

Eine einfache Näherung zur Elektronentheorie der Übergangsmetalle

Von E. GLATZEL* und H. SCHLECHTWEG**

(Z. Naturforschg. 10 a, 777—783 [1955]; eingegangen am 7. Februar 1955)

Die in der Quantenmechanik als Näherungsverfahren bekannte Variationsmethode wird hier auf Übergangsmetalle mit einem s-Elektron außerhalb un abgeschlossener d-Schale angewendet und insbesondere für hexagonales Gitter durchgeführt.

Die Übergangsmetalle sind im festen Zustand dadurch charakterisiert, daß s-Band und d-Band nicht voll besetzt sind. Zur näherungsweise quantentheoretischen Behandlung kann man gemäß einem von Wigner und Seitz stammenden Verfahren jedes Atom in ein Polyeder gemäß der Art des Kristallgitters einschließen. In erster Näherung werde dann dieses Polyeder in bekannter Weise durch eine Kugel ersetzt. Für die in abgeschlossenen Schalen befindlichen Elektronen kann angenommen werden, daß für sie nichts gegenüber dem Zustand des freien Atoms geändert ist. Befinden sich $n+1$ Elektronen außerhalb abgeschlossener Schalen, so kann bei einem im s-Zustand befindlichen Elektron die Schrödinger-Gleichung in der Form

$$\sum_{v=0}^n \Delta_v \varphi + 2 \left\{ v_s(r_0) + \sum_{v=1}^n v_d(r_v) - W \right\} \varphi = \varepsilon \varphi \quad (1)$$

geschrieben werden, wobei mit

$$\varepsilon = -2 E a_0 / e^2, \quad a_0 = \hbar^2 / m e^2$$

die Energie ε dimensionslos ist und die Ortsvektoren r , der Elektronen in Einheiten von a_0 gemessen werden. Es werde in der Näherung des Wigner-Seitz-Modells so vorgegangen, daß die Elektronen eines Atoms in der Wigner-Seitz-Kugel als lokalisiert betrachtet werden. Das Potential, in dem sich das s-Elektron dann befindet, werde in der Form angesetzt

$$v_s(r) = (Z + s \exp(-\gamma_s r)) / r, \quad (2a)$$

das Potential, in dem sich die d-Elektronen befinden, in der Form

$$v_d(r) = (Z + d \exp(-\gamma_d r)) / r, \quad (2b)$$

ferner

$$W = \sum_{v, \mu=0}^n 1 / |r_v - r_\mu| \quad \text{mit } v < \mu. \quad (3)$$

Sieht man von Eigenschaften ab, bei denen der Spin

eine bedeutsame Rolle spielt, so werde für φ näherungsweise

$$\varphi = \prod_{v=0}^n \psi_v(r_v) \quad (4a)$$

angesetzt. Ist Ω das Volumen einer Wigner-Seitz-Kugel vom Radius ϱ , so werde durch

$$\int_{\Omega} |\psi_v(r)|^2 d\tau = 1 \quad (4b)$$

normiert; dann gilt auch

$$\int_{\Omega_0} \int_{\Omega_1} \dots \int_{\Omega_n} |\varphi|^2 d\tau_0 d\tau_1 \dots d\tau_n = 1. \quad (4c)$$

Aus (1) folgt dann

$$\begin{aligned} \varepsilon = & \sum_{v=0}^n \int_{\Omega} \psi_v^* \Delta \psi_v d\tau + 2 \int_{\Omega} |\psi_0|^2 v_s d\tau \\ & + 2 \sum_{v=1}^n \int_{\Omega} |\psi_v|^2 v_d d\tau - 2 \int_{\Omega_0} \dots \int_{\Omega_n} |\varphi|^2 W d\tau_0 \dots d\tau_n. \end{aligned} \quad (5)$$

Ist ϱ der Radius der Wigner-Seitz-Kugel, so kann für die sich auf die s-Elektronen beziehende Schrödinger-Funktion der Ansatz mit natürlichen Zahlen k

$$\psi_0(r) = u^{\alpha_s} \sum_{k=0}^{\bar{k}_s} \alpha_{sk}(\lambda_s) u^k \quad (6a)$$

mit

$$u = r / \varrho \quad (7)$$

gemacht werden, und für die d-Funktionen

$$\psi_v(r) = u^{\alpha_d} \sum_{k=0}^{\bar{k}_d} \alpha_{dk}(\lambda_d) u^k Y_2^{(v)}(\vartheta, \varphi) \quad (6b)$$

mit noch freien Parametern α_s , α_d , λ_s , λ_d , wobei die α_{sk} und α_{dk} als Funktionen je eines Parameters λ_s bzw. λ_d so gewählt werden, daß die ψ_0 und ψ_v außer (4b) gewisse physikalisch naheliegende Bedingungen erfüllen, wie etwa in Anlehnung an das Wigner-Seitz-Modell

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi_0}{\partial r} &= 0 \\ \frac{\partial \psi_v}{\partial r} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ für } r = \varrho \quad (8)$$



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.

zur Berechnung des Grundzustandes. α_{sk} bzw. α_{dk} mögen als Polynome in λ_s bzw. λ_d angesetzt werden

$$\begin{aligned}\alpha_{sk}(\lambda_s) &= \sum_{p=0}^{Q_s} B_{skp} \lambda_s^p, \\ \alpha_{dk}(\lambda_d) &= \sum_{p=0}^{Q_d} B_{dkp} \lambda_d^p.\end{aligned}\quad (6c)$$

Die Ansätze (6) ließen sich allgemeiner so formulieren, daß die α_{sk} und α_{dk} selbst, soweit sie infolge

der Bedingungen (4b) und (8) voneinander unabhängig sind, die noch freien Parameter wären; jedoch würde dies den Rechenaufwand ziemlich vergrößern und praktisch kaum viel bringen¹. Die Funktionen $Y_2^{(v)}(\vartheta, \varphi)$ sind gemäß der Kristallsymmetrie zu wählen² als Linearkombinationen der tesseralen und sektoriellen Kugelfunktionen; sie seien im folgenden auf 1 normiert durch

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta |Y_2^{(v)}(\vartheta, \varphi)|^2 = 1. \quad (9)$$

Dann findet man für den kinetischen Energieanteil (5)

$$\begin{aligned}\sum_{v=0}^n \int_{\Omega} \psi_v^* \Delta \psi_v d\tau \\ = 4\pi \varrho \left\{ \sum_{k_1, k_2=0}^{\bar{k}_s} \frac{(\kappa_s + k_2)(\kappa_s + k_2 + 1)}{2\kappa_s + k_1 + k_2 + 1} \alpha_{sk_1}^*(\lambda_s) \alpha_{sk_2}(\lambda_s) + \frac{n}{4\pi} \sum_{k_1, k_2=0}^{\bar{k}_d} \frac{(\kappa_d + k_2)(\kappa_d + k_2 + 1) - 6}{2\kappa_d + k_1 + k_2 + 1} \alpha_{dk_1}^*(\lambda_d) \alpha_{dk_2}(\lambda_d) \right\}.\end{aligned}\quad (10)$$

Die potentiellen Energien sind dann

$$2 \int |\psi_0|^2 v_s d\tau = 8\pi \varrho^2 \sum_{k_1, k_2=0}^{\bar{k}_s} \alpha_{sk_1}^*(\lambda_s) \alpha_{sk_2}(\lambda_s) \left\{ \frac{Z}{2\kappa_s + k_1 + k_2 + 2} + \frac{s}{(\varrho \gamma_s)^2 \kappa_s + k_1 + k_2 + 2} \Gamma^*(2\kappa_s + k_1 + k_2 + 2, \varrho \gamma_s) \right\}, \quad (11a)$$

wo $\Gamma^*(a, b) = \int_0^b t^{a-1} e^{-t} dt$ die unvollständige Γ -Funktion ist, und

$$2 \sum_{v=1}^n \int_{\Omega} |\psi_v|^2 v_d d\tau = 2n \varrho^2 \sum_{k_1, k_2=0}^{\bar{k}_d} \alpha_{dk_1}^*(\lambda_d) \alpha_{dk_2}(\lambda_d) \left\{ \frac{Z}{2\kappa_d + k_1 + k_2 + 2} + \frac{d}{(\varrho \gamma_d)^2 \kappa_d + k_1 + k_2 + 2} \Gamma^*(2\kappa_d + k_1 + k_2 + 2, \varrho \gamma_d) \right\}. \quad (11b)$$

Zerlegt man die in (5) enthaltene Wechselwirkungsenergie gemäß

$$2 \int_{\Omega_0} \dots \int_{\Omega_n} |\varphi|^2 \mathcal{W} d\tau_0 \dots d\tau_n = 2 \sum_{v=1}^n \int_{\Omega_0} \int_{\Omega_v} \frac{|\psi_0(\mathbf{r}_0)|^2 |\psi_v(\mathbf{r}_v)|^2}{|\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_v|} d\tau_0 d\tau_v + 2 \sum_{\substack{1 \leq v < \mu \\ v=1, 2, \dots, n \\ \mu=1, 2, \dots, n}} \int_{\Omega_v} \int_{\Omega_\mu} \frac{|\psi_v(\mathbf{r}_v)|^2 |\psi_\mu(\mathbf{r}_\mu)|^2}{|\mathbf{r}_v - \mathbf{r}_\mu|} d\tau_v d\tau_\mu,$$

so läßt sich der erste, die s-Elektronen enthaltende Teil, in einfacher Weise berechnen, indem man sowohl im Raum des Vektors \mathbf{r}_0 als auch im Raum des Vektors \mathbf{r}_v Polarkoordinaten einführt.

Wählt man dann für das Polarkoordinatensystem des Vektors \mathbf{r}_0 den Vektor \mathbf{r}_v als Achse, so hat man

$$r_0 r_v \cos \vartheta_0 = \frac{r_0^2 + r_v^2 - r_{0v}^2}{2} \quad \text{und} \quad \sin \vartheta_0 d\vartheta_0 = \frac{r_{0v}}{r_0 r_v} dr_{0v}.$$

Der die s-Elektronen enthaltende Anteil der Wechselwirkungsenergie der d-Elektronen wird dann

$$8\pi n \varrho^5 \sum_{\substack{k_1, k_2=0, \dots, \bar{k}_s \\ p_1, p_2=0, \dots, \bar{k}_d}}^* \frac{\alpha_{sk_1}(\lambda_s) \alpha_{sk_2}(\lambda_s)}{2\kappa_s + k_1 + k_2 + 2} \frac{\alpha_{dp_1}^*(\lambda_d) \alpha_{dp_2}(\lambda_d)}{\left\{ \frac{1}{2\kappa_d + p_1 + p_2 + 3} - \frac{1}{(2\kappa_s + k_1 + k_2 + 3)(2\kappa_s + 2\kappa_d + k_1 + k_2 + p_1 + p_2 + 5)} \right\}}. \quad (12)$$

¹ Ein spezieller Fall des Ansatzes (6) wurde von den Verf. in einer Mitte August 1954 abgeschlossenen Unter-

suchung diskutiert und in hinreichender Übereinstimmung mit dem Experiment gefunden.

² Vgl. z. B. D. G. Bell, Rev. Mod. Phys. **26**, 311 [1954].

Zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie zwischen den d-Elektronen sind die folgenden Integrale mit Hilfe von (6b) zu bilden

$$\int \frac{|\psi_v(\mathbf{r}_v)|^2 |\psi_u(\mathbf{r}_u)|^2}{|\mathbf{r}_v - \mathbf{r}_u|} d\mathbf{r}_v d\mathbf{r}_u = \varrho^6 \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ p_1, p_2=0}}^{\bar{k}_d} \alpha_{dk_1}(\lambda_d) \alpha_{dp_1}(\lambda_d) \alpha_{dk_2}(\lambda_d) \alpha_{dp_2}(\lambda_d) \quad (13)$$

$$\cdot \int \dots \int \frac{u_v^{2\kappa_d+k_1+k_2+2} u_u^{2\kappa_d+p_1+p_2+2}}{|\mathbf{r}_v - \mathbf{r}_u|} |Y_2^{(v)}(\vartheta_v, \varphi_v)|^2 |Y_2^{(u)}(\bar{\vartheta}_u, \bar{\varphi}_u)|^2 du_v du_u \sin \vartheta_v d\vartheta_v \sin \bar{\vartheta}_u d\bar{\vartheta}_u d\varphi_v d\bar{\varphi}_u,$$

wobei der Ortsvektor \mathbf{r}_v durch die Polarkoordinaten $r_v = \varrho u_v$, ϑ_v , φ_v beschrieben wird und \mathbf{r}_u durch die um dieselbe Achse genommenen Polarkoordinaten

$$r_u = \varrho u_u, \quad \bar{\vartheta}_u, \quad \bar{\varphi}_u.$$

Dabei ist, wenn beispielsweise im Fall des hexagonalen Gitters, auf das die Durchführung der Einzelrechnung hier beschränkt werden möge,

$$\begin{aligned} K_2^0(\bar{\vartheta}_u, \bar{\varphi}_u) &= \sqrt{N} 2 P_2(\cos \bar{\vartheta}_u), \\ K_2^1(\bar{\vartheta}_u, \bar{\varphi}_u) &= \sqrt{3} N^{\frac{1}{2}} P_2^2(\cos \bar{\vartheta}_u) \cos 2 \bar{\varphi}_u, \\ K_2^2(\bar{\vartheta}_u, \bar{\varphi}_u) &= \sqrt{3} N^{\frac{1}{2}} P_2^2(\cos \bar{\vartheta}_u) \sin 2 \bar{\varphi}_u \end{aligned} \quad (14)$$

mit $N = 5/16 \pi$ auf 1 normierte Kugelflächenfunktionen sind, P_2 das Legendresche Polynom zweiten Grades und P_2^2 eine zugeordnete Kugelfunktion erster Art, sowie je nach der Art der Kristallsymmetrie

$$|Y_2^{(v)}(\vartheta_v, \varphi_v)|^2 |Y_2^{(u)}(\bar{\vartheta}_u, \bar{\varphi}_u)|^2 = \sum_{\substack{r_1 \leq r_2 \\ v_1 \leq v_2}} A_{r_1 v_2 v_1 v_2}^{(v, u)} K_2^{(r_1)}(\vartheta_v, \varphi_v) K_2^{(r_2)}(\vartheta_v, \varphi_v) K_2^{(r_1)}(\bar{\vartheta}_u, \bar{\varphi}_u) K_2^{(r_2)}(\bar{\vartheta}_u, \bar{\varphi}_u). \quad (15)$$

Dann folgt aus (13) unter Benutzung von (15) sowie Formel (A 5) des Anhanges I:

$$\begin{aligned} &\int \frac{|\psi_v(\mathbf{r}_v)|^2 |\psi_u(\mathbf{r}_u)|^2}{|\mathbf{r}_v - \mathbf{r}_u|} d\mathbf{r}_v d\mathbf{r}_u \\ &= \varrho^5 \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ p_1, p_2=0}}^{\bar{k}_d} \frac{\alpha_{dk_1}(\lambda_d) \alpha_{dp_1}(\lambda_d) \alpha_{dk_2}(\lambda_d) \alpha_{dp_2}(\lambda_d)}{k_1 + p_1 + k_2 + p_2 + 4 \kappa_d + 5} \quad (16) \\ &\quad \cdot \left\{ S_1^{(v, u)} \left(\frac{1}{k_1 + k_2 + 2 \kappa_d + 3} + \frac{1}{p_1 + p_2 + 2 \kappa_d + 3} \right) \right. \\ &\quad + S_2^{(v, u)} \left(\frac{1}{k_1 + k_2 + 2 \kappa_d + 5} + \frac{1}{p_1 + p_2 + 2 \kappa_d + 5} \right) \\ &\quad \left. + S_3^{(v, u)} \left(\frac{1}{k_1 + k_2 + 2 \kappa_d + 7} + \frac{1}{p_1 + p_2 + 2 \kappa_d + 7} \right) \right\} \end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned} S_1^{(v, u)} &= \sum_{\substack{r_1 v_2 \\ v_1 v_2}} A_{r_1 v_2 v_1 v_2}^{(v, u)} \delta_{r_1 v_2}^{v_1 v_2} \alpha_{r_1 v_2 v_1 v_2} \\ &= A_{0000} + A_{0011} + A_{0022} \\ &\quad + A_{1100} + A_{1111} + A_{1122} \\ &\quad + A_{2200} + A_{2211} + A_{2222}, \end{aligned}$$

³ Die durch die Orthonormierung der $Y_2^{(v)}(\vartheta, \varphi)$ sich ergebenden Vereinfachungen für die $S_{\lambda}^{(v, u)}$ sollen hier der Kürze halber nicht mehr diskutiert werden; sie lassen sich leicht hinschreiben.

$$\begin{aligned} S_2^{(v, u)} &= \sum_{\substack{r_1 v_2 \\ v_1 v_2}} A_{r_1 v_2 v_1 v_2}^{(v, u)} \delta_{r_1 v_2}^{v_1 v_2} \beta_{r_1 v_2 v_1 v_2} \\ &= \frac{4}{9} (A_{0000} - A_{0011} - A_{0022} + A_{0101} + A_{0202} \\ &\quad - A_{1100} + A_{1111} + A_{1122} \\ &\quad - A_{2200} + A_{2211} + A_{2222}), \\ S_3^{(v, u)} &= \sum_{\substack{r_1 v_2 \\ v_1 v_2}} A_{r_1 v_2 v_1 v_2}^{(v, u)} \delta_{r_1 v_2}^{v_1 v_2} \gamma_{r_1 v_2 v_1 v_2} \\ &= \frac{1}{441} (36 A_{0000} + 6 A_{0011} + 6 A_{0022} + 15 A_{0101} \\ &\quad + 15 A_{0202} + 6 A_{1100} + 36 A_{1111} - 34 A_{1122} \\ &\quad + 35 A_{1212} + 6 A_{2200} - 34 A_{2211} + 36 A_{2222}), \end{aligned}$$

wobei auf den rechten Seiten der übersichtlichen Schreibweise halber die oberen Indizes v und u bei den $A_{r_1 v_2 v_1 v_2}$ weggelassen wurden³.

Setzt man die B_{skp} und B_{dkp} von (6c) in der Form

$$B_{skp} = \frac{1}{\sqrt{\varrho^3}} f_s(\lambda_s) C_{skp}, \quad B_{dkp} = \frac{1}{\sqrt{\varrho^3}} f_d(\lambda_d) C_{dkp} \quad (17)$$

mit von λ_s bzw. λ_d nicht abhängigen Zahlen C_{skp} bzw. C_{dkp} an, wobei die $f_s(\lambda_s)$ und $f_d(\lambda_d)$ so bestimmt sind, daß die Normierungsbedingung (4b) erfüllt ist, so läßt sich die Energie ε in einer die Abhängigkeit von λ_s und λ_d explizit zeigenden Weise in der folgenden Form schreiben:

$$\varepsilon = 4 \pi Q \left\{ |f_s(\lambda_s)|^2 \sum_{q=0}^{2Q_s} \lambda_s^q (\varepsilon_{1q} + 2Q \varepsilon_{3q}) + \frac{n}{4\pi} |f_d(\lambda_d)|^2 \sum_{q=0}^{2Q_d} \lambda_d^q (\varepsilon_{2q} + 2Q \varepsilon_{4q}) - 2n Q^4 |f_s(\lambda_s)|^2 |f_d(\lambda_d)|^2 \sum_{\substack{q=0, \dots, 2Q_s \\ q'=0, \dots, 2Q_d}} \lambda_s^q \lambda_d^{q'} \varepsilon_{5qq'} - \frac{Q^4}{2\pi} |f_d(\lambda_d)|^4 \sum_{q=0}^{4Q_d} \lambda_d^q \varepsilon_{6q} \right\}, \quad (18)$$

wobei

$$\varepsilon_{1q} = \frac{1}{Q^3} \sum_{\substack{q_1+q_2=q \\ k_1, k_2=0, \dots, \bar{k}_s \\ q_1, q_2=0, \dots, Q_s}} \frac{(\kappa_s+k_2)(\kappa_s+k_2+1)}{2\kappa_s+k_1+k_2+1} C_{sk_1q_1}^* C_{sk_2q_2},$$

$$\varepsilon_{2q} = \frac{1}{Q^3} \sum_{\substack{q_1+q_2=q \\ k_1, k_2=0, \dots, \bar{k}_d \\ q_1, q_2=0, \dots, Q_d}} \frac{(\kappa_d+k_2)(\kappa_d+k_2+1)-6}{2\kappa_d+k_1+k_2+1} C_{dk_1q_1}^* C_{dk_2q_2},$$

$$\varepsilon_{3q} = \frac{1}{Q^3} \sum_{\substack{q_1+q_2=q \\ k_1, k_2=0, \dots, \bar{k}_s \\ q_1, q_2=0, \dots, Q_s}} \left\{ \frac{Z}{2\kappa_s+k_1+k_2+2} + s \frac{\Gamma^*(2\kappa_s+k_1+k_2+2, Q \gamma_s)}{(Q \gamma_s)^{2\kappa_s+k_1+k_2+2}} \right\} C_{sk_1q_1}^* C_{sk_2q_2},$$

$$\varepsilon_{4q} = \frac{1}{Q^3} \sum_{\substack{q_1+q_2=q \\ k_1, k_2=0, \dots, \bar{k}_d \\ q_1, q_2=0, \dots, Q_d}} \left\{ \frac{Z}{2\kappa_d+k_1+k_2+2} + d \frac{\Gamma^*(2\kappa_d+k_1+k_2+2, Q \gamma_d)}{(Q \gamma_d)^{2\kappa_d+k_1+k_2+2}} \right\} C_{dk_1q_1}^* C_{dk_2q_2},$$

$$\varepsilon_{5qq'} = \frac{1}{Q^6} \sum_{\substack{q_1+q_2=q \\ q_3+q_4=q' \\ k_1, k_2=0, \dots, \bar{k}_s \\ p_1, p_2=0, \dots, \bar{k}_d \\ q_1, q_2=0, \dots, Q_s \\ q_3, q_4=0, \dots, Q_d}} \frac{C_{sk_1q_1}^* C_{sk_2q_2} C_{dk_1q_3}^* C_{dk_2q_4}}{2\kappa_s+k_1+k_2+2} \left(\frac{1}{2\kappa_d+p_1+p_2+3} - \frac{1}{(2\kappa_s+k_1+k_2+3)(2\kappa_s+2\kappa_d+k_1+k_2+p_1+p_2+5)} \right),$$

$$\varepsilon_{6q} = \frac{1}{Q^6} \sum_{\substack{q_1+q_2+q_3+q_4=q \\ k_1, k_2, p_1, p_2=0, \dots, \bar{k}_d \\ q_1, q_2, q_3, q_4=0, \dots, Q_d}} \frac{C_{dk_1q_1}^* C_{dk_2q_2} C_{dk_1q_3}^* C_{dk_2q_4}}{4\kappa_d+k_1+k_2+p_1+p_2+5} \left\{ S_1 \left(\frac{1}{2\kappa_d+k_1+k_2+3} + \frac{1}{2\kappa_d+p_1+p_2+3} \right) + S_2 \left(\frac{1}{2\kappa_d+k_1+k_2+5} + \frac{1}{2\kappa_d+p_1+p_2+5} \right) + S_3 \left(\frac{1}{2\kappa_d+k_1+k_2+7} + \frac{1}{2\kappa_d+p_1+p_2+7} \right) \right\},$$

$$S_i = \sum_{\substack{1 \leq r < \mu \\ v, \mu=1, 2, \dots, n}} S_i^{(v, \mu)} \quad \text{für } i=1, 2, 3.$$

Indem man ε als Funktion von λ_s und λ_d zum Minimum macht, lassen sich dann in bekannter Weise⁴ zwei algebraische Gleichungen für λ_s und λ_d ermitteln, die man nach bekannten Verfahren näherungsweise löst.

⁴ Diese Variationsmethode wurde bei freien Atomen vielfach mit Erfolg angewendet, vgl. P. Gombas, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Basel 1950, S. 151 ff.

Beispiel: Im Fall des Übergangsmetalls *Titan*¹ findet man mit $Z=4$ aus der Berechnung der statistischen Verteilung der Rumpfelektronen des Ti^{++++} , indem man das einfache Thomas-Fermi-Modell modifiziert, mit Austausch und Korrelation⁵ als Näherung benutzt, unter Beachtung des Pauli-Prinzips für die in (2) auftretenden Konstanten

$$s = -6, \quad \gamma_s = 1, \quad d = +18, \quad \gamma_d = 3,5.$$

⁵ Vgl. z. B. P. Gombas, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien 1949.

Wird (6) mit $\lambda \geq 0$ in der speziellen Form angesetzt

$$\begin{aligned}\psi_0(\mathbf{r}) &= (A/\sqrt{4\pi}) \{u(1-u/2) + \lambda u(1-u)^2\}, \\ \psi_v(\mathbf{r}) &= B u^2 \{1 - 2/3 u + \mu(1-u)^2\} Y_2^{(v)}(\vartheta, \varphi),\end{aligned}$$

so läßt sich bei numerischer Durchführung der vorstehend angegebenen Überlegungen zu festem Q das Energieminimum durch geeignete Wahl von λ und μ bestimmen. Das tiefste Energieminimum ergibt sich dann für

$$Q = 2,97, \quad \lambda = 0, \quad \mu = 2,06.$$

Der hiermit gefundene Radius Q der Wigner-Seitz-Kugel ist 3% kleiner als der aus der beobachteten Gitterkonstanten zu entnehmende Wert, die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment angesichts der rudimentären Art der Näherung also überraschend gut.

Anhang I

Integrale über Produkte von Kugelflächenfunktionen verschiedener Polarachsen

Zur Berechnung des auf der rechten Seite von (13) stehenden Integrals kann man für den Vektor \mathbf{r}_μ Polarkoordinaten um \mathbf{r}_v als Achse einführen, die durch die Polwinkel $\vartheta_\mu, \varphi_\mu$ bezeichnet werden mögen. Setzt man

$$\left. \begin{aligned}x_\mu &= r_\mu \sin \bar{\vartheta}_\mu \cos \bar{\varphi}_\mu, \\ y_\mu &= r_\mu \sin \bar{\vartheta}_\mu \sin \bar{\varphi}_\mu, \\ z_\mu &= r_\mu \cos \bar{\vartheta}_\mu, \\ \xi_\mu &= r_\mu \sin \vartheta_\mu \cos \varphi_\mu, \\ \eta_\mu &= r_\mu \sin \vartheta_\mu \sin \varphi_\mu, \\ \zeta_\mu &= r_\mu \cos \vartheta_\mu,\end{aligned} \right\} \quad (\text{A } 1)$$

so hat man, wenn man die ξ_μ -Achse in der $z_\mu - \zeta_\mu$ -Ebene wählt, die Transformation

$$\begin{aligned}x_\mu &= \xi_\mu \cos \vartheta_v \cos \varphi_v - \eta_\mu \sin \vartheta_v \cos \varphi_v, \\ y_\mu &= \xi_\mu \cos \vartheta_v \sin \varphi_v + \eta_\mu \cos \vartheta_v \sin \varphi_v, \\ z_\mu &= -\xi_\mu \sin \vartheta_v + \zeta_\mu \cos \vartheta_v.\end{aligned} \quad (\text{A } 1')$$

Die auf der rechten Seite von (15) vorkommenden Produkte von tesseralen und sektoriellen Kugelfunktionen lassen sich in der Form darstellen

$$\begin{aligned}K_2^{v_1}(\bar{\vartheta}_\mu, \bar{\varphi}_\mu) K_2^{v_2}(\bar{\vartheta}_\mu, \bar{\varphi}_\mu) \\ = \sum_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3} h_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3}^{v_1, v_2}(\vartheta_v, \varphi_v) (\xi_\mu/r_\mu)^{\lambda_1} (\eta_\mu/r_\mu)^{\lambda_2} (\zeta_\mu/r_\mu)^{\lambda_3},\end{aligned}$$

wobei die Koeffizienten von der Form

$$h_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3}^{v, \lambda}(\vartheta_v, \varphi_v) = H_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3}^{v, \lambda}(\vartheta_v) f_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3}^{v, \lambda}(\varphi_v)$$

sind. Mit (A 1) folgt dann

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi} d\varphi_\mu K_2^{v_1}(\bar{\vartheta}_\mu, \bar{\varphi}_\mu) K_2^{v_2}(\bar{\vartheta}_\mu, \bar{\varphi}_\mu) \\ = 2 \sum_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3} h_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3}^{v_1, v_2}(\vartheta_v, \varphi_v) \sin^{2\lambda_1+2\lambda_2} \vartheta_\mu \cos^{2\lambda_3} \vartheta_\mu \cdot \Gamma((2\lambda_1+1)/2) \Gamma((2\lambda_2+1)/2) / \Gamma(\lambda_1+\lambda_2+1)\end{aligned} \quad (\text{A } 2)$$

$$\text{und} \quad \int_0^{2\pi} d\varphi_v K_2^{v_1}(\vartheta_v, \varphi_v) K_2^{v_2}(\vartheta_v, \varphi_v) \int_0^{2\pi} d\varphi_\mu K_2^{v_1}(\bar{\vartheta}_\mu, \bar{\varphi}_\mu) K_2^{v_2}(\bar{\vartheta}_\mu, \bar{\varphi}_\mu) = L_{v_1 v_2 v_1 v_2} \delta_{v_1 v_2}^{v_1 v_2}, \quad (\text{A } 3)$$

$$\text{wobei} \quad \delta_{v_1 v_2}^{v_1 v_2} = \begin{cases} 1 & \begin{cases} \text{für } \bar{v}_1 = v_2 \text{ und gleichzeitig } \bar{v}_2 = v_1 \\ \text{für } \bar{v}_1 = v_1 \text{ und gleichzeitig } \bar{v}_2 = v_2 \\ \text{für } v_1 = v_2 \text{ und gleichzeitig } \bar{v}_1 = \bar{v}_2 \end{cases} \\ 0 & \text{für alle anderen } v_1, v_2, \bar{v}_1, \bar{v}_2 \end{cases}$$

und die $L_{v_1 v_2 v_1 v_2}$ sich durch die $h_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3}^{v_1, v_2}$ ausdrücken lassen. Zur Berechnung der Integrale

$$\int d\omega_v d\omega_\mu K_2^{v_1}(\vartheta_v, \varphi_v) K_2^{v_2}(\vartheta_v, \varphi_v) K_2^{v_1}(\bar{\vartheta}_\mu, \bar{\varphi}_\mu) K_2^{v_2}(\bar{\vartheta}_\mu, \bar{\varphi}_\mu) / r_{v\mu}$$

mit $d\omega_v = \sin \vartheta_v d\vartheta_v d\varphi_v$, $d\omega_\mu = \sin \vartheta_\mu d\vartheta_\mu d\varphi_\mu$ kann man $r_{v\mu}$ an Stelle von ϑ_μ als Variable einführen⁶ durch

$$\cos \vartheta_\mu = \frac{r_v^2 + r_\mu^2 - r_{v\mu}^2}{2 r_v r_\mu}, \quad \text{also} \quad \sin \vartheta_\mu d\vartheta_\mu = \frac{r_{v\mu}}{r_v r_\mu} dr_{v\mu};$$

dann wird

$$\int_0^\pi d\vartheta_\mu \sin \vartheta_\mu \frac{f}{r_{v\mu}} = \frac{1}{r_v r_\mu} \int_{|r_v - r_\mu|}^{r_v + r_\mu} dr_{v\mu} f.$$

⁶ Diese gelegentlich benutzte Methode geht zurück auf E. A. Hylleraas, Die Grundlagen der Quantenmechanik

mit Anwendungen auf atomtheoretische Ein- und Mehrelektronenprobleme, Oslo 1932, S. 112.

Mit

$$\int_{|r_v - r_\mu|}^{r_v + r_\mu} \cos^2 \vartheta_\mu \, dr_{v\mu} = \begin{cases} \frac{2}{3} \frac{r_\mu}{r_v^2} (r_v^2 + \frac{2}{5} r_\mu^2) & \text{für } r_v > r_\mu, \\ \frac{2}{3} \frac{r_v}{r_\mu^2} (\frac{2}{5} r_v^2 + r_\mu^2) & \text{für } r_\mu > r_v, \end{cases}$$

und

$$\int_{|r_v - r_\mu|}^{r_v + r_\mu} \cos^4 \vartheta_\mu \, dr_{v\mu} = \begin{cases} \frac{2}{5} \frac{r_\mu}{r_v^4} (r_v^4 + \frac{4}{7} r_v^2 r_\mu^2 + \frac{8}{63} r_\mu^4) & \text{für } r_v > r_\mu, \\ \frac{2}{5} \frac{r_v}{r_\mu^4} (\frac{8}{63} r_v^4 + \frac{4}{7} r_v^2 r_\mu^2 + r_\mu^4) & \text{für } r_\mu > r_v, \end{cases}$$

wird dann

$$\int d\omega_v \, d\omega_\mu \, K_2^{v_1}(\vartheta_v, \varphi_v) \, K_2^{v_2}(\vartheta_v, \varphi_v) \, K_2^{\bar{v}_1}(\bar{\vartheta}_\mu, \bar{\varphi}_\mu) \, K_2^{\bar{v}_2}(\bar{\vartheta}_\mu, \bar{\varphi}_\mu) / r_{v\mu} \quad (\text{A } 4)$$

$$= \delta_{v_1 v_2}^{\bar{v}_1 \bar{v}_2} \begin{cases} \frac{1}{r_v} \left(\alpha_{v_1 v_2 v_1 v_2} + \beta_{v_1 v_2 v_1 v_2} \frac{r_\mu^2}{r_v^2} + \gamma_{v_1 v_2 v_1 v_2} \frac{r_\mu^4}{r_v^4} \right) & \text{für } r_\mu < r_v, \\ \frac{1}{r_\mu} \left(\alpha_{v_1 v_2 v_1 v_2} + \beta_{v_1 v_2 v_1 v_2} \frac{r_v^2}{r_\mu^2} + \gamma_{v_1 v_2 v_1 v_2} \frac{r_v^4}{r_\mu^4} \right) & \text{für } r_\mu > r_v. \end{cases}$$

Ordnet man die Indizes $v_1, v_2, \bar{v}_1, \bar{v}_2$ in folgender rechteckigen Matrix an

$$\begin{pmatrix} 0000 & 0001 & 0002 & 0011 & 0012 & 0022 \\ 0100 & 0101 & 0102 & 0111 & 0112 & 0122 \\ 0200 & 0201 & 0202 & 0211 & 0212 & 0222 \\ 1100 & 1101 & 1102 & 1111 & 1112 & 1122 \\ 1200 & 1201 & 1202 & 1211 & 1212 & 1222 \\ 2200 & 2201 & 2202 & 2211 & 2212 & 2222 \end{pmatrix}$$

so erhält man

$$\delta\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \delta\beta = \frac{4}{49} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\delta\gamma = \frac{1}{441} \begin{pmatrix} 36 & 0 & 0 & 6 & 0 & 6 \\ 0 & 15 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 15 & 0 & 0 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & 36 & 0 & -34 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 35 & 0 \\ 6 & 0 & 0 & -34 & 0 & 36 \end{pmatrix},$$

wobei unter $\delta\alpha$ die Matrix mit den Elementen $\delta_{v_1 v_2}^{\bar{v}_1 \bar{v}_2} \alpha_{v_1 v_2 v_1 v_2}$ verstanden ist.

Aus (A 4) folgt dann

$$\int_0^Q dr_v \, r_v^{p_1+2} \int_0^Q dr_\mu \, r_\mu^{p_2+2} \int K_2^{v_1}(\vartheta_v, \varphi_v) \, K_2^{v_2}(\vartheta_v, \varphi_v) \, K_2^{\bar{v}_1}(\bar{\vartheta}_\mu, \bar{\varphi}_\mu) \, K_2^{\bar{v}_2}(\bar{\vartheta}_\mu, \bar{\varphi}_\mu) \, d\omega_v \, d\omega_\mu / r_{v\mu} \quad (\text{A } 5)$$

$$= \delta_{v_1 v_2}^{\bar{v}_1 \bar{v}_2} \frac{Q^{p_1+p_2+3}}{p_1+p_2+5} \left\{ \alpha_{v_1 v_2 v_1 v_2} \left(\frac{1}{p_1+3} + \frac{1}{p_2+3} \right) + \beta_{v_1 v_2 v_1 v_2} \left(\frac{1}{p_1+5} + \frac{1}{p_2+5} \right) + \gamma_{v_1 v_2 v_1 v_2} \left(\frac{1}{p_1+7} + \frac{1}{p_2+7} \right) \right\}.$$

Anhang II

Bedingungen für die Radialteile der Schrödinger-Funktionen

Der Ansatz (6) für die Schrödinger-Funktion $\psi_0(\mathbf{r})$ der s-Elektronen und die Schrödinger-Funktion $\psi_v(\mathbf{r})$ der d-Elektronen werde hier so getroffen, daß wesentliche Teile des physikalischen Verhaltens dieser Elektronen bereits durch den Ansatz festgelegt sind und die Minimalbedingung für die Energie nur noch die beiden Variationsparameter λ_s und λ_d zu liefern braucht.

Mit dem Ansatz (17) liefert ⁷ die Normierungsbedingung (4b)

$$|f_s(\lambda_s)|^2 = \frac{1}{4\pi} \cdot 1 / \sum_{q=0}^{2Q_s} i_s^q \sum_{\substack{q_1+q_2=q \\ k_1, k_2=0, \dots, \bar{k}_s \\ q_1, q_2=0, \dots, Q_s}} C_{s k_1 q_1}^* C_{s k_2 q_2}, \quad (\text{A } 6)$$

$$|f_d(\lambda_d)|^2 = 1 / \sum_{q=0}^{2Q_d} i_d^q \sum_{\substack{q_1+q_2=q \\ k_1, k_2=0, \dots, \bar{k}_d \\ q_1, q_2=0, \dots, Q_d}} C_{d k_1 q_1}^* C_{d k_2 q_2}.$$

Die Randbedingungen (8) auf der Oberfläche der Wigner-Seitz-Kugel verlangen für das Verhalten der Schrödinger-Funktionen im Nullpunkt

$$\begin{aligned} \alpha_s &= - \sum_{k=0}^{\bar{k}_s} k C_{sk0} / \sum_{k=0}^{\bar{k}_s} C_{sk0}, \\ \alpha_d &= - \sum_{k=0}^{\bar{k}_d} k C_{dk0} / \sum_{k=0}^{\bar{k}_d} C_{dk0} \end{aligned} \quad (\text{A } 7)$$

und für das Verhalten in unmittelbarer Nähe des Nullpunkts

$$\begin{aligned} C_{s0q} &= - \sum_{k=1}^{\bar{k}_s} \left(1 + \frac{k}{\alpha_s}\right) C_{skq} \quad \text{für } q=1, 2, \dots, Q_s, \\ C_{d0q} &= - \sum_{k=1}^{\bar{k}_d} \left(1 + \frac{k}{\alpha_d}\right) C_{dkq} \quad \text{für } q=1, 2, \dots, Q_d. \end{aligned} \quad (\text{A } 8)$$

Hinzu kommt, daß man von s-Elektronen erwartet, daß für sie in genügender Entfernung vom Ionenrumpf die Wahrscheinlichkeitsdichte ziemlich konstant verteilt ist. Dieses physikalische Verhalten kann man durch eine Bedingung der Art erfassen, daß die Differenz $|\psi_0(r)|^2 - |\psi_0(\varrho)|^2$ als Funktion von $\varrho - r$ erst mit einer ziemlich hohen Potenz beginnt; unter Benutzung von (6a) läßt sich dies leicht explizit formulieren.

(Abgeschlossen am 3. 1. 55.)

⁷ Auch der Fall von Koeffizienten B_{skp} und B_{dkp} , die von λ_s bzw. λ_d unabhängig sind, wurde diskutiert, jedoch der Kürze und Übersichtlichkeit halber werde hier darauf verzichtet.

Würfel-Brettspiele, deren Steine sich näherungsweise quantenmechanisch bewegen

Von FRITZ BOPP

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Universität München

(Z. Naturforschg. **10 a**, 783—789 [1955]; eingegangen am 27. Juli 1955)

In früheren Arbeiten haben wir die Schrödinger-Gleichung in stochastischer Form dargestellt, d. h. als lineare Differentialgleichung in der Zeit für Wahrscheinlichkeiten¹. Hier wollen wir sie mit gewöhnlichen stochastischen Gleichungen vergleichen. Zunächst bestätigt sich das wohlbekannte Ergebnis, daß man beide nicht identifizieren kann². Denn nach den quantenmechanischen stochastischen Gleichungen verhalten sich Gesamtheiten wie *ungedämpfte* gekoppelte Oszillatoren und nach den gewöhnlichen stochastischen Gleichungen im besten Falle wie *gedämpfte*. Es gibt wahrscheinlich auch keine gewöhnlichen stochastischen Gleichungen, die die quantenmechanischen gleichmäßig gut approximieren. Doch wird gezeigt, daß man gewöhnliche stochastische Gleichungen angeben kann, die mit den quantenmechanischen in jedem experimentell geprüften Bereich beliebig gut übereinstimmen, weil in diesem die Relaxationszeiten so groß gegen die Schwingungsdauern sein können, daß man von der Dämpfung absehen darf.

1. Formulierung der Aufgabe

Wir betrachten folgendes Brettspiel: Das Spielbrett bestehe aus Z Feldern, die sich zu einem einfach zusammenhängenden Ring zusammenschließen. Auf diesen Feldern bewege sich eine Gibbs'sche Gesamtheit von N Spielsteinen, deren Vorrücken einzeln erwürfelt wird.

Die Spielregeln seien denkbar einfach und für ein wirkliches Spiel wenig abwechslungsreich. Jeder Sechser-Wurf gebe das Recht, ein Feld vorzurücken. Jeder andere Wurf bedeute, daß der Stein einmal

aussetzt. Danach hat jedes Feld das gleiche Recht. Der Raum ist homogen. Es gibt kein ausgezeichnetes Feld, auch kein Zielfeld.

Daher geht das Spiel nicht zu Ende. Unsere Frage ist darum höchst akademisch: Wie ändert sich die Verteilung einer Gibbs'schen Gesamtheit von Spielsteinen über die Felder von Zug zu Zug? Diese einfache Aufgabe ist in der stochastischen Literatur behandelt³.

Die Wahrscheinlichkeit, nach dem ν -ten Zug einen Spielstein im Felde n zu finden, bezeichnen wir mit

¹ F. Bopp, Z. Naturforschg. **2 a**, 202 [1947], **7 a**, 82 [1952], **8 a**, 6, 228 [1953], **9 a**, 579 [1954]; Z. angew. Phys. **6**, 235 [1954]; Optik **11**, 255 [1954]; S. B. Bayr. Akad. Wiss., Math. Naturw. Kl. **2**, 1954; Z. Phys., im Druck.

² J. v. Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, Berlin 1932, hier Kap. IV 2.

³ J. L. Doob, Stochastic Processes, New York—London 1953.