

Über die Berechnung von Slater-Integralen

Von WERNER BINGEL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

Herrn Professor Dr. Hermann Schüler zum 60. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforsch. 9a, 675—684 [1954]; eingegangen am 11. Mai 1954)

Es werden für die Slatterschen Integrale $I(nl)$, $F^k(nl, n'l')$, $G^k(nl, n'l')$ geschlossene Ausdrücke für beliebige Quantenzahlen n, l (n ganzzahlig für F^k und G^k) angegeben, die für die Slatterschen Näherungsfunktionen gelten. Es wird gezeigt, wie man hieraus Ausdrücke für diese Integrale bei Verwendung allgemeinerer Einelektronenfunktionen ableiten kann. Die mit Slater-Funktionen für eine Anzahl von isoelektronischen Reihen der 1. und 2. Periode des periodischen Systems erhaltenen Werte werden mit „experimentellen Werten“ verglichen, die aus den Elektronentermen dieser Atome und Ionen gewonnen wurden.

In der Slatterschen Theorie der Atome mit beliebig vielen Elektronen^{1,2} treten im wesentlichen drei Integrale über die Radialanteile der Einelektronenfunktionen auf; die meist mit $I(nl)$, $F^k(nl, n'l')$ und $G^k(nl, n'l')$ bezeichnet werden.

Durch diese Integrale lassen sich — bei Vernachlässigung der Spin-Bahnkopplung — alle Elektronenterme eines beliebigen Atoms darstellen. Da die Slattersche Theorie nur ein Näherungsverfahren ist und deshalb die Lage der beobachteten Elektronenterme nicht exakt wiedergeben kann, werden diese Integrale in der Literatur i. a. als voneinander unabhängige, frei variierbare Parameter aufgefaßt, deren Werte für jeden speziellen Fall durch Vergleich der experimentellen Termabstände mit den durch die Slattersche Theorie gegebenen Ausdrücken ermittelt werden. Da die Zahl dieser Ausdrücke im allgemeinen größer ist als die Anzahl der Parameter, erhält man die letzteren als Mittelwerte über diejenigen Werte, die sich aus speziellen Termabständen ergeben; etwa nach der Gaußschen Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Es ist das Ziel dieser Arbeit, diese Integrale mit geeigneten Einelektronenfunktionen $\psi(r)$ theoretisch zu berechnen und ihre Werte für eine größere Anzahl von Atomen und Ionen mit den auf die oben beschriebene Weise erhaltenen „experimentellen Werten“ zu vergleichen.

Da die Slater-Integrale auch in der Quantenchemie bei den sogenannten inneratomaren Austauschintegralen auftreten, sind die erhaltenen Ergebnisse auch dort von Nutzen. In der Literatur findet man weit verstreut Formeln für die Slater-Integrale für spezielle Werte der Quantenzahlen^{3,13}, jedoch sind unseres Wissens geschlossene Ausdrücke für beliebige Quantenzahlen noch nicht veröffentlicht worden.

§ 1. Einige Bemerkungen über Einelektronen-Näherungsfunktionen

Für die Berechnung der hier betrachteten und anderer Integrale muß man eine Wahl bezüglich der zu verwendenden Einelektronenfunktionen $\psi(r)$ treffen. Vom theoretischen Standpunkt aus sind die aus dem Hartree-Fock'schen Verfahren des „self-consistent field“ mit Austausch⁴ gewonnenen Funktionen (SCF-Funktionen) die besten, die man im Rahmen der Slatterschen Theorie — die ja die Gesamteigenfunktion des Atoms aus antisymmetrischen Produkten von Ein-Elektronenfunktionen bzw. aus Linearkombinationen von solchen aufbaut — verwenden kann. Jedoch liegen diese Funktionen zunächst nicht in analytischer Form, sondern nur tabellarisch vor und sind im allgemeinen auch nicht exakt zueinander orthogonal. Slater selbst hat

¹ J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293 [1928].

² E. V. Condon u. G. H. Shortley, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge 1953.

^{3a)} G. Araki u. W. Watari, Progr. Theor. Phys. **6**, 1961 [1951]: F^k ($k=0, 1, 2$) mit Slater 2s- und 2p-Funktionen.

^{b)} T. Murai u. G. Araki, Progr. Theor. Phys. **8**, 615 [1952]: Atomaustauschintegrale mit Slater 2s- und 2p-Funktionen.

^{c)} M. Kotani u. Mitarbeiter, J. Phys. Soc. Japan **8**, 463 [1953]: $I(nl, n'l')$ und Atomaustauschintegrale mit Slater 2s- und 2p-Funktionen.

^{d)} B. L. Moiseiwitsch, Proc. Phys. Soc., Lond. A **62**, 25 [1954]: $I(nl)$, F^k und G^k für 1s, 2s, 2p mit den Funktionen von Fock und Petraschen¹⁰.

⁴ Für eine neuere zusammenfassende Darstellung siehe D. R. Hartree, Rep. Phys. Soc. Progr. Phys. **11**, 113 [1946].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

schon 1932 versucht⁵, diese SCF-Funktionen durch analytische Ausdrücke anzunähern. Dieses Problem ist in neuerer Zeit wieder von Löwdin aufgegriffen worden⁶. Die hierbei verwendeten analytischen Ausdrücke sind jedoch alle Linearkombinationen der ursprünglichen Slater-Funktionen⁷, mit denen wir hier arbeiten werden. Man kann daher die mit den SCF-Funktionen berechneten Integrale immer auf Linearkombinationen der mit Slater-Funktionen berechneten zurückführen, was für unsere Wahl der letzteren bestimmt war. Wir verwenden im folgenden atomare Einheiten (Längen gemessen in $a_0=0,529 \text{ Å} = \text{Bohrscher Radius}$, Energien gemessen in $e^2/a_0=2 \text{ Rydberg}=27,204 \text{ eV}$). Dann haben die Slater-Funktionen die Gestalt

$$\begin{aligned}\psi_{nlm}(\mathbf{r}) &\equiv (nlm) \\ &= (2\zeta_{nl})^{n+1/2} (2n!)^{-1/2} \cdot r^{n-1} e^{-\zeta_{nl}r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (1) \\ &= R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi);\end{aligned}$$

dabei ist die — von Löwdin⁶ als „orbital exponent“ bezeichnete — Größe $\zeta_{nl}=Z_{nl}/n$ die durch die effektive Haupt-Quantenzahl n dividierte effektive Kernladung Z_{nl} für die Untergruppe (nl) . Speziell hat man für die K- und L-Schale die folgenden Funktionen:

$$\begin{aligned}(1s) &= 2\zeta_{1s}^{3/2} \cdot e^{-\zeta_{1s}r} \cdot \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}, \\ (2s) &= \left(\frac{4}{3}\zeta_{2s}^5\right)^{1/2} r e^{-\zeta_{2s}r} \cdot \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}, \\ (2p_0) &= \left(\frac{4}{3}\zeta_{2s}^5\right)^{1/2} r e^{-\zeta_{2p}r} \cdot \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \vartheta, \\ (2p_{\pm}) &= \left(\frac{4}{3}\zeta_{2p}^5\right)^{1/2} r e^{-\zeta_{2p}r} \cdot \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}.\end{aligned} \quad (1a-d)$$

(1) und (1a-d) sind so geschrieben, daß der Radialanteil $R_{nl}(r)$ an erster Stelle, der Winkelanteil $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ an zweiter Stelle steht, beide sind für sich auf Eins normiert. Nach Slater⁷ wählt man die effektive Hauptquantenzahl n gemäß

$$\begin{array}{llllll} \text{Hauptquantenzahl} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \text{effekt. Hauptquantenzahl} & 1 & 2 & 3 & 3,7 & 4 & 4,2. \end{array} \quad (2a)$$

Die zur Bestimmung der effektiven Kernladung Z_{nl} von Slater angegebenen Regeln⁷ lassen sich formelmäßig zusammenfassen in

⁵ J. C. Slater, Phys. Rev. **42**, 33 [1932]; F. W. Brown, Phys. Rev. **44**, 214 [1933].

⁶ Per-Olov Löwdin, Phys. Rev. **90**, 120 [1953].

⁷ J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57 [1930].

⁸ Zur Vereinfachung der Schreibweise lassen wir den bei der effektiven Hauptquantenzahl n und Kern-

$$\begin{aligned}Z_{1s} &= Z - [0.3(K-1)] \\ Z_{2s} &= Z_{2p} = Z - [0.85K + 0.35(L-1)] \\ Z_{3s} &= Z_{3p} = Z - [K + 0.85L + 0.35(M_{sp}-1)] \\ Z_{3d} &= Z - [K + L + M_{sp} + 0.35(M_d-1)] \\ Z_{4s} &= Z_{4p} = Z - [K + L + 0.85(M_{sp} + M_d) \\ &\quad + 0.35(N_{sp}-1)] \quad (2b) \\ Z_{4d} &= Z_{4f} = Z - [K + L + (M_{sp} + M_d) \\ &\quad + 0.35(N_{df}-1)], \\ Z_{5s} &= Z_{5p} = Z - [K + L + (M_{sp} + M_d) \\ &\quad + 0.85(N_{sp} + N_{df}) + 0.35(O_{sp}-1)],\end{aligned}$$

dabei sind bzw. $K, L; M_{sp}, M_d; N_{sp}, N_{df}$ usw. die Zahl der Elektronen in der K-, L-, M-, N- usw. Schale, wobei von der M-Schale ab noch in die Untergruppen sp, df unterteilt wird. Die in eckigen Klammern stehenden Größen σ_{nl} berücksichtigen die Abschirmung des herausgegriffenen Elektrons durch seine Partner in der gleichen Schale und die weiter innen liegenden Schalen. Eine Abschirmung durch weiter außen liegende Schalen nimmt Slater nicht an.

Die Slater-Funktionen sind Lösungen der Ein-elektronen-Schrödinger-Gleichung

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta + \left(-\frac{Z_{nl}}{r} + \frac{1}{2r^2}(n(n-1)-l(l+1)) - E_{nl} \right) \psi_{nlm}(\mathbf{r}) = 0 \quad (3) \right.$$

$$\text{zur Gesamtenergie } E_{nl} = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z_{nl}}{n} \right)^2 = -\frac{\zeta_{nl}^2}{2}.$$

Die Mittelwerte einer beliebigen Potenz von r sind

$$\bar{r}^k = \int r^k |\psi_{nlm}|^2 d\tau = \frac{(2n+k)!}{(2n)!} \cdot (2\zeta_{nl})^{-k}, \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} \int \psi_{n_a l_a m_a} r^k \psi_{n_b l_b m_b} d\tau &= \delta(l_a, l_b) \cdot \delta(m_a, m_b) \cdot \frac{(n_a + n_b + k)!}{\sqrt{(2n_a)!} \sqrt{(2n_b)!}} \\ &\quad \cdot \left(\frac{2\zeta_a}{\zeta} \right)^{n_a + \frac{1}{2}} \left(\frac{2\zeta_b}{\zeta} \right)^{n_b + \frac{1}{2}} \cdot \zeta^{-k}, \end{aligned} \quad (4b)$$

wo

$$\zeta = \zeta_a + \zeta_b.$$

Das Maximum der radialen Ladungsdichte $r^2 \cdot R_{nl}^2(r)$ liegt bei

$$r_{\max} = \frac{n}{\zeta_{nl}} = \frac{n^2}{Z_{nl}}. \quad (4c)$$

ladung Z_{nl} sonst wohl üblichen Stern weg; da die wahre Hauptquantenzahl in der Rechnung nicht auftritt und die wahre Kernladung mit Z (ohne untere Indizes) bezeichnet wird, ist eine Verwechslung wohl nicht zu befürchten.

Die Slater-Funktionen haben den Nachteil, daß Funktionen mit gleichem l, m , aber verschiedener Hauptquantenzahl nicht zueinander orthogonal sind. Insbesondere ist die „knotenlose“ 2s-Funktion (1b) nicht orthogonal zu (1s). Man kann jedoch leicht orthogonale Funktionen durch Linearkombination bilden, so ist die allgemeinste orthogonale 2s-Funktion⁹

$$(2s)^{\text{orth.}} = N^{-\frac{1}{2}} ((2s) - B \cdot (1s'))$$

mit $N = 1 - 2B \cdot S(1s, 2s) + B^2$, (5)

$$B = S(1s, 2s)/S(1s, 1s'),$$

$$S(a, b) = \int \psi_a^* \psi_b \, d\tau,$$

wobei der „orbital exponent“ in dem (1s')-Anteil ζ_{1s}' im allg. von demjenigen ζ_{1s} in der 1s-Funktion (1a) verschieden ist. Entsprechend kann man $(ns)^{\text{orth.}}$ für $n > 2$ und allgemein $(nl)^{\text{orth.}}$ erhalten. Nimmt man speziell $\zeta_{1s}' = \zeta_{2s}$, so erhält man (bei $\zeta_{2s} + \zeta_{2p}$) die Funktionen von Fock und Petrashen^{10, 3d}, mit $\zeta_{1s}' = \zeta_{1s}$ erhält man die von Mulliken¹¹ verwendete (2s)^{orth.}-Funktion. Da die unten angegebenen Formeln für die Slater-Integrale ohne die von Slater gemachte Voraussetzung $\zeta_{ns} = \zeta_{np}$ [siehe (2b)] abgeleitet wurden, ist es daher leicht, zu allgemeineren Funktionen überzugehen.

Die schon oben erwähnten analytischen SCF-Funktionen haben den Radialanteil

$$R_{nl}^{\text{SCF}}(r) = \sum_{t=l+1}^n F_t \cdot r^{t-1} e^{-\zeta_t r} = \sum_{t=l+1}^n f_t \cdot R_t^{\text{Slater}}(r), \quad (6)$$

wobei der letzte Term $r^{n-1} e^{-\zeta_n r}$ — der bei den einfachen Slater-Funktionen (1) allein auftritt — nach Slater⁵ zur besseren Anpassung an die gegebenen SCF-Funktionen noch durch eine Summe von Exponentialfunktionen mit verschiedenen Exponenten — aber mit der gleichen r -Potenz r^{n-1} multipliziert — ersetzt werden kann. Löwdin⁶ nimmt diese Erweiterung für alle Terme in (6) vor und erhält so¹²

$$R_{nl}^{\text{SCF}}(r) = \sum_{t=l+1}^n r^{t-1} \cdot \sum_k F_{tk} e^{-\zeta_{tk} \cdot r} \quad (7)$$

$$= \sum_{t=l+1}^n \sum_k f_{tk} \cdot R_{tk}^{\text{Slater}}(\zeta_{tk}),$$

$$\text{wobei nach (1)} f_{tk} = F_{tk} \cdot \frac{(2t!)^{\frac{1}{2}}}{(2\zeta_{tk})^{t+\frac{1}{2}}} \text{ ist.} \quad (8)$$

⁹ P. M. Morse, L. A. Young u. E. S. Haurwitz, Phys. Rev. **48**, 248 [1935]; Erweiterungen und Korrekturen siehe W. E. Duncanson u. C. A. Coulson, Proc. Roy. Soc., Edinb. A **62**, 37 [1944]; Nature, Lond. **164**, 1003 [1949].

¹⁰ V. Fock u. Mary J. Petrashen, Phys. Z. Sowjetunion **6**, 368 [1934].

Aus der zweiten Form von (6), (7) ersieht man, daß sich — wie schon oben erwähnt — die analytischen SCF-Funktionen als Linearkombinationen einfacher Slater-Funktionen mit *ganzzahligen effektiven Hauptquantenzahlen* und demgemäß die mit den ersteren berechneten Slater-Integrale als Linearkombinationen der mit den letzteren berechneten darstellen lassen. Dabei treten zwei neue Integraltypen $I(n_a l_a, n_b l_b)$ und R^k auf, die wir ebenfalls berechnen werden.

§ 2. Berechnung der Slater-Integrale mit Slater-Funktionen

Da die allgemeine Integrationsmethode schon bei Beardsley¹³ erläutert ist, können wir uns hier ziemlich kurz fassen.

1. Einelektronenintegrale

In der ursprünglichen Slaterschen Theorie hat man nur ein Integral in dieser Klasse, nämlich

$$I(nl) = \int \psi_{nlm}^* \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r} \right) \psi_{nlm} \, d\tau. \quad (9)$$

Unter Verwendung der Schrödinger-Gleichung (3) und (4a) läßt sich (9) umformen in

$$I(nl) = \zeta_{nl}^2 \cdot \frac{n + 2l(l+1)}{2n(2n-1)} - \zeta_{nl} \cdot \frac{Z}{n}, \quad (10)$$

speziell

$$I(1s) = \frac{1}{2} \zeta_{1s}^2 - Z \zeta_{1s}, \quad I(3s) = \frac{1}{10} \zeta_{3s}^2 - \frac{Z}{3} \zeta_{3s},$$

$$I(2s) = \frac{1}{6} \zeta_{2s}^2 - \frac{Z}{2} \zeta_{2s}, \quad I(3p) = \frac{7}{30} \zeta_{3p}^2 - \frac{Z}{3} \zeta_{3s},$$

$$I(2p) = \frac{1}{2} \zeta_{2p}^2 - \frac{Z}{2} \zeta_{2p}, \quad I(3d) = \frac{1}{2} \zeta_{3d}^2 - \frac{Z}{3} \zeta_{3d}. \quad (10a-f)$$

Bei der Berechnung von (9) mit analytischen SCF-Funktionen (6), (7) sowie bei Verwendung von (2s)^{orth.} usw. tritt zunächst das Integral

$$I(n_a l_a m_a, n_b l_b m_b) \equiv I(a, b) \quad (11)$$

$$= \int \psi_a^* \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r} \right) \psi_b \, d\tau$$

auf. Entsprechend zu (10) erhält man leicht ($\zeta = \zeta_a + \zeta_b$, $n = n_a + n_b$)

¹¹ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **17**, 1248 [1949].

¹² Bei Löwdin⁶ ist R_{nl}^{SCF} mit $f_{nl}(r)/r$ bezeichnet, unser F_{tk} bzw. ζ_{tk} ist sein A_k, B_k, \dots bzw. $a_k, b_k \dots$ für $t = l+1, l+2, \dots$

¹³ N. F. Beardsley, Phys. Rev. **39**, 913 [1932].

$$\begin{aligned}
I(a, b) = & \delta(l_a, l_b) \cdot \delta(m_a, m_b) \\
& \cdot \frac{(n-2)!}{2\sqrt{2n_a! \cdot 2n_b!}} \left(\frac{2\zeta_a}{\zeta}\right)^{n_a+1/2} \cdot \left(\frac{2\zeta_b}{\zeta}\right)^{n_b+1/2} \\
& \cdot \left\{ l(l+1) \cdot \zeta^2 - 2(n-1)Z\zeta - n_b(n_b-1)\zeta_a^2 \right. \\
& \left. + 2n_a n_b \zeta_a \zeta_b - n_a(n_a-1)\zeta_b^2 \right\}, \tag{12}
\end{aligned}$$

worin die Symmetrie in a und b offensichtlich ist. Mit (12) läßt sich (9) auch mit $(nl)^{\text{orth.}}$ berechnen.

So ist z. B. mit (5)

$$I(2s)^{\text{orth.}} = N^{-1} [I(2s) - 2BI(1s', 2s) + B^2I(1s')]. \tag{13}$$

2. Zweielektronenintegrale

Das allgemeinste Integral in dieser Klasse ist

$$\begin{aligned}
R^k(n_a l_a n_b l_b, n_c l_c n_d l_d) & \equiv R^k(ab, cd) \tag{14} \\
& = \int_0^\infty \int_0^\infty R_a(r_1) \cdot R_b(r_2) \cdot \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \\
& \quad \cdot R_c(r_1) R_d(r_2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2,
\end{aligned}$$

wobei $r_< = \text{Min}(r_1, r_2)$ und $r_> = \text{Max}(r_1, r_2)$ ist. R^k ist offenbar gegen die folgenden Vertauschungen der Quantenzahlen invariant: $a \leftrightarrow c$, $b \leftrightarrow d$, und $a, c \leftrightarrow b, d$. Um die hierdurch bedingte Symmetrie von R^k in den Quantenzahlen auch im Endresultat auszudrücken, teilen wir den Integrationsbereich in

erhält man nach längerer Rechnung ($n = n_a + n_b + n_c + n_d$, $\zeta = \zeta_a + \zeta_b + \zeta_c + \zeta_d$)

$$\begin{aligned}
R^k(ab, cd) = & \frac{4 \cdot (\prod \zeta_i)^{1/2}}{(\prod (2n_i)!)^{1/2}} \cdot \frac{4}{i} \prod_{i=1}^4 \left(\frac{2\zeta_i}{\zeta}\right)^{n_i} \cdot \left[(n_a + n_c + k)! (n_b + n_d - k - 1)! \cdot \sum_{\mu=1}^{n_b+n_d-k} \binom{n-\mu}{n_b+n_d-k-\mu} \cdot \left(\frac{\zeta}{\zeta_b + \zeta_d}\right)^\mu \right. \\
& \left. + (n_b + n_d + k)! (n_a + n_c - k - 1)! \cdot \sum_{\mu=1}^{n_a+n_c-k} \binom{n-\mu}{n_a+n_c-k-\mu} \left(\frac{\zeta}{\zeta_a + \zeta_c}\right)^\mu \right]. \tag{17}
\end{aligned}$$

Es ist zu beachten, daß (17) — und damit auch die folgenden Formeln — nur für ganzzahlige n_i gelten, da nur für diesen Fall $J_m(a, \alpha)$ die Darstellung (16a) gestattet.

Für nicht ganzzahlige n_i führt die erste Integration über r_2 in (15a) — d. i. $J_{n_b+n_d-k-1}(r_1, \zeta_b + \zeta_d)$ — im wesentlichen auf die unvollständige Γ -Funktion (siehe Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 3. Auflage 1938, p. 22) und die anschließende Integration über

zwei Teile $r_1 \leq r_2$ und $r_1 \geq r_2$ und vertauschen in dem von dem zweiten Bereich herrührenden Anteil die Koordinatennummern 1 und 2. Man erhält so an Stelle von (14)

$$\begin{aligned}
R^k(ab, cd) = & \int_{r_1 \leq r_2} \int \int R_a(r_1) R_c(r_1) \cdot R_b(r_2) R_d(r_2) \tag{15} \\
& \cdot \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \\
& + \text{dem gleichen Integral mit } a, c \leftrightarrow b, d.
\end{aligned}$$

Wir brauchen uns daher im folgenden nur mit dem ersten Teil von (15) zu befassen. Einsetzen der Formeln (1) für die Radialanteile der Slater-Funktionen gibt für den ersten Teil ohne die Normierungsfaktoren

$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty r_1^{n_a+n_c+k} e^{-(\zeta_a+\zeta_c)r_1} dr_1 \tag{15a} \\
& \cdot \int_{r_1}^\infty r_2^{n_b+n_d-k-1} e^{-(\zeta_b+\zeta_d)r_2} dr_2.
\end{aligned}$$

Unter Verwendung der Formeln

$$\begin{aligned}
J_m(a, \alpha) = & \int_a^\infty r^m e^{-\alpha r} dr = \frac{m!}{\alpha^{m+1}} \cdot e^{-\alpha a} \cdot \sum_{\nu=0}^m \frac{(a\alpha)^\nu}{\nu!}, \\
J_m(0, \alpha) = & \int_0^\infty r^m e^{-\alpha r} dr = \frac{m!}{\alpha^{m+1}} \tag{16a, b}
\end{aligned}$$

r_1 wird dann recht schwierig. Nach (2a) tritt dieser Fall bei Slater-Funktionen nur für die wahren Hauptquantenzahlen 4 und 6, bei analytischen SCF-Funktionen nach (7) und anschließendem Text überhaupt nicht auf.

Die in der Slatterschen Theorie allein auftretenden Integrale F^k und G^k erhält man durch Spezialisierung von (17) gemäß

$$\begin{aligned}
F^k(ab, ab) = & R^k(ab, ab) = \int_0^\infty \int_0^\infty R_a^2(r_1) \cdot R_b^2(r_2) \cdot \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \tag{18} \\
& = \frac{2}{(2n_a)!(2n_b)!} \cdot \frac{\zeta_a \zeta_b}{\zeta} \cdot \left(\frac{\zeta_a}{\zeta}\right)^{2n_a} \left(\frac{\zeta_b}{\zeta}\right)^{2n_b} \cdot \left[(2n_a+k)! (2n_b-k-1)! \cdot \sum_{\mu=1}^{2n_b-k} \binom{2n-\mu}{2n_b-k-\mu} \left(\frac{\zeta}{\zeta_b}\right)^\mu \right. \\
& \left. + (2n_b+k)! (2n_a-k-1)! \cdot \sum_{\mu=1}^{2n_a-k} \binom{2n-\mu}{2n_a-k-\mu} \left(\frac{\zeta}{\zeta_a}\right)^\mu \right],
\end{aligned}$$

$$G^k(a, b) = R^k(aa, bb) = \int_0^\infty \int_0^\infty R_a(r_1) R_b(r_1) \cdot R_a(r_2) R_b(r_2) \cdot \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \quad (19a)$$

$$= \frac{4}{(2n_a)!(2n_b)!} \cdot \frac{\zeta_a \zeta_b}{\zeta} \cdot \left(\frac{\zeta_a}{\zeta}\right)^{2n_a} \left(\frac{\zeta_b}{\zeta}\right)^{2n_b} \cdot (n+k)! (n-k-1)! \sum_{\mu=1}^{n-k} \binom{2n-\mu}{n-k-\mu} \cdot 2^\mu,$$

wobei jetzt $n = n_a + n_b$, $\zeta = \zeta_a + \zeta_b$ ist. Ist speziell noch $a = b$, so wird

$$F^k(a, a) = G^k(a, a) = \frac{2^{-(4n_a-1)}}{(2n_a!)^2} \cdot \zeta_a \cdot (2n_a + k)! (2n_a - k - 1)! \sum_{\mu=1}^{2n_a-k} \binom{4n_a-\mu}{2n_a-k-\mu} \cdot 2^\mu. \quad (19b)$$

Das Integral (17) tritt nur bei der Berechnung von F^k und G^k mit analytischen SCF-Funktionen (7) auf. Im folgenden sind die Formeln für alle F^k und G^k zwischen 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, wie man sie durch Spezialisierung von (18), (19) erhält, angegeben. Dabei steht zuerst der allgemeinere Ausdruck — z. B. für $\zeta_{2s} + \zeta_{2p}$ — und an zweiter Stelle derjenige, der sich bei Berücksichtigung der von Slater verwendeten Zusammenfassung der s- und p- bzw. d- und f-Untergruppen zu Gruppen gleichen Z_{nl} (und damit gleichen ζ_{nl}) ergibt.

Mit $x = \zeta/\zeta_{ns}$, $y = \zeta/\zeta_{ns'}$, $\zeta = \zeta_{ns} + \zeta_{ns'}$ erhält man

$$F^0(1s, 1s') = \frac{\zeta}{x^3 y^3} \left[3(x+y) + (x^2 + y^2) \right] = \frac{5}{8} \zeta_{1s},$$

$$F^0(2s, 2s') = \frac{\zeta}{2x^5 y^5} \left[35(x+y) + 15(x^2 + y^2) + 5(x^3 + y^3) + (x^4 + y^4) \right] = \frac{93}{256} \zeta_{2s},$$

$$F^0(3s, 3s') = \frac{\zeta}{3x^7 y^7} \left[462(x+y) + 210(x^2 + y^2) + 84(x^3 + y^3) + 28(x^4 + y^4) + 7(x^5 + y^5) + (x^6 + y^6) \right] = \frac{793}{3072} \zeta_{3s}.$$

$$G^0(1s, 1s') = \frac{20\zeta}{x^3 y^3} = \frac{5}{8} \zeta_{1s},$$

$$G^0(2s, 2s') = \frac{186\zeta}{x^5 y^5} = \frac{93}{256} \zeta_{2s},$$

$$G^0(3s, 3s') = \frac{6344\zeta}{3x^7 y^7} = \frac{793}{3072} \zeta_{3s}$$

und entsprechende Ausdrücke für nl, nl' .

Mit $x = \zeta/\zeta_{ns}$, $y = \zeta/\zeta_{n's}$, $n' > n$ und $\zeta = \zeta_{ns} + \zeta_{n's}$ erhält man

$$F^0(1s, 2s) = \frac{1}{2} \zeta_{1s} [2 - x^2(2 + 3y + 3y^2 + 2y^3)],$$

$$F^0(1s, 3s) = \frac{1}{3} \zeta_{1s} \cdot x^{-2} y^{-7} [21(x+y) + 3x^2 + 15y^2 + 10y^3 + 6y^4 + 3y^5 + y^6],$$

$$F^0(2s, 3s) = \frac{1}{12} \zeta_{2s} x^{-4} y^{-7} [4(126y + 70y^2 + 35y^3 + 15y^4 + 5y^5 + y^6) + (84x + 28x^2 + 7x^3 + x^4)];$$

$$G^0(1s, 2s) = 44 \zeta \cdot x^{-3} y^{-5},$$

$$G^0(1s, 3s) = 372 \zeta \cdot x^{-3} y^{-7},$$

$$G^0(2s, 3s) = \frac{3088}{5} \zeta \cdot x^{-5} y^{-7}$$

und entsprechende Ausdrücke für nl, nl' . Mit $x = \zeta/\zeta_{ns}$, $y = \zeta/\zeta_{n's}$ erhält man

$$G^1(1s, 2p) = 28 \zeta \cdot x^{-3} y^{-5},$$

$$G^1(2s, 2p) = \frac{370}{3} \zeta \cdot x^{-5} y^{-5} = \frac{185}{768} \zeta_{2s},$$

$$G^1(1s, 3p) = \frac{148}{3} \zeta \cdot x^{-3} y^{-7},$$

$$G^1(2s, 3p) = 352 \zeta \cdot x^{-5} y^{-7},$$

$$G^1(3s, 3p) = \frac{22232}{15} \zeta \cdot x^{-7} y^{-7} = \frac{2779}{15360} \zeta_{3s},$$

und entsprechende Ausdrücke für nl, nl' . Mit $x = \zeta/\zeta_{np}$, $y = \zeta/\zeta_{n'p}$ erhält man

$$F^2(2p, 2p') = \frac{5}{2} \zeta \cdot x^{-5} y^{-5} [7(x+y) + (x^2 + y^2)] = \frac{45}{256} \zeta_{2p},$$

$$F^2(3p, 3p') = \frac{14}{15} \zeta \cdot x^{-7} y^{-7} [165(x+y) + 45(x^2 + y^2) + 9(x^3 + y^3) + (x^4 + y^4)] = \frac{2093}{15360} \zeta_{3p},$$

$$G^2(2p, 2p') = 90 \zeta \cdot x^{-5} y^{-5} = \frac{45}{256} \zeta_{2p},$$

$$G^2(3p, 3p') = \frac{16744}{15} \zeta \cdot x^{-7} y^{-7} = \frac{2093}{15360} \zeta_{3p}$$

und entsprechende Ausdrücke für nl, nl' .

Mit der orthogonalen 2s-Funktion (5) hat man

$$F^k(2s^{\text{orth.}}, nl) = N^{-1} [F^k(2s, nl) - 2B \cdot R^k(2s'nl, 1s'nl) + B^2 \cdot F^k(1s', nl)], \quad (20)$$

$$G^k(2s^{\text{orth.}}, nl) = N^{-1} [G^k(2s, nl) - 2B \cdot R^k(1s'nl, nl2s) + B^2 \cdot G^k(1s', nl)]. \quad (21)$$

Entsprechende Formeln lassen sich leicht auch für $(3s)^{\text{orth.}}$ usw. aufstellen.

§ 3. Vergleich der berechneten Slater-Integrale mit den experimentellen Werten

Wie schon in der Einleitung erwähnt, werden die Slater-Integrale im allgemeinen als frei variable Parameter aufgefaßt, deren Werte aus den experimentellen Termabständen der betrachteten Atome und Ionen zu ermitteln sind. Skinner und Pritchard¹⁴ haben auf diese Weise für eine große Zahl isoelektronischer Reihen aus der ersten und zweiten Periode des periodischen Systems experimentelle Werte für die Slater-Integrale¹⁵ $G_1 = 1/3 \cdot G^1(2s, 2p)$ bzw. $1/3 \cdot G^1(3s, 3p)$ und $G_2 = 1/25 \cdot G^2(2p, 2p)$ bzw. $1/25 \cdot G^2(3p, 3p)$ durch ein systematisches Ausgleichsverfahren bestimmt. Ihre Werte (in cm^{-1}) für diese vier Integrale sind in den Abb. 1 bis 4 als Funktion der Kernladung Z aufgetragen. Das Auffallendste an diesen Abbildungen ist

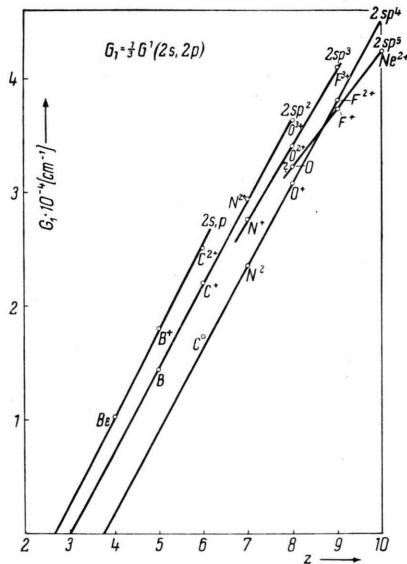


Abb. 1. Das Slater-Integral $G_1 = 1/3 \cdot G^1(2s, 2p)$ als Funktion der Kernladung Z . Mit ? versehene Werte sind unsicher, rechts oben an den Geraden ist die Elektronenkonfiguration angegeben, aus denen die eingetragenen Werte bestimmt wurden.

1. daß sich die Werte innerhalb einer isoelektronischen Reihe sehr gut durch eine Gerade darstellen lassen,

2. daß für jedes der vier Integrale die zu *verschiedenen* isoelektronischen Reihen gehörenden Geraden etwa die gleiche Steigung haben,

¹⁴ H. A. Skinner u. H. O. Pritchard, Trans. Faraday Soc. **49**, 1254 [1953].

3. daß die Schnittpunkte der Geraden mit der Z -Achse, die — wie wir sehen werden — die Abschirmungskonstante σ_{nl} darstellen, in systematischer Weise von einer isoelektronischen Reihe zur nächsten variieren.

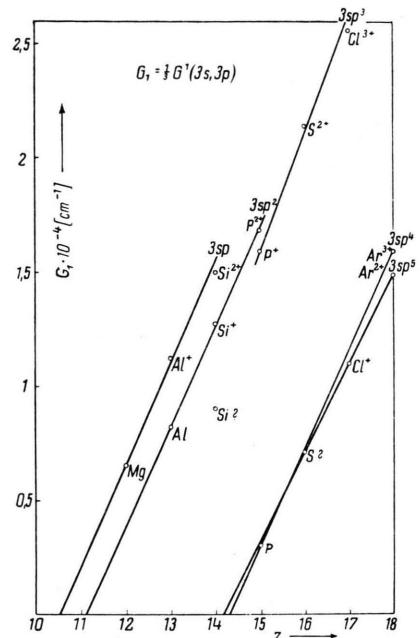


Abb. 2. Das Slater-Integral $G_1 = 1/3 \cdot G^1(3s, 3p)$ als Funktion der Kernladung Z . Im übrigen vgl. Unterschrift zu Abb. 1.

Aus (20) erhalten wir die in Tab. 1 aufgeführten theoretischen Werte (zur Umrechnung von atomaren Einheiten e^2/a_0 auf cm^{-1} sind die Ausdrücke in (20) noch mit $2 \cdot 109737.3 \text{ cm}^{-1}$ zu multiplizieren).

Der Vergleich dieser Formeln mit den oben gezogenen Folgerungen 1. bis 4. zeigt folgendes:

Zu 1. Die theoretischen Ausdrücke in Spalte 2 von Tabelle 1 geben bei gleicher Abschirmung für s- und p-Elektronen als Funktion von Z ebenfalls Geraden, da die σ innerhalb einer isoelektronischen Reihe nach Spalte 3 Konstante sind.

Zu 2. Die Steigung dieser Geraden sollte für alle isoelektronischen Reihen gleich sein, die theoretischen Werte 8029.5 , 4412.0 , 771.6 und 398.5 cm^{-1} stimmen mit den mittleren Steigungen der experimentellen Geraden 8600 , 4245 , 730 und 370 cm^{-1} recht gut überein.

¹⁵ Die Bezeichnung der Slater-Integrale mit *unteren* Indizes entspricht der Normierung nach Condon u. Shortley², p. 177.

Zu 3. Die nach (2b) berechneten Slatterschen Abschirmungskonstanten, die in Tab. 2 den aus den experimentellen Geraden ermittelten σ gegenüber-

gestellt sind, sind durchweg kleiner als die letzteren. Es gibt noch ein anderes System von Abschirmungszahlen, das von Kohlrausch aus einer aus-

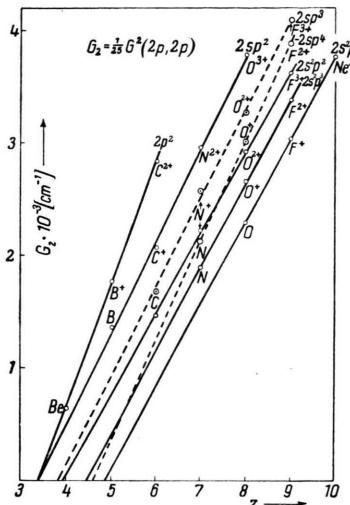


Abb. 3. Das Slater-Integral $G_2 = 1/25 \cdot G^2(2p, 2p)$ als Funktion der Kernladung Z . Mit ? versehene Werte sind unsicher, rechts oben an den Geraden ist die Elektronenkonfiguration angegeben, aus denen die eingetragenen Werte bestimmt wurden. Die beiden gestrichelten Geraden entsprechen angeregten Elektronenkonfigurationen, die durch Promotion eines Elektrons von s nach p aus der Elektronenkonfiguration des Grundzustandes entstehen.

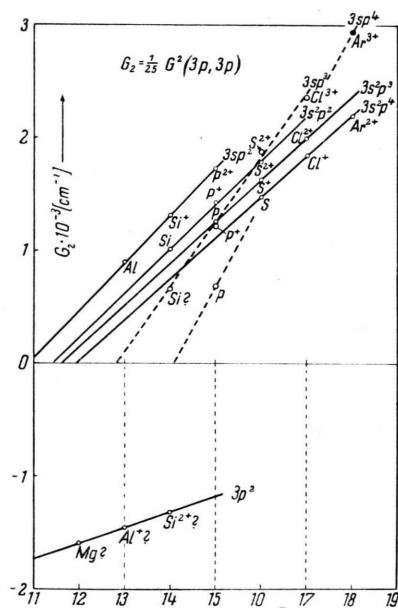


Abb. 4. Das Slater-Integral $G_2 = 1/25 \cdot G^2(3p, 3p)$ als Funktion der Kernladung Z . Im übrigen vgl. Unterschrift zu Abb. 3.

Integral	Wert [cm ⁻¹]	Abschirmungskonstanten nach Slater (2 b)	Abb.
$G_1(2s, 2p) = \frac{1}{3} G_1(2s, 2p)$	8029. ₈ ($Z - \sigma_{2s, p}$)	$\sigma_{2s, p} = 1.7 + 0.35 (L - 1)$	1
$G_1(3s, 3p) = \frac{1}{3} G^1(3s, 3p)$	4412. ₀ ($Z - \sigma_{3s, p}$)	$\sigma_{3s, p} = 8.8 + 0.35 (M - 1)$	2
$G_2(2p, 2p) = \frac{1}{25} G^2(2p, 2p)$	771. ₆ ($Z - \sigma_{2p}$)	$\sigma_{2p} = 1.7 + 0.35 (L - 1)$	3
$G_2(3p, 3p) = \frac{1}{25} G^2(3p, 3p)$	398. ₈ ($Z - \sigma_{3p}$)	$\sigma_{3p} = 8.8 + 0.35 (M - 1)$	4

Tab. 1

Tab. 2 Experimentelle und theoretische Abschirmungskonstanten σ

a) aus $2s^2 p^3$, in Abb. 3 gestrichelt,
 b) aus $2s^2 p^2$,
 c) aus $2s^2 p^4$, in Abb. 3 gestrichelt,
 d) aus $2s^2 p^3$,
 e) aus $3s^2 p^3$, in Abb. 4 gestrichelt,
 f) aus $3s^2 p^2$,
 g) aus $3s^2 p^4$, in Abb. 4 gestrichelt,
 h) aus $3s^2 p^3$.

Die in Klammern gesetzten Werte sind entweder unsicher (in Abb. 1–4 mit ? versehen) oder stammen von höher angeregten Elektronenkonfigurationen (gestrichelte Gerade in Abb. 1–4), sie wurden bei der Mittelwertbildung in Tab. 2 nicht berücksichtigt.

führlichen Analyse der Ionisierungsspannungen gewonnen wurde^{16, 17}.

Diese Abschirmzungszahlen, die als $\sigma_{\text{Kohlrausch}}$ in Tab. 2 aufgenommen sind, stimmen mit den experimentellen Abschirmzungszahlen durchweg besser überein als die Slaterschen. Allerdings ist dabei zu beachten, daß Kohlrausch im Gegensatz zu Slater für die effektive Hauptquantenzahl n in der K-bzw. L-Schale Werte angibt, die etwas kleiner als 2 bzw. 3 sind.

Alles in allem genommen, kann die Übereinstimmung als befriedigend bezeichnet werden.

Als weitere Probe für die Güte der Slater-Funktionen bei Atomproblemen vergleichen wir in Tab. 3 die mit Slater-Funktionen berechneten Integrale beim Kohlenstoffatom mit demjenigen, die von Ufford¹⁸ durch numerische Integration mit den SCF-Funktionen von Torrance¹⁹ gewonnen wurden.

Die Übereinstimmung zwischen den Slaterschen und den Uffordschen Werten ist befriedigend, sie könnte durch Verwendung etwas kleinerer ζ_{nl} , d. h. durch größere Abschirmzungszahlen σ_{nl} noch ver-

bessert werden in Übereinstimmung mit dem oben zu 3. Gesagten.

	Ufford		hier
$I(1s)$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s 2p^2$	17.955
$I(2s)$	$— 17.932$	$— 17.936$	$— 4.434$
$I(2p)$	$— 3.724$	$— 3.738$	$— 3.554$
$F^0(1s, 1s)$	$— 3.243$	$— 3.284$	$— 3.562$
$F^0(1s2s)$	3.505	3.511	3.562
$F^0(1s2p)$	0.7666	0.7709	0.7895
$F^0(2s, 2s)$	0.7131	0.7250	
$F^0(2s, 2p)$	0.5477	0.5516	
$F^0(2p, 2p)$	0.5134	0.5212	0.5904
$F^0(2p, 2p)$	0.4844	0.4954	
$F^2(2p, 2p)$	0.2134	0.2197	0.2856
$G^0(1s, 2s)$	0.0412	0.0416	0.0816
$G^1(1s, 2p)$	0.0532	0.0547	0.0519
$G^1(2s, 2p)$	0.3154	0.3217	0.3914

Tab. 3. Werte der Slater-Integrale für das C-Atom in atomaren Einheiten.

§ 4. Berechnung der Slater-Integrale mit analytischen SCF-Funktionen

Nach dem in § 1 Gesagten in Verbindung mit den allgemeinen Formeln von § 2 kann die Auswertung der Slater-Integrale mit analytischen SCF-Funktionen nun ohne weiteres vorgenommen werden. Einsetzen derselben in der erweiterten Löwdinschen Form (7) in (9) bzw. (18), (19) gibt

$$I(nl)^{\text{SCF}} = \sum_{t, \tau=l+1}^n \sum_{k, \kappa} f_{tk} f_{\tau k} \cdot I(\zeta_{tk}, \zeta_{\tau k}), \quad (22a)$$

$$F^k(a, b)^{\text{SCF}} = \sum_{t_a, \tau_a=l_a+1}^{n_a} \sum_{t_b, \tau_b=l_b+1}^{n_b} \left(\sum_{k_a, \kappa_a} \sum_{k_b, \kappa_b} f_{ta} k_a f_{\tau_a} \zeta_a f_{tb} k_b f_{\tau_b} \zeta_b \cdot R^k(t_a \tau_b, \tau_a \tau_b) \right), \quad (22b)$$

$$G^k(a, b)^{\text{SCF}} = \sum_{t_a, \tau_a=l_a+1}^{n_a} \sum_{t_b, \tau_b=l_b+1}^{n_b} \left(\sum_{k_a, \kappa_a} \sum_{k_b, \kappa_b} f_{ta} k_a f_{\tau_a} \zeta_a f_{tb} k_b f_{\tau_b} \zeta_b \cdot R^k(t_a \tau_a, t_b \tau_b) \right). \quad (22c)$$

Für 1s, 2p, ... Funktionen fallen die Summationen über t und τ weg, für alle anderen Funktionen ist die Zahl der Terme — besonders bei den 2-Elektronenintegralen (22 b, c) — ziemlich groß²⁰. Trotzdem dürfte die Berechnung der Slater-Integrale auf diese Weise weniger zeitraubend sein als durch eine numerische Integration der tabulierten SCF-Funktionen.

Als Beispiel betrachten wir die Elektronenkonfiguration 1s² der He-ähnlichen Ionen H⁻ bis C⁴⁺. Nach der Slaterschen Theorie erhält man für die Energie des Grundzustandes

¹⁶ K. W. F. Kohlrausch, Acta Phys. Austriaca **3**, 452 [1949].

¹⁷ O. Theimer, Acta Phys. Austriaca **4**, 1 [1950].

¹⁸ C. W. Ufford, Phys. Rev. **53**, 568 [1938].

¹⁹ C. C. Torrance, Phys. Rev. **46**, 388 [1934].

²⁰ Die Anzahl der Glieder läßt sich jedoch durch

$$E(1S_0) = 2 I(1s) + F^0(1s, 1s). \quad (23)$$

Löwdin⁶ hat für Li⁺ und C⁴⁺ die tabulierten (1s)-SCF-Funktionen^{21, 22} durch die aus (7) für $n=1$ und Mitnahme von zwei Exponentialtermen folgende analytische SCF-Funktion

$$(1s)^{\text{SCF}} = A_1 e^{-a_1 r} + A_2 e^{-a_2 r} = f_1 \cdot (1s)_1 + f_2 \cdot (1s)_2 \quad (24a)$$

ersetzt und für die anderen Ionen der betrachteten isoelektronischen Reihe die „orbital exponents“ und Koeffizienten aus denen von Li⁺ und C⁴⁺ durch

Verwendung der nach (14) angegebenen Vertauschungen der Quantenzahlen, gegen die R^k invariant ist, wesentlich herabsetzen.

²¹ V. Fock u. M. Petrashen, Phys. Z. Sowjetunion **8**, 547 [1935].

²² L. A. Jucys, Proc. Roy. Soc. A **173**, 59 [1939].

Interpolation ermittelt. Die gleiche Funktion ist später von Green und Mitarbeitern²³ in der Form

$$(1s)^{\text{SCF}} = N (e^{-Zr} + c e^{-kZr}) \quad (24\text{b})$$

verwandt worden. Diese Autoren bestimmen jedoch die Parameter in (24) nicht durch Angleich an vorgegebene tabulierte SCF-Funktionen, sondern berechnen dieselben für jedes Ion dieser Reihe aus der Bedingung, daß der Energieausdruck (23) als Funktion dieser Parameter ein Minimum wird. Die so erhaltenen Parameterwerte sind etwas besser als die von Löwdin interpolierten. Das zeigt sich auch darin, daß der mit ihnen berechnete ^1S -Term etwas tiefer liegt, als sich aus den Löwdinschen Parameterwerten ergibt. Die Energien nach diesen beiden Methoden sind in Tab. 4, die der Arbeit von Green et al.²³ entnommen wurde, zusammen mit den Hartree-Fock-schen Werten angegeben. Die Energieeinheit ist hc mal die Rydberg-Konstante für das betreffende Element.

Ion	Löwdin	Green et. al.	Hartree-Fock
H ⁻	— 0.97 236	— 0.97 565	—
He	— 5.72 305	— 5.72 334	— 5.723
Li ⁺	— 14.47 274	— 14.47 280	
Be ²⁺	— 27.22 257	— 27.22 260	— 27.245
B ³⁺	— 43.97 224	— 43.97 246	—
C ⁴⁺	— 64.72 157	— 64.72 238	—

Tab. 4. Energien der He-ähnlichen Ionen H⁻ bis C⁴⁺ nach verschiedenen Autoren.

Zur Berechnung der in (23) auftretenden Integrale benutzen wir die Form (24b) von (1s)^{SCF}. Vergleich von (24b) mit (24a) gibt die folgende Zusammenstellung für die Koeffizienten und „orbital exponents“^c

k	F_k	f_k	ζ_k
1	N	$N/2 \cdot Z^{3/2}$	Z
2	Nc	$Nc/2 \cdot (kZ)^{3/2}$	kZ

Dabei ist der Index $t=n=1$ als hier überflüssig weggelassen.

Aus (22a) erhält man sofort

$$I(1s)^{\text{SCF}} = \frac{N^2}{4Z^3} \left[I(Z) + \frac{2c}{k^{3/2}} I(Z, kZ) + \frac{c^2}{k^3} I(kZ) \right]$$

und mit (10a) und (13)

²³ L. C. Green, M. M. Moulder, M. N. Lewis u. J. W. Woll Jr., Phys. Rev. **93**, 757 [1954].

²⁴ R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. **17**, 1248 [1949].

²⁵ Der bei Green et al.²³ angegebene Ausdruck für F^0 — d. i. der 3. Term seiner Gl. (9) — stimmt mit (28) überein (durch die Einheit $e^2/2a_0$ ist bei Green ein

$$I(1s)^{\text{SCF}} = \frac{Z}{f_4} \cdot \left[\frac{1}{8} \left(1 + \frac{16ck}{(1+k)^3} + \frac{c^2}{k} \right) \cdot Z \quad (25) \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \left(1 + \frac{8ck}{(1+k)^2} + \frac{c^2}{k^2} \right) \cdot A \right] \\ (A = \text{wahre Kernladung}).$$

Der dabei benutzte Wert des Normierungsfaktors N ergibt sich aus:

$$f((1s)^{\text{SCF}})^2 d\tau = 1 = \frac{N^2}{4Z^3} \left[1 + \frac{2c}{k^{3/2}} \cdot S(Z, kZ) + \frac{c^2}{k^3} \right],$$

wo S das Überlappungsintegral zwischen den Slater-AO's mit den „orbital exponents“ Z und kZ ist. Sein Wert ist²⁴

$$S(Z, kZ) = \left[\frac{4Z \cdot kZ}{(Z + kZ)^2} \right]^{3/2} = \frac{8k^{3/2}}{(1+k)^3}.$$

Einsetzen gibt

$$N^2 = \frac{Z^3}{f_4}, \quad f_4 = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{16c}{(1+k)^3} + \frac{c^2}{k^3} \right). \quad (26)$$

Für das Integral $F^0(1s, 1s)^{\text{SCF}}$ erhält man aus (22b) zunächst:

$$F^0(1s, 1s)^{\text{SCF}} = \sum_{k_a, \zeta_a=1}^2 \sum_{k_b, \zeta_b=1}^2 f_{k_a} \cdot f_{\zeta_a} \cdot f_{k_b} \cdot f_{\zeta_b} \\ \cdot R^0(k_a k_b, \zeta_a \zeta_b). \quad (27)$$

In Tab. 5 sind alle 16 Terme in (27) mit ihren Koeffizienten enthalten, F^0 ist dann die Summe der Produkte nebeneinanderstehender Elemente der 2. und 3. Spalte. Unter Verwendung der Ausdrücke für F^0 und G^0 und von (17) für die beiden R^0 -Integrale erhält man schließlich²⁵ nach kurzer Rechnung unter Verwendung von (26)

$k_a \zeta_a k_b \zeta_b$	$R^0(k_a k_b, \zeta_a \zeta_b)$	Koeffizient
1 1 1 1	$F^0(1,1)$	$f_1^4 = \frac{N^4}{16Z^6} \cdot 1$
2 2 2 2	$F^0(2,2)$	$f_2^4 = \frac{N^4}{16Z^6} \cdot \frac{c^4}{k^6}$
1 1 2 2	$2 F^0(1,2)$	$f_1^2 f_2^2 = \frac{N^4}{16Z^6} \cdot \frac{c^2}{k^3}$
2 2 1 1		
1 2 1 2	$4 G^0(1,2)$	$f_1^2 f_2^2 = \frac{N^4}{16Z^6} \cdot \frac{c^2}{k^3}$
2 1 2 1		
2 1 1 2	$4 R^0(11, 12)$	$f_1^3 f_2 = \frac{N^4}{16Z^6} \cdot \frac{c}{k^{3/2}}$
1 1 1 2 usw.		
2 2 2 1 usw.	$4 R^0(22, 21)$	$f_1 f_2^3 = \frac{N^4}{16Z^6} \cdot \frac{c^3}{k^{9/2}}$

Tab. 5.

Faktor 2 hinzugekommen), der Ausdruck für $2 \cdot I(1s)$ — die beiden ersten Terme seiner Gl. (9) — enthält wohl einen Druckfehler. Richtig ist

$$f_1 = 1/2 (1 + 16k/(1+k)^3 + c^2/k)$$

an Stelle von $f_1 = 1/2 (1 + 16k/(1+k)^3 + c^2/k^3)$.

$$F^0(1s, 1s)^{\text{SCF}} = \frac{Z}{16 f_4^2} \left[\frac{5}{8} + 32 \cdot \frac{11 + 8k + k^2}{(1+k)^2 (3+k)^3} \cdot c \right. \\ \left. + 2 \cdot \frac{1 + 5k + 48k^2 + 5k^3 + k^4}{k^2 (1+k)^5} \cdot c^2 \right. \\ \left. + 32 \cdot \frac{1 + 8k + 11k^2}{k^2 (1+k)^2 (1+3k)^3} \cdot c^3 + \frac{5}{8k^5} \cdot c^4 \right]. \quad (28)$$

Da bei Green²³ die Energien (23) sowohl mit seinen Parameterwerten wie mit denjenigen nach

Löwdin schon berechnet sind (siehe Tab. 4), erübrigt sich dieser Teil des Problems. Es wurde hier auch nicht so sehr in bezug auf die tatsächliche Energieberechnung, sondern als Beispiel für die Auswertung der Slater-Integrale mit analytischen SCF-Funktionen gebracht.

Die Anregung zu dieser Veröffentlichung ist mir durch die Arbeiten von Herrn Prof. Dr. H. Schüler gegeben worden.

Der Isotopieeffekt bei der elektrolytischen Wanderung der Kupfer-Ionen in geschmolzenem Kupferchlorür

Von A. LUNDÉN und E. BERNE

Aus dem Institut für Physik und dem Institut für Kernchemie, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg

(Z. Naturforschg. 9a, 684—689 [1954]; eingegangen am 20. Juni 1954)

Durch elektrolytische Überführung wurde an der Grenze zwischen geschmolzenem CuCl und PbCl₂ ⁶⁵Cu im Verhältnis zu ⁶³Cu angereichert. Die relative Differenz der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Kupfer-Isotope wurde zu 0,0025 bestimmt. Der daraus berechnete Masseneffekt $\mu = -0,080$ steht in Übereinstimmung mit einer früher aufgestellten Regel.

Durch die Bestimmung des Unterschiedes der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Kupfer-Isotope in geschmolzenem Kupferchlorür sollte eine nach früheren Untersuchungen aufgestellten Regel¹ für den Masseneffekt erneut kontrolliert werden.

1. Vorversuche

Isotopen-Überführungsversuche an CuCl sind etwas schwieriger durchzuführen als entsprechende Versuche an anderen Salzen, weil das CuCl weder mit der Kathode noch mit der Anode in Berührung kommen sollte. Denn an der Kathode pflegen sich Kupfer-Dendrite zu bilden, und an der Anode wird das gut leitende CuCl in schlecht leitendes² CuCl₂ umgewandelt. In der Tat beobachteten wir an einem Vorversuch, bei dem ein in CuCl eintauchendes Kupferblech als Kathode bei 530°C zwanzig Stunden lang mit 18 mA/cm² belastet wurde, daß neben dicht kristallisierten Kupfer-Abscheidungen ein langer, die Zelle durchziehender Kupfer-Dendrit entstanden war. Dies hatten wir an sich nicht erwartet, da sich nach Literaturangaben^{3,4} Dendriten

erst bei Stromdichten oberhalb 40 mA/cm² bilden sollten. Es ist uns bei unseren Vorversuchen weder durch geringe kathodische Stromdichte noch durch mechanische Maßnahmen gelungen, das Dendritenwachstum hintanzuhalten.

Umgekehrt zeigte ein Vorversuch mit CuCl an der Anodenkohle bei 620°C, daß sich, offenbar infolge der Bildung von CuCl₂, nur sehr geringe Elektrolyseströme auf die Dauer aufrechterhalten ließen. Deshalb wurde bei den weiteren Versuchen einerseits zwischen das CuCl und die Kathodenkohle LiCl oder besser eutektisches Gemisch von LiCl und KCl geschaltet, wobei die kathodische Abscheidung von Alkali durch Cl₂-Zufuhr verhindert wurde, und andererseits zwischen das CuCl und die Anodenkohle PbCl₂.

Zunächst wurden in einer Apparatur aus Supremaxglas ähnlich der in Abb. I dargestellten Apparatur der Hauptversuche Vorversuche gemacht, bei denen sich kathodenseitig reines LiCl befand.

Das ganze äußere Rohr und das untere Stück des Diaphragmarohres war mit Bleichlorid gefüllt. Der Rest des Diaphragmarohres enthielt Kupferchlorür,

¹ A. Klemm, E. Lindholm u. A. Lundén, Z. Naturforschg. 7a, 560 [1952].

² W. Biltz u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 152, 267 [1926].

³ A. H. W. Aten, H. J. den Hertog u. L. Westenberg, Trans. electrochem. Soc. 47, 265 [1925].

⁴ W. J. Kroll, Trans. electrochem. Soc. 87, 551 [1945].