

# Über eine Korrektur des statistischen Besetzungsverbot-potentials

P. GOMBÁS

Physikalisches Institut der Universität für Technische Wissenschaften, Budapest

Eingegangen am 14. Juni 1968

## *A Correction of the Statistical Pseudopotential*

The statistical pseudopotential  $G_l$ , which leads for the energy of the valence electrons, especially in light atoms, to too low energies, has been corrected in such a way that the electron state which belongs to the radial momentum  $p_r = 0$  and does not exist, has been eliminated. The correction resulting from this elimination has been developed first for a simplified case and then applied to the case of the pseudopotential of an atom. It has been shown that for an atom the potential  $G_l$  can be approximately corrected in such a way that the first two terms of  $G_l$  are corrected by numerical factors. Application of this corrected potential  $G_l$  to the calculation of the energy of the 4s-state of the K-atom and the 2s-state of the Li-atom are in a very good agreement with the empirical values; the agreement is much better than for the values calculated with the uncorrected  $G_l$  potential.

Das statistische Besetzungsverbotpotential  $G_l$ , das besonders im Falle leichterer Atome für die Valenzelektronen zu zu tiefen Energieniveaus führt, wird korrigiert, indem der Quantenzustand, der dem radialen Impuls  $p_r = 0$  entspricht und nicht existiert, ausgeschlossen wird. Die hieraus resultierende Korrektur des  $G_l$ -Potentials wird zunächst für einen vereinfachten Fall hergeleitet und dann auf Atome erweitert, wobei die Korrektur näherungsweise durch einfache numerische Korrekturfaktoren in den ersten beiden Gliedern von  $G_l$  dargestellt werden kann. Die bisher durchgeführten Anwendungen des korrigierten  $G_l$ -Potentials zur Berechnung des 4s-Zustandes des K-Atoms und des 2s-Zustandes des Li-Atoms führen zu sehr befriedigenden Resultaten und einer bedeutenden Verbesserung gegenüber den Resultaten, die man mit dem nicht korrigierten  $G_l$ -Potential erhält.

Le pseudopotential statistique  $G_l$ , qui conduit à des énergies trop basses de l'électron de valence, en particulier pour les atomes légers, a été corrigé de manière à ce que l'état électronique inexistant de moment radial  $p_r = 0$ , soit éliminé.

La correction qui en résulte a été développée d'abord dans un cas simplifié puis appliquée au cas du pseudopotential d'un atome. Pour un atome  $G_l$  peut être approximativement corrigé par l'adjonction de facteurs numériques aux deux premiers termes. L'emploi de ce potentiel corrigé pour le calcul de l'énergie de l'état 4s de l'atome K et de l'état 2s de l'atome Li donne des résultats en bon accord avec les valeurs empiriques; l'accord est bien meilleur qu'avec le potentiel non corrigé.

## 1. Einleitung

Bekanntlich läßt sich das Paulische Besetzungsverbot vollbesetzter Elektronenzustände in Atomen näherungsweise durch Pseudopotentiale ersetzen. Von einer statistischen Betrachtungsweise ausgehend läßt sich für ein Valenzelektron mit der Nebenquantenzahl  $l$  das Pseudopotential

$$G_l = - \frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 (D_{l_0}^2 + 2D_{l_0} P_l) - \frac{1}{8} e a_0 \frac{1}{r^2} \quad (1)$$

herleiten [1], wo  $r$  die Entfernung vom Atomkern,  $D_{l_0}$  die radiale Dichte der Rumpfelektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$ ,  $P_l$  die im wellenmechanischen Sinne gedeutete Dichte des Valenzelektrons,  $e$  die positive Elementarladung und  $a_0$  den ersten Bohrschen Wasserstoffradius bezeichnen.

Die Herleitung dieses Ausdruckes gründet sich auf die Annahme eines freien Elektronengases, in welchem die Elektronen (genauer die Bildpunkte der Elektronen) mit der Nebenquantenzahl  $l$  am Ort  $r$  im Impulsraum eine mit  $r$  koaxiale Zylinderschale besetzen, dessen Querschnitt einen inneren Radius vom Wert  $lh/(2\pi r)$  und einen äußeren Radius vom Wert  $(l+1)h/(2\pi r)$  besitzt und deren Höhe  $2p_{r\mu}$  beträgt, wo  $h$  die Plancksche Konstante und  $p_{r\mu}$  den maximalen radialen Impuls der Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  bedeuten [1].

Die Herleitung des Ausdruckes (1) beruht auf dem Zusammenhang

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

der darauf zurückgeht, daß man annimmt, daß alle radialen Quantenzustände, denen in der statistischen Betrachtungsweise verschiedene Werte des radialen Impulses  $p_r$ , und zwar alle Werte von  $p_r$  zwischen  $-p_{r\mu}$  und  $+p_{r\mu}$  inklusive des Wertes  $p_r = 0$ , entsprechen, voll besetzt sind.

Mit dieser Annahme begeht man jedoch einen Fehler, indem man den Quantenzustand  $p_r = 0$  mitzählt, der jedoch nicht existiert.

Grundlage der Gleichung (2) ist nämlich die einfache Fermistatistik des homogenen unendlich ausgedehnten Elektronengases, während Atome lokalisierte, inhomogene Elektronensysteme darstellen. Schon Hellmann [2] hatte die Verwendung einer exakten Elektronengastheorie vorgeschlagen, die in der kinetischen Energie und infolge dessen auch im Besetzungsverbotpotential zu zusätzlichen Termen führt, die als Funktionen von  $V_Q$  dargestellt werden. Die Anwendung einer derartigen Theorie, die neben anderen von Kohn et al. [3, 4] ausgearbeitet worden ist, würde allerdings zu einem übermäßigen Rechenaufwand führen. Der wesentliche Gesichtspunkt dabei, nämlich die Inhomogenität und Lokalisiertheit des Elektronensystems in Atomen, wird nun in Form eines zwar groben, jedoch einfachen Modells eingeführt, was zu einem korrigierten  $G_I$ -Potential führt.

## 2. Wellenmechanische Behandlung von freien Elektronen in einer Kugelschale Grundlagen der statistischen Behandlungsweise eines Atoms

Daß der Quantenzustand mit  $p_r = 0$  nicht existiert, läßt sich anhand der folgenden Ausführungen sofort zeigen, die wir etwas ausführlicher bringen, da wir einiges davon noch in unseren weiteren Betrachtungen benötigen. Wir gehen von der Schrödinger-Gleichung eines Atomelektrons in einem Quantenzustand mit der Nebenquantenzahl  $l$  aus, die folgendermaßen lautet

$$\frac{1}{2} e^2 a_0 \left[ \frac{d^2 f}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} f \right] + V e f + \varepsilon f = 0, \quad (3)$$

wo  $f$  das  $r$ -fache des nur von  $r$  abhängigen Anteiles der Eigenfunktion,  $V$  das auf ein Elektron wirkende Potential im Atom und  $\varepsilon$  den Energieparameter bezeichnen.

Wir unterteilen nun die Elektronenhülle des Atoms mit konzentrischen Kugel­flächen, deren gemeinsames Zentrum in den Kern fällt, in Kugelschalen von der Dicke  $s$  und wählen  $s$  so klein, daß in einer Kugelschale  $V$  und  $1/r^2$  praktisch als konstant betrachtet werden können. Für die Eigenfunktionen der Elektronen in einer Kugelschale bestehen die Randbedingungen, daß diese an den Berandungs­flächen der Kugelschale verschwinden müssen. Die Lösungen sind also

$$f_\lambda = A \sin \lambda \pi \frac{1}{s} (r - r_k), \quad (4)$$

wo  $A = (2/s)^{1/2}$  eine Normierungskonstante,  $r_k$  den Radius der inneren Kugel­fläche der  $k$ -ten Kugelschale und  $\lambda$  eine ganze Zahl bezeichnen. Die entsprechenden Energiewerte sowie die Werte  $p_r^{(\lambda)}$  des radialen Impulses sind

$$\varepsilon_\lambda = \frac{1}{2} e^2 a_0 \lambda^2 \frac{\pi^2}{s^2} + \frac{1}{2} e^2 a_0 \frac{l(l+1)}{r^2} - Ve, \quad (5)$$

$$p_r^{(\lambda)} = \lambda \frac{h}{2s}; \quad (6)$$

wo man für  $V$  und  $1/r^2$  die mittleren Werte dieser Größen in der betreffenden Kugelschale zu setzen hat.

Die Quantenzahl  $\lambda$  kann nur die ganzzahligen Werte

$$\lambda = 1, 2, \dots, N \quad (7)$$

annehmen, wo  $N$  den maximalen Wert der Quantenzahl  $\lambda$  bedeutet. Der Wert  $\lambda = 0$  ist ausgeschlossen, da für diesen  $f_\lambda \equiv 0$  wird, also der Zustand nicht existiert.

Es sei erwähnt, daß der maximale radiale Impuls eines Elektrons in der Kugelschale

$$p_r^{(N)} = N \frac{h}{2s} \quad (8)$$

und der minimale Impuls

$$p_r^{(1)} = \frac{h}{2s} \quad (9)$$

beträgt.  $p_r^{(1)}$  ist also mit der radialen Impulsbreite eines Zustandes identisch.

Die radiale Dichte  $D_l$  aller Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  in der Kugelschale ergibt sich mit der Voraussetzung, daß alle Zustände voll besetzt sind, folgendermaßen

$$D_l = 2(2l+1) \sum_{\lambda=1}^N f_\lambda^2, \quad (10)$$

wobei wir berücksichtigt haben, daß die Zustände  $\lambda = 1, 2, \dots, N$  alle  $2(2l+1)$ -fach entartet sind. Wenn man in (10) für  $f_\lambda$  den Ausdruck (4) setzt, so läßt sich die Summe sofort auswerten und in geschlossener Form darstellen. Man erhält

$$D_l = 2(2l+1) \frac{2}{s} \left[ \frac{2N+1}{4} - \frac{1}{4} \frac{\sin(2N+1)x}{\sin x} \right], \quad (11)$$

wo wir zur Abkürzung  $\pi(r - r_k)/s = x$  gesetzt haben. Hieraus ist zu sehen, daß  $D_l$  an den Berandungsflächen der Kugelschale verschwindet und für große  $N$  in der ganzen Kugelschale mit Ausnahme der unmittelbaren Umgebung der Berandungsflächen mit dem konstanten Wert

$$D_l = 2(2l + 1) \frac{N}{s} \quad (12)$$

gleichgesetzt werden kann, der mit der mittleren radialen Dichte (gesamte Elektronenzahl  $2(2l + 1)N$  dividiert durch den radialen Abstand  $s$ ) identisch ist.

### 3. Herleitung der Korrektur des Pseudopotentials $G_l$ für eine Kugelschale mit konstanter Elektronendichte

Nach diesen Vorbereitungen wollen wir auf unsere ursprüngliche kontinuierliche statistische Betrachtungsweise zurückgreifen, in welcher der Umstand, daß der Quantenzustand mit  $\lambda = 0$  nicht existiert, unberücksichtigt bleibt, da  $p_r$  in der statistischen Behandlungsweise als eine kontinuierlich veränderliche Größe betrachtet wird. Hieraus entsteht ein Fehler. Um diesen zu korrigieren, muß man im Impulsraum bei der Abzählung der Quantenzustände mit der Nebenquantenzahl  $l$ , also bei der Berechnung des Volumens der schon eingangs erwähnten Zylinderschale das Impulsraumvolumen ausschließen, das  $\lambda = 0$  entspricht, d. h. man muß von der Höhe  $2p_{r\mu}$  der Zylinderschale den auf einen Quantenzustand entfallenden Betrag  $p_{r\mu}/N$  (den Betrag des kleinsten radialen Impulses) abziehen, also  $2p_{r\mu} - \frac{p_{r\mu}}{N}$  statt  $2p_{r\mu}$  setzen<sup>1</sup>. Man erhält dann statt (2) die Beziehung

$$p_{r\mu} - \frac{p_{r\mu}}{2N} = \frac{h}{4(2l + 1)} D_l. \quad (13)$$

Oder wenn man im Korrektionsglied  $p_{r\mu}/2N$  für  $p_{r\mu}$  den Wert (2) setzt, so folgt statt (2) der Zusammenhang

$$p_{r\mu} = \left(1 + \frac{1}{2N}\right) \frac{h}{4(2l + 1)} D_l, \quad (14)$$

der sich von (2) nur durch den Faktor  $1 + \frac{1}{2N}$  unterscheidet.

Dasselbe Resultat erhält man, wenn man in Betracht zieht, daß infolge der Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation einem Quantenzustand die radiale Impulsbreite  $\Delta p_r = h/(2\Delta r)$  zukommt. Man erhält also für die radiale Impulsbreite eines Quantenzustandes in der Kugelschale

$$\Delta p_r = \frac{h}{2s} = \frac{h}{2N} \frac{N}{s}. \quad (15)$$

Man hat nun  $N/s$  durch die radiale Dichte  $D_l$  der Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  auszudrücken, indem man mit Hilfe von (12)  $N/s$  durch  $D_l/2(2l + 1)$  ersetzt. Es folgt dann für die radiale Impulsbreite, d. h. für den auf einen Quanten-

<sup>1</sup> Der in der statistischen Behandlungsweise des Elektronengases eingeführte maximale Impulsbetrag  $p_{r\mu}$  ist natürlich mit dem in (8) eingeführten  $p_r^{(N)}$  identisch.

zustand entfallenden radialen Impulsbetrag

$$\Delta p_r = \frac{h}{N} \frac{D_l}{4(2l+1)}. \quad (16)$$

Durch Gleichsetzen dieses Ausdruckes mit  $p_{r\mu}/N$  in (13) ergibt sich der Zusammenhang (14).

Wir wollen nun untersuchen, wie der korrigierte Zusammenhang (14) das  $G_r$ -Potential beeinflußt und zwar zunächst für den Fall der zugrunde gelegten Kugelschale. Hierzu müssen wir feststellen, was für eine Abstoßung infolge des Paulischen Besetzungsverbotes durch die in der Kugelschale anwesenden Elektronen (kurz Rumpfelektronen) mit der Nebenquantenzahl  $l$  auf ein hinzukommendes Elektron (kurz Valenzelektron) mit der gleichen Nebenquantenzahl entsteht, vorausgesetzt, daß sich die Rumpfelektronen im Grundzustand befinden, d. h. die energetisch tiefsten  $N \cdot 2(2l+1)$ -Zustände besetzen. Die Herleitung dieser Abstoßung, die sich mit dem  $G_r$ -Potential darstellen läßt, kann im wesentlichen auf dieselbe Weise geschehen wie in [1] auf S. 66 u. 67, nur hat man überall die weiter oben hergeleitete Korrektur zu berücksichtigen:

Die radiale Dichte der Rumpfelektronen sei  $D_{l_0}$ , ihr maximaler radialer Impuls  $p_{r_0}$ . Die radiale Dichte aller Elektronen (Rumpfelektronen + Valenzelektron) sei  $D_l$  und ihr maximaler radialer Impuls  $p_{r\mu}$ . Wenn wir eine einfache Superposition der Elektronendichten voraussetzen, so ist  $D_l = D_{l_0} + P_l$ , wo  $P_l$  die im wellenmechanischen Sinne gedeutete Dichte des Valenzelektrons bezeichnet.

Die in [1] auf S. 66 u. 67 gegebene Herleitung des  $G_r$ -Potentials gründet sich auf die beiden nicht korrigierten Beziehungen

$$p_{r_0} = \frac{h}{4(2l+1)} D_{l_0} \quad (17)$$

und

$$p_{r\mu} = p_{r_0} + p_{re} = \frac{h}{4(2l+1)} D_l = \frac{h}{4(2l+1)} D_{l_0} + \frac{h}{4(2l+1)} P_l, \quad (18)$$

wo  $p_{re}$  die radiale Impulsbreite des Valenzelektrons bezeichnet.

Wir haben nun diese Zusammenhänge gemäß (14) zu korrigieren. Im Falle von (17) ergibt sich

$$p_{r_0} = \left(1 + \frac{1}{2N}\right) \frac{h}{4(2l+1)} D_{l_0}. \quad (19)$$

Bei der Korrektur von (18) ist folgendes zu beachten: Das Valenzelektron, in bezug auf das wir das von den Rumpfelektronen resultierende  $G_r$ -Potential herleiten wollen, ziehen wir als Bezugslektron von den Rumpfelektronen gesondert in Betracht und behandeln es im späteren Verlauf wellenmechanisch. In der vorläufigen statistischen Behandlungsweise lagert sich die Impulsraumzelle des Valenzelektrons (im Grundzustand) an die obere oder untere Berandungsfäche der von den Rumpfelektronen vollbesetzten Zylinderschale an. Die radiale Breite  $p_{re}$  dieser Impulsraumzelle darf durch die Korrektur keinesfalls gedehnt werden, die Zelle darf durch die Korrektur bei Konstanthaltung von  $p_{re}$  nur eine Verschiebung erfahren. Dies wird erreicht, wenn wir auf der rechten Seite von (18) nur das erste Glied, das den statistisch behandelten Rumpfelektronen entspricht,

korrigieren, indem wir

$$p_{r\mu} = \left(1 + \frac{1}{2N}\right) \frac{h}{4(2l+1)} D_{l_0} + \frac{h}{4(2l+1)} P_l \quad (20)$$

setzen.

Mit den korrigierten Beziehungen (19) und (20) erhält man auf dieselbe Weise wie auf den Seiten 66 u. 67 in [1] für  $G_l$  den Ausdruck

$$G_l = -\frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 \left[ \left(1 + \frac{1}{2N}\right)^2 D_{l_0}^2 + 2 \left(1 + \frac{1}{2N}\right) D_{l_0} P_l \right] - \frac{1}{8} e a_0 \frac{1}{r^2}. \quad (21)$$

Da das Glied mit  $D_{l_0}^2$  den wesentlichen Teil von  $G_l$  darstellt, ist zu sehen, daß die Korrektur im wesentlichen darin besteht, daß der Betrag von  $G_l$  im Verhältnis von  $\left(1 + \frac{1}{2N}\right)^2$  zu 1 größer wird.

Den Korrekturfaktor  $\left(1 + \frac{1}{2N}\right)^2 \cong 1 + \frac{1}{N}$  im ersten Glied in der eckigen Klammer sowie den Korrekturfaktor  $1 + \frac{1}{2N}$  im zweiten Glied in der eckigen Klammer auf der rechten Seite in (21) kann man auch auf folgende Weise herleiten: Wir berechnen mit Hilfe von (5) die radiale kinetische Energie der Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  in der  $k$ -ten Kugelschale. Mit Rücksicht darauf, daß für ein Elektron diese durch das erste Glied auf der rechten Seite in (5) dargestellt wird, ergibt sich für diese mit der Voraussetzung, daß von  $\lambda = 1$  bis  $\lambda = N$  alle Zustände voll besetzt sind,

$$4\pi r^2 s U_D^l = \frac{1}{2} e^2 a_0 2(2l+1) \frac{\pi^2}{s^2} \sum_{\lambda=1}^N \lambda^2, \quad (22)$$

wo  $U_D^l$  in der Kugelschale die radiale kinetische Energiedichte der Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  bezeichnet. Wenn man in Betracht zieht, daß

$$\sum_{\lambda=1}^N \lambda^2 = \frac{1}{6} (2N^3 + 3N^2 + N) \quad (23)$$

ist, und  $N/s$  mit Hilfe von (12) durch die Dichte  $\varrho_l = D_l/4\pi r^2$  der Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  ausdrückt, so folgt

$$U_D^l = \frac{\pi^2}{12[2(2l+1)]^2} e^2 a_0 \left\{ 2\varrho_l^3 (4\pi r^2)^2 + 3 \frac{1}{s} 2(2l+1) \varrho_l^2 4\pi r^2 + \frac{1}{s^2} [2(2l+1)]^2 \varrho_l \right\}. \quad (24)$$

Bekanntlich lassen sich die Besetzungsverbotpotentiale aus der kinetischen Energie durch Variation der Elektronendichte herleiten, wie dies für das  $G_l$ -Potential in [1] auf den Seiten 68 u. 69 gezeigt wurde. Wenn man in (24) die Variation hinsichtlich  $\varrho_l$  bei festgehaltenem  $s$  durchführt und nach der Variation  $\frac{1}{s} = \frac{1}{N} \frac{N}{s}$  setzt und mit Hilfe von (12)  $N/s$  durch  $4\pi r^2 \varrho_l/2(2l+1)$  ersetzt, so ergibt sich, geadeso wie an der eben zitierten Stelle für  $G_l$ , praktisch der Ausdruck (21). Ein unbedeutender Unterschied besteht darin, daß jetzt im ersten Glied in der eckigen Klammer auf der rechten Seite in (21) der Korrekturfaktor  $1 + \frac{1}{N} + \frac{1}{6N^2}$  steht, der sich

vom entsprechenden Korrektionsfaktor in (21) nur um das von höherer Ordnung kleine Glied  $1/(12N^2)$  unterscheidet, was unwesentlich ist.

Die hier gegebene letztere Herleitung unterscheidet sich von der ersteren in einem wesentlichen Punkt, nämlich darin, daß in der letzteren der Begriff der Impulsbreite eines Quantenzustandes nicht vorkommt. Daß in der analogen früheren Herleitung von  $G_l$  die Korrektion nicht in Erscheinung getreten ist, kommt daher, daß man bisher  $N$  immer als sehr groß betrachtet und auf der rechten Seite in (23) nur das zu  $N^3$  proportionale Glied berücksichtigt hat.

#### 4. Die Korrektion des Pseudopotentials $G_l$ im Falle von Atomen Eine einfache Näherungsformel für den Korrekturfaktor

Es fragt sich nun noch, wie sich die Korrektion des Pseudopotentials  $G_l$  im Falle eines Atoms gestaltet, d. h. wie man bei Anwendungen des korrigierten Besetzungsverbotpotentials auf konkrete Atomprobleme die Quantenzahl  $N$  zu wählen hat. Diese bedeutet die Anzahl der besetzten Quantenzustände ohne den Gewichtsfaktor  $2(2l+1)$  in einer der weiter oben definierten Kugelschalen des Atoms. Die Quantenzahl  $N$  ist also im Atom ortsabhängig und variiert zwischen dem minimalen Wert  $N=1$  und einem maximalen Wert  $N_\mu$ . Die auf alle Kugelschalen erstreckte Summe der besetzten Zustände ist mit der Anzahl aller Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  des Atoms identisch.

Wir wollen nun ein Atom in Betracht ziehen, in welchem für die Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  die maximale radiale Quantenzahl  $n_{r\mu}$  beträgt und nehmen an, daß die Quantenzustände mit den radialen Quantenzahlen  $0, 1, 2, \dots, n_{r\mu}$  alle voll, d. h. durch  $2(2l+1)$  Elektronen besetzt sind. Die Anzahl aller Quantenzustände, d. h. die Anzahl aller Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  im Atom beträgt also  $2(2l+1)(n_{r\mu}+1)$ .

In dem extremen Fall, wo sich alle Elektronen mit der Nebenquantenzahl  $l$  in einer einzigen Kugelschale befinden, ist die Anzahl aller Quantenzustände mit der Nebenquantenzahl  $l$  im Atom  $2(2l+1)N_\mu$ . In diesem extremen Fall hat man also

$$N_\mu = n_{r\mu} + 1. \quad (25)$$

Dies ist der maximale Wert von  $N$ , mit dem man für die untere Grenze der Korrektionsfaktoren in dem ersten und zweiten Glied in der eckigen Klammer auf der rechten Seite in (21)  $\gamma_0^2 = [1 + 1/2(n_{r\mu} + 1)]^2$ , bzw.  $\gamma_0 = 1 + 1/2(n_{r\mu} + 1)$  erhält.

Der andere extreme Fall ist, daß in jeder Kugelschale nur der tiefste Quantenzustand besetzt ist. In diesem Falle ist  $N=1$ . Mit diesem minimalen Wert von  $N$  gelangt man für die Korrektionsfaktoren im ersten bzw. zweiten Glied in der eckigen Klammer auf der rechten Seite in (21) zu den folgenden Werten  $\gamma_M^2 = (1 + 1/2)^2$  bzw.  $\gamma_M = 1 + 1/2$ , die offenbar die oberen Grenzwerte der Korrektionsfaktoren darstellen.

Der tatsächliche Wert der Korrektionsfaktoren ist ortsabhängig und variiert zwischen dem unteren und oberen Grenzwert dieser Faktoren. Einen Näherungswert der Korrektionsfaktoren kann man aus dem durchweg konstanten algebra-

ischen Mittelwert  $\gamma_m$  der Grenzwerte  $\gamma_0$  und  $\gamma_M$  berechnen, für den sich der Ausdruck

$$\gamma_m = \frac{1}{2}(\gamma_0 + \gamma_M) = 1 + \frac{1}{2} \frac{n_{r\mu} + 2}{2n_{r\mu} + 2} \quad (26)$$

ergibt.

Mit  $\gamma_m$  gelangt man zu folgendem Näherungsausdruck für  $G_l$ :

$$G_l = -\frac{\pi^2}{8(2l+1)^2} e a_0 (\gamma_m^2 D_{l_0}^2 + 2\gamma_m D_{l_0} P_l) - \frac{1}{8} e a_0 \frac{1}{r^2}. \quad (27)$$

Die Definition des mittleren Korrektionsfaktors  $\gamma_m$  ist nicht willkürfrei. Der durch diese Unsicherheit des Wertes von  $\gamma_m$  bedingte Fehler in den Energieniveaus der in Betracht zu ziehenden Elektronen ist jedoch geringer als es auf den ersten Blick hin scheint, was damit zusammenhängt, daß  $G_l$  in den Randgebieten der Atomrümpfe, aus denen der wesentliche Beitrag zur Valenzelektronenenergie stammt, sehr rasch auf Null abfällt und in diesen Gebieten im Verhältnis zum elektrostatischen Potential sehr klein ist.

## 5. Resultate

Wir haben mit dem korrigierten Besetzungsverbotpotential  $G_l$  Berechnungen für den 4s-Zustand des Valenzelektrons im K-Atom und für den – vom statistischen Standpunkt aus betrachtet – extremen Fall des 2s-Zustandes des Valenzelektrons im Li-Atom durchgeführt. Im ersten Fall ist  $n_{r\mu} = 2$ , also  $\gamma_m = 4/3$ , im zweiten Fall ist  $n_{r\mu} = 0$ , womit sich  $\gamma_m = 3/2$  ergibt.

Mit dem mit diesen Korrektionsfaktoren nach (27) berechneten  $G_l$ -Potential haben wir die Energie der genannten Zustände auf dieselbe Weise berechnet, wie dies in [1] ausführlich beschrieben ist (man vgl. S. 76 ff. von [1]). Wir haben gerade-so wie dort in erster Näherung für die radiale Eigenfunktion den Ansatz

$$f(r) = A r^\kappa e^{-\lambda r} \quad (28)$$

gemacht, wo  $\kappa$  und  $\lambda$  Variationsparameter sind<sup>2</sup> und  $A$  eine Normierungskonstante bezeichnet. Mit diesem Ansatz für die Eigenfunktion ergeben sich in erster Näherung die in der zweiten Spalte der Tabelle angegebenen Energien  $\varepsilon_0$  der Valenzelektronenzustände<sup>3</sup>.

Da diese Energien die aus der Austauschwechselwirkung des Valenzelektrons mit den Rumpfelektronen resultierende Austauschenergie  $\varepsilon_a$  nicht enthalten, hat man  $\varepsilon_0$  noch mit dieser zu ergänzen.  $\varepsilon_a$  wurde mit dem vom Verfasser korrigierten Austauschpotential auf dieselbe Weise berechnet, wie dies in [1] auf den Seiten 124 ff. dargelegt ist. Die so berechneten Werte sind in der dritten Spalte der Tabelle angeführt.

Die Gesamtenergie  $\varepsilon_g$  eines Valenzelektronenzustandes ist in dieser Näherung die Summe von  $\varepsilon_0$  und  $\varepsilon_a$ , d. h. es ist  $\varepsilon_g = \varepsilon_0 + \varepsilon_a$ . Die Energien  $\varepsilon_g$  befinden sich in der vierten Spalte.

<sup>2</sup> Bei der Variation von  $\kappa$  wurden nur ganz- und halbzahlige Werte in Betracht gezogen.

<sup>3</sup> Im Falle des 4s-Zustandes des K-Atoms wurde für die Elektronenverteilung der s-Elektronen des Rumpfes die Hartree-Focksche Verteilung [5] und im Falle des 2s-Zustandes des Li-Atoms die Hylleraassche Verteilung [6] der beiden 1s-Elektronen des Rumpfes zugrunde gelegt.



Zum Vergleich wurden alle Energien auch mit dem ursprünglichen Pseudopotential  $G_I$ , d. h. ohne die oben angegebenen Korrekturen von  $G_I$ , berechnet und in den Spalten 5, 6 und 7 der Tabelle angegeben.

Zu einem weiteren Vergleich befinden sich die empirischen Werte der Energie der entsprechenden Zustände in der achten Spalte der Tabelle.

Tabelle. Die Energien  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_a$ ,  $\varepsilon_g$ , mit und ohne Korrektur im Pseudopotential  $G_I$  berechnet, sowie die empirische Energie  $\varepsilon_{\text{emp}}$  für den 4s-Zustand des K-Atoms und den 2s-Zustand des Li-Atoms (alle Energien in eV)

Zustand	Mit Korrektur in $G_I$			Ohne Korrektur in $G_I$			$\varepsilon_{\text{emp}}$
	$\varepsilon_0$	$\varepsilon_a$	$\varepsilon_g$	$\varepsilon_0$	$\varepsilon_a$	$\varepsilon_g$	
K, 4s	-3,83	-0,38	-4,21	-4,12	-0,68	-4,80	-4,34
Li, 2s	-5,12	-0,15	-5,27	-5,54	-0,28	-5,82	-5,37

Wir geben noch die aus dem Energieminimum bestimmten Werte der Variationsparameter an. Diese sind im Falle des korrigierten  $G_I$ -Potentials für den 4s-Zustand des K-Atoms  $\kappa = 3$ ,  $\lambda = 0,855/a_0$  und für den 2s-Zustand des Li-Atoms  $\kappa = 2$ ,  $\lambda = 0,919/a_0$ ; im Falle des nicht-korrigierten  $G_I$ -Potentials für den 4s-Zustand des K-Atoms  $\kappa = 2,5$ ,  $\lambda = 0,815/a_0$  und für den 2s-Zustand des Li-Atoms  $\kappa = 2$ ,  $\lambda = 1,040/a_0$ .

Wie man aus den in der Tabelle angeführten Energiewerten sieht, ist die Übereinstimmung der mit dem korrigierten  $G_I$ -Potential berechneten Energien  $\varepsilon_g$  mit den empirischen sehr gut, wobei hervorzuheben ist, daß die berechneten Werte nicht unter die empirischen Werte absinken. Dies ist wichtig, da in den berechneten Werten die aus der Korrelationswechselwirkung des Valenzelektrons mit den Rumpfelektronen resultierende Energie, die zu einer geringen Vertiefung der berechneten Energie führt, fehlt.

Die mit dem nicht-korrigierten  $G_I$ -Potential berechneten Energien der beiden Valenzelektronenzustände stimmen mit den empirischen Energien bedeutend schlechter überein und liegen um etwa 10% tiefer als die empirischen.

Interessant ist, daß die Austauschenergie  $\varepsilon_a$  des Valenzelektrons durch die Korrektur des  $G_I$ -Potentials ihrem Betrag nach beträchtlich verkleinert wird. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das durch die Korrektur ihrem Betrag nach vergrößerte Abstoßungspotential  $G_I$  das Valenzelektron vom Inneren des Rumpfes stärker abdrängt, wodurch  $|\varepsilon_a|$  kleiner wird.

Da die hier berechneten Energien  $\varepsilon_g$  über den empirischen liegen, kann man bei Berücksichtigung der Korrelationsenergie eine noch bessere Übereinstimmung mit den empirischen Werten erwarten als die hier erhaltene. Eine Überkompensierung der Diskrepanz durch die Korrelation dürfte nicht zu befürchten sein, da der Betrag der Korrelationsenergie des Valenzelektrons geradeso wie  $|\varepsilon_a|$  bei der hier zugrunde gelegten Näherung voraussichtlich bedeutend kleiner sein wird als bei einer exakten Berechnung. Hierzu sei noch bemerkt, daß in dem hier benutzten Näherungsverfahren, dessen Grundlage die Ersetzung des Paulischen Besetzungsverbot der Rumpfelektronenzustände mit der Nebenquantenzahl  $l$  durch das Pseudopotential  $G_I$  bildet, die einzelnen Energieanteile der Energie vom exakten Wert beträchtlich abweichen können; eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung ist nur für die Gesamtenergie zu erwarten.

**Literatur**

1. Gombás, P.: Pseudopotentiale. Wien-New York: Springer 1967. Hier ist auch die gesamte diesbezügliche Literatur bis Mitte 1966 angegeben.
2. Hellmann, H.: Acta physicochim. URSS **4**, 225 (1936).
3. Hohenberg, P., and W. Kohn: Physic. Rev. **136 B**, 864 (1964).
4. Sham, L. J., and W. Kohn: Physic. Rev. **145**, 561 (1966).
5. Hartree, D. R., and W. Hartree: Proc. Roy. Soc. (London) **A 166**, 450 (1938).
6. Hylleraas, E. A.: Z. Physik **65**, 209 (1930).

Prof. Dr. P. Gombás  
Physikalisches Institut  
Universität für Technische Wissenschaften  
XI. Budafoki ut 8  
Budapest 112 / Ungarn