

Eine Bemerkung zur Berechnung des Diamagnetismus in der X_α -Theorie

Hans-Georg Bartel

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, Bunsenstr. 1, 108 Berlin, DDR

A Remark on the Calculation of the Diamagnetism in the X_α -Theory

A Lagrange formalism for the X_α -theory is discussed. In this connexion a formula for the calculation of the diamagnetic susceptibility is obtained.

Ein Lagrange-Formalismus für die X_α -Theorie wird diskutiert und in diesem Zusammenhang eine Formel für die Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität erhalten.

Key words: X_α -Theory – Lagrange formalism – Diamagnetic susceptibility.

Es ist ein wesentliches Merkmal der von Slater [1, 2] entwickelten X_α -Theorie, daß sie auf dem Funktional E der lokalen Einelektronendichte ρ

$$E = \sum_i \int dv_1 u_i^*(1) \hat{f}_1 u_i(1) + \int \int dv_1 dv_2 \rho(1) \hat{g}_{12} - \frac{9}{2} \bar{\alpha} \int dv_1 \rho(1)^{4/3} \quad (1)$$

und der aus diesem durch Variation nach den Einelektronenfunktionen u_i gewonnenen Einelektronen-Schrödinger-Gleichung

$$(\hat{T}_1 + V_C(1) + V_X(1))u_i(1) = \varepsilon_i u_i(1) \quad (2)$$

beruht, d.h., eine Gesamtwellenfunktion nicht formuliert. In den Gln. (1) und (2) wurden folgende Bezeichnungen verwendet:

$$\hat{f}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 + V_K = \hat{T}_1 + V_K$$

(Operator der kinetischen Energie und der Elektron-Kern-Wechselwirkung)

$$\hat{g}_{12} = e^2 r_{12}^{-1}$$

(Elektron-Elektron-Wechselwirkung)

$$V_C(1) = V_K + 2 \int dv_2 \rho(2) \hat{g}_{12}$$

$$\bar{\alpha} = (3/4\pi)^{1/3} \alpha$$

(α -Austauschparameter)

$$V_X(1) = -6\bar{\alpha}\rho(1)^{1/3}$$

$$\rho(1) = \sum_i u_i^*(1) u_i(1)$$

(Summation über alle besetzten Spinorbitale).

ε_i sind die Orbitalenergien. Die Größe E entspricht der Gesamtenergie und ist in Gl. (1) für eine Spinrichtung formuliert.

Das Nichtvorhandensein einer Gesamtwellenfunktion wirkt sich dort hinderlich aus, wo mit Hilfe vorhandener Theorien, die aber die Existenz einer solchen Funktion voraussetzen, Eigenschaften der Moleküle auf der Grundlage des X_α -Verfahrens zu berechnen sind. Ein Beispiel dafür stellt der Diamagnetismus dar. Trsic et al. [3] erhielten mit einer X_α -SW-Störungstheorie bei der Berechnung von Polarisierbarkeiten gute Resultate, wobei sie allein von den um den Störoperator erweiterten Gl. (2) ausgingen.

Wir wollen daher versuchen, dieses erfolgreiche Vorgehen plausibel zu machen, um daraus Schlußfolgerungen für das Beispiel des Diamagnetismus zu ziehen. Zu diesem Ende schreiben wir die Gesamtenergie (1) in der Form

$$E = \int dv_1 \left(\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1 u_i^*(1) \nabla_1 u_i(1) + \left(V_K + \int dv_2 \rho(2) \hat{g}_{12} \right) \rho(1) - \frac{9}{2} \bar{\alpha} \rho(1)^{4/3} \right) = - \int dv_1 T_{44} \quad (3)$$

auf, wobei der Integralsatz von Green verwendet wurde.

Die Energiedichte $-T_{44}$ hängt mit einer Lagrange-Dichte $L = L(u_i^*(1, t), u_i(1, t))$ durch die Beziehung

$$T_{44} = - \sum_i (\dot{u}_i^* (\partial L / \partial \dot{u}_i^*) + \dot{u}_i (\partial L / \partial \dot{u}_i)) + L \quad (4)$$

zusammen (vergl. z.B. [4]), wobei \dot{u} die zeitliche Ableitung bedeutet. (Wir lassen jetzt, wo es möglich ist, die die abhängigen Variablen anzeigenden Klammern weg.) Von dieser Lagrange-Dichte ist auch zu fordern, daß die Gleichungen

$$-(\partial L / \partial u_i^*) + \sum_{\mu=1}^3 (\partial L / \partial u_i^* |_{\mu})_{|\mu} = 0 \quad (5)$$

Einelektronenbewegungsgleichungen liefern, die für den stationären Fall die Schrödinger-Gleichungen (2) ergeben. (In Gl. (5) wurde die Abkürzung $a_{|\mu} = (\partial a / \partial x_{\mu})$ verwendet.) Um zu diesen zu gelangen, muß man zuvor in Gl. (5) noch

das Potential ϕ der Selbstwechselwirkung hinzufügen, das sich aus der Poisson-Gleichung

$$\nabla^2 \phi - 4\pi e_0 \rho = 0$$

ergibt, d.h. $\phi(1) = -e_0 \int dv_2 r_{12}^{-1} \rho(2)$.

Als Lagrange-Dichte können wir die Funktion

$$L = i\hbar \sum_j u_j^* \dot{u}_j - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j,\nu} u_{j|\nu}^* u_{j|\nu} - (V_K - e_0 \phi) \rho + \frac{9}{2} \bar{\alpha} \rho^{4/3} \quad (6)$$

in Anlehnung an die für das Schrödinger-Materiefeld benutzte Dichte verwenden. Für die Funktionen u_i schreiben wir

$$u_i(1, t) = u_i(1) \exp(-i\varepsilon_i t/\hbar). \quad (7)$$

Das Vorhandensein äußerer Felder kann in der üblichen Weise in der Dichte (6) berücksichtigt werden. Im Falle eines äußeren statischen elektrischen Feldes, wie es in der Arbeit [3] verwendet wird, ist in Gl. (6) die Klammer $(V_K - e_0 \phi)$ um die potentielle Energie des Feldes V_{eF} zu erweitern. Die Gesamtenergie (3) wird im stationären Fall um das Integral $\int dv V_{eF} \rho$ ergänzt, so daß sie sich auch im Falle der Störung durch ein äußeres Feld additiv aus den Einteilchenbeziehungen zusammensetzen läßt.

Wir betrachten nun ein äußeres Manetfeld $\mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}$. In der Lagrange-Dichte (6) sind die Abänderungen

$$u_{j|\nu} \rightarrow u_{j|\nu} + \frac{ie_0}{\hbar c} \mathbf{A}_\nu u_j$$

und die entsprechenden für $u_{j|\nu}^*$ zu treffen. Die Gesamtenergie wird jetzt mit Gl. (4) als

$$E = \sum_j \int dv u_j^* \hat{h}' u_j + \sum_j \int dv u_j^* V_{mF} u_j \quad (8)$$

mit

$$\hat{h}' = \hat{T} + V_C + \frac{3}{4} V_X + e_0 \phi$$

(im stationären Fall) erhalten, wobei

$$V_{mF} = \frac{e_0}{2mc} \left(\frac{e_0}{c} \mathbf{A}^2 - i\hbar \text{div} \mathbf{A} - 2i\hbar \mathbf{A} \nabla \right)$$

bedeutet. Die Eielektronenfunktionen u_j sind Lösungen der Schrödinger-Gleichung

$$(\hat{H} + V_{mF}) u_j = \varepsilon_j u_j \quad (9)$$

mit

$$\hat{H} = \hat{h}' + \frac{1}{4} V_X - e_0 \phi.$$

Wir wollen nun ein in γ -Richtung homogenes äußeres Magnetfeld voraussetzen und wählen $\mathbf{A} = \frac{1}{2}\mathbf{H} \times \mathbf{r}$, so daß

$$V_{mF} = \frac{e_0}{2mc} \left(\frac{e_0}{c} H_\gamma^2 (x_\alpha^2 + x_\beta^2) + H_\gamma \hat{l}_\gamma \right) \quad (10)$$

mit $\hat{l} = -i\hbar(\mathbf{r} \times \nabla)$ und $x_\alpha^2 + x_\beta^2 + x_\gamma^2 = r^2$ gilt. Unter der Annahme, daß die Eigenfunktionen der Gl. (9) sich in der Form

$$u_j = u_j^{(0)} \exp\left(\frac{ie_0}{2\hbar c} H_\gamma \varphi\right) \quad (11)$$

mit reellen Funktionen φ schreiben lassen (vergl. [5, 6]), wobei die $u_j^{(0)}$ Lösungen des feldfreien Problems $\hat{H}u_j^{(0)} = \varepsilon_j^{(0)}u_j^{(0)}$ sind, ist wegen

$$\rho = \sum_j u_j^* u_j = \sum_j u_j^{(0)*} u_j^{(0)} = \rho^{(0)}$$

\hat{H} in Gl. (9) allein durch die Funktionen des feldfreien Problems ausdrückbar. Das ist äquivalent der von Trsic et al. [3] vorgeschlagenen Störungsrechnung. Setzen wir den Ansatz (11) und den Ausdruck (10) in die Beziehung (8) ein, so erhalten wir die folgenden in H_γ quadratischen Terme:

$$E^{(2)} = \frac{e_0^2 H^2}{8mc^2} \int dv \rho^{(0)} \left((x_\alpha^2 + x_\beta^2) + (\nabla\varphi)^2 + \frac{2i}{\hbar} \hat{l}_\gamma \varphi \right).$$

Die Komponente $\chi_{\gamma\gamma}$ des Suszeptibilitätstensors ist sodann

$$\chi_{\gamma\gamma} = -N_L \left(\frac{\partial^2 E}{\partial H_\gamma^2} \right)_{H_\gamma=0} = \chi_0 \int dv \rho^{(0)} \left(x_\alpha^2 + x_\beta^2 + (\nabla\varphi)^2 + \frac{2i}{\hbar} \hat{l}_\gamma \varphi \right),$$

wenn N_L die Loschmidt-Zahl und $\chi_0 = -N_L a_0^2 e_0^2 / (4mc^2)$ sind und die Abstände in Einheiten des Bohrschen Radius a_0 gemessen werden. Die Suszeptibilität χ schließlich ergibt sich zu

$$\chi = \frac{1}{3}(\chi_{\alpha\alpha} + \chi_{\beta\beta} + \chi_{\gamma\gamma}) = \frac{2}{3}\chi_0 \int dv \rho^{(0)} \left(r^2 + \frac{3}{2}(\nabla\varphi)^2 + \frac{1}{\hbar} \left(\sum_{\mu=1}^3 \hat{l}_\mu \right) \varphi \right). \quad (12)$$

Bei Kenntnis der Phasenfunktion φ kann χ also mit Hilfe der Dichte $\rho^{(0)}$ des feldfreien Problems berechnet werden.

Literatur

1. Slater, J. C.: Phys. Rev. **81**, 385 (1951)
2. Slater, J. C.: Adv. Quantum Chem. **6**, 1 (1972)
3. Trsic, M., Ziegler, T., Laidlow, W. G.: Chem. Phys. **15**, 389 (1976)
4. Fick, E.: Einführung in die Grundlagen der Quantentheorie, S. 95 ff. Leipzig: Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.-G. 1968
5. Riess, J., Primas, H.: Chem. Phys. Letters **1**, 545 (1968)
6. Lachlan, A. D., Baker, M. R.: Mol. Phys. **4**, 255 (1960)

Eingegangen am 23. Juli 1980