

Zur Theorie der Pseudopotentiale

P. GOMBÁS

Physikalisches Institut der Universität für Technische Wissenschaften, Budapest

D. KISDI

Forschungsgruppe für Theoretische Physik der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Eingegangen am 24. Februar 1966

Im Anschluß an die voranstehende Arbeit werden auf Grund der Wellenmechanik die Besetzungsverbotoperatoren vollbesetzter Elektronenzustände hergeleitet, die man in der Form von nicht-lokalen Pseudopotentialen darstellen kann. Es wird gezeigt, daß diese für ein Elektronengas von sehr großer Dichte in die entsprechenden statistischen Pseudopotentiale übergehen.

In connexion with the preceding article there are deduced from wave mechanics 'occupation exclusion operators' which are equivalent to nonlocal pseudopotentials. For an electron gas of very high density these turn into the corresponding statistical pseudopotentials.

En continuant le travail précédent, nous dérivons de la mécanique quantique les opérateurs de défense d'occupation pour les états électroniques occupés. Ces opérateurs peuvent être représentés sous forme de pseudopotentiels non-locaux qui pour un gaz électronique très dense, se transmettent aux pseudopotentiels statistiques correspondants.

1. Besetzungsverbotpotentiale

Nach dem Pauli-Prinzip können die Bahnzustände der Elektronen im Atom höchstens mit zwei Elektronen besetzt werden. Für die vollbesetzten Quantenzustände besteht also ein Besetzungsverbot, als Folge dessen die Elektronen, die sich in Quantenzuständen von höherer Energie befinden, in die vollbesetzten energetisch tiefer liegenden Zustände nicht hinabstürzen können. In der Wellenmechanik tritt dieses Besetzungsverbot dadurch in Erscheinung, daß die Eigenfunktion eines Elektrons auf den Eigenfunktionen der energetisch tieferen Zustände orthogonal sein muß, was ein Anwachsen der kinetischen Energie zur Folge hat.

Das Besetzungsverbot läßt sich in der statistischen Theorie des Atoms durch ein Pseudopotential ausdrücken, von dem zwei Formen G_l und F_0 bekannt sind [9—13]. Zum Pseudopotential G_l , das zum Ersatz des Besetzungsverbotoperators der Elektronenzustände mit der Nebenquantenzahl l dient, gelangt man, wenn man von der Impulskugel der am Ort r des Atoms als frei betrachteten Elektronen die Besetzung desjenigen Teiles ausschließt, den die Elektronen (genauer die Bildpunkte der Elektronen) mit der Nebenquantenzahl l voll besetzen. Dieser Teil der Impulskugel ist eine mit dem Ortsvektor r koaxiale Zylinderschale vom inneren Radius $p_l = l h / (2 \pi r)$ und vom äußeren Radius $p_{l+1} = (l + 1) h / (2 \pi r)$, wo h die Plancksche Konstante und r den Betrag von r bezeichnet. Aus dem Abschluß dieser Zylinderschale folgt, daß man dem Bezugselektron eine radiale

kinetische Mindestenergie

$$\varepsilon_{r\mu} = -e G_l = \frac{p_{r\mu}^2}{2m} \quad (1)$$

erteilen muß, damit es sich am Ort r in einem Zustand mit der Nebenquantenzahl l aufhalten kann. $p_{r\mu}$ bedeutet den maximalen radialen Impuls der Elektronen am Ort r , d. h. die halbe Höhe der Zylinderschale, weiterhin bezeichnet e die positive Elementarladung und m die Elektronenmasse.

$p_{r\mu}$ steht bekanntlich mit der radialen Dichte D_l der am Ort r als frei betrachteten Elektronen mit der Nebenquantenzahl l in folgendem Zusammenhang:

$$p_{r\mu} = \frac{\hbar}{4(2l+1)} D_l, \quad (2)$$

mit dem sich für das Pseudopotential G_l der Ausdruck

$$G_l = -\frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 D_l^2 \quad (3)$$

ergibt, wo a_0 den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnet. Eine genauere Berechnungsweise zeigt, daß der Ausdruck (3) noch mit zwei kleinen Korrektionsgliedern zu ergänzen ist, die jedoch im folgenden keine Rolle spielen.

Wenn man das Besetzungsverbot nicht nur auf die vollbesetzten Elektronenzustände mit der Nebenquantenzahl l erstreckt, sondern auf alle vollbesetzten Elektronenzustände des Atoms ausdehnt, so gelangt man zu einem anderen statistischen Pseudopotential, das wir mit F_0 bezeichnen. Man hat dann von der Besetzung nicht nur den von den Elektronen mit der Nebenquantenzahl l vollbesetzten Teil (Zylinderschale) der Impulskugel, sondern die gesamte Impulskugel vom Radius p_μ auszuschließen, wo p_μ den Betrag des maximalen Impulses der Elektronen am Ort r bezeichnet. Hieraus folgt, daß man dem Bezugslektron die kinetische Mindestenergie

$$\varepsilon_\mu = -e F_0 = \frac{p_\mu^2}{2m} \quad (4)$$

zuführen muß, damit es sich am Ort r aufhalten kann.

Der maximale Impulsbetrag p_μ steht mit der gesamten Elektronendichte ρ der am Ort r als frei betrachteten Elektronen bekanntlich in folgendem Zusammenhang:

$$p_\mu = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \hbar \rho^{\frac{1}{3}}, \quad (5)$$

mit dem für das Pseudopotential F_0 der Ausdruck

$$F_0 = -\frac{1}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{m} \rho^{\frac{2}{3}} = -\frac{1}{2} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} e a_0 \rho^{\frac{2}{3}} \quad (6)$$

folgt. Eine genauere Berechnung führt auch hier geradeso wie bei (3) zu dem Resultat, daß der Ausdruck (6) mit einem kleinen Korrektionsglied zu ergänzen ist, das sich jedoch im folgenden als belanglos erweist.

2. Besetzungsverbotoperatoren

In der voranstehenden Arbeit [14] wurde gezeigt, daß man für Atome statt der Lösung der Grundgleichungen des „self-consistent field“ zu einer sehr guten Näherungslösung gelangt, wenn man mit Hilfe des Pseudopotentials G_l in den

einzelnen Elektronenschalen (K -, L -, M -... Schalen) die radialen Eigenfunktionen $f_1, f_2, \dots, f_n, \dots$ vom Slaterschen Typ bestimmt, die in erster Näherung in einer Schale für verschiedene Werte der Nebenquantenzahl l als gleich vorausgesetzt wurden, und diese Eigenfunktionen dann mit dem Schmidtschen Verfahren orthogonalisiert. Auf diese Weise erhält man die orthogonalen radialen Eigenfunktionen φ_{nl} , die die Hartree-Fock'schen Eigenfunktionen ausgezeichnet approximieren. Für φ_{nl} ergibt sich mit dem Orthogonalisierungsverfahren nach Schmidt der Ausdruck

$$\varphi_{nl} = C_{nl} \left[f_{nl} - \sum_{n'=l+1}^{n-1} (\varphi_{n'l}, f_{nl}) \varphi_{n'l} \right], \quad (7)$$

wo

$$C_{nl} = \left[1 - \frac{(\varphi_{nl}, f_{nl})}{\sum_{n'=l+1}^{n-1} |(\varphi_{n'l}, f_{nl})|^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

einen Normierungsfaktor bezeichnet und $(\varphi_{n'l}, f_{nl})$ folgendermaßen definiert ist:

$$(\varphi_{n'l}, f_{nl}) = \int_0^{\infty} \varphi_{n'l}^* f_{nl} dr. \quad (9)$$

Wir haben statt der in der vorangehenden Arbeit stehenden Funktion f_n hier f_{nl} geschrieben um anzudeuten, daß sich diese auf den Zustand mit der Nebenquantenzahl l bezieht, was sich im folgenden als wichtig erweist*.

Die orthogonalen radialen Eigenfunktionen φ_{nl} sind sehr gute Näherungslösungen der Fock'schen Gleichungen; man kann daher schreiben

$$\mathcal{H}_l \varphi_{nl} = \varepsilon_{nl} \varphi_{nl}; \quad (10)$$

$$(n = l + 1, l + 2, \dots; \quad l = 0, 1, \dots).$$

ε_{nl} bezeichnet den Energieeigenwert und \mathcal{H}_l den nach Fock erweiterten Hamilton-Operator

$$\mathcal{H}_l = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{d^2}{dr^2} - (V_k + V_e + V_a) e + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{l(l+1)}{r^2}, \quad (11)$$

wo V_k das Potential des Kerns, V_e das Potential der Elektronenwolke und V_a das Slatersche mittlere Austauschpotential [22] bedeutet, wobei zu bemerken ist, daß V_e und V_a auch von der zu bestimmenden Eigenfunktion abhängen.

Durch Einsetzen von (7) in (10) erhält man für die nicht-orthogonalen Eigenfunktionen f_{nl} die Gleichungen

$$\mathcal{H}_l f_{nl}(r) + \int_0^{\infty} \Phi_{nl}(r, r') f_{nl}(r') dr' = \varepsilon_{nl} f_{nl}(r), \quad (12)$$

$$(n = l + 1, l + 2, \dots; \quad l = 0, 1, 2, \dots),$$

wo $\Phi_{nl}(r, r')$ folgenden Operator bedeutet:

$$\Phi_{nl}(r, r') = \sum_{n'=l+1}^{n-1} (\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n'l}) \varphi_{n'l}(r) \varphi_{n'l}^*(r'), \quad (13)$$

* Obwohl unsere radiale Eigenfunktionen reell sind, setzen wir hier und auch weiter unten, wo es die Definition erfordert, das Symbol (z. B. φ_{nl}^*) für die konjugiert komplexe Funktion, da es eine im weiteren vorgenommene Verallgemeinerung der Resultate erleichtert.

den man als ein nicht-lokales Potential betrachten kann. Hier ist zu bemerken, daß in der Summe nur diejenigen besetzten Zustände vorkommen, bei denen die Spins zum Spin des Bezugslektrons mit der Energie ε_{nl} parallel sind. In den Gleichungen (12) für die nicht-orthogonalen Eigenfunktionen f_{nl} wird also die Orthogonalisierung auf den radialen Eigenfunktionen der energetisch tiefer liegenden Zustände mit der Nebenquantenzahl l , d. h. das Paulische Besetzungsverbot der Elektronenzustände mit der Nebenquantenzahl l vom tiefsten Niveau bis einschließlich zum Niveau $\varepsilon_{n-1,l}$ durch das zweite Glied auf der linken Seite, d. h. durch den Operator Φ_{nl} ersetzt. Das in der vorangehenden Arbeit benutzte Pseudopotential G_{nl} ist das statistische Analogon des auf wellenmechanischem Wege hergeleiteten Operators Φ_{nl} .

Der Operator Φ_{nl} wurde auf anderen Wegen schon bedeutend früher von mehreren Autoren hergeleitet. Die ersten Ansätze zu diesem Operator sind bei FÉNYES (1943, 1945) zu finden [6, 7]. Der Operator in einer komplizierteren Form wurde erstmalig von SZÉPFALUSY (1957) angegeben [23]. In 1959 wurde dann dieser Operator in der oben dargestellten Form von PHILLIPS und KLEINMAN [18—21] sowie von ANTONČIK [2] ebenfalls hergeleitet. Im Anschluß hieran haben dann diesen Operator weitere Autoren [3—5] eingehend untersucht. Unserer Ansicht nach dürfte der in der vorangehenden Arbeit fußende hier eingeschlagene Weg zur Gewinnung dieses Operators der einfachste und natürlichste sein.

Dem zweiten Glied auf der linken Seite in (12), das die Orthogonalisierung der Eigenfunktionen ersetzt, kann man durch triviale Umformungen eine andere Form geben, die etwa der Form des Slaterschen mittleren Austauschpotentials entspricht. Hierzu führen wir die radiale Dichtematrix

$$D_l(r, r') = \sum_{n'=l+1}^{n-1} \varphi_{n'l}(r) \varphi_{n'l}^*(r') \quad (14)$$

für diejenigen besetzten Elektronenzustände $n' < n$ mit der Nebenquantenzahl l ein, für welche die Spinrichtung mit der des Bezugslektrons parallel ist, weiterhin führen wir die analog konstruierte Funktion für den in Betracht gezogenen Elektronenzustand, jedoch mit der nicht-orthogonalen f_{nl} -Eigenfunktion

$$P(r, r') = f(r) f^*(r') \quad (15)$$

ein. Mit diesen erhält man mit Rücksicht auf (10)

$$\int \Phi_{nl}(r, r') f(r') dr' = \mathcal{Q}_{nl}(r) f(r), \quad (16)$$

wo

$$\mathcal{Q}_{nl}(r) = \int_0^\infty \frac{P(r', r) (\varepsilon_{nl} - \mathcal{H}_l) D_l(r, r')}{P(r, r)} dr' = \int_0^\infty \frac{P(r', r) \Phi_{nl}(r, r')}{P(r, r)} dr' \quad (17)$$

ist. Mit dem Operator \mathcal{Q}_{nl} kann man die Gleichung (12) in der Form

$$(\mathcal{H}_l + \mathcal{Q}_{nl}) f = \varepsilon_{nl} f \quad (18)$$

schreiben, wo der Operator \mathcal{Q}_{nl} der Orthogonalisierung der Eigenfunktionen bzw. dem Paulischen Besetzungsverbot Rechnung trägt.

Wir haben hier vom Anfang an von den Eigenfunktionen den winkelabhängigen Anteil abgespalten, d. h. nur das von der Entfernung r vom Kern abhängige

Problem behandelt, in welchem die Elektronenzustände durch die beiden Quantenzahlen n, l beschrieben werden.

Dementsprechend repräsentiert der Operator Φ_{nl} bzw. \mathcal{Q}_{nl} das Besetzungsverbot derjenigen Elektronenzustände des Atoms mit der Nebenquantenzahl l , die energetisch tiefer liegen als der Zustand n, l .

Wir können nun diesen Operator verallgemeinern, indem wir einen Operator Φ_n einführen, der das Besetzungsverbot aller Zustände des Atoms repräsentiert, deren Energie kleiner ist als ε_{nl} . Dies kann ganz einfach in der Weise geschehen, daß man in (13) statt den radialen Eigenfunktionen $\varphi_{nl}(r)$ der Elektronenzustände nun die auch von den Polarwinkeln ϑ und ω abhängigen vollständigen auf 1 normierten Eigenfunktionen

$$\psi_{nlm}(r) = \frac{1}{r} \varphi_{nl}(r) Y_{lm}(\vartheta, \omega) \quad (19)$$

einführt, wo m in üblicher Weise die magnetische Quantenzahl bezeichnet und die Summe in (13) auf alle besetzten Zustände des Atoms auszudehnen ist, deren Energie kleiner ist als ε_{nl} . Mit Rücksicht darauf, daß die Energieniveaus von m unabhängig sind, hat man also

$$\begin{aligned} \Phi_n(r, r') &= \sum_{n'=l+1}^{n-1} \sum_l \sum_{m=-l}^l (\varepsilon - \varepsilon_{n'l}) \psi_{n'l m}(r) \psi_{n'l m}^*(r') \\ &= \sum_{n'=l+1}^{n-1} \sum_l \sum_{m=-l}^l (\varepsilon - \varepsilon_{n'l}) \frac{1}{r r'} \varphi_{n'l}(r) \varphi_{n'l}^*(r') Y_{lm}(\vartheta, \omega) Y_{lm}^*(\vartheta', \omega'). \end{aligned} \quad (20)$$

r und r' bezeichnen Ortsvektoren, die Summation hat man auf alle besetzten Zustände $n' < n$ des Atoms auszudehnen, deren Spinrichtung mit der des Bezugselektrons gleich ist. Mit Rücksicht auf (13) erhält man

$$\begin{aligned} \Phi_n(r, r') &= \sum_l \frac{1}{r r'} \Phi_{nl}(r, r') \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vartheta, \omega) Y_{lm}^*(\vartheta', \omega') \\ &= \frac{1}{4 \pi r r'} \sum_l (2l+1) P_l(\cos \gamma) \Phi_{nl}(r, r'), \end{aligned} \quad (21)$$

wo P_l das Legendresche Polynom ist und γ den Winkel zwischen r und r' bedeutet.

Die Eigenfunktionen $\psi_{nlm}(r)$ sind Lösungen der Fock'schen Gleichungen

$$\mathcal{H} \psi_{nlm} \equiv - \left[\frac{\hbar^2}{8 \pi^2 m} \Delta + (V_k + V_e + V_a)e \right] \psi_{nlm} = \varepsilon_{nl} \psi_{nlm}, \quad (22)$$

$$(n = 1, 2, \dots; \quad l = 0, 1, 2, \dots; \quad m = -l, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l)$$

wo die Potentiale V_k, V_e und V_a die auf S. 129 angegebene Bedeutung haben.

Die Orthogonalitätsforderung der Eigenfunktion ψ des Elektrons auf den energetisch tiefer liegenden Zuständen, d. h. das Paulische Besetzungsverbot dieser Elektronenzustände kann man bei der Bestimmung der Eigenfunktion und des Energieeigenwertes des Elektrons dadurch in Betracht ziehen, daß man statt von Gleichung (22) von folgender Gleichung

$$\mathcal{H} \psi + \int \Phi_n(r, r') \psi(r') d r' = \varepsilon \psi \quad (23)$$

ausgeht.

Wenn wir dem Elektron einen Zustand mit der Nebenquantenzahl l vorschreiben, also

$$\psi = \frac{1}{r} \varphi(r) Y_{lm}(\vartheta, \omega) \quad (24)$$

setzen, so folgt aus der ersten Form von Φ_n in (21), daß für solch einen Zustand des Elektrons zufolge der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen nur der Anteil Φ_{nl} des Operators Φ_n wirksam ist, wie dies auch sein soll.

Wir können nun noch den zu $\mathcal{L}_{nl}(r)$ analogen Operator $\mathcal{L}_n(r)$ folgendermaßen einführen:

$$\int \Phi_n(r, r') \psi(r') d r' = \mathcal{L}_n(r) \psi(r), \quad (25)$$

wo

$$\mathcal{L}_n(r) = \int \frac{\nu(r', r) (\varepsilon - \mathcal{H}) \varrho(r, r')}{\nu(r, r)} d r' = \int \frac{\nu(r', r) \Phi_n(r, r')}{\nu(r, r)} d r' \quad (26)$$

ist und

$$\varrho(r, r') = \sum_{n'=l+1}^{n-1} \sum_l \sum_{m=-l}^l \psi_{n'l m}(r) \psi_{n'l m}^*(r') \quad (27)$$

die Dichtematrix derjenigen besetzten Zustände $n' < n$ bedeutet, deren Spins zu dem des Bezugselektrons parallel sind. $\nu(r, r')$ bezeichnet den mit der nicht-orthogonalen Eigenfunktion ψ konstruierten folgenden Ausdruck

$$\nu(r, r') = \psi(r) \psi^*(r'). \quad (28)$$

Mit dem Operator \mathcal{L}_n läßt sich die Gl. (23) in der Form

$$(\mathcal{H} + \mathcal{L}_n) \psi = \varepsilon \psi \quad (29)$$

schreiben.

3. Zusammenhang der Operatoren \mathcal{L}_n und \mathcal{L}_{nl} mit den Pseudopotentialen F_0 bzw. G_l

Wir wollen nun zeigen, daß man für den Fall von freien Elektronen bei großen Elektronendichten aus den Operatoren \mathcal{L}_n und \mathcal{L}_{nl} die Pseudopotentiale F_0 bzw. G_l erhält. Wir nehmen an, daß sich im kräftefreien Volumen Ω N Elektronen befinden; das konstante Potential in Ω setzen wir gleich Null. Wir beziehen uns auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur, d. h. wir nehmen an, daß sich das Elektronengas im Grundzustand befindet. Die Bahnzustände werden dann durch die Eigenfunktionen

$$\psi_j = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{\frac{2\pi i}{h} (\eta_j, r)} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\xi_j, r)} \quad (30)$$

beschrieben, wo η_j den Impuls und $\xi_j = (2\pi/h) \eta_j$ den Ausbreitungsvektor des Elektrons bezeichnen.

Im Grundzustand werden alle Zustände vom kleinsten Impuls vom Betrag $p = 0$ bis zum maximalen Impuls vom Betrag p_μ von zwei Elektronen mit entgegengesetzter Spinrichtung besetzt. Bei der im folgenden zugrunde gelegten statistischen Betrachtungsweise wird die Summierung über die Quantenzustände durch eine Integration über η bzw. über ξ von $|\xi| = k = 0$ bis $k_\mu = (2\pi/h) p_\mu$ ersetzt.

Wir wollen zunächst die Operatoren Φ_n und \mathcal{L}_n (an denen wir den Index n im folgenden weglassen) mit den Eigenfunktionen (30) berechnen und zeigen, daß \mathcal{L} für große Elektronendichten in das statistische Pseudopotential F_0 übergeht. Mit

Rücksicht darauf, daß die Energie ε des Elektrons im Zustand \mathfrak{k}_j durch den Ausdruck

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2}{8 \pi^2 m} k_j^2 \quad (31)$$

dargestellt wird und die Energie ε des Bezugselektrons mit der maximalen Energie der Elektronen $\varepsilon_\mu = p_\mu^2 / (2 m) = \hbar^2 k_\mu^2 / (8 \pi^2 m)$ gleichzusetzen ist, hat man

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\varepsilon_\mu}{(2 \pi)^3} \int_{|\mathfrak{k}| \leq k_\mu} e^{i(\mathfrak{k}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathfrak{k} - \frac{\varepsilon_\mu}{(2 \pi)^3} \frac{1}{k_\mu^3} \int_{|\mathfrak{k}| \leq k_\mu} e^{i(\mathfrak{k}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')} k^2 d\mathfrak{k}. \quad (32)$$

Die Integration über \mathfrak{k} läßt sich in der bekannten Weise durchführen, wenn man im \mathfrak{k} -Raum die Polarkoordinaten k , ϑ und φ einführt, wo ϑ den Winkel zwischen \mathfrak{k} und $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ bezeichnet und das Azimut φ in der zu $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ senkrechten Ebene in üblicher Weise definiert ist. Man erhält nach einfacher Rechnung

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \varepsilon_\mu \frac{k_\mu^3}{6 \pi^2} S(k_\mu |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|), \quad (33)$$

wo

$$S(\zeta) = \frac{18}{\zeta^6} (\sin \zeta - \zeta \cos \zeta - \frac{1}{3} \zeta^2 \sin \zeta) \quad (34)$$

und

$$\zeta = k_\mu \cdot |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \quad (35)$$

ist. Da in unserem Fall k_μ und ε_μ ortsunabhängig sind, ist es belanglos ob man diese Größen auf den Ort \mathbf{r} oder \mathbf{r}' bezieht.

Für $k_\mu \rightarrow \infty$ hat man

$$S(k_\mu |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \frac{6 \pi^2}{k_\mu^3} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (36)$$

wie dies aus der Definition der δ -Funktion unmittelbar zu sehen ist, denn erstens ergibt sich für $\mathbf{r}' \neq \mathbf{r}$

$$\lim_{k_\mu \rightarrow \infty} S(k_\mu \cdot |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = \lim_{\zeta \rightarrow \infty} S(\zeta) = 0 \quad (37)$$

und zweitens ist

$$\int S(k_\mu |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' = \frac{1}{k_\mu^3} \int_0^\infty S(\zeta) 4 \pi \zeta^2 d\zeta = \frac{6 \pi^2}{k_\mu^3}. \quad (38)$$

Mit (36) folgt aus (33) für $k_\mu \rightarrow \infty$

$$\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \varepsilon_\mu \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (39)$$

und somit für \mathcal{Q} :

$$\mathcal{Q} = \varepsilon_\mu \int \frac{v(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{v(\mathbf{r}, \mathbf{r})} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \varepsilon_\mu = \frac{\hbar^2}{8 \pi^2 m} k_\mu^2. \quad (40)$$

\mathcal{Q} ist also mit ε_μ identisch, wie dies für freie Elektronen auch sein soll.

Um den Ausdruck (6) für F_0 herzuleiten, müssen wir noch auf Grund der vorliegenden Betrachtungen den Zusammenhang zwischen k_μ und ρ feststellen*.

* Wir wollen diesen von der statistischen Theorie des Elektronengases her bekannten Zusammenhang nicht von dort übernehmen, sondern auf Grund der hier gegebenen, in der Wellenmechanik fußenden Betrachtungsweise herleiten.

Hierzu berechnen wir mit den Eigenfunktionen (30) die Dichtematrix der freien Elektronen, die sich folgendermaßen gestaltet:

$$\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{|\mathbf{k}| \leq k_\mu} e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')} d\mathbf{k}. \quad (41)$$

Auf dieselbe Weise wie bei der Berechnung der Funktion $S(\zeta)$ ergibt sich

$$\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{k_\mu^3}{6\pi^2} 3 \frac{\sin \zeta - \zeta \cos \zeta}{\zeta^3}. \quad (42)$$

Für $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$, d. h. $\zeta \rightarrow 0$ erhält man hieraus — mit Rücksicht darauf, daß in unserem Spezialfall $\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ mit der Hälfte der gesamten Elektronendichte $\varrho(\mathbf{r})$ am Ort \mathbf{r} gleich ist — den bekannten Zusammenhang

$$\varrho(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2} \varrho(\mathbf{r}) = \frac{k_\mu^3}{6\pi^2}. \quad (43)$$

Mit diesem folgt aus (40)

$$\mathcal{Q} = -e F_0 = \frac{1}{2} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} e^2 a_0 \varrho^{\frac{2}{3}}, \quad (44)$$

also für F_0 der Ausdruck (6).

Wir wollen nun auch die Operatoren Φ_{nl} und \mathcal{Q}_{nl} mit den Eigenfunktionen (30) berechnen und zeigen, daß für große Elektronendichten \mathcal{Q}_{nl} in das Pseudopotential G_l übergeht. Zur Berechnung von Φ_{nl} entwickeln wir die Eigenfunktionen (30) in der bekannten Weise [1] nach Besselschen Funktionen $J_{l+\frac{1}{2}}$ und Kugelflächenfunktionen Y_{lm} . Man hat

$$e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r})} = (2\pi)^{\frac{3}{2}} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l \frac{1}{(kr)^{l/2}} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) Y_{lm}^*(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{k}), \quad (45)$$

wo zur Abkürzung im Argument der Kugelflächenfunktionen \mathbf{r} und \mathbf{k} statt der Polarwinkel dieser Vektoren stehen. Wenn man diesen Ausdruck für $e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r})}$ in (32) einsetzt, so ergibt sich mit Rücksicht auf die Orthogonalitätsrelationen der Kugelflächenfunktionen zunächst für den Operator $\Phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, den wir hier wieder mit $\Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ bezeichnen

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{4\pi r r'} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \gamma) \left[\varepsilon_\mu \cdot (r r')^{\frac{1}{2}} \int_0^{k_\mu} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) J_{l+\frac{1}{2}}(kr') k dk - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\varepsilon_\mu}{k_\mu^2} (r r')^{\frac{1}{2}} \int_0^{k_\mu} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) J_{l+\frac{1}{2}}(kr') k^3 dk \right], \quad (46) \end{aligned}$$

wo P_l wieder das Legendresche Polynom und γ den Winkel zwischen \mathbf{r} und \mathbf{r}' bedeutet. Φ zerfällt also in eine Summe über l , in deren l -tem Glied man den Ausdruck in der Klammer [. . .] mit dem Operator Φ_{nl} identifizieren kann, den wir hier mit Φ_l bezeichnen. Man hat also mit Rücksicht auf die Beziehung $\varepsilon_\mu = \hbar^2 k_\mu^2 / (8\pi^2 m)$

$$\begin{aligned} \Phi_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= (r r')^{\frac{1}{2}} \left[\varepsilon_\mu \int_0^{k_\mu} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) J_{l+\frac{1}{2}}(kr') k dk - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \int_0^{k_\mu} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) J_{l+\frac{1}{2}}(kr') k^3 dk \right] \quad (47) \end{aligned}$$

und

$$\Phi(r, r') = \frac{1}{4\pi r r'} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \gamma) \Phi_l(r, r') \quad (48)$$

in Übereinstimmung mit (21).

Wir wollen nun untersuchen, wie sich Φ_l für große Elektronenzahlen und große Elektronendichten gestaltet. Es ist dann l groß, da die Anzahl der Zustände bei vorgegebenem $l \cdot 2 \cdot (2l+1)$ beträgt und weiterhin ist k_μ groß, da k_μ nach (43) zu $\rho^{\frac{1}{3}}$ proportional ist. Wir wollen nun für diesen Fall auf der rechten Seite von (47) das zweite Integral auf das erste zurückführen, das sich für sehr große Dichten auswerten läßt. Hierzu gehen wir von dem für die Bessel-Funktionen bestehenden Zusammenhang [16]

$$J_{l-\frac{1}{2}}(kr) + J_{l+\frac{3}{2}}(kr) = \frac{2(l+\frac{1}{2})}{kr} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) \quad (49)$$

aus. Wenn wir diesen auch für das Argument kr' hinschreiben und dann die beiden Gleichungen mit einander und mit k^3 multiplizieren und nachher beide Seiten über k von 0 bis k_μ integrieren, so ergibt sich

$$\begin{aligned} & \int_0^{k_\mu} J_{l-\frac{1}{2}}(kr) J_{l-\frac{1}{2}}(kr') k^3 dk + \int_0^{k_\mu} J_{l-\frac{1}{2}}(kr) J_{l+\frac{3}{2}}(kr') k^3 dk + \\ & + \int_0^{k_\mu} J_{l+\frac{3}{2}}(kr) J_{l-\frac{1}{2}}(kr') k^3 dk + \int_0^{k_\mu} J_{l+\frac{3}{2}}(kr) J_{l+\frac{3}{2}}(kr') k^3 dk \\ & = \frac{4(l+\frac{1}{2})^2}{r r'} \int_0^{k_\mu} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) J_{l+\frac{1}{2}}(kr') k dk. \end{aligned} \quad (50)$$

Wenn wir nun für sehr große l -Werte die auf der linken Seite in den Integranden stehenden Besselfunktionen-Produkte in allen vier Integralen durch $J_{l+\frac{1}{2}}(kr) \cdot J_{l+\frac{1}{2}}(kr')$ ersetzen, was einer Gleichsetzung der auf der linken Seite stehenden Indices der vier Besselfunktionen-Produkte mit ihrem Mittelwert $l + \frac{1}{2}$, $l + \frac{1}{2}$ gleichbedeutend ist, so folgt für große l -Werte

$$\int_0^{k_\mu} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) J_{l+\frac{1}{2}}(kr') k^3 dk = \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{r r'} \int_0^{k_\mu} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) J_{l+\frac{1}{2}}(kr') k dk. \quad (51)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung erhält man aus (47) für sehr große l -Werte

$$\Phi_l(r, r') = (r r')^{\frac{1}{2}} \left[\varepsilon_\mu - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{r r'} \right] \int_0^{k_\mu} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) J_{l+\frac{1}{2}}(kr') k dk. \quad (52)$$

Für $\rho \rightarrow \infty$, d. h. für $k_\mu \rightarrow \infty$ besteht der Zusammenhang [15]

$$\int_0^{k_\mu} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) J_{l+\frac{1}{2}}(kr') k dk = \frac{1}{(r r')^{1/2}} \delta(r - r'). \quad (53)$$

Mit diesem ergibt sich für sehr große Dichten aus (52)

$$\Phi_l(r, r') = \left[\varepsilon_\mu - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{r r'} \right] \delta(r - r') \quad (54)$$

und somit

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_l &= \int \frac{P(r', r)}{P(r, r)} \left[\varepsilon_\mu - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r r'} \right] \delta(r - r') dr' \\ &= \varepsilon_\mu - \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r^2}, \end{aligned} \quad (55)$$

wo wir auch von \mathcal{Q}_{nl} bei dieser statistischen Betrachtungsweise den Index n weglassen haben. Da ε_μ die maximale kinetische Energie eines Elektrons bedeutet und das zweite Glied auf der rechten Seite in dieser halbklassischen Näherung der azimutale Anteil der kinetischen Energie eines Elektrons mit der Nebenquantenzahl l ist, folgt, daß \mathcal{Q}_l die maximale radiale kinetische Energie eines Elektrons mit der Nebenquantenzahl l darstellt, wie dies für freie Elektronen sein soll. Es ist also

$$\mathcal{Q}_l = \frac{p_{r\mu}^2}{2m}, \quad (56)$$

wo $p_{r\mu}$ den maximalen radialen Impuls eines Elektrons mit der Nebenquantenzahl l bezeichnet.

Wir wollen noch zeigen, daß man auf Grund der hier gegebenen Betrachtungen auch den zwischen $p_{r\mu}$ und der Dichte ϱ_l der Elektronen mit der Nebenquantenzahl l bestehenden, aus der statistischen Theorie des Atoms schon bekannten Zusammenhang (2) gewinnen kann. Für die Dichtematrix $\varrho(r, r')$ der Elektronen ergibt sich mit den Eigenfunktionen (30):

$$\varrho(r, r') = \frac{1}{4\pi r r'} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \gamma) (rr')^{\frac{1}{2}} \int_0^{k\mu} J_{l+\frac{1}{2}}(kr) J_{l+\frac{1}{2}}(kr') k dk. \quad (57)$$

Für $r' = r$ geht dieser Ausdruck in dem von uns zugrunde gelegten Fall einer doppelten Besetzung der Bahnzustände in $\frac{1}{2}\varrho(r)$ über. Der so gewonnene Ausdruck für $\varrho(r)$ zerfällt in die Teildichten [8]

$$\begin{aligned} \varrho_l &= \frac{1}{4\pi r^2} 2(2l+1) r \int_0^{k\mu} J_{l+\frac{1}{2}}^2(kr) k dk \\ &= \frac{1}{4\pi r^2} 2(2l+1) \frac{1}{2} k_\mu^2 r \left[\frac{1}{2} J_{l-\frac{1}{2}}^2(k_\mu r) + J_{l+\frac{1}{2}}^2(k_\mu r) + \frac{1}{2} J_{l+\frac{3}{2}}^2(k_\mu r) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{2(l+\frac{1}{2})^2}{k_\mu^2 r^2} J_{l+\frac{1}{2}}^2(k_\mu r) \right]. \end{aligned} \quad (58)$$

Wir wollen nun ϱ_l für den Fall $k_\mu r \gg l \gg 1$ berechnen. Hierzu gehen wir von dem für $x \gg p$ gültigen folgenden Ausdruck [17] für $J_p(x)$ aus

$$J_p(x) = \left(\frac{2}{\pi x} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{1}{1 - \left(\frac{p}{x} \right)^2} \right]^{\frac{1}{4}} \cos \left\{ x \left[1 - \left(\frac{p}{x} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - p \arccos \frac{p}{x} - \frac{\pi}{4} \right\}. \quad (59)$$

Durch eine Entwicklung dieses Ausdruckes nach Potenzen von p/x die man mit $(p/x)^2$ abbricht, ergibt sich:

$$J_p(x) = \left(\frac{2}{\pi x} \right)^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{p}{x} \right)^2 \right] \cos \left\{ x \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{p}{x} \right)^2 \right] - \frac{2p+1}{4} \pi \right\}. \quad (60)$$

Für $J_{p+1}(x)$ erhält man für den Fall $x \gg p$ einen ähnlichen Ausdruck mit dem Unterschied, daß statt $\cos \{ \dots \}$ jetzt $\sin \{ \dots \}$ und in den Korrektionsgliedern

statt $(p/x)^2$ jetzt $[(p+1)/x]^2$ steht. Wir wollen nun in beiden Ausdrücken in den Korrektionsgliedern mit $(p/x)^2$ bzw. $[(p+1)/x]^2$ den Mittelwert $[(p+\frac{1}{2})/x]^2$ setzen, was nur eine Vernachlässigung von Gliedern der Ordnung $1/x^2$ bedeutet, was voraussetzungsgemäß gerechtfertigt ist. Mit diesen unbedeutenden Vernachlässigungen ergibt sich

$$J_p^2(x) + J_{p+1}^2(x) = \frac{2}{\pi x} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{(p+\frac{1}{2})^2}{x^2} \right]. \quad (61)$$

Wenn wir die ersten drei Glieder der Summe in der eckigen Klammer auf der rechten Seite von (58) folgendermaßen schreiben:

$$\frac{1}{2} J_{l-\frac{1}{2}}^2(k_\mu r) + \frac{1}{2} J_{l+\frac{1}{2}}^2(k_\mu r) + \frac{1}{2} J_{l+\frac{1}{2}}^2(k_\mu r) + \frac{1}{2} J_{l+\frac{3}{2}}^2(k_\mu r), \quad (62)$$

so können wir diese Summe mit Hilfe von (61) sofort berechnen, indem wir (60) für $x = k_\mu r$ einerseits auf die ersten beiden Glieder mit $p = l - \frac{1}{2}$ und andererseits auf die letzten beiden Glieder mit $p = l + \frac{1}{2}$ anwenden. Es ergibt sich so für die Summe

$$\frac{2}{\pi k_\mu r} \left[1 + \frac{1}{4} \frac{l^2 + (l+1)^2}{k_\mu^2 r^2} \right] \approx \frac{2}{\pi k_\mu r} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{k_\mu^2 r^2} \right], \quad (63)$$

wobei wir auf der rechten Seite statt $\frac{1}{2} [l^2 + (l+1)^2]$ den Ausdruck $(l+\frac{1}{2})^2$ gesetzt haben, was wieder nur eine Vernachlässigung von der Größenordnung $1/x^2 = 1/(k_\mu r)^2$ ist.

Das letzte Glied in der eckigen Klammer auf der rechten Seite in (58) ist im Verhältnis zu den übrigen von zweiter Ordnung klein, da es den Faktor $(l+\frac{1}{2})^2/(k_\mu r)^2$ enthält. In diesem Glied kann man daher für $J_{l+\frac{1}{2}}(k_\mu r)$ den Ausdruck (59) mit $x = k_\mu r$, $p = l + \frac{1}{2}$ und $p/x = (l+\frac{1}{2})/(k_\mu r) = 0$ setzen.

Man erhält somit im Fall $k_\mu r \gg l \gg 1$ für ϱ_l den Ausdruck

$$\varrho_l = \frac{1}{4\pi r^2} 2(2l+1) \frac{1}{2} k_\mu^2 r \left\{ \frac{2}{\pi k_\mu r} \left[1 + \frac{1}{2} \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{k_\mu^2 r^2} \right] - \frac{2}{\pi k_\mu r} \frac{2(l+\frac{1}{2})^2}{k_\mu^2 r^2} \right. \\ \left. \cdot \cos^2 \left(k_\mu r - \frac{l+1}{2} \pi \right) \right\}. \quad (64)$$

Wenn wir hier noch im Korrektionsglied den zwischen 0 und 1 mit sehr kleiner Wellenlänge* oszillierenden Faktor $\cos^2(\dots)$ durch den Mittelwert $\frac{1}{2}$ ersetzen, so folgt

$$\varrho_l = \frac{1}{4\pi r^2} 2(2l+1) \frac{1}{\pi} k_\mu \left[1 - \frac{1}{2} \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{k_\mu^2 r^2} \right] \\ \sim \frac{1}{4\pi r^2} 2(2l+1) \frac{1}{\pi} k_\mu \left[1 - \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{k_\mu^2 r^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (65)$$

wo wir den Ausdruck in der Klammer $[\dots]$ durch die Quadratwurzel $[\dots]^{\frac{1}{2}}$ ersetzen, was in unserem Spezialfall gestattet ist, wo man von Gliedern absehen kann, die von höherer Ordnung als $(l+\frac{1}{2})^2/(k_\mu r)^2$ klein sind. Es ergibt sich so

$$D_l = 4\pi r^2 \varrho_l = 2(2l+1) \frac{1}{\pi} \left[k_\mu^2 - \frac{(l+\frac{1}{2})^2}{r^2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ = \frac{4(2l+1)}{h} \left[p_\mu^2 - (l+\frac{1}{2})^2 \left(\frac{h}{2\pi r} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}; \quad (66)$$

* Die Wellenlänge λ steht nämlich mit der als groß vorausgesetzten Elektronendichte ϱ in folgendem Zusammenhang $\lambda = 2\pi/k_\mu = 2\pi/(3\pi^2\varrho)^{1/3}$.

hier bedeutet $(l + \frac{1}{2}) \hbar / (2 \pi r) = k \hbar / (2 \pi r)$ die azimutale Impulskomponente p_k mit der in der halbklassischen statistischen Betrachtungsweise üblichen halbzahligen azimutalen Quantenzahl $l + \frac{1}{2}$. Man erhält also den Zusammenhang

$$D_l = \frac{4(2l+1)}{\hbar} (p_\mu^2 - p_k^2)^{\frac{1}{2}} = \frac{4(2l+1)}{\hbar} p_{r\mu}, \quad (67)$$

der mit der Beziehung (2) identisch ist, die man bekanntlich aus einer elementaren statistischen Betrachtungsweise herleiten kann.

Mit der Beziehung (67) erhält man aus (56) für \mathcal{Q}_l den aus der statistischen Theorie des Atoms bekannten Ausdruck $-e \mathcal{G}_l$.

Literatur

- [1] AHIEZER, A., u. V. BERESTECKIJ: Kvantovaja Elektrodinamika, S. 37. Moskau: Fizmat 1959.
- [2] ANTONČIK, E.: Czechoslov. J. Physics **4**, 439 (1954).
- [3] AUSTIN, B. J., V. HEINE, and L. J. SHAM: Physic. Rev. **127**, 276 (1962).
- [4] COHEN, M. H., and V. HEINE: Physic. Rev. **122**, 1821 (1961).
- [5] —, and J. C. PHILLIPS: Physic. Rev. **124**, 1818 (1961).
- [6] FÉNYES, I.: Csillagászati Lapok Budapest **6**, 49 (1943).
- [7] — Muzeumi Füzetek Kolozsvár **3**, 14 (1945).
- [8] GOLDEN, S.: Physic. Rev. **110**, 1349 (1958).
- [9] GOMBÁS, P.: Z. Physik **118**, 164 (1941).
- [10] — Acta physica Acad. Sci. hung. **1**, 285 (1952).
- [11] — Handb. d. Phys. **36/2**, S. 168ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.
- [12] — Z. Physik **172**, 293 (1963).
- [13] — Fortschr. Physik **13**, 137 (1965).
- [14] — Theoret. chim. Acta **5**, 112 (1966).
- [15] IVANENKO, D., u. A. SOKOLOV: Klassische Feldtheorie, S. 12. Berlin: Akademie-Verlag 1953.
- [16] JAHNKE, E., u. F. EMDE: Funktionentafeln mit Formeln u. Kurven, S. 165. Leipzig u. Berlin: Teubner 1909.
- [17] — — Funktionentafeln mit Formeln u. Kurven, S. 102. Leipzig u. Berlin: Teubner 1909.
- [18] KLEINMAN, L., and J. C. PHILLIPS: Physic. Rev. **116**, 880 (1959).
- [19] — — Physic. Rev. **117**, 460 (1960).
- [20] — — Physic. Rev. **118**, 1153 (1960).
- [21] PHILLIPS, J. C., and KLEINMAN: Physic. Rev. **116**, 287 (1959).
- [22] SLATER, J. C.: Physic. Rev. **81**, 385 (1951).
- [23] SZÉPFALUSY, P.: Acta physica Acad. Sci. hung. **5**, 323 (1955).

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