

Über eine vereinfachte Methode des self-consistent field für Atome

P. GOMBÁS

Physikalisches Institut der Universität für Technische Wissenschaften, Budapest

Eingegangen am 24. Februar/4. April 1966

In erster Näherung werden die zur gleichen Hauptquantenzahl n gehörenden Eielektronen-Quantenzustände durch eine einzige radiale Eigenfunktion f_n vom Slaterschen Typ beschrieben und mit dem Variationsverfahren aus dem Minimumprinzip der Energie bestimmt, wobei die Orthogonalisierung der Eigenfunktionen auf die der tieferen Zustände durch ein statistisches Pseudopotential ersetzt wird. In der zweiten Näherung werden dann die Eigenfunktionen der ersten Näherung $f_1, f_2, \dots, f_n, \dots$ nach der Nebenquantenzahl l aufgespalten, und zwar in der Weise, daß man diese Eigenfunktionen mit dem Schmidtschen Verfahren orthogonalisiert und die so gewonnenen Eigenfunktionen den Quantenzuständen n, l zuordnet, wobei sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Hartreeschen und Fock-schen Eigenfunktionen ergibt.

As a first approximation all one-electron states of principal quantum number n are described by a single radial Slater-type function f_n , the variation parameters of which are calculated by minimisation of energy. The orthogonalization of the functions to those of the lower energy states is replaced by a statistical pseudopotential. As a second approximation, using a Schmidt procedure the f_n are split to functions f_{nl} corresponding to the quantum states n, l . The agreement with Hartree and Fock functions is very good.

En première approximation, nous décrivons les états monoélectroniques appartenant au nombre quantique principal n , par une seule fonction f_n de Slater déterminée par variation d'énergie où l'orthogonalisation des fonctions sur celles des états plus basses est substituée par un pseudo-potentiel statistique. En seconde approximation, ces fonctions f_1, f_2, \dots, f_n sont dédoublées suivant le nombre quantique l , par une orthogonalisation de Schmidt. Les fonctions obtenues sont attribuées aux états quantique n, l et s'accordent très bien aux fonctions de Hartree et de Fock.

I. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit soll zur Berechnung der Eigenfunktionen und Energieeigenwerte von Eielektronenzuständen in Atomen eine vereinfachte Methode des „self-consistent field“ ausgearbeitet werden. Die Vereinfachung besteht darin, daß wir in erster Näherung erstens die Quantenzustände, die zur gleichen Hauptquantenzahl n gehören, d. h. die Elektronenzustände einer der Schalen K, L, M, \dots , durch eine einzige radiale Eigenfunktion vom Slaterschen Typ beschreiben und zweitens darin, daß wir das Besetzungsverbot der energetisch tiefer liegenden vollbesetzten Elektronenzustände durch ein vom Verfasser hergeleitetes Pseudopotential in Betracht ziehen. Die Bestimmung dieser vereinfachten radialen Näherungseigenfunktionen gestaltet sich sehr einfach und führt zu Resultaten, die sich für viele Zwecke — ganz ähnlich wie die Slaterschen Näherungseigenfunktionen — als sehr brauchbar erweisen. Die zweite Näherung besteht darin, daß man die Näherungseigenfunktionen $f_1, f_2, \dots, f_n, \dots$ der ersten Nähe-

nung nach der Nebenquantenzahl l aufspaltet, indem man sie mit dem Schmidtschen Verfahren orthogonalisiert und die so gewonnenen orthogonalen Eigenfunktionen den Quantenzuständen n, l zuordnet, wodurch sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den exakten Hartreeschen oder Hartree-Fockschen Lösungen des „self-consistent field“ ergibt. Eine weitere Verbesserung läßt sich durch die Streckung des Koordinatenmaßstabes erzielen, indem man einen Streckungsparameter einführt, der aus der Minimumsforderung der Energie bestimmt wird.

Das der ersten Näherung zugrunde liegende vereinfachte wellenmechanische Atommodell steht in engstem Zusammenhang mit einem erweiterten statistischen Atommodell, dem statistischen Schalenmodell, in welchem die Elektronen in die K -, L -, M -, ... Schalen gruppiert sind und von einander gesondert statistisch behandelt werden. Dieses Modell wurde von GOMBÁS und LADÁNYI [6—10] begründet und von GOMBÁS und SZONDY [11, 12] weiter ausgebaut. Die hier im folgenden entwickelte erste Näherung des vereinfachten self-consistent field ist im wesentlichen mit dem statistischen Schalenmodell identisch. Ein Unterschied besteht nur in der Auffassung insofern, als man hier von Einelektroneigenfunktionen ausgeht, aus denen man dann z. B. die im wellenmechanischen Sinne gedeutete Dichteverteilung der Elektronen in einer Schale bestimmen kann, während man im statistischen Schalenmodell des Atoms die Dichteverteilung der Schalen als primär voraussetzt.

II. Erste Näherung

1. Eigenfunktionen und Elektronendichte

In erster Näherung beschreiben wir alle Elektronenzustände in einer Schale durch dieselbe radiale Eigenfunktion vom Slaterschen Typ und bezeichnen diese zunächst von l als unabhängig vorausgesetzte radiale Eigenfunktion der Quantenzustände der n -ten Schale mit $f_n(r)$. Sie soll nur bei $r = 0$ und $r = \infty$ verschwinden, sie besitzt also nur ein Maximum. Wir nehmen an, daß $f_n(r)$ der Normierungsbedingung

$$\int_0^{\infty} f_n^2(r) dr = 1 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

genügt.

Die Grundlage dieser Näherung bildet die hauptsächlich aus den Hartreeschen Berechnungen gewonnene Erkenntnis, wonach in einer vorgegebenen Schale das vom Kern entfernteste Maximum des Quadrates der radialen Eigenfunktion (das Hauptmaximum) für alle Elektronenzustände der Schale unabhängig vom Wert der Nebenquantenzahl praktisch in gleicher Entfernung vom Kern liegt, was im Verlauf der gesamten radialen Elektronendichte des Atoms durch die am Ort der Schalen entstehenden Maxima zum Ausdruck kommt.

Da in der ersten Näherung die radialen Eigenfunktionen der Elektronenzustände einer Schale von l als unabhängig betrachtet werden, muß man im folgenden bei der Berechnung von Ausdrücken, die l explicite enthalten, über l mitteln.

Wir beschränken uns im folgenden auf Atome, in denen die Unterschalen, d. h. die $2(2l + 1)$ Quantenzustände, die in einer K -, L -, M - ... Schale zu einem

vorgegebenen Wert der Nebenquantenzahl l gehören, alle vollbesetzt sind. Den Ausgangspunkt bildet der Energieausdruck unseres vereinfachten Atommodells, der sich, abgesehen von dem aus der gegenseitigen Elektronenwechselwirkung resultierenden Anteil, aus der Energie der einzelnen Elektronenschalen aufbauen läßt. In dieser spielt die Dichte ϱ_n sowie die radiale Dichte $D_n = 4\pi r^2 \varrho_n$ der Elektronen in der n -ten Schale eine wichtige Rolle. Wenn wir die Anzahl der Elektronen in der n -ten Schale mit N_n bezeichnen, hat man mit den nach (1) normierten Eigenfunktionen

$$D_n = N_n f_n^2. \quad (2)$$

Für die gesamte radiale Dichte D des Atoms gilt der Ausdruck

$$D = \sum_n D_n. \quad (3)$$

2. Das Besetzungsverbotpotential

Das Pauli-Prinzip erfordert in unserem Modell, daß die Eigenfunktion eines Elektrons auf den Eigenfunktionen der energetisch tiefer gelegenen Zustände orthogonal sein muß, was ein Anwachsen der kinetischen Energie zur Folge hat, wodurch das Hinabstürzen des betreffenden Elektrons in die energetisch tieferen Zustände verhindert wird. Das Besetzungsverbot läßt sich in der statistischen Theorie des Atoms durch ein Pseudopotential ausdrücken, das wir hier zur weiteren Vereinfachung der Methode des self-consistent field heranziehen.

Das Besetzungsverbotpotential hat für Valenzelektronen mit der Nebenquantenzahl l mit einer radialen Dichteverteilung P_l in bezug auf die vollbesetzten Rumpfelektronenzustände mit der Nebenquantenzahl l folgende Gestalt*

$$G_l = - \frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 (D_l^2 + 2 P_l D_l) - \frac{1}{8} e a_0 \frac{1}{r^2}, \quad (4)$$

wo D_l die radiale Dichteverteilung der Rumpfelektronen mit der Nebenquantenzahl l bedeutet [1—4]. Wenn wir das elektrostatische Potential, in dem sich die Valenzelektronen bewegen, durch dieses Pseudopotential ergänzen, so sind wir vom Besetzungsverbot der energetisch tiefer liegenden Elektronenzustände mit der Nebenquantenzahl l frei und haben im Grundzustand des Atoms den energetisch absolut tiefsten Quantenzustand der Valenzelektronen zu bestimmen.

Wir wollen nun dieses Besetzungsverbotpotential auf unser vereinfachtes Atommodell anwenden und ziehen hierzu die Elektronen in der n -ten Schale mit der Nebenquantenzahl l in Betracht. Für diese Elektronen kann man das Besetzungsverbot der vollbesetzten inneren Schalen mit der Hauptquantenzahl $l+1, \dots, n-1$ durch das Besetzungsverbotpotential G_{nl} ersetzen, das man aus (4) erhält, wenn man $P_l = D_{nl}$ und $D_l = \sum_{n'=l+1}^{n-1} D_{n'l}$ setzt. Man erhält somit für G_{nl} den Ausdruck

$$G_{nl} = - \frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 \left[\left(\sum_{n'=l+1}^{n-1} D_{n'l} \right)^2 + 2 D_{nl} \sum_{n'=l+1}^{n-1} D_{n'l} \right] - \frac{1}{8} e a_0 \frac{1}{r^2}. \quad (5)$$

* Im zweiten Glied auf der rechten Seite in (4), das ein kleines Korrektionsglied azimutalen Ursprungs ist, wählen wir hier den Faktor $1/8$ (statt des Faktors $1/4$, der ebenfalls zulässig wäre), da dieser den besseren Anschluß an die üblichen halbklassischen Methoden (z. B. an die WKB-Methode) gibt.

e bezeichnet die positive Elementarladung und a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius.

Da sich praktisch nur die Dichten der benachbarten Schalen überdecken, ist in den Summen in (5) in bezug auf die Elektronen der n -ten Schale dasjenige Glied ausschlaggebend, das der n -ten Schale benachbarten inneren Schale ($n' = n - 1$) entspricht; von den übrigen Gliedern spielt das Glied mit $n' = n - 2$ eine geringe Rolle; der Beitrag der übrigen Schalen kann vernachlässigt werden. Das Glied mit der zweiten Summe auf der rechten Seite in (5) kann im Verhältnis zum Glied mit der ersten Summe als ein im Verhältnis zu diesem kleines Korrektionsglied betrachtet werden, denn die Dichten verschiedener Schalen überdecken sich nicht stark; dieses Korrektionsglied ist demzufolge nur am Ort der n -ten Schale von Bedeutung. Durch dieses Korrektionsglied wird also das Potential G_{nl} geringfügig von der Verteilung der Elektronen der n -ten Schale abhängig, auf die sich G_{nl} bezieht.

Da wir, wie gesagt, in unserem vereinfachten Atommodell zwischen den Elektronen mit verschiedener Nebenquantenzahl in einer Schale keinen Unterschied machen und da voraussetzungsgemäß die Unterschalen voll besetzt sind, hat man für alle Werte von n $D_{nl} = 2(2l + 1) f_n^2$ zu setzen. Mit Rücksicht hierauf folgt aus (5)

$$G_{nl} = -\frac{\pi^2}{2} e a_0 \left[\left(\sum_{n'=l+1}^{n-1} f_{n'}^2 \right)^2 + 2 f_n^2 \sum_{n'=l+1}^{n-1} f_{n'}^2 \right] - \frac{1}{8} e a_0 \frac{1}{r^2}. \quad (6)$$

Wenn man nun G_{nl} in der n -ten Schale über l mittelt, so erhält man das im Mittel auf die Elektronen der n -ten Schale wirkende Besetzungsverbotpotential

$$G_n = \frac{1}{N_n} \sum_l 2(2l + 1) G_{nl},$$

das von l unabhängig ist.

Wenn wir nun das elektrostatische Potential V mit G_n ergänzen und das modifizierte Potential $V + G_n$ einführen, so können wir für den Grundzustand des Atoms, auf den wir uns hier beschränken, die Energie der Elektronen der n -ten Schale so berechnen, als ob sie sich im energetisch absolut tiefsten Zustand im modifizierten Potentialfeld befänden und die Elektronen der inneren Schalen gar nicht existierten.

In der nachfolgenden Energieberechnung der Elektronen ziehen wir den aus dem elektrostatischen Anteil des modifizierten Potentials und den aus dem Pseudopotential G_n resultierenden Anteil der Energie der Elektronen gesondert in Betracht. Den letzteren Anteil, der kinetischen Ursprungs ist, behandeln wir im Rahmen der Berechnung der kinetischen Energie der Elektronen, für die sich hierdurch in unserer Näherung eine wichtige Erkenntnis ergibt.

3. Energieausdruck und Grundgleichungen ohne Austausch und Korrelation

Wir befassen uns zunächst mit der Berechnung der Energie der Elektronen in der n -ten Schale, danach berechnen wir die gesamte Energie des Atoms und leiten aus dieser die Grundgleichungen ab.

Wir beginnen mit der Berechnung der kinetischen Energie der Elektronen der n -ten Schale. Diese setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen. Ein radialer Anteil lautet:

$$E_i^{(n)} = \frac{1}{2} e^2 a_0 N_n \int_0^\infty \left(\frac{d f_n}{dr} \right)^2 dr = \frac{1}{8} e^2 a_0 \int_0^\infty \frac{1}{D_n} \left(\frac{d D_n}{dr} \right)^2 dr. \quad (7)$$

Diese Energie, mit D_n ausgedrückt, ist in der statistischen Theorie des Atoms als der Weizsäckersche Inhomogenitätsanteil der kinetischen Energie bekannt. Die Formel gilt hier, solange wir zwischen den Eigenfunktionen der Elektronenzustände der n -ten Schale keinen Unterschied machen, exakt.

Ein weiterer Anteil der radialen kinetischen Energie resultiert aus dem Pseudopotential G_n ; dieser läßt sich kurz durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$\begin{aligned} E_g^{(n)} &= -e N_n \int_0^\infty G_n f_n^2 dr + \frac{1}{2} e N_n \int_0^\infty \frac{\partial G_n}{\partial (f_n^2)} f_n^4 dr \\ &= -e \int_0^\infty G_n D_n dr + \frac{1}{2} e \int_0^\infty \frac{\partial G_n}{\partial D_n} D_n^2 dr. \end{aligned} \quad (8)$$

Diese Energie dient als Ersatz desjenigen Anteils der kinetischen Energie, welcher aus der hier vernachlässigten Orthogonalität der Eigenfunktionen auf denen der energetisch tieferen Energiezustände mit gleicher Nebenquantenzahl resultiert. Die gesamte radiale kinetische Energie der Elektronen in der n -ten Schale ist $E_i^{(n)} + E_g^{(n)}$.

Die Energie $E_g^{(n)}$ stammt aus dem radialen Anteil der Fermischen kinetischen Energie der Elektronen der n -ten Schale; sie ist jedoch nur ein Teil dieser Energie, und zwar derjenige, der diese Elektronen auf das Ferminiveau hebt, das dem höchsten von den Elektronen der inneren Schalen ($n' = 1, 2, \dots, n-1$) vollbesetzten Energiezustand entspricht. Den restlichen Teil der radialen Fermischen kinetischen Energie, der eine Folge der endlichen Impulsbreite der Impulsraumzellen ist, und den man — mangels eines besseren Ausdruckes — etwa als die „radiale kinetische Selbstenergie“ dieser Elektronen bezeichnen könnte, ist in $E_g^{(n)}$ nicht inbegriffen, sondern ist in $E_i^{(n)}$ enthalten.

In der statistischen Theorie des Atoms wird die kinetische Energie des Atoms meistens in der Weise berechnet, daß man zur gesamten Fermischen kinetischen Energie (die auch die kinetische Selbstenergie der Elektronen enthält) den Weizsäckerschen Inhomogenitätsanteil einfach hinzuaddiert, wodurch jedoch ein Fehler entsteht, da ein Teil der kinetischen Energie, nämlich die kinetische Selbstenergie, doppelt gezählt wird. Es wurde von mehreren Autoren der Versuch unternommen, dem in der Weise abzuweichen, daß man $E_i^{(n)}$ mit einem Faktor < 1 versehen hat. Unserer Ansicht nach ist der hier eingeschlagene Weg, der nicht den Weizsäckerschen, sondern den Fermischen Anteil entsprechend reduziert, konsequenter und führt auch zu sehr guten Resultaten. Allerdings wird dieser Weg nur dadurch ermöglicht, daß das hier zugrunde gelegte Atommodell kein rein statistisches Modell mehr ist, sondern einen Übergang zwischen der statistischen und wellenmechanischen Betrachtungsweise darstellt.

Schließlich enthält die kinetische Energie der Elektronen noch einen azimuthalen Anteil. Für die Elektronen der n -ten Schale unseres Modells ergibt sich der Ausdruck

$$E_\varphi^{(n)} = \frac{1}{2} e^2 \alpha_0 \sum_l 2(2l+1) \int \frac{l(l+1)}{r^2} f_n^2 dr = -e \int V_\varphi^{(n)} D_n dr, \quad (9)$$

wo $V_\varphi^{(n)}$ das von l unabhängige, für alle Elektronen der n -ten Schale gleiche Ersatzpotential, das sog. mittlere Zentrifugalpotential

$$V_\varphi^{(n)} = -\frac{1}{2} e \alpha_0 \frac{1}{N_n} \sum_l 2(2l+1) \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (10)$$

darstellt und die Summation auf alle besetzten l -Werte der n -ten Schale auszuweiten ist.

Die Berechnung der elektrostatischen potentiellen Energie der Elektronen geschieht in der üblichen Weise. Wir berechnen zunächst die potentielle Energie der

Elektronen in der n -ten Schale und zerlegen diese zweckmäßigerweise in die Wechselwirkungsenergie $E_k^{(n)}$ der Elektronen mit dem Kern und die Energie $E_e^{(n)}$, die aus der Wechselwirkung der Elektronen der n -ten Schale mit den Elektronen aller Schalen, d. h. auch mit den Elektronen der in Betracht gezogenen n -ten Schale resultiert.

Für $E_k^{(n)}$ erhält man

$$E_k^{(n)} = - N_n e \int V_k f_n^2 dr = - e \int V_k D_n dr \quad (11)$$

wo

$$V_k = \frac{Ze}{r} \quad (12)$$

das Potential des Kerns mit der Ordnungszahl Z ist.

Zur Berechnung von $E_e^{(n)}$ ist es zweckmäßig, zunächst die Wechselwirkungsenergie W_{jn} der Elektronen der j -ten und n -ten Schale zu bestimmen. Für diese ergibt sich

$$W_{jn} = - N_n e \int V_e^{(j)} f_n^2 dr = - e \int V_e^{(j)} D_n dr, \quad (13)$$

wo

$$V_e^{(j)}(r) = - N_j e \int \frac{f_j^2(r')}{|r - r'|} \frac{dv'}{4\pi r'^2} = - e \int \frac{D_j(r')}{|r - r'|} \frac{dv'}{4\pi r'^2} \quad (14)$$

das elektrostatische Potential der Elektronen der j -ten Schale und dv' das Volumenelement am Ort r' bedeutet. Mit (13) läßt sich $E_e^{(n)}$ folgendermaßen schreiben:

$$E_e^{(n)} = \sum_j W_{jn} + \frac{1}{2} W_{nn} - \frac{1}{2} \frac{1}{N_n} W_{nn}. \quad (15)$$

Die Summe ist auf alle besetzten Elektronenschalen mit Ausnahme der n -ten auszudehnen; das letzte Glied auf der rechten Seite steht zur Ausschaltung der elektrostatischen Selbstwechselwirkung der Elektronen.

Ohne Austausch- und Korrelationsenergie hat man also für die Energie E_n der Elektronen in der n -ten Schale den Ausdruck

$$E_n = E_i^{(n)} + E_g^{(n)} + E_\varphi^{(n)} + E_k^{(n)} + E_e^{(n)}, \quad (16)$$

der eine gute Näherung darstellt, da der hier vernachlässigte Ausdruck der Austausch- und Korrelationsenergie nur eine kleine Korrektur bedeutet.

In dieser Näherung gestaltet sich die Gesamtenergie E_1 des Atoms folgendermaßen:

$$E_1 = \int v_1(f_1, f_2, \dots) dr = \sum_n (E_i^{(n)} + E_g^{(n)} + E_\varphi^{(n)} + E_k^{(n)} + \frac{1}{2} \sum_j W_{jn} - \frac{1}{2} \frac{1}{N_n} W_{nn}), \quad (17)$$

wo $v_1(f_1, f_2, \dots)$ die radiale Energiedichte bezeichnet und die Summationen über n und j auf alle besetzten Schalen auszudehnen sind.

Die Eigenfunktionen hat man aus der Minimumsforderung von E_1 unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (4) zu bestimmen, d. h. man hat vom Variationsprinzip

$$\delta \int [v_1(f_1, f_2, \dots) - \sum_n \epsilon_n f_n^2] dr = 0 \quad (18)$$

auszugehen, wo die ε_n Lagrangesche Multiplikatoren bezeichnen und f_1, f_2, \dots die zu variierenden Funktionen sind. Hieraus ergibt sich zur Bestimmung der Eigenfunktionen das Gleichungssystem

$$\frac{1}{2} e^2 a_0 f_n'' + \left[\left(V_k + V_e - \frac{1}{N_n} V_e^{(n)} + V_\varphi^{(n)} + G_n \right) e + \varepsilon_n \right] f_n = 0, \quad (19)$$

($n = 1, 2, \dots$)

wo f_n'' die zweite Ableitung von f_n nach r und $V_e = \sum_n V_e^{(n)}$ das elektrostatische Potential aller Elektronen des Atoms bezeichnet. Diese Gleichungen haben die Form von Schrödinger-Gleichungen für den Fall, daß sich die Elektronen in dem effektiven Potential

$$V_{eff}^{(n)} = V_k + V_e - \frac{1}{N_n} V_e^{(n)} + V_\varphi^{(n)} + G_n \quad (20)$$

befinden; die ε_n sind die Energieparameter. Man hat aus diesen Gleichungen den energetisch absolut tiefsten Zustand zu bestimmen, d. h. es besteht für die Eigenfunktionen f_1, f_2, \dots die Bedingung, daß diese nur für $r = 0$ und $r = \infty$ verschwinden sollen und dazwischen keine Nullstellen haben dürfen, denn die Eigenfunktionen mit weiteren Nullstellen würden angeregten Zuständen entsprechen.

Das Gleichungssystem (19) ist ein stark vereinfachtes Hartreesches Gleichungssystem des self-consistent field. Die Vereinfachungen liegen einerseits darin, daß wir statt der Orthogonalisierung der Eigenfunktionen auf den Eigenfunktionen der energetisch tiefer liegenden Zustände mit derselben Nebenquantenzahl das Pseudopotential G_n einführt und andererseits darin, daß wir zwischen den Elektronen mit verschiedener Nebenquantenzahl in einer Elektronenschale keinen Unterschied machten, d. h. die Aufspaltung der Eigenfunktionen und der Energie nach l nicht berücksichtigt haben. Diese Vernachlässigung hat zur Folge, daß sich die Anzahl der Gleichungen in unserem Gleichungssystem im Verhältnis zum Hartreeschen stark verringert, so z. B. bei Ar von 5 auf 3 und bei Hg von 14 auf 6, was eine beträchtliche Vereinfachung bedeutet. Allerdings erhält man zufolge der Unterdrückung der Aufspaltung nach l zunächst nur eine grobe Näherung, die man jedoch — wie im Abschnitt III gezeigt werden soll — sehr einfach verfeinern kann, und man erhält dann eine sehr gute Approximation der exakten Lösung des self-consistent field.

Das effektive Potential (20) in der Gleichung für f_n ist außer von den Eigenfunktionen der Elektronen in den übrigen Schalen auch von der zu bestimmenden Eigenfunktion f_n abhängig. Die Lösung des Gleichungssystems (19) kann mit einem Iterationsverfahren geschehen, ähnlich dem, das man bei der Lösung der Hartreeschen Gleichungen des self-consistent field anwendet.

4. Energieausdruck und Grundgleichungen mit Austausch und Korrelation

Wir wollen annehmen, daß wir die Eigenfunktionen auf die beschriebene Weise bestimmt haben. Aus den Eigenfunktionen ergibt sich unmittelbar die Dichteverteilung ϱ der Elektronen im Atom. Im Besitz von ϱ können wir sehr einfach die Näherung unseres Verfahrens verbessern, indem wir den Elektronenaustausch und die Korrelation in das Verfahren einbauen.

Hierzu ergänzen wir den Energieausdruck des Atoms durch die Austauschenergie E_a und die Korrelationsenergie E_c der Elektronen des Atoms, die wir mit

dem von SLATER hergeleiteten mittleren Austauschpotential [15] und dem von GOMBÁS hergeleiteten mittleren Korrelationspotential [5] berechnen. Diese Energien kann man mit diesen Näherungsausdrücken nur für das ganze Atom, nicht aber für die einzelnen Schalen angeben, da das Austausch- und Korrelationspotential nicht in Anteile aufgespaltet werden kann, die von den einzelnen Schalen herrühren.

Das mittlere Austausch- und Korrelationspotential kann man folgendermaßen darstellen:

$$V_a = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} e \rho'^{\frac{1}{3}}, \quad (21)$$

$$V_c = \frac{0,0714 e}{0,05625 + a_0 \rho'^{\frac{1}{3}}} \rho'^{\frac{1}{3}} + 0,0622 \frac{e}{a_0} \ln \left(1 + 2,39 a_0 \rho'^{\frac{1}{3}} \right), \quad (22)$$

wo wir zur groben Ausschaltung des Selbstaustausches und der Selbstkorrelation statt der gesamten Elektronendichte ρ des Atoms

$$\rho' = \left(1 - \frac{2}{N} \right) \rho \quad (23)$$

setzen, und wobei wir berücksichtigt haben, daß bei einem Atom mit abgeschlossenen Schalen nur je die Hälfte der Elektronen (Elektronen mit parallelem Spin) mit einander in einer Austauschwechselwirkung steht und ebenfalls nur für die Hälfte der Elektronen (Elektronen mit antiparallelem Spin) die Korrelationswechselwirkung von Bedeutung ist. Die Elektronendichte ρ betrachten wir aus den ohne Austausch und Korrelation durchgeführten Berechnungen her als gegeben.

Mit diesen Ausdrücken für V_a und V_c erhält man

$$E_a = - \sum_n \frac{1}{2} N_n e \int V_a f_n^2 dr = - \frac{1}{2} e \int V_a D dr, \quad (24)$$

$$E_c = - \sum_n \frac{1}{2} N_n e \int V_c f_n^2 dr = - \frac{1}{2} e \int V_c D dr, \quad (25)$$

wo die gesamte radiale Elektronendichte D durch (3) dargestellt wird.

Die Gesamtenergie des Atoms gestaltet sich nun mit der Austausch- und Korrelationsenergie folgendermaßen

$$E_2 = \int \nu_2 (f_1, f_2, \dots) dr = E_1 + E_a + E_c, \quad (26)$$

wo ν_2 die mit der Austausch- und Korrelationskorrektur erweiterte radiale Energiedichte bedeutet.

Mit dem mittleren Austausch- und Korrelationspotential kann man das Gleichungssystem (19) für die Funktionen $f_1, f_2, \dots, f_n, \dots$, ganz ähnlich wie dies SLATER bei der vereinfachten Berücksichtigung des Austausches getan hat [15], folgendermaßen erweitern:

$$\frac{1}{2} e^2 a_0 f_n'' + \left[(V_k + V_e - \frac{1}{N_n} V_e^{(n)} + V_a + V_c + V_\varphi^{(n)} + G_n) e + \varepsilon_n \right] f_n = 0 \quad (27)$$

$$(n = 1, 2, \dots).$$

Diese Gleichungen unterscheiden sich von den Gleichungen (19) darin, daß in den ersteren das effektive Potential (20) durch das mittlere Austausch- und Korrelationspotential ergänzt ist. Die Randbedingungen sind dieselben wie beim Gleichungssystem (19).

Wir haben in den Grundgleichungen sowie im Energieausdruck (26), aus dem diese hergeleitet wurden, die elektrostatische Selbstwechselwirkung und den Selbstaustausch der Elektronen ausgeschaltet, letzteren allerdings nur in einer sehr groben Weise. Es sei hier erwähnt, daß bei einer exakten Behandlung des self-consistent field nach Hartree-Fock im Energieausdruck und in den Grundgleichungen die elektrostatische Selbstwechselwirkung der Elektronen durch den Selbstaustausch von selbst kompensiert wird, eigens eine Korrektur einzuführen also überflüssig ist. In unserer Näherung findet jedoch diese Kompensation nicht statt, so daß es zweckmäßig ist, die oben eingeführten Korrekturen zu verwenden.

5. Lösung der Grundgleichungen mit dem Variationsverfahren

Die Lösung der Grundgleichungen (19) bzw. (27) mit dem Iterationsverfahren führt zu sehr weitläufigen Rechnungen. Eine für die meisten Zwecke ausreichend genaue Näherungslösung kann man mit Hilfe des Variationsverfahrens mit einer wesentlich geringeren Rechenarbeit folgendermaßen berechnen. Man macht für die Eigenfunktion einen Ansatz, der einige zweckmäßig gewählte Variationsparameter enthält, berechnet mit diesem die Energie des Atoms als Funktion dieser Parameter und bestimmt diese aus der Minimumsforderung der Energie.

In erster Näherung ist es zweckmäßig, für f_n folgenden Ansatz zu machen:

$$f_n = A_n r^{\kappa_n} e^{-\lambda_n r}, \quad (28)$$

wo A_n eine Normierungskonstante bezeichnet, für die man aus (1)

$$A_n = \sqrt{\frac{(2\lambda_n)^{2\kappa_n+1}}{\Gamma(2\kappa_n+1)}} \quad (29)$$

erhält; κ_n und λ_n sind Variationsparameter, die aus der Minimumsforderung der Energie des Atoms bestimmt werden. Allerdings wird man für κ_n nur ganzzahlige oder halbzahlige Werte zulassen, da die Rechnungen nur für diese Werte einfach durchgeführt werden können.

Dies Verfahren läßt sich noch weiter vereinfachen, wenn man annimmt, daß die Elektronenverteilung in einer Schale nur vom Kernpotential und vom Potential der inneren Schalen abhängt, von den äußeren Schalen aber in erster Näherung unabhängig ist. Man kann dann das Atom sukzessive aufbauen, indem man eine Schale nach der anderen hinzufügt. In diesem Falle hat man jeweils nur eine einzige Eigenfunktion f_n , d. h. nur ein Wertepaar κ_n , λ_n zu bestimmen, was die Rechnungen sehr vereinfacht. Daß dieser sukzessive Schalenaufbau des Atoms als eine nullte Näherung zulässig ist, ergibt sich daraus, daß sich die so bestimmten Werte der Variationsparameter von denjenigen Werten, die man aus einer simultanen Variation aller dieser Parameter erhält, nur wenig unterscheiden. Es sei noch erwähnt, daß bei einigen Anwendungen in der nullten Näherung im Ausdruck (6) für G_{nl} das Korrektionsglied [das zweite Glied in der eckigen Klammer auf der rechten Seite in (6)] vernachlässigt wurde.

Die so berechneten Resultate, die sich auf den Energieausdruck (17) ohne Austausch- und Korrelationskorrektur gründen, kann man verfeinern, wenn man statt (17) den mit der Austausch- und Korrelationsenergie ergänzten Energieausdruck (26) zugrunde legt. In diesem kann man im Ausdruck des Austausch- und Korrelationspotentials für die Dichteverteilung ρ die ohne Austausch und Korrelation gewonnene Verteilung einsetzen und die somit von den zu bestimmenden Eigenfunktionen unabhängigen Ausdrücke für V_a und V_c zur möglichst einfachen Durchführung der Rechnungen durch einfache Ausdrücke approximieren. Der

hierdurch entstehende Fehler ist unbedeutend, da Austausch- und Korrelationsenergie zur Gesamtenergie des Atoms nur einen kleinen Beitrag geben. Das Variationsverfahren kann dann für den Energieausdruck (26) geradeso durchgeführt werden wie für den Ausdruck (17).

6. Resultate

Dieses Verfahren wurde in verschiedenen Näherungen auf die Atome Ne, Ar, Kr, X und Hg sowie auf die Ionen Rb⁺ und Hg⁺⁺ angewendet [6—8, 11, 12]. Die Werte der Variationsparameter sind in der Tabelle zusammengestellt. Im Falle

Tabelle. Werte der Variationsparameter α_n , λ_n und der Energie E für einige Atome und Ionen. λ_n in $1/a_0$ - und E in e^2/a_0 -Einheiten

	n	α_n	$2 \lambda_n$	$- E_{\text{theor}}$	$- E_{\text{emp}}$
Ne	1	1,0	19,74	125,63	129,5
	2	1,5	4,01		
Ar	1	1,0	37,03	527,0	525,4
	2	2,0	13,12		
	3	3,0	4,81		
Kr	1	1,0	71,38	2735	2704
	2	2,0	30,00		
	3	3,0	13,47		
	4	4,0	5,32		
Rb ⁺	1	1,0	79,06	2878	2885
	2	2,0	30,99		
	3	3,0	13,29		
	4	4,0	5,42		
X	1	1,0	107,38	7267	7079
	2	2,0	46,38		
	3	3,0	24,76		
	4	4,0	11,94		
	5	5,0	5,47		
Hg	1	1,0	177,85	18351	18680
	2	2,0	75,46		
	3	3,0	39,00		
	4	3,5	17,33		
	5	4,0	7,13		
	6	4,5	2,49		

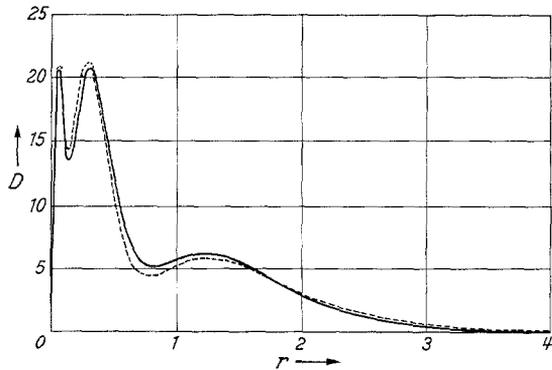
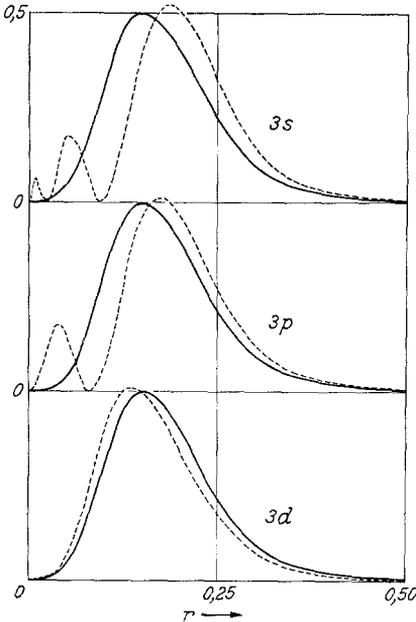
des Hg⁺⁺-Ions wurde für die beiden äußersten Schalen f_n auf numerischem Wege durch Lösen der Gl. (17) bestimmt [7]. In diesem Falle liegen die Lösungen tabelliert vor.

Für das Hg-Atom haben wir f_3^2 zusammen mit den aus den self-consistent field Verteilungen berechneten [13] radialen Eigenfunktionsquadraten φ_{3s}^2 , φ_{3p}^2 und φ_{3d}^2 in Fig. 1 dargestellt*. Hieraus ist zu sehen, daß das Maximum von φ_{3d}^2 sowie die

* Wir gebrauchten hier für die Hartreeschen Eigenfunktionen die Bezeichnung φ_{3s} , φ_{3p} usw. statt der im späteren benutzten Bezeichnung φ_{n1} .

äußersten Maxima von φ_{3s}^2 und φ_{3p}^2 annähernd in gleicher Entfernung vom Kern liegen und näherungsweise gleiche Höhe haben und daß dieses gemeinsame Maximum durch unser f_3^2 gut approximiert wird. In der Nähe des Kerns gibt unser f_3^2 einen Mittelwert des Verlaufes der $3s$ -, $3p$ - und $3d$ -Dichten.

Der von uns berechnete Verlauf der gesamten radialen Elektronendichte D des Ar- und Hg-Atoms [6—8, 11, 12] ist zusammen mit dem Verlauf der aus den self-consistent field Verteilungen [14, 13] berechneten radialen Elektronendichte in den Fig. 2 und 3 dargestellt. Aus diesen ist ersichtlich, daß die von uns berechneten Verteilungen der gesamten Elektronendichte die entsprechenden Verteilungen des self-consistent field ausgezeichnet approximieren. Die den einzelnen Schalen



↑ Fig. 2. Vergleich der hier berechneten gesamten radialen Elektronendichte D des Ar-Atoms mit der von Hartree. Abszisse in a_0 -, Ordinate in $1/a_0$ -Einheiten. — hier berechnet, - - - nach Hartree

← Fig. 1. Vergleich der hier berechneten Verteilungsfunktion $f_3^2/(4\pi)$ mit den Hartreeschen Verteilungsfunktionen $\varphi_{3s}^2/(4\pi)$, $\varphi_{3p}^2/(4\pi)$ und $\varphi_{3d}^2/(4\pi)$ für das Hg-Atom. Abszisse in a_0 -, Ordinate in $1/a_0$ -Einheiten. — die hier berechnete Verteilungsfunktion $f_3^2/(4\pi)$, - - - die Hartreeschen Verteilungsfunktionen

entsprechenden Maxima sind gut ausgeprägt und liegen praktisch an denselben Stellen wie beim self-consistent field. Das Fehlen der inneren Nebenmaxima in unseren radialen Teildichten D_n macht sich im Verlauf der gesamten radialen Dichte D kaum bemerkbar.

In der Tabelle sind auch die Werte der Energien der Atome (d. h. der Energie-minima) zusammen mit den empirischen und halbempirischen Werten* angegeben. Wie aus einem Vergleich zu sehen ist, stimmen die berechneten Energiewerte E_{theor} mit den empirischen bzw. halbempirischen Werten E_{emp} vom leichten Atom Ne bis zum schweren Atom Hg sehr gut überein. Durch Berechnung der Energie von ionisierten Atomen kann man aus den Energiedifferenzen die Abtrennungsarbeit des jeweils äußersten Elektrons, d. h. die Ionisierungsenergie berechnen, die ebenfalls gut mit der Erfahrung übereinstimmt.

* Die Werte für die Edelgase und Hg sind einer Zusammenstellung von P. GOMBÁS entnommen; man vgl. P. GOMBÁS, Flügges Handb. d. Phys. **36/2**, S. 183. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. Der Wert für Rb^+ wurde mit dem Slaterschen halbempirischen Verfahren berechnet, man vgl. J. C. SLATER: Physic. Rev. **36**, 57 (1930).

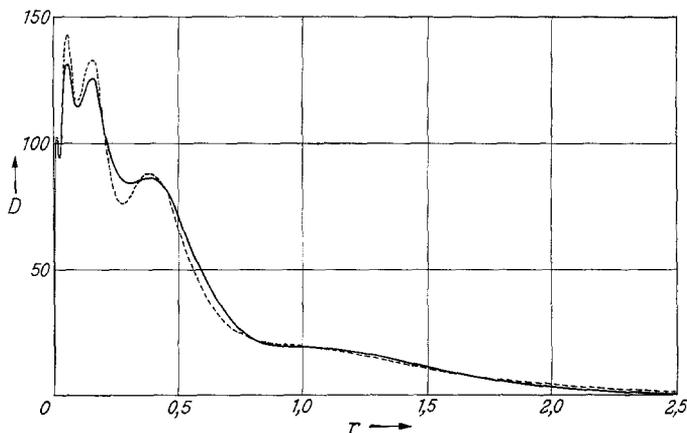


Fig. 8. Vergleich der hier berechneten gesamten radialen Elektronendichte D des Hg-Atoms mit der von Hartree. Abszisse in a_0 , Ordinate in $1/a_0$ -Einheiten. — hier berechnet, - - - nach Hartree

III. Zweite Näherung

1. Orthogonalisierung der Eigenfunktionen

Die zweite Näherung dieses Verfahrens besteht darin, daß man die in der vorangehenden Näherung berechneten f_n -Eigenfunktionen auf den zur gleichen Nebenquantenzahl gehörenden Eigenfunktionen der inneren Elektronen mit dem Schmidtschen Verfahren orthogonalisiert, wodurch man eine überraschend gute Approximation der Einelektroneneigenfunktionen des self-consistent field erhält. Die Quadrate der so gewonnenen Eigenfunktionen geben nicht nur die vom Kern entferntesten Maxima, die sogenannten Hauptmaxima, sondern auch die inneren Nebenmaxima richtig wieder. Die Maxima sowie die Nullstellen der Eigenfunktionen sind praktisch dieselben wie beim self-consistent field. Durch die Orthogonalisierung ergibt sich zugleich die Aufspaltung nach l und wir bezeichnen demgemäß die so gewonnenen orthonormierten, radialen Eigenfunktionen mit zwei Indices, und zwar mit dem Symbol φ_{nl} , und führen zur Abkürzung für das im folgenden viel gebrauchte Überlappungsintegral die übliche Bezeichnung

$$\int \varphi_{nl}^* f_n dr = (\varphi_{nl}, f_n) \quad (30)$$

ein.

Die Orthogonalisierung und Zuordnung der Eigenfunktionen zu den Quantenzuständen mit verschiedener Nebenquantenzahl geschieht folgendermaßen.

Die K -Schale enthält die beiden $1s$ -Zustände, man wird also für die $1s$ -Eigenfunktion

$$\varphi_{10} = f_1 \quad (31)$$

setzen.

Von den 8 Elektronen der L -Schale sind 2 im $2s$ und 6 im $2p$ -Zustand. Die knotenlose $2p$ -Eigenfunktion φ_{21} identifizieren wir mit unserer f_2 -Eigenfunktion, wir setzen also

$$\varphi_{21} = f_2 \quad (32)$$

Für die 2s-Eigenfunktion machen wir den Ansatz

$$\varphi_{20} = C_{20} (f_2 - \sigma \varphi_{10}) \quad (33)$$

und bestimmen die Konstante σ aus der Bedingung, daß φ_{20} auf φ_{10} orthogonal sei, woraus für σ der Wert

$$\sigma = (\varphi_{10}, f_2) \quad (34)$$

folgt. C_{20} ist ein Normierungsfaktor, für den man aus der Normierungsbedingung den Wert

$$C_{20} = \frac{1}{(\varphi_{20}, f_2)} = \frac{1}{[1 - (\varphi_{10}, f_2)^2]^{1/2}} \quad (35)$$

erhält.

Dieses Verfahren läßt sich fortsetzen und man erhält für die orthogonale auf 1 normierte Eigenfunktion des Quantenzustandes n, l

$$\varphi_{nl} = C_{nl} \left[f_n - \sum_{n'=l+1}^{n-1} (\varphi_{n'l}, f_n) \varphi_{n'l} \right] \quad (36)$$

mit

$$C_{nl} = \frac{1}{\left[1 - \sum_{n'=l+1}^{n-1} (\varphi_{n'l}, f_n)^2 \right]^{1/2}} \quad (37)$$

Mit diesem Verfahren wurden alle Einelektroneigenfunktionen für den Grundzustand des Ar- und Hg-Atoms berechnet. Die Eigenfunktionen φ_{20} und φ_{21} des Ar-Atoms sowie die Eigenfunktionen φ_{40} , φ_{41} , φ_{42} und φ_{43} des Hg-Atoms sind zusammen mit den entsprechenden Eigenfunktionen des self-consistent field [14, 13] in den Fig. 4 und 5 dargestellt. Es ist zu sehen, daß die Übereinstimmung der mit diesem vereinfachten Verfahren berechneten Eigenfunktionen mit denen des

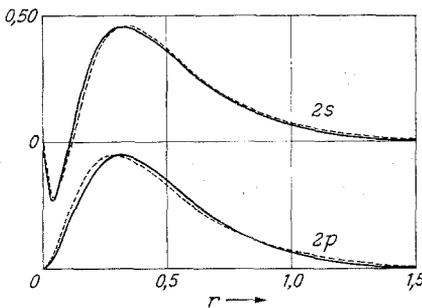


Fig. 4

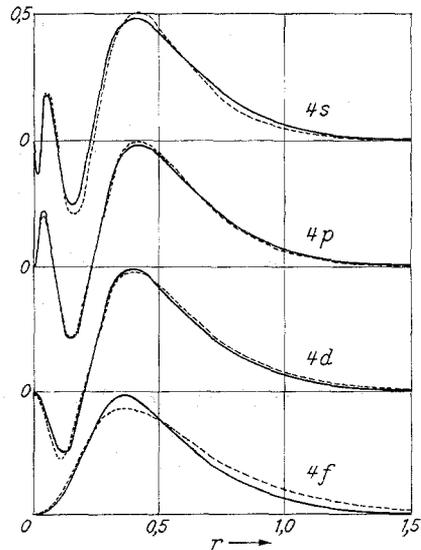


Fig. 5

Fig. 4. Vergleich der hier berechneten radialen Eigenfunktionen $\varphi_{20}/\sqrt{4\pi}$ und $\varphi_{21}/\sqrt{4\pi}$ für das Ar-Atom mit den Hartreeschen. Abszisse in a_0 , Ordinate in $a_0^{-1/2}$ -Einheiten. — hier berechnet, - - - nach Hartree

Fig. 5. Vergleich der hier berechneten radialen Eigenfunktionen $\varphi_{40}/\sqrt{4\pi}$, $\varphi_{41}/\sqrt{4\pi}$, $\varphi_{42}/\sqrt{4\pi}$ und $\varphi_{43}/\sqrt{4\pi}$ für das Hg-Atom mit den Hartreeschen. Abszisse in a_0 , Ordinate in $a_0^{-1/2}$ -Einheiten. — hier berechnet, - - - nach Hartree

self-consistent field sehr gut ist. Für die Eigenfunktionen in den höchsten Energiezuständen, und zwar insbesondere bei den $4f$ -, $5s$ -, $5p$ -, $5d$ - und $6s$ -Zuständen des Hg-Atoms, ist die Übereinstimmung etwas schlechter. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß einerseits für diese Zustände unsere Eigenfunktionen f_n der ersten Näherung nicht so genau sind wie für Zustände, bei welchen sich das Elektron vorwiegend im Inneren des Atoms aufhält und andererseits insbesondere bei den genannten s - und p -Zuständen darauf, daß zufolge der großen Anzahl der Orthogonalitätsforderung für ein Elektron in der äußeren Schale eines schweren Atoms die Fehler sich akkumulieren können. Dazu kommt noch, daß die als Vergleichsbasis gewählten Hartreeschen Eigenfunktionen für die Elektronenzustände der äußersten Schale bei schweren Atomen ebenfalls mit einem merklichen Fehler behaftet sein können.

Abgesehen von diesem extremen Fall approximieren jedoch unsere Eigenfunktionen φ_{nl} die exakten Eielektroneigenfunktionen des self-consistent field sehr gut, sie sind daher gute Näherungslösungen der Grundgleichungen des self-consistent field. Und zwar kann man diejenigen φ_{nl} -Eigenfunktionen, für die die f_n -Eigenfunktionen der ersten Näherung (aus denen die φ_{nl} aufgebaut sind) mit Austausch berechnet wurden, als Näherungslösungen der Fockschen Gleichungen betrachten und diejenigen φ_{nl} -Eigenfunktionen, für die die f_n -Eigenfunktionen ohne Austausch berechnet wurden, als Näherungslösungen der Hartreeschen Gleichungen ansehen.

2. Koordinatenstreckung

Da die Eigenfunktionen φ_{nl} nicht aus der Minimumsforderung des Fockschen oder Hartreeschen Energieausdruckes bestimmt wurden, läßt sich eine Verbesserung der Näherung auf folgende sehr einfache Weise erreichen. Man nimmt eine Streckung des Koordinatenmaßstabes vor, indem man für die neue Ortsvariable

$$r_\zeta = \zeta r \quad (38)$$

und für die neuen auf 1 normierten radialen Eigenfunktionen

$$\varphi_{nl}^\zeta(r) = \zeta^{\frac{1}{2}} \varphi_{nl}(\zeta r) \quad (n = 1, 2, \dots; \quad l = 0, 1, \dots) \quad (39)$$

setzt, und bestimmt den Streckungsparameter ζ aus der Minimumsforderung der Hartreeschen oder Fockschen Energie des Atoms.

Hierzu berechnet man mit den Eigenfunktionen (39) die Energie E_ζ des Atoms in der Hartreeschen oder Fockschen Näherung in der üblichen Weise. Wenn man die mit den ursprünglichen Eigenfunktionen $\varphi_{nl}(r)$ berechnete kinetische Energie mit K und die potentielle Energie mit P bezeichnet, so ergibt sich

$$E_\zeta = \zeta^2 K + \zeta P. \quad (40)$$

Aus der Minimumsforderung für E_ζ erhält man für den Streckungsparameter den Wert

$$\zeta_0 = -\frac{P}{2K},$$

womit die Eigenfunktionen (39) festgelegt sind. Auf diese Weise läßt sich tatsächlich eine Verbesserung der Eigenfunktionen erzielen*.

* Diesbezügliche Berechnungen sind im hiesigen Institut im Gange.

Die dem Quantenzustand n, l entsprechende Energie des Elektrons erhält man bekanntlich folgendermaßen

$$\varepsilon_{nl} = \int \varphi_{nl}^* Y_{lm}^* \mathcal{H} \varphi_{nl} Y_{lm} \frac{dv}{r^2}, \quad (41)$$

wo \mathcal{H} den nach Fock oder den nach Hartree erweiterten Hamilton-Operator in den Grundgleichungen des self-consistent field bezeichnet und Y_{lm} die Kugelflächenfunktion in der üblichen Bezeichnung ist.

Da unsere Eigenfunktionen φ_{nl} die des Hartreeschen oder Fockschen self-consistent field sehr gut approximieren, läßt sich ohne Rechnungen einsehen, daß dies für die Energieeigenwerte in zunehmendem Maße der Fall ist, da sich die Energieeigenwerte ganz allgemein mit bedeutend größerer Genauigkeit ergeben als die entsprechenden Eigenfunktionen.

Literatur

- [1] GOMBÁS, P.: Acta physica Acad. Sci. hung. **1**, 285 (1952).
- [2] — Acta physica Acad. Sci. hung. **1**, 295 (1952).
- [3] — Handb. d. Phys. **36/2**, S. 208 ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.
- [4] — Z. Physik **172**, 293 (1963).
- [5] — Fortschr. Physik **13**, 137 (1965).
- [6] —, and K. LADÁNYI: Acta physica Acad. Sci. hung. **5**, 313 (1955).
- [7] — — Acta physica Acad. Sci. hung. **7**, 255 (1957).
- [8] — — Acta physica Acad. Sci. hung. **7**, 263 (1957).
- [9] — — Acta physica Acad. Sci. hung. **8**, 301 (1958).
- [10] — — Z. Physik **158**, 261 (1960).
- [11] —, and T. SZONDY: Acta physica Acad. Sci. hung. **14**, 335 (1962).
- [12] — — Acta physica Acad. Sci. hung. **17**, 371 (1964).
- [13] HARTREE, D. R., and W. HARTREE: Proc. Roy. Soc. [London] **A 149**, 210 (1935).
- [14] — — Proc. Roy. Soc. [London] **A 166**, 450 (1938).
- [15] SLATER, J. C.: Physic. Rev. **81**, 385 (1951).

Prof. Dr. P. GOMBÁS
 Physikalisches Institut d. Universität für
 Technische Wissenschaften,
 XI. Budafoki ut 8
 Budapest 112, Ungarn