbruch der Störreihe nach den Graphen dritter Ordnung nur im Fall von Kernen der Ladung 1, d.h. für Wasserstoff, einigermaßen akzeptable Werte erhält; ihr Wert wird allerdings eingeschränkt durch die Tatsache, daß das Gitter so eng gewählt werden muß, daß die – hier unerwünschte – Gitterenergie eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle spielt.

Geht man mit der Kernladung auf 2, d. h. zu Helium über, so verschlechtern sich die Ergebnisse so weit, daß der Fehler auch im günstigsten Bereich der Gitterabstände auf 8% ansteigt. Das führt zu der Feststellung, daß das Verfahren für die Chemie nicht als brauchbar gewertet werden kann; denn es würde mindestens die Behandlung von Kernladungen bis zu 8 (Sauerstoff) notwendig sein, um einen Großteil wenigstens der organischen Chemie erfassen zu können.

Es liegt nahe, die Störungsrechnung noch um eine Ordnung weiterzutreiben. Aber nach den hier gemachten Erfahrungen muß ein Erfolg bezweifelt werden. Einerseits würden die mathematischen und numerischen Probleme hinsichtlich der Graphen vierter Ordnung ein Vielfaches der der dritten Ordnung betragen und einige der Summen in den Beiträgen sind Summen über Tripel von reziproken Gittervektoren. Andererseits steht nach diesen Erfahrungen zu erwarten, daß die Resultate auch dann noch nicht die erforderliche Genauigkeit erreichen würden.

Die recht umfangreichen Rechnungen sind sowohl im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, als auch im Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, durchgeführt worden. Der Sonderforschungsbereich Theoretische Chemie stellte die notwendigen finanziellen Mittel zu Verfügung.

Literatur

1. Reinsch, E. A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **23**, 155 (1971).
2. — Theoret. chim. Acta (Berl.) **24**, 290 (1972).
3. Bulirsch, R., Stoer, J.: Numer. Math. **6**, 413 (1964).
4. Gell-Mann, M., Brueckner, K. A.: Physic. Rev. **106**, 364 (1957).
5. Carr, W. J., Maradudin, A. A.: Physic. Rev. **133A**, 371 (1964).
6. Moore, C. E.: Atomic energy levels, Vol. I. Washington: National Bureau of Standards 1949.

Dr. Ernst-Albrecht Reinsch
Institut für theoretische Chemie
Universität Frankfurt am Main
D-6000 Frankfurt am Main 1
Robert-Mayer-Straße 11
Deutschland