

$$\overline{\Phi}_{21}^{31} = |x_{21}^{31}|^2 \frac{2}{U} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{\Delta E}{E}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{\Delta E}{E}}} \quad (38)$$

Es tritt also an Stelle des Ausdrucks

$$\Phi_{21}^{31*} = \frac{\Phi_{21}^{31}}{\frac{1}{2} |x_{21}^{31}|^2} = \frac{2}{U} \Delta F_3', \quad (39)$$

welchen die strenge Berechnung von (34) liefert, in der Näherung des Matricelements der  $x$ -Koordinate

$$4 \overline{\overline{\Phi}}_2^3 = \frac{4}{U} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - 5/9 \cdot 1/U}}{1 - \sqrt{1 - 5/9 \cdot 1/U}}.$$

$\overline{\overline{\Phi}}_2^3$  sowie  $\Phi_{21}^{31*}$  sind in B, Abb. 4 dargestellt. Wie in B schon bei den Elektronenübergängen von der K- in die L-Schale gefunden wurde, erhält man durch Verkleinerung des Ergebnisses der Näherungsrechnung um etwa den Faktor 4 für Werte von  $U$  in der Nähe von 1 praktisch ausreichende Übereinstimmung zwischen beiden Kurven für die Anregungsfunktion.

### 3. Diskussion

Der Grund für diesen Tatbestand beruht auf folgendem Zusammenhang. An Stelle der Funktion  $F_3'(x) = F_3'(1 + (6q/5\alpha)^2)$  tritt nach (37'') im Limes  $q \rightarrow 0$  einfach  $\ln(x-1)$ . Entsprechend geht in demselben Grenzfall die nach B, Gln. (33, 35, 36) beim Übergang von der K- in die L-Schale auftretende Funktion  $F_2(x) = F_2(1 + (2q/3\alpha)^2)$  in  $\ln(x-1)$  über. Nun ist der Verlauf der nicht wesentlich von einander verschiedenen Funktionen  $F_3'$  und  $F_2$  einerseits und von  $\ln(x-1)$  andererseits für die interessierenden Argumente  $x$  zwischen 1 und etwa 2, die dem in B, Abb. 3 und 4 dargestellten Bereich von  $U$  in der Nähe von 1 entsprechen, ähn-

lich. Insbesondere ist für  $U=1$  der Wert von  $F_3'$  an der unteren Integrationsgrenze

$$x_{\min} = 1 + (6q_{\min}/5\alpha)^2 = 1,04$$

sowie der Wert von  $F_2$  für

$$x_{\min} = 1 + (2q_{\min}/3\alpha)^2 = 1,1$$

etwa viermal größer als der von  $\ln(x-1)$ . Der Beitrag der oberen Grenze ist unwesentlich, da die Funktionen  $F$  an ihr klein werden.

Die Vergrößerung des Wirkungsquerschnitts  $\Phi$  bei Verwendung des Matricelements der  $x$ -Koordinate statt (1) ist im wesentlichen schon aus dem Integranden der Integrale über  $q$  zu ersehen.  $\Phi$  ist nach Gln. (34, 36) bzw. B, Gln. (28, 30, 34) bis auf einen Vorfaktor gegeben durch

$$\int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \frac{dq}{q} \cdot Z_{(q)}^{-1},$$

wobei  $Z$  ein Zusatzglied ist, das in der Näherung des Koordinatenmatricelements den Wert 1 hat. Es verkleinert den Integranden, und zwar ist beim Übergang aus der L-Schale nach (36)

$$Z = \left[ 1 + \left( \frac{6q}{5\alpha} \right)^2 \right]^7,$$

während beim Übergang aus der K-Schale nach B, Gl. (30)  $Z = [1 + (2q/3\alpha)^2]^5$  war. Zwar ist der Exponent im ersten Fall größer als im zweiten, aber die untere Integrationsgrenze, deren Umgebung den Hauptbeitrag zum Integral liefert, ist in beiden Fällen ebenfalls verschieden, und zwar ist sie nach den obigen Angaben im ersten Fall kleiner als im zweiten, wodurch sich beide Wirkungen praktisch kompensieren.

## Untersuchungen zum kombinierten Näherungsverfahren

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforsch. 10a, 365—373 [1955]; eingegangen am 21. Februar 1955)

Nach einer kurzen Einführung in das kombinierte Näherungsverfahren werden damit die Bindungsenergien und Abstände der Alkalimolekül-Ionen berechnet und die Frage nach der Existenz von Alkalihydridmolekül-Ionen aufgeworfen. Bezüglich einer Verbesserung des kombinierten Näherungsverfahrens wird ein neuer Atomfunktionenansatz benutzt, der bei Anwendung auf das H-Atom praktisch die genauen Energiewerte liefert. Weitere Verbesserungsmöglichkeiten werden diskutiert.

Obwohl die Fragen der Quantenchemie „im Prinzip“ gelöst sind, gestattet die Theorie der chemischen Bindung zur Zeit keine durchgehende systematische Darstellung. Die Gründe dafür lie-

gen einmal in der Vielfalt und Breite der chemischen Erscheinungen, zum anderen sind die vorliegenden Probleme von einer physikalischen und mathematischen Kompliziertheit, die nur unter



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 digitalized 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.

vielen und oft nicht kontrollierbaren Näherungsannahmen Aussagen gestatten, die keineswegs immer sicher genug sind, um eine brauchbare Theorie zu entwickeln.

Wir verstehen daher, von Fall zu Fall einfache vorliegende Bindungsverhältnisse zu berechnen, sind aber weit davon entfernt, alle uns entgegentretenden chemischen Vorgänge zu erklären oder zum mindesten immer einen halb empirischen Zusammenhang zwischen den vorkommenden Größen angeben zu können.

Es erscheint daher zur Zeit angebracht, unabhängig von speziellen Fragestellungen die in den theoretischen Untersuchungen gemachten Vernachlässigungen auf ihren Einfluß bezüglich des Gesamtergebnisses zu prüfen und gegebenenfalls die Näherungsannahmen zu verbessern.

In dieser Richtung sind in den letzten Jahren einige Fortschritte erzielt worden, doch harren noch viele Fragen ihrer Klärung.

Eine dieser fundamentalen Schwierigkeiten besteht in der Berücksichtigung des Einflusses der Atomrümpfe auf die Bindungsvorgänge, da man entweder konsequent die Rümpfe mit berücksichtigen kann, was praktisch unmöglich ist, oder sofort Näherungen ansetzen muß, deren Güte man nicht kennt. Im ersten Falle ergibt sich beim  $\text{Li}_2$  (hier war eine Mitnahme der Rumpfelektronen gerade noch möglich) nach dem Heitler-London-Verfahren<sup>1</sup> eine Bindungsenergie  $BE = 0,31$  eV gegenüber dem Experimentalwert von 1,16 eV. Wurde dagegen die Kernladungszahl jeweils um zwei erniedrigt, so erhielt man<sup>2</sup> (ohne Elektronenwechselwirkungsansatz in den Funktionen) 1,09 eV. Vergleicht man damit die Berechnungen beim  $\text{H}_2$ , wo das Rumpfproblem entfällt, wobei dort mit bestem Variationsansatz (ebenfalls ohne Elektronenwechselwirkung) kaum mehr als 4,1 eV, anstatt dem beobachteten Wert der  $BE$  von 4,72 eV, erhalten wurde<sup>3</sup>, so wird man die Meinung haben müssen<sup>1</sup>, daß die Differenz von 0,31 und 1,16 eV beim  $\text{Li}_2$  im wesentlichen auf die vernachlässigte Elektronenwechselwirkung zurückzuführen ist, während der gut übereinstimmende Wert 1,09 eV dadurch erhalten wurde, daß sich zwei Vernach-

lässigungen in dem vorliegenden Falle in undurchsichtiger Weise gegeneinander aufheben.

Diese Schwierigkeiten versucht das kombinierte Näherungsverfahren zu beseitigen.

## I. Das kombinierte Näherungsverfahren (kN-Verfahren) nach Hellmann

### § 1. Prinzip der Methode<sup>4</sup>

Das für die Valenzelektronen eines Atoms geltende Besetzungsverbot für die von den Rumpfelektronen vollbesetzten Quantenzustände bewirkt, daß diese in höhere Zustände gedrängt werden. Mit Hilfe statistischer Betrachtungen läßt sich dieses Besetzungsverbot für den aus abgeschlossenen Schalen bestehenden Rumpf als eine nichtklassische Abstoßungskraft formulieren, die zwischen Rumpf- und Valenzelektronen wirkt und die ein Zusatzpotential für die Valenzelektronen liefert, das die Erfüllung des Pauli-Prinzips zwischen Rumpf- und Valenzelektronen automatisch regelt.

Dieses Zusatzpotential ist, entsprechend unserer Voraussetzung abgeschlossener Schalen, kugelsymmetrisch und enthebt uns der Mühe, die Eigenfunktionen der einzelnen Valenzelektronen auf die der einzelnen Rumpfelektronen zu orthogonalisieren. Der dafür nötige Rechenaufwand ist bei größeren Rümpfen sehr beträchtlich.

Man führt daher für das  $i$ -te Valenzelektron ein modifiziertes Potential  $\Phi$  ein, welches aus einem elektrostatischen Anteil  $V(i)$  und aus dem Zusatzpotential  $V_Z(i)$  besteht,

$$\Phi(i) = V(i) + V_Z(i), \quad (1,1)$$

und hat im Ansatz für die Valenzelektronen die einzelnen Einelektronenfunktionen aufeinander orthogonal zu machen und braucht bei der Berechnung der Energiewerte keine Rücksicht auf die Rumpfelektronen zu nehmen.

Dieses Verfahren bietet bei der Behandlung von chemischen Bindungsproblemen eine große Vereinfachung, da das Zusatzpotential eines Atoms auf sämtliche Valenzelektronen des Moleküls wirkt, während eine wellenmechanische Formulierung

<sup>1</sup> H. M. James, J. Chem. Phys. **2**, 794 [1934].

<sup>2</sup> J. H. Bartlett, Phys. Rev. **37**, 507 [1931].

<sup>3</sup> Z. B. S. C. Wang, Phys. Rev. **31**, 579 [1928]; J. O. Hirschfelder u. J. W. Linnett, J. Chem. Phys. **18**, [1950]; E. F. Gurnee u. J. L. Magee, J. Chem. Phys. **18**, 142 [1950].

<sup>4</sup> Ausführlichere Darstellung s. P. Gombàs, Die statistische Theorie des Atoms, Verlag Birkhäuser, Basel 1949, und P. Gombàs, Z. Phys. **118**, 164 [1941]; **119**, 318 [1942].

des Besetzungsverbot bei Mehrzentrensystemen große Schwierigkeiten bereitet und nur in wenigen Fällen praktisch durchführbar ist.

Das Vielelektronenproblem durch eine kombinierte Methode zu lösen, indem die Rumpfelektronen statistisch und die Valenzelektronen nach der Wellengleichung behandelt werden, hat zuerst Hellmann<sup>5</sup> durchgeführt. Das Zusatzpotential wurde dann später von Gombàs<sup>6</sup> und Fenyès<sup>7</sup> auf verschiedene Weise hergeleitet. Für die praktische Anwendung setzt Hellmann das Zusatzpotential analytisch an:

$$V_Z(r) = \frac{A}{r} e^{-2\kappa r} \quad (1,2)$$

und bestimmt  $\kappa$  und  $A$  dadurch, daß die tiefsten Terme des freien Atoms möglichst gut übereinstimmen. Dieses halbempirische Verfahren<sup>8</sup> geht im Prinzip über die statistische Methode hinaus, da es auch der Polarisierung des Rumpfes durch das Valenzelektron und der Austauschwechselwirkung des Valenzelektrons mit den Rumpfelektronen Rechnung trägt. Es kann ebenfalls bessere Zusatzpotentiale liefern als die aus der Verteilung des *self-consistent field* erhaltenen, da die oben erwähnten Effekte dort ebenfalls nicht einbezogen sind.

Mit dem Ansatz (1,2) und den bisherigen Verfahren,  $\kappa$  und  $A$  zu bestimmen (§ 2), ist keineswegs die Grenze der Leistungsfähigkeit des kN-Verfahrens erreicht; wir werden daher im II. Kapitel auf die Möglichkeiten von Verbesserungen eingehen.

Bei der Berechnung von Molekülproblemen nach dieser Methode wird man in erster Näherung die Wechselwirkungen der Rumpfe untereinander vernachlässigen. Doch wäre es ohne weiteres möglich, diese nach der Störungsrechnung von Lenz<sup>9</sup> und Jensen<sup>10</sup> ausreichend genau zu berücksichtigen, da es sich um Rumpfe mit abgeschlossenen Schalen handelt.

## § 2. Bisherige Anwendungen

Nach Separation der Wellengleichung ergibt sich für den Radialanteil  $R(r)$  der  $\psi$ -Funktion die Diffe-

rentialgleichung ( $Z$  bedeutet  $Z$ -fach geladener Rumpf)

$$-\frac{1}{2} R''(r) - \frac{1}{r} R'(r) + \left[ \frac{A}{r} e^{-2\kappa r} + \frac{1}{2} l(l+1) \frac{1}{r^2} - \frac{Z}{r} \right] R(r) = E R(r). \quad (2,1)$$

Die Bestimmung der  $\kappa$  und  $A$  (1,2) wurde mit Hilfe eines Variationsverfahrens durchgeführt<sup>5, 11</sup>, in dem man für die ersten drei tiefsten Zustände des Atoms die Funktionen

$$R(1s) = e^{-\varepsilon r}, \quad R(2p) = r e^{-\omega r}, \quad (2,2)$$

$$R(2s) = \left( 1 - \frac{\varepsilon + \eta}{3} r \right) e^{-\eta r}$$

ansetzte und die Energien (2,3) bei festem  $A$  und  $\kappa$  zum Minimum machte:

$$E(1s) = \frac{1}{2} \varepsilon^2 - Z\varepsilon + A\varepsilon \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \kappa} \right)^2,$$

$$E(2p) = \frac{1}{2} \omega^2 - \frac{Z\omega}{2} + A \frac{\omega}{2} \left( \frac{\omega}{\omega + \kappa} \right)^4,$$

$$E(2s) = \eta^2 \left( \frac{1}{6} + \frac{1}{1 - (\varepsilon/\eta) + (\varepsilon/\eta)^2} \right) - \frac{Z\eta}{2} \left( 1 + \frac{2 - (\varepsilon/\eta)}{1 - (\varepsilon/\eta) + (\varepsilon/\eta)^2} \right) + A\eta \frac{3 - 2 \frac{1 + \varepsilon/\eta}{1 + \kappa/\eta} + \frac{1}{2} \left( \frac{1 + \varepsilon/\eta}{1 + \kappa/\eta} \right)^2}{(1 + \kappa/\eta)^2 (1 - (\varepsilon/\eta) + (\varepsilon/\eta)^2)}. \quad (2,3)$$

Dann wurden  $\kappa$  und  $A$  so gewählt, daß  $E(1s)$  mit dem empirischen tiefsten Term völlig übereinstimmte. Die folgende Tab. 1 gibt die  $\kappa$  und  $A$ -Werte wieder sowie einen Vergleich der Energiewerte, wobei die höheren Terme möglichst gut zur Übereinstimmung mit den Experimentalwerten gebracht wurden.

Atom	Konstanten		s-Grundterm		s-Term angeregt		p-Grund-term	
	$\kappa$	$A$	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.
Na	0,536	1,826	5,12	5,12	1,85	1,94	2,92	3,02
K	0,449	1,989	4,32	4,32	1,63	1,73	2,73	2,71
Rb	0,358	1,640	4,16	4,16	1,69	1,68	2,56	2,58
Cs	0,333	1,672	3,87	3,87	1,53	1,59	2,45	2,46
Mg <sup>+</sup>	0,844	4,656	14,96	14,96	5,75	6,35	10,48	10,55
Ca <sup>+</sup>	0,506	3,653	11,81	11,81	4,91	5,37	8,80	8,69

Tab. 1. Die Konstanten  $\kappa$  und  $A$  sowie Energiewerte in eV für Alkali- atome und einige Erdalkali-Ionen.

<sup>5</sup> H. Hellmann, C. R. Acad. Sci. URSS **3**, 444 [1934]; J. Chem. Phys. **3**, 61 [1935]; Acta Physicochimica URSS **1**, 913 [1935]; **4**, 225 [1936]; **4**, 324 [1936].

<sup>6</sup> P. Gombàs, Z. Phys. **94**, 473 [1935].

<sup>7</sup> I. Fenyès, Csillagaszati Lapok (Budapest) **6**, 49 [1943]; Muzeumi Füzetek (Kolozsvár) III, 14 [1945].

<sup>8</sup> Man muß bedenken, daß der hier durchgeführte Schnitt zwischen Atom- und Molekülproblemen ein technisch bedingter ist. Würde man auch die Berech-

nung der Atomspektren unter Berücksichtigung aller Effekte ausreichend genau durchführen können, so würde das kN-Verfahren damit von seiner empirischen Anleihe freikommen.

<sup>9</sup> W. Lenz, Z. Phys. **77**, 713 [1932].

<sup>10</sup> H. Jensen, Z. Phys. **77**, 722 [1932].

<sup>11</sup> H. Hellmann u. W. Kassatotschkin, Acta Physicochimica URSS **5**, 23 [1936].

Mit diesen justierten Zusatzpotentialen wurde u. a. in die Berechnung des metallischen Zustands eingegangen<sup>11</sup>.

Für das  $K_2$ -Molekül im Grundzustand wurde von Hellmann<sup>5</sup> mit dem Heitler-Londonschen Funktionsansatz in einer groben und orientierenden Rechnung eine Bindungsenergie ( $BE$ ) von  $-0,19$  eV bei einem Kernabstand ( $R$ ) von  $4,0$  Å erhalten. (Experimentelle Werte:  $R=3,9$  Å,  $BE=-0,51$  eV.) Für die Eigenfunktionen der Valenzelektronen waren nur Exponentialfunktionen verwendet worden.

Ebenso wurde von Hellmann<sup>5</sup> das KH-Molekül behandelt, wobei zum Heitler-Londonschen Ansatz ein Ionenterm hinzuaddiert wurde. Die prozentuale Beteiligung des Ionenzustandes wurde aus der Minimumforderung der Energie gewonnen. Die Ergebnisse lauten:  $R=2,1$  Å (Experiment  $2,2$  Å) und  $BE=-0,8$  eV ( $-2,06$  eV). Die zu kleinen Energien bei  $K_2$  und KH beruhen auf der vernachlässigten Elektronenwechselwirkung, was Hellmann durch eine Überlegung am KH zeigen konnte.

Einen sehr ermutigenden Beweis für die Güte des kN-Verfahrens lieferte die Behandlung des Grundzustandes des Mg-Atoms. Mit den Werten von  $\kappa$  und  $A$  nach Tab. 1 wurde das Mg-Atom als Zweielektronenproblem behandelt<sup>5</sup> und mit einem von Hylleraas<sup>12</sup> am He mit Erfolg benutzten Variationsansatz

$$\psi(1,2) = e^{-\alpha(r_1+r_2)}(1+\beta r_{12}), \quad (2,4)$$

der die Elektronenwechselwirkung berücksichtigt, berechnet. Es ergab sich eine Energie von  $22,21$  eV, die vom experimentellen Wert um  $0,39$  eV nach oben abweicht.

Wir wollen nun Anwendungen dieser Methode durchführen, die uns weitere Einblicke in die Möglichkeiten des kN-Verfahrens gestatten. Dazu halten wir die Berechnung der Eielektronenbindung für besonders geeignet, weil die Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung wegfällt und somit der rechnerische Aufwand beschränkt bleibt.

Für die Alkalimolekül-Ionen ergibt sich somit nach (1,1) und (1,2) der Hamilton-Operator zu

$$\begin{aligned} H = & -\frac{1}{2}A - \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b}\right) \\ & + A \left(\frac{1}{r_a} e^{-2\kappa r_a} + \frac{1}{r_b} e^{-2\kappa r_b}\right) + \frac{1}{R} \end{aligned} \quad (2,5)$$

<sup>12</sup> A. Hylleraas, Z. Phys. **48**, 469 [1928]; **51**, 150 [1928]; **54**, 347 [1929]; **65**, 209 [1930]; **60**, 624 [1930]; **63**, 291 [1930].

mit den Werten von  $A$  und  $\kappa$  nach Tab. 1, und es ist die Energie

$$E = \int \psi H \psi d\tau / \int \psi^2 d\tau \quad (2,6)$$

mit dem Variationsansatz  $\psi$  zum Minimum zu machen. Bezüglich des letzteren entscheiden wir uns für die Form ( $\alpha, \beta$  Variationsparameter)

$$\psi = e^{-\alpha(r_a+r_b)} \{1 + \gamma^2(r_a-r_b)^2\}, \quad (2,7)$$

die im Falle des  $H_2^+$ -Ions [ $A=0$  in (2,5)] praktisch die experimentellen Werte für  $R$  und  $BE$  ergab ( $BE$ -Abweichung etwa  $70/_{00}$ ).

Der Grund liegt z. Tl. darin, daß (2,7) mit  $\gamma=0$  schon kein schlechter Variationsansatz ist, denn der sich für diesen Fall ergebende Energieausdruck (2,6) nach  $R$ -Variation,

$$E = \left(\frac{10}{3}x^2 + x - \frac{1}{2}\right) / 2x^2(2x+1)(1+2x+\frac{4}{3}x^2) \quad (2,8)$$

$$R = 2x^2(1+2x) / \left(\frac{10}{3}x^2 + x - \frac{1}{2}\right),$$

hat sein Minimum von  $E=0,58135$  at. E. für  $x=\alpha R=1,275$  und damit  $R=0,98$  Å, was einer  $BE$  von  $2,20$  eV entspricht. Die experimentellen Werte sind  $R=1,06$  Å ( $2,00$  at. E.) und  $BE=2,79$  eV.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß der naheliegende Ansatz (2,9), der nicht so einfache Integrale ergibt wie der Ansatz (2,7),

$$\psi = e^{-\alpha r_a} + e^{-\alpha r_b} \quad (2,9)$$

im Minimum  $R=1,06$  Å und eine  $BE$  von  $2,25$  eV lieferte. Nach Einführen von elliptischen Koordinaten,

$$\begin{aligned} r_a + r_b &= R\mu, & r_a - r_b &= R\nu, \\ 1 \leq \mu \leq \infty, & & -1 \leq \nu \leq +1, & \varphi \text{ um } R, \end{aligned}$$

erhält (2,7) die Form

$$e^{-\alpha R\mu}(1 + \gamma^2 R^2 \nu^2), \quad (2,7a)$$

und man kann das Ergebnis von (2,8) so interpretieren, daß die Annahme einer ellipsoidischen Ladungsverteilung ( $\mu=\text{const}$  sind Ellipsoide um die Kerne als Zentren) eine gute Näherung darstellt.

Mit (2,7) ergibt sich also für Alkalimolekül-Ionen

$$E = (-H_A - H_1 + 2AH_A)/N + 1/R \quad (2,10)$$

mit

$$\begin{aligned} H_A = & \frac{R}{4} \left\{ -2aA_1 + \left[ \frac{4}{3}A_0(0,5+a) \right] c \right. \\ & \left. - \left[ \frac{2}{15}A_0(9,5+a) \right] c^2 \right\}, \end{aligned}$$

$$H_1 = \frac{R^2}{2} \left\{ 2A_1 + \frac{4}{3}A_1c + \frac{2}{5}A_1c^2 \right\},$$



$$N = \frac{R^3}{8} \left\{ 2A_2 - \frac{2}{3}A_0 + 2c \left( \frac{2}{3}A_2 - \frac{2}{5}A_0 \right) + 2c^2 \left( \frac{1}{5}A_2 - \frac{1}{7}A_0 \right) \right\},$$

wobei  $A_n$  das Integral

$$A_n(1, 2a) = \int_1^\infty x^n e^{-2ax} dx \quad (2,11)$$

darstellt und  $a = \alpha R$  und  $c = \gamma^2 R^2$  bedeuten.

Für  $H_A$  erhält man dann

$$H_A = \frac{R^2}{4} \left\{ (A_1 B_0 - A_0 B_1) + 2c (A_1 B_2 - A_0 B_3) + c^2 (A_1 B_4 - A_0 B_5) \right\}$$

$$\text{mit} \quad A_n = A_n(1, 2a + \kappa R)$$

$$\text{und} \quad B_n = B_n(\kappa R) = \int_{-1}^{+1} x^n e^{-2\kappa R x} dx. \quad (2,12)$$

Die beiden Integrale (2,11) und (2,12) sind von vielen Autoren tabelliert worden<sup>13</sup>.

Ein großer Vorteil des kN-Verfahrens ergibt sich daraus, daß sich der Übergang zu einem anderen Molekül der Alkalireihe nur in einer geringfügigen numerischen Änderung in (2,10) zeigt. Denn um das Energieminimum zu erhalten, müssen für einige  $a$ -,  $c$ - und  $R$ -Werte die Integrale  $H_A$ ,  $H_1$ ,  $H_A$  und  $N$  berechnet werden, die auch, mit Ausnahme von  $H_A$ , für die anderen Moleküle verwendet werden können, da nach (2,10) und (2,12)  $\kappa$  nur in  $H_A$  eingeht und  $A$  als Faktor vor  $H_A$  steht.

Tab. 2 gibt die im Minimum der Energie (für  $c=0$ ) mit den Werten von  $A$  und  $\kappa$  nach Tab. 1 erhaltenen Bindungsenergien ( $BE$ ) an, sowie die in diesem Fall erhaltenen Kernabstände ( $R$ ) und  $a$ -Werte.

	$BE$ [eV]	$R$ [at. E.]	$a$		$BE$ [eV]	$R$ [at. E.]
$Na_2^+$	-1,06	6,82	1,88	$Na_2$	-0,77	5,80
$K_2^+$	-0,93	8,47	2,08	$K_2$	-0,51	7,39
$Rb_2^+$	-0,80	8,60	2,20	$Rb_2$	-0,49	8,00
$Cs_2^+$	-0,80	9,17	2,22	$Cs_2$	-0,45	8,60

Tab. 2. Bindungsenergien von Alkaliionen und -molekülen.

Zum Vergleich sind in Tab. 2 ebenfalls die entsprechenden Werte für die Alkalimoleküle aufgenommen worden<sup>14</sup>. Die Variation in  $c$  ergibt keinen wesentlichen Energiegewinn mehr; so erhält man für Na eine  $BE$  von -1,13 eV für  $c = -0,35$ ,  $R = 6,53$  at. E. und  $a = 2,0$ . Die Verhältnisse für K,

Rb und Cs liegen ähnlich. Der relativ geringe Energiegewinn für  $c \neq 0$  legt, unter der Annahme, daß die Verhältnisse ähnlich wie beim  $H_2^+$  liegen, die Vermutung nahe, daß mit dem Ansatz (2,7) eine gute Näherung für die Eielektronenfunktion gefunden worden ist und die erhaltenen  $BE$ -Werte nicht viel von den wirklichen Energiewerten von (2,6) mit (2,5) abweichen können.

Da die Bestimmung der  $A$ - und  $\kappa$ -Werte nach (1,4) und (1,5) noch sehr grob ist<sup>15</sup>, ist von einer Variation von  $c$  für K, Rb und Cs abgesehen worden, zumal die Ergebnisse (Tab. 2) nur orientierenden Charakter haben sollen.

Leider liegen keine experimentellen Werte für die Alkalimolekül-Ionen vor, doch wird man auf Grund der Rechnungen sagen können, daß die Bindungsenergien, im Gegensatz zum Verhältnis bei  $H_2$  und  $H_2^+$ , wo sich für  $BE(H_2) = -4,72$  eV ( $R = 1,42$ ) und  $BE(H_2^+) = -2,79$  eV ( $R = 2,00$ ) ergibt, bei den Alkalimolekül-Ionen größer (höchstens gleich) als die der entsprechenden Alkalimoleküle sein werden. Dagegen ist die Vergrößerung des Kernabstandes bei den Eielektronenbindungen durchgehend vorhanden, der wohl darauf beruht, daß sich im Falle der Zweielektronenbindung zwei neutrale Atome entgegenkommen, die ihre Elektronen austauschen, während bei Vorhandensein eines Valenzelektrons dieses schon bei größeren Kernabständen ungestört von den „Potentialmulden“ der beiden Kerne Gebrauch machen kann.

Das unterschiedliche Verhältnis der Bindungsenergien für Zwei- und Eielektronenbindung beim Wasserstoff und den Alkalien scheint seine Ursache in den verschiedenen Potentialen zu haben, in denen sich die Elektronen befinden. Während für  $H_2(H_2^+)$  das Coulomb-Potential ( $V_Z = 0$ ) vorliegt, ist bei Na, K, Rb, Cs  $\Phi(r) = -1/r + V_Z(r)$  [(1,1), (1,2)] für  $r = 0$  positiv unendlich ( $A > 1,0$ ) und besitzt zwischen  $1,0 \leq r \leq 3,0$  ein endliches Minimum. Aus diesem Grunde kann der Energiegewinn bei Hinzukommen eines zweiten Elektrons geringer sein als beim Coulomb-Potential und die dann erhaltene Gesamtenergie nur wenig unter der zweifachen Ionisierungsenergie ( $R = \infty$ ) liegen.

Ganz ähnlich gestaltet sich die Behandlung der Alkalihydrid-Ionen. Statt (2,10) ergibt sich

<sup>13</sup> Z. B. M. Kotani, A. Amemiya u. T. Simose, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **20**, Extra No. 1 [1938].

<sup>14</sup> Landolt-Börnstein, Bd. 1, Moleküle, 1951.

<sup>15</sup> Eine genauere Diskussion der Verhältnisse wird im Kapitel II gegeben, wobei sich zeigen wird, daß die berechneten  $BE$ -Werte von Tab. 2 untere Grenzen für die wirklichen Werte darstellen.

$$E = (-H_A - H_1 + A H_A)/N + 1/R, \quad (2,13)$$

wobei der Variationsansatz (2,7) wegen der fehlenden Symmetrie des Gebildes in der Form

$$\psi = e^{-(\alpha r_a + \beta r_b)} \{1 + \gamma^2 (r_a - r_b)^2\} \quad (2,14)$$

angesetzt wurde. Damit ergab sich für die einzelnen Integrale in (2,13)

$$N = \frac{R^3}{8} [(A_2 B_0 - A_0 B_2) + 2c(A_2 B_2 - A_0 B_4) + c^2(A_2 B_4 - A_0 B_6)],$$

$$H_1 = \frac{R^2}{4} [A_1 B_0 + 2c A_1 B_2 + c^2 A_1 B_4],$$

$$H_A = \frac{R}{4} [(b A_0 B_1 - a A_1 B_0) + A_0 (2c B_0 - 4bc B_1 + B_2 \{2b^2 c + 2c^2 - 6c\} + 4bc \{2 - c\} B_3 + \{b^2 c^2 - 2b^2 c - 6c^2\} B_4 + 6bc^2 B_5 - b^2 c^2 B_6) - a A_1 \{2c B_2 + c^2 B_4\}] \quad (2,15)$$

mit  $A_n = A_n(1, 2a)$ ,  $B_n = B_n(2b)$

und  $a = \frac{R}{2}(\alpha + \beta)$ ,  $b = \frac{R}{2}(\alpha - \beta)$ ,  $c = (\gamma B)^2$  sowie

$$H_A = \frac{R^2}{4} [(A_1 B_0 - A_0 B_1) + 2c(A_1 B_2 - A_0 B_3) + c^2(A_1 B_4 - A_0 B_5)]$$

mit

$$A_n = A_n(1, 2a + \kappa R), \quad B_n = B_n(2b + \kappa R).$$

Die Gln. (2,15) gehen für  $\alpha = \beta$  ( $b = 0$ ) in die von (2,10) über. Nach abwechselnder Variation von  $a$  und  $b$  bis zum absoluten Minimum der Energie bei vorgegebenen Kernabständen ergab sich mit den  $A$ - und  $\kappa$ -Werten des Natriums keine Bindungsenergie. Allerdings war bei  $R \geq 5$  at. E. (2,65 Å) schon die Ionisierungsenergie ( $-13,54$  eV) des H-Atoms erreicht [ $E(\infty) = -13,54$  eV], wobei sich  $\alpha \approx 1$  und  $\beta \approx 0$  ergab (1s-Funktionen). Für  $R \leq 5$  at. E. stieg dann die  $E(R)$ -Kurve an.

Bemerkenswerterweise ergab die  $c$ -Variation keine wesentliche Verbesserung. Für  $R \geq 5$  at. E. würde für  $c = 0,00$  das Energieminimum gefunden, während sich z. B. bei  $R = 4,2$  at. E. für  $c = -0,1$  eine geringfügige Erniedrigung von  $-13,40$  eV auf  $-13,42$  eV für  $E$  ergab.

Für die übrigen Alkalien wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Man wird auch hier vermuten können, daß (2,14) mit  $\gamma = 0$  schon ein befriedigender Variationsansatz ist. Daß keine Bindung auftritt, liegt ebenfalls an den Potentialverläufen der Alkalien und des Wasserstoffs, indem das Elektron

des H-Atoms ( $\alpha \approx 1$ ,  $\beta \approx 0$ ) zwar von der gebotenen endlich tiefen Potentialmulde des Bindungspartners Gebrauch macht, aber der Energiegewinn ist gering, um gegen die bei Nähern des Alkaliions anwachsende Coulomb-Abstoßung aufzukommen. Dagegen kann jetzt ein zweites Elektron neben dem ausgeprägten 1s-Zustand des H-Atoms, wo es sich bevorzugt aufhält (heteropolarer Anteil), auch von der fast freien Potentialmulde des Alkaliions Gebrauch machen, so daß die Energie entgegen den Verhältnissen bei den Alkalimolekülen noch sehr abfallen kann. Man beobachtet auch dementsprechend bei den Alkalihydriden  $BE$ -Werte zwischen 1,0 und 2,0 eV<sup>14</sup>.

Die Ergebnisse bezüglich der Bindungsenergien von Zwei- und Einelektronenbindungen lassen sich noch durch ein grobes quantitatives Verfahren herleiten, welches die vorliegenden Verhältnisse näher erläutern soll.

Befindet sich ein Elektron (1) im Potentialfeld  $V(1)$  der beiden gleichen Atomrümpfe  $a$  und  $b$ , so ergibt sich der Hamilton-Operator für das Molekül

$$H^+(1) = -\frac{1}{2} \Delta_1 - V_a(1) - V_b(1), \quad (2,16)$$

während es sich für den Fall zweier Elektronen in der Form

$$H(1,2) = H^+(1) + H^+(2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (2,16a)$$

schreiben läßt. Mit diesen Ausdrücken berechnen wir unter vereinfachenden Annahmen die Gesamtenergien  $E^+$  und  $E$ , indem wir den  $1/r_{12}$ -Term in (2,16a) vernachlässigen und die  $\psi$ -Funktionen ( $\psi^+$ ,  $\psi$ ) in der üblichen Weise aus Atomfunktionen  $\varphi$  bestehend ansetzen:

$$\begin{aligned} \psi^+ &= \varphi_a(1) + \varphi_b(1), \\ \psi &= \varphi_a(1) \varphi_b(2) + \varphi_a(2) \varphi_b(1) \quad (2,17) \end{aligned}$$

(Heitler-London-Ansatz).

Wir erhalten unter Berücksichtigung der Coulomb-Abstoßung der Kerne die Ausdrücke

$$E^+ = (H_{aa} + H_{ab})/(1 + S) + 1/R, \quad (2,18)$$

$$E = 2(H_{aa} + S H_{ab})/(1 + S^2) + 1/R \quad (2,18a)$$

mit

$$\begin{aligned} H_{aa} &= H_{bb} = \int \varphi_a(1) H^+(1) \varphi_a(1) d\tau_1 \\ &= \int \varphi_b(1) H^+(1) \varphi_b(1) d\tau_1, \\ H_{ab} &= H_{ba} = \int \varphi_a(1) H^+(1) \varphi_b(1) d\tau_1 \\ &= \int \varphi_b(1) H^+(1) \varphi_a(1) d\tau_1 \quad (2,19) \end{aligned}$$

und

$$S = \int \varphi_a(1) \varphi_b(1) d\tau_1, \quad \int \varphi_a^2(1) d\tau_1 = 1, \quad \int \varphi_b^2(1) d\tau_1 = 1.$$

Nachdem (2,18) und (2,18a) durch Variation von  $R$  zum Minimum gemacht worden sind, erhält man die Bindungsenergien ( $BE^+$ ,  $BE$ ) bekanntlich dadurch, daß man die ersten Ionisierungsenergien ( $-I_a = -I_b$ ) der freien Atome abzieht<sup>16</sup>, und erhält somit, wenn die Werte von  $R$  und der Integrale (2,19) im Minimum für (2,18) und (2,18a) mit den Zeichen  $+$  und  $0$  unterschieden werden, die Gleichungen

$$BE^+ = \frac{(H_{aa}^+ + H_{ab}^+)}{(1 + S^+)} + \frac{1}{R^+} + I_a, \quad (2,20)$$

$$BE^0 = \frac{2(H_{aa}^0 + S^0 H_{ab}^0)}{(1 + S^{02}) + 1} R^0 + 2 I_a. \quad (2,20a)$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die  $\varphi$ -Funktionen (2,17) Lösungen eines Atomproblems sind,

$$[-\frac{1}{2} \Delta_1 - V_a(1)] \varphi_a(1) = -I_a \varphi_a \quad (2,21)$$

(entsprechend für  $\varphi_b$ ),

ergibt sich für die Integrale (2,19)

$$\begin{aligned} H_{aa} &= -I_a - \int \varphi_a V_b \varphi_a d\tau = -I_a - V_{aa}, \\ H_{ab} &= -S I_a - \int \varphi_a V_b \varphi_b d\tau = -S I_a - V_{ab}, \end{aligned} \quad (2,22)$$

so daß sich die  $BE$ -Ausdrücke (2,20), (2,20a) vereinfachen:

$$BE^+ = -(V_{aa}^+ + V_{ab}^+)/(1 + S^+) + 1/R^+, \quad (2,23)$$

$$BE^0 = -2(V_{aa}^0 + S V_{ab}^0)/(1 + S^{02}) + 1/R^0. \quad (2,23a)$$

Zur weiteren Diskussion bilden wir die Differenz der  $BE$ -Werte ( $\delta$ ) von Ein- und Zweielektronenbindung und erhalten

$$\begin{aligned} \delta &= |BE^+| - |BE^0| \\ &= \frac{V_{aa}^+ + V_{ab}^+}{(1 + S^+)} - \frac{2(V_{aa}^0 + S^0 V_{ab}^0)}{1 + S^{02}} + \left( \frac{1}{R^0} - \frac{1}{R^+} \right). \end{aligned} \quad (2,24)$$

Im Falle des  $H_2$  und  $H_2^+$  läßt sich (2,24) streng durchrechnen und ergibt das bekannte Ergebnis. Man kann aber ganz grob schon einsehen, daß für Wasserstoff  $\delta < 0$  gilt, weil wegen der großen Verschiedenheit von  $R^0$  und  $R^+$  ( $1/R^0 - 1/R^+ = 0,2$ ) in guter Näherung  $S^+ = S^{02}$  gilt und somit auch  $V_{aa}^+$  und  $V_{ab}^+$  viel kleiner als die Integrale  $V_{aa}^0$  und  $V_{ab}^0$  sein müssen.

Bei den Alkalien dagegen können wir in einer für unsere Zwecke ausreichenden Näherung  $S^0 = S^+$

<sup>16</sup> Dies gilt nur dann, wenn keine Anregungen in den Valenzzustand vorliegen und es sich um reine Zweio- oder Einelektronenbindung handelt, wie dies hier der Fall ist.

<sup>17</sup> Für Na ergibt sich<sup>18</sup> z. B. mit 3s-Slater-Funktio-

annehmen<sup>17</sup> ( $1/R^0 - 1/R^+ = 0,02$  für  $K_2, K_2^+$ ), so daß auch  $V_{aa}^+ = V_{aa}^0$  und  $V_{ab}^0 = V_{ab}^+$  erfüllt sein wird. Führen wir noch das Verhältnis  $V_{ab}/V_{aa} = \omega$  ein, so erhält (2,24) die Form

$$\begin{aligned} (1 - S^2) \frac{\omega - 1}{\omega + 1} - 2S \\ + \frac{R^+ - R^0}{(\omega + 1) R^+ R^0} (1 + S + S^2 + S^3) \\ = (1 + S^2) (1 + S) \delta. \end{aligned} \quad (2,25)$$

Zur Berechnung von  $\omega$  wurde für  $V_b$  das Potential

$$1/r_b - (A/r_b) e^{-2\kappa r_b}$$

nach (1,1), (1,2) benutzt und  $\varphi$  entsprechend (1,4) als Exponentialfunktion angenommen. Es ergibt sich damit für  $\omega$  ein Wert zwischen 1,0 und 2,0, mit dem aus (2,25) tatsächlich folgt, daß für kleine  $S$  ( $S \leq 0,2$ )  $\delta$  positiv ist.

Die erhaltenen Zahlenwerte haben nur orientierende Bedeutung, doch ist es bemerkenswert, daß in dieser groben Näherung die Verhältnisse qualitativ richtig wiedergegeben werden.

## II. Weiterführung des kN-Verfahrens

### § 3. Verbesserung der Variationsansätze

Die bisherigen Ergebnisse ermutigen dazu, das kN-Verfahren zu verschärfen. Dies läßt sich nur in der Weise durchführen, daß die Parameter  $\kappa$ ,  $A$  im analytischen Ansatz für das Zusatzpotential  $V_Z$  genauer bestimmt werden. Erst wenn dies möglich ist, könnte erwogen werden, einen verbesserten Ansatz für  $V_Z$  zu verwenden, wofür wir beispielsweise

$$V_Z = (A/r + B) e^{-2\kappa r}; \quad V = -1/r + V_Z \quad (3,1)$$

vorschlagen. Prinzipiell wäre es damit möglich,  $A$ ,  $B$  und  $\kappa$  so zu bestimmen, daß die ersten drei Energiezustände des Atoms mit den empirischen übereinstimmen. Man geht kaum fehl in der Annahme, daß die weiteren Terme automatisch gut herauskommen werden, da dann, wo die höheren Atomfunktionen wesentlich von Null verschieden sind, nur noch das Coulomb-Potential vorliegt.

Wir wollen uns aber vorerst auf zwei Parameter  $\kappa$  und  $A$  beschränken und uns die Frage vorlegen, wie gut die bisher berechneten  $\kappa$ - und  $A$ -Werte

nen  $S^+ = 0,54$ ,  $S^0 = 0,59$ . Für die anderen Alkalimoleküle wird die prozentuale Änderung von  $R^0$ ,  $R^+$  noch geringer (s. Tab. 2).

<sup>18</sup> R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff u. H. Orloff, J. Chem. Phys. **17**, 1249 [1949].

(Tab. 1) sind. Ohne Zweifel liegen die wirklichen Energiewerte für die  $\kappa$ - und  $A$ -Werte der Tab. 1 tiefer, denn diese sind mittels des Ritzschen Verfahrens gewonnen worden, wobei wir die verwendeten Variationsfunktionen (2,2) noch einmal aufschreiben wollen:

$$\text{s-Grundterm: } \psi = e^{-\varepsilon r}, \quad (3,2a)$$

$$\text{p-Grundterm: } \psi = r e^{-\omega r}, \quad (3,2b)$$

$$\text{s-Term angeregt: } \psi = (1 - \frac{1}{3}(\varepsilon + \eta)r) e^{-\eta r}. \quad (3,2c)$$

Um diese zu verbessern, könnte daran gedacht werden, mit den von Morse, Young und Haurwitz<sup>19</sup> angegebenen Funktionen

$$\psi(1s) = A e^{-\alpha r}, \quad (3,3a)$$

$$\psi(2p) = B r e^{-\beta r}, \quad (3,3b)$$

$$\psi(2s) = C (r e^{-\gamma r} - \varrho e^{-\delta r}) \quad (3,3c)$$

mit

$$A = 2\sqrt{\alpha^3}, \quad B = 2\sqrt{\beta^5/3},$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{4\gamma^5} - \frac{12\varrho}{(\gamma+\delta)^4} + \frac{\varrho^2}{4\delta^3}}} \text{ und } \varrho = 3 \frac{(\alpha+\delta)^3}{(\alpha+\gamma)^4}$$

die Energie zu berechnen. Man muß aber bedenken, daß im kN-Verfahren kein reines Coulomb-Potential vorliegt und daß zur Bestimmung von  $\kappa$  und  $A$  besonders die genaue Berechnung des Grundzustandes erforderlich ist. Aus diesem Grunde haben wir uns, entgegen den bisher verwendeten Funktionstypen, zu einer anderen Form des Variationsansatzes entschlossen, der ganz allgemein (normiert) als

$$\psi = (e^{-\alpha r} + \gamma e^{-\beta r}) A (\alpha\beta\gamma),$$

$$A(\alpha\beta\gamma) = \frac{2}{\sqrt{\frac{1}{\alpha^3} + \frac{2\gamma}{(\alpha+\beta)^{3/2}} + \frac{\gamma^2}{\beta^3}}} \quad (3,4)$$

geschrieben werden kann. Dieser Ansatz leistet ebenfalls alles, was man schon von vornherein analytisch von s- und p-Funktionen verlangt, und bietet darüber hinaus, neben einer Reihe noch später zu diskutierender Vorteile, die Möglichkeit, mehr Parameter zu variieren.

Für die wasserstoffähnlichen Funktionsansätze ergibt sich aus (3,4):

$$\psi(1s) = e^{-\alpha_1 r} A(\alpha_1, 0, 0), \quad (3,4a)$$

$$\psi(2p) = (e^{-\alpha_2 r} - e^{-\beta_2 r}) A(\alpha_2, \beta_2, -1), \quad (3,4b)$$

$$\psi(2s) = (e^{-\alpha_3 r} - \gamma_3 e^{-\beta_3 r}) A(\alpha_3, \beta_3, -\gamma_3), \quad (3,4c)$$

wobei die Orthogonalität von  $\psi(2s)$  auf  $\psi(1s)$

$$\gamma_3 = [(\alpha_1 + \beta_3)/(\alpha_1 + \alpha_3)]^3$$

ergibt. Wie gefordert, verschwindet  $\psi(2p)$  für  $r \rightarrow 0$  linear in  $r$ .

Um ein Maß für die Güte dieser Funktionsansätze zu erhalten, sind mit (3,4a), (3,4b) und (3,4c) zur Kontrolle die Energiewerte des H-Atoms berechnet worden. Die folgende Tab. 3 gibt die Ergebnisse wieder.

Zu- stand	Wirkliche Energie (at. E.)	$\alpha\beta\gamma$ -Werte im Energiminimum			Berechnete Energie in at. E.
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
1s	—0,5	1,0	0	0	—0,5
2s	—0,125	0,460	0,545	—1,185	—0,124998
2p	—0,125	0,414	0,618	—1,0	—0,124998

Tab. 3. Energietermine des H-Atoms.

Die Energien zeigen völlige Übereinstimmung. Die Nullstelle von  $\psi(2s)$   $r_0 = \ln |\gamma_3/(\beta_3 - \alpha_3)|$  ergibt sich ebenfalls zu  $r_0 = 2,0$  (at. E.), wie dies auch für die strenge Lösung gilt.

Für die Rechnungen des kN-Verfahrens soll daher die Verwendung der Ansätze (3,5a), (3,5b), (3,5c)

$$\text{s-Grundterm: } \psi = (e^{-\alpha_1 r} - \gamma_1 e^{-\beta_1 r}) A(\alpha_1, \beta_1, -\gamma_1), \quad (3,5a)$$

$$\text{p-Grundterm: } \psi = (e^{-\alpha_2 r} - e^{-\beta_2 r}) A(\alpha_2, \beta_2, -1), \quad (3,5b)$$

s-Term angeregt:

$$\psi = (e^{-\alpha_3 r} - \gamma_3 e^{-\beta_3 r}) A(\alpha_3, \beta_3, -\gamma_3) \quad (3,5c)$$

mit

$$\gamma_3 = \frac{1/(\alpha_1 + \alpha_3)^3 - \gamma_1/(\alpha_3 + \beta_1)^3}{1/(\alpha_1 + \beta_3)^2 - \gamma_1/(\beta_1 + \beta_3)^3} \quad (3,6)$$

vorgeschlagen werden. Die Anwendung dieser Funktionstypen empfiehlt sich noch aus einem anderen Grunde: da sie nur aus Exponentialfunktionen bestehen, sind die mit ihnen berechneten Wechselwirkungsintegrale einfacher. Auf die in diesem Zusammenhang wichtigen Probleme der Integralberechnung ist in einer anderen Arbeit ausführlicher eingegangen worden<sup>20</sup>. Nur soviel soll gesagt werden, daß die Menge der erforderlichen Hilfsfunktionen zur Berechnung der Zweizentrenwechselwirkungsintegrale der K- und L-Schale gegenüber der Verwendung von Slater-Funktionen stark reduziert werden kann, und der

<sup>19</sup> P. M. Morse, L. A. Young u. E. S. Haurwitz, Phys. Rev. **48**, 948 [1935].

<sup>20</sup> H. Preuss, Z. Naturforschg. **10a**, 267 [1955].



allen Funktionen gleiche analytische Aufbau (3,4) eine Vereinfachung in der angewendeten Formel für die Energie bietet, indem diese für verschiedene Zustände nur in den Parametern geändert zu werden braucht. Ein Vorteil, der sich besonders bei den hier zugrunde liegenden elektronisch durchgeführten Rechnungen sehr bemerkbar gemacht hat.

#### § 4. Berechnung der Energiewerte mit den neuen Funktionsansätzen

Nachdem wir die Ansätze (3,5a, b, c) am H-Atom geprüft haben, sollen diese zur Bestimmung der ersten drei Zustände am Na-Atom herangezogen werden, wenn für  $A$  und  $\kappa$  die Werte der Tab. 1 gelten ( $A = 1,826$ ;  $\kappa = 0,536$ ). Diese Rechnungen werden zeigen, auf welche Weise die  $A$ - und  $\kappa$ -Werte abzuändern sind. Mit

$$H = -\frac{1}{2}A - \frac{1}{r} + \frac{A}{r} e^{-\kappa r} \quad (4,1)$$

und dem Ansatz

$$\psi = \left[ \frac{(2l+1)(l+|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{1/2} A(\alpha\beta\gamma) \{e^{-\alpha r} + \gamma e^{-\beta r}\} \cdot P_l^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi} \quad (4,2)$$

ergibt sich

$$E = (Z_0 + Z_1\gamma + Z_2\gamma^2)/(1 + N_1\gamma + N_2\gamma^2) \quad (4,3)$$

mit

$$\begin{aligned} Z_0 &= \frac{\alpha^2}{2} - \alpha + A\alpha \left( \frac{\alpha}{\alpha + \kappa} \right)^2 + l(l+1)\alpha^2, \\ Z_1 &= \left( \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^3 [\alpha\beta - \alpha - \beta] + 2A\alpha \left( \frac{\alpha}{\frac{\alpha + \beta}{2} + \kappa} \right)^2 \\ &\quad + 2(l+1)l \frac{\alpha^3}{\frac{\alpha + \beta}{2}}, \\ Z_2 &= \left( \frac{\alpha}{\beta} \right)^3 \left\{ \frac{\beta^2}{2} - \beta + A\beta \left( \frac{\beta}{\beta + \kappa} \right)^2 + \beta^2 l(l+1)^2 \right\}, \\ N_1 &= 2 \left( \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^3, \quad N_2 = (\alpha/\beta)^3. \end{aligned} \quad (4,4)$$

Die Energie (4,3) wurde dann für  $l=0$  (s-Grundterm) in  $\alpha, \beta$  und  $\gamma$  zum Minimum gemacht, dann wurde  $l=1$  und  $\gamma=-1$  gesetzt und in  $\alpha$  und  $\beta$  variiert (p-Grundterm) und schließlich für  $l=0$  der angeregte s-Term berechnet, indem  $\gamma$  nach (3,6) eingesetzt wurde und wiederum in  $\alpha$  und  $\beta$  die Energie minimal gemacht wurde. Tab. 4 enthält

die Ergebnisse im Vergleich zu den wirklichen Energiewerten sowie die im Maximum enthaltenen Parameterwerte.

Zustand	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$E_{\text{ber}}$ [eV]	$E_{\text{emp}}$ [eV]
s-Grundterm	0,491	1,093	— 0,848	— 5,55 (5,12)	— 5,12
p-Grundterm	0,424	0,380	— 1,0	— 2,93 (2,92)	— 3,02
s-Term angeregt	0,271	0,197	— 0,734	— 1,86 (1,85)	— 1,94

Tab. 4. Energierterme des Na-Atoms.

Die in Klammern gesetzten Energiewerte wurden mit den wasserstoffähnlichen Funktionsansätzen (2,2) erhalten. Wie man sieht, liegt der jetzt sich ergebende Grundzustand wesentlich tiefer, während die höheren Terme keine großen Abweichungen gegenüber den Energiewerten mit wasserstoffähnlichen Funktionen zeigen, da das Maximum der  $\psi$ -Funktionen der höheren Terme an Stellen liegen, wo das Coulomb-Potential schon stark überwiegt.

Auf Grund dieser Ergebnisse unter Hinzunahme der empirischen Werte und der Annahme, daß der Grundzustand besonders wesentlich in die Berechnung von  $A$  und  $\kappa$  eingeht, kann man, wie schon oben vermerkt, annehmen, daß die erhaltenen  $BE$ -Werte der Alkalimolekül-Ionen und die Energiewerte der Systeme Alkaliion und Wasserstoff (§ 2) nach den  $A$ - und  $\kappa$ -Werten von Tab. 1 untere Grenzen darstellen.

Darüber hinaus hat sich ergeben, daß die Funktionsansätze (3,5a, b, c) für das kombinierte Näherungsverfahren geeigneter sind. Zusammen mit dem erweiterten Ansatz für das Zusatzpotential (3,1) können prinzipiell die Parameter  $A, B$  und  $\kappa$  so bestimmt werden, daß die ersten drei Energierterme mit den empirischen übereinstimmen, was für die praktische Anwendung völlig ausreichen sollte.

Verzichtet man auf die Verwendung des Parameters  $B$ , so können jedenfalls mit Hilfe der verbesserten Funktionsansätze  $A$  und  $\kappa$  genauer als bisher bestimmt werden.

Damit sind die Ausgangspunkte für ein verbessertes kombiniertes Näherungsverfahren angegeben und an einigen Rechnungen geprüft worden.