

Formel (4.31) schließlich erhielten wir wie folgt: in (4.28) kann man mit Benutzung von (4.23) und den Vertauschungsrelationen $\iota^4 = i[\Pi_1 \iota_1] = i[\Pi_2 \iota_2] = i[\Pi_3 \iota_3]$ schreiben

$$\frac{1}{2} (K \iota^4 + \iota^4 K) (\mathfrak{E} p) + \Pi_i \frac{1}{2} (K \iota_k + \iota_k K) \frac{\partial E^k}{\partial x^i} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^3 \{ K (\iota_i \Pi_i + \Pi_i \iota_i) + (\iota_i \Pi_i + \Pi_i \iota_i) K \} \frac{\partial E^i}{\partial x^i}. \quad (\text{A } 11)$$

Die Matrizen $\iota_i \Pi_i + \Pi_i \iota_i$, $i=1, 2, 3$, haben die ersten nichtverschwindenden Elemente an den Stellen $(\frac{3}{2} \frac{7}{2})$ bzw. $(\frac{7}{2} \frac{3}{2})$ von Abb. 1. Diese zerfallen wieder nach σ in Elemente $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2} \frac{3}{2})$, $(\frac{1}{2} \frac{5}{2})$ und deren Adjungierte. Von diesen sind die Elemente $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ für $i=1, 2, 3$ unter sich gleich, und es gilt hierfür (*nicht* summieren!)

$$\Pi_i \iota_i + \iota_i \Pi_i = -\frac{1}{3} (K \kappa^4 + \kappa^4 K). \quad (\text{A } 12)$$

Die Elemente $(\frac{1}{2} \frac{3}{2})$ und $(\frac{1}{2} \frac{5}{2})$ sind unter sich ungleich für $i=1, 2, 3$, und für sie gilt diese Gleichung nicht. Beim Symmetrisieren mit K , wie es in (4.28)

ebenso wie in (1.3) verlangt wird, ergeben sich nichtverschwindende Elemente an den Stellen $(\frac{3}{2} \frac{5}{2})$ und $(\frac{5}{2} \frac{3}{2})$ der Abb. 1. Die unter sich gleichen Elemente erscheinen hier bei $(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$ in σ , die ungleichen bei $(\frac{1}{2} \frac{3}{2})$ und $(\frac{3}{2} \frac{1}{2})$. Die ersteren ergeben unter dem Summenzeichen von (A 11) einfach

$$-\frac{1}{3} (K^2 \kappa^4 + 2 K \kappa^4 K + \kappa^4 K^2) \text{div } \mathfrak{E}, \quad (\text{A } 13)$$

was sich ohne weitere Komplikationen ausrechnen läßt und auf (4.31) führt. Die letztgenannten Elemente fallen bei der Multiplikation mit $(\kappa^4)^{-1}$ weg und sind daher in (4.31) nur durch Punkte angedeutet.

Über die Erweiterung der Hartree-Fock'schen Näherung durch Korrelationsfunktion

VON LEVENTE SZÁSZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, Institut für Astrophysik, München
(Z. Naturforsch. 14 a, 1014—1020 [1959]; eingegangen am 26. September 1959)

To take into account the correlation between the valence electrons of an atom with N core electrons and two valence electrons we make use of the trial function suggested by Fock, WESSELOW and PETRASHEN

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{(N+2)!}} \tilde{A} \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N) \Phi(N+1, N+2).$$

(Here \tilde{A} is the antisymmetrisation operator, $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ are the atomic core one-electron wave functions and Φ is the two-electron wave function of the valence electrons.)

We study the question: which system of equations will provide us with the best determination of the functions $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \Phi$? With the aid of the energy minimum principle it is shown that if one neglects the effect of the valence electrons on the atomic core the core electron functions can be determined from the HARTREE-FOCK equations $H_F \varphi_i = E_i \varphi_i$, (H_F = HARTREE-FOCK HAMILTONIAN operator, $i=1, 2, \dots, N$) while the valence electron function satisfies the equation:

$$\left[H_F(1) + H_F(2) + (1 - \Omega(1,2)) \frac{1}{r_{12}} \right] \Phi = E \Phi.$$

{The operator $[1 - \Omega(1,2)]$ is a projection operator with the following property: if one expands the function $\Phi(1,2)$ in terms of the functions of the operator $H_F(1) + H_F(2)$ then the operator $[1 - \Omega(1,2)]$ removes the core functions $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ from the expansion.}

Das am häufigsten angewandte Näherungsverfahren zur Berechnung der Eigenfunktion und Energie der Atome ist bekanntlich die HARTREE-FOCK'sche Methode. Bei diesem Näherungsverfahren wird die Eigenfunktion des Atoms aus Einelektroneneigenfunktionen aufgebaut; die Variation des Energieausdrucks nach den Einelektroneneigenfunktionen liefert ein System von Differentialgleichungen, das

mit der Methode des „self-consistent-field“ lösbar ist¹.

Obwohl die HARTREE-FOCK'sche Methode bezüglich der Eigenfunktion und der Energie der Atome im

¹ Eine ausführliche Zusammenfassung über die HARTREE-FOCK'sche Methode findet man bei D. R. HARTREE, „The calculation of the atomic structures“, John Wiley & Sons, Inc., New York 1957.



allgemeinen sehr gute Resultate liefert, existieren einige Fälle, bei denen die Ergebnisse nicht befriedigend sind. Wir wollen hierfür ein Beispiel nennen.

Betrachten wir den Grundzustand eines Erdalkaliatoms ($1S$ -Zustand). Bei Atomen mit zwei Valenzelektronen wird das optische Spektrum bekanntlich im wesentlichen durch die zwei Valenzelektronen determiniert. Die Hauptaufgabe ist daher bei diesen Atomen eine möglichst genaue Bestimmung der Eigenfunktion der zwei Valenzelektronen.

Die HARTREE-FOCKsche Näherung liefert für ein Valenzelektron eines Erdalkaliatoms im $1S$ -Zustand eine Differentialgleichung, in der der Einfluß des Atomrumpfes, sowie der des anderen Valenzelektrons auf das untersuchte Valenzelektron durch ein kugelsymmetrisches Potential² dargestellt ist. Diese Näherung bedeutet aber die Vernachlässigung zweier wichtiger Effekte: 1. Es wird die Polarisierung des Rumpfes, und 2. die Korrelation zwischen den Valenzelektronen vernachlässigt. Daß diese Vernachlässigungen nicht unbedeutend sind, zeigen die folgenden Zahlen: Bei dem Be-Atom z. B. ergibt sich die Energie der Valenzelektronen³ in der HARTREE-FOCKschen Näherung⁴ zu $E_{H,F} = -0,9621$ atomare Einheiten⁵, während der experimentelle Wert⁶ $E_{\text{exp}} = -1,0117$ a. E. beträgt. Die HARTREESche Näherung⁷ (self-consistent-field ohne Austausch) gibt für die Energie $E_H = -0,8964$ a. E.

Der Fehler der HARTREE-FOCKschen Methode ($E_{\text{exp}} - E_{H,F} = -0,0496$ a. E.) ist also in diesem Fall fast so groß wie der Unterschied zwischen den mit der HARTREESchen und der HARTREE-FOCKschen Näherung berechneten Energien ($E_{H,F} - E_H = -0,0657$ a. E.). Mit anderen Worten: Rechnet man die Energie der Valenzelektronen mit der einfacheren HARTREESchen Methode aus, dann beträgt der Fehler $E_{\text{exp}} - E_H = -0,1153$ a. E. Dieser Fehler ist erstens

darauf zurückzuführen, daß der HARTREESche Ansatz nicht die durch das PAULI-Prinzip geforderte richtige Symmetrie besitzt, zweitens hat er seine Ursache in der Nichtberücksichtigung der oben genannten zwei Korrelations-Effekte. Geht man zur HARTREE-FOCKschen Näherung über, dann hat die Eigenfunktion des Atoms die richtige Symmetrie; dadurch wird aber der Fehler der HARTREESchen Methode nur etwa um die Hälfte reduziert. Um der experimentellen Energie näherzukommen, müssen bei den Berechnungen auch die Korrelations-Effekte berücksichtigt werden.

Diese Tatsachen veranlaßten FOCK, WESSELOW und PETRASHEN⁸ zur Weiterentwicklung der ursprünglichen HARTREE-FOCKschen Näherung durch die Berücksichtigung der Korrelation zwischen den Valenzelektronen. Das Problem der Weiterentwicklung der HARTREE-FOCKschen Näherung durch die Berücksichtigung der Korrelation zwischen den Teilchen wurde auch an mehreren anderen Stellen⁹, unter anderem von BRÜCKNER und seinen Mitarbeitern¹⁰, BETHE¹¹ und von BETHE und GOLDSTONE¹² untersucht. In der vorliegenden Arbeit wird auf den Zusammenhang zwischen dem Verfahren von FOCK, WESSELOW und PETRASHEN, und dem von BETHE und GOLDSTONE hingewiesen.

Betrachten wir ein Atom mit $N+2$ Elektronen. Der HAMILTON-Operator des Atoms sei

$$H = \sum_{i=1}^{N+2} \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N+2} \sum_{\substack{k=1 \\ (i \neq k)}}^{N+2} \frac{1}{r_{ik}}, \quad (1)$$

wobei r_i den Abstand des i -ten Elektrons vom Kern, r_{ik} den gegenseitigen Abstand der i -ten und k -ten Elektronen und Z die Ordnungszahl des Atoms bedeutet. In der ursprünglichen HARTREE-FOCKschen Näherung sei die Eigenfunktion des Atoms

² Wir benutzen hier das Wort Potential auch für den Austausch-Operator.

³ Darunter versteht man die Summe $2\varepsilon_{2s} - F_0(2s, 2s)$, wobei ε_{2s} der HARTREE-FOCKsche Energieparameter des $2s$ Elektrons, $F_0(2s, 2s)$ das COULOMBSche Wechselwirkungsintegral ist.

⁴ D. R. HARTREE u. W. HARTREE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **150**, 9 [1935].

⁵ 1 a. E. = 27,21 eV.

⁶ Das ist die Summe der ersten und der zweiten Ionisationsenergien des Atoms; man vergl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Atome I. Bd., S. 211.

⁷ D. R. HARTREE u. W. HARTREE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **149**, 210 [1935].

⁸ V. FOCK, M. WESSELOW u. M. PETRASHEN, J. Exp. Theor. Phys., USSR **10**, 723 [1940]. Weitere Arbeiten über die-

ses Verfahren: M. WESSELOW, M. PETRASHEN u. A. KRITSCHAGINA, J. Exp. Theor. Phys., USSR **10**, 857 [1940]; M. WESSELOW u. M. PETRASHEN, J. Exp. Theor. Phys., USSR **10**, 1172 [1940], und A. P. YUTSIS, J. Exp. Theor. Phys., USSR **23**, 371 [1952] und **23**, 357 [1952].

⁹ Eine Zusammenstellung über das Korrelationsproblem findet man bei P. O. LÖWDIN u. H. YOSHIKUMI: „The Correlation Problem“, Technical Note No. 1 (1957), Quantum Chemistry Group, University of Uppsala.

¹⁰ Siehe z. B. R. EDEN: „Theory of the nucleus as a many body system“, Nuclear Reactions, Vol. I, North Holland Publishing Comp., Amsterdam 1959, S. 1.

¹¹ H. BETHE, Phys. Rev. **103**, 1353 [1956].

¹² H. BETHE u. J. GOLDSTONE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **238**, 551 [1957].

$$\psi_F = \frac{1}{V(N+2)!} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \dots & \dots & \varphi_1(q_{N+2}) \\ \vdots & & & \vdots \\ \varphi_N(q_1) & \dots & \dots & \varphi_N(q_{N+2}) \\ \varphi_{N+1}(q_1) & \dots & \dots & \varphi_{N+1}(q_{N+2}) \\ \varphi_{N+2}(q_1) & \dots & \dots & \varphi_{N+2}(q_{N+2}) \end{vmatrix}. \quad (2)$$

Hier soll q_i die Raum- und Spinkoordinaten des i -ten Elektrons bedeuten. Die Eigenfunktionen der Valenzelektronen seien φ_{N+1} und φ_{N+2} . Die Eigenfunktion (2) läßt sich auch folgendermaßen schreiben:

$$\psi_F = \frac{1}{V(N+2)!} \sum_{m=1}^{N+2} \sum_{n=m+1}^{N+2} (-1)^{m+n+(N+1)+(N+2)} \begin{vmatrix} \varphi_{N+1}(m) & \varphi_{N+1}(n) \\ \varphi_{N+2}(m) & \varphi_{N+2}(n) \end{vmatrix} \cdot D(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N | q_1, q_2, \dots, q_{m-1}, q_{m+1}, \dots, q_{n-1}, q_{n+1}, \dots, q_{N+2}). \quad (2a)$$

In (2a) ist die Determinante (2) nach den $(N+1)$ -sten und $(N+2)$ -ten Zeilen entwickelt, $D(\dots)$ ist eine $N \times N$ -Determinante, im Schnitt der Zeilen 1, 2, ..., N , und der Spalten 1, 2, ..., $m-1$, $m+1$, ..., $n-1$, $n+1$, ..., $N+2$ von der Determinante (2), d. h.:

$$D = \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \dots & \varphi_1(q_{m-1}) & \varphi_1(q_{m+1}) & \dots & \varphi_1(q_{n-1}) & \varphi_1(q_{n+1}) & \dots & \varphi_1(q_{N+2}) \\ \varphi_2(q_1) & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & & & & & & & & \\ \varphi_N(q_1) & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (2b)$$

Die Methode von FOCK, WESSELOW und PETRASHEN besteht nun darin, daß sie in (2a) die (2×2) -Determinante durch die Zweielektronenfunktion $\Phi(m, n)$ ersetzt haben. Die Eigenfunktion des Atoms wird also

$$\psi = \frac{1}{V(N+2)!} \sum_{m=1}^{N+2} \sum_{n=m+1}^{N+2} (-1)^{m+n} \Phi(m, n) \cdot D(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N | q_1, q_2, \dots, q_{m-1}, q_{m+1}, \dots, q_{n-1}, q_{n+1}, \dots, q_{N+2}), \quad (3)$$

wobei die Funktion $\Phi(q, q')$ antisymmetrisch, und analog zur HARTREE-FOCKschen Zweielektronenfunktion $\varphi_{N+1}(q) \varphi_{N+2}(q') - \varphi_{N+1}(q') \varphi_{N+2}(q)$ auf 2 normiert ist:

$$\Phi(q, q') = -\Phi(q', q), \quad (4)$$

$$\int \Phi^*(q, q') \Phi(q, q') dq dq' = 2 \quad (5)$$

Die Einführung der Zweielektronenfunktion $\Phi(q, q')$ ermöglicht die Berücksichtigung der Korrelation zwischen den Valenzelektronen.

FOCK, WESSELOW und PETRASHEN haben mit der Eigenfunktion (3) einen Energieausdruck hergeleitet, und auch die Frage untersucht, auf welche Weise die besten Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N, \Phi$ ermittelt werden können. Zu diesem Zweck wurde der mit der Funktion (3) hergeleitete Energieausdruck nach den

Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N, \Phi$ variiert. Unser Ziel ist, das Gleichungssystem, aus dem die besten Eigenfunktionen ermittelt werden können, unter einer besonderen Bedingung zu bestimmen.

Wir berechnen zuerst die Eielektroneneigenfunktionen des Atomrumpfes ohne die zwei Valenzelektronen. Wenn diese bekannt sind, ergänzen wir den Rumpf mit den zwei Valenzelektronen, und berechnen die Eigenfunktion der Valenzelektronen bei festen Rumpfeigenfunktionen. Die Bedeutung dieser Näherung ist die, daß wir den Einfluß der Valenzelektronen auf die Eigenfunktion des Atomrumpfes vernachlässigen.

Wir betrachten also zuerst den Atomrumpf ohne die zwei Valenzelektronen. Seine Eigenfunktion sei die SLATER-Determinante

$$\psi_R = \frac{1}{V_N!} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \dots & \varphi_1(q_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(q_1) & \dots & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix}. \quad (6)$$

Der HAMILTON-Operator des Rumpfes ist

$$H_R = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{1}{r_{ik}}. \quad (7)$$

Unser Ziel ist die Bestimmung der φ_i . Wir nehmen an, daß der Zustand des Atomrumpfes durch diejenigen φ_i charakterisiert wird, die den Erwartungswert des HAMILTON-Operators (7) zum absoluten Minimum machen. Bei der Minimierung gelten als Nebenbedingungen, daß die φ_i aufeinander orthogonal und normiert zu sein haben. Auf diese Weise erhält man mit Standardmethoden für die Bestimmung der φ_i das HARTREE-FOCKsche Gleichungssystem:

$$H_F \varphi_i = E_i \varphi_i, \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (8)$$

$$\text{mit } H_F = -\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r} + V(r) - A(q), \quad (9)$$

$$\text{wobei } V(r) = \sum_{i=1}^N \int \frac{|\varphi_i(q')|^2 dq'}{|r-r'|} \quad (9a)$$

$$\text{und } A(q) f(q) = \sum_{i=1}^N \int \frac{\varphi_i(q) \varphi_i^*(q') f(q') dq'}{|r-r'|} \quad (9b)$$

Im folgenden betrachten wir die φ_i als bekannt.

Wir ergänzen nun den Atomrumpf mit den zwei Valenzelektronen, und wir wählen zur Eigenfunk-

tion des Atoms die Funktion (3). Da die in dem $D(\dots)$ auftretenden Rumpffunktionen schon aus dem Gleichungssystem (8) bekannt sind, ist unser Ziel die Bestimmung des $\Phi(q, q')$. Zu diesem Zweck bilden wir zuerst den Energieausdruck des Atoms mit der Eigenfunktion (3) und dem HAMILTON-Operator (1). Aus der Arbeit von FOCK, WESSELOW und PETRASCHEN entnehmen wir, daß der Energieausdruck das folgende Aussehen hat:

$$E_A = \frac{\int \psi^* H \psi dq}{\int \psi^* \psi dq} = \int \Phi^*(1, 2) \left[H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} \right] \Phi(1, 2) dq_1 dq_2 + E_R, \quad (10)$$

$$\text{mit } H_1 = H_F(q_1), \quad H_2 = H_F(q_2), \quad dq = dq_1 dq_2 \dots dq_{N+2},$$

$$\text{und } E_R = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(q) \left[-\frac{1}{2} \Delta - \frac{Z}{r} \right] \varphi_i(q) dq + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \int \frac{|\varphi_i(q)|^2 |\varphi_k(q')|^2 - \varphi_i(q) \varphi_i^*(q') \varphi_k^*(q) \varphi_k(q')}{|r-r'|} dq dq'. \quad (11)$$

Die Bezeichnung dq bedeutet Integration über die Raumkoordinaten und Summierung über die Spinkoordinaten.

Bei der Herleitung des Energieausdruckes (10) werden die Bedingungen (4) und (5) berücksichtigt. Es wird außerdem angenommen, daß die Zweielektronenfunktion auf die Einelektronenfunktionen φ_i ($i=1, \dots, N$) orthogonal ist:

$$\int \Phi(q, q') \varphi_i^*(q') dq' \equiv 0, \quad (i=1, 2, \dots, N). \quad (12)$$

Daß diese Annahme für die Eigenfunktion (3) nicht die Einschränkung der Allgemeinheit bedeutet, läßt sich leicht zeigen. Es sei $\Phi_0(q, q')$ eine antisymmetrische, und auf 2 normierte Zweielektronenfunktion, die die Bedingung (12) nicht erfüllt. Dann

läßt sich die Funktion $\Phi(q, q')$, die die Orthogonalitätsbedingung (12) erfüllt, aus dem $\Phi_0(q, q')$ folgendermaßen bilden

$$\Phi(q, q') = A[1 - \Omega(q, q')] \Phi_0(q, q') \quad (13)$$

$$\text{mit } \Omega(q, q') = \Omega(q) + \Omega(q') - \Omega(q) \Omega(q'), \quad (14)$$

wobei $\Omega(q)$ den folgenden Integraloperator bedeutet:

$$\Omega(q) f(q) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(q) \int \varphi_i^*(q') f(q') dq'. \quad (15)$$

(A ist eine Normierungskonstante). Die mit der Funktion $\Phi_0(q, q')$ gebildete Eigenfunktion des Atoms bezeichnen wir mit ψ_0 .

Wir behaupten, daß

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{V(N+2)!} \sum_{m=1}^{N+2} \sum_{n=m+1}^{N+2} (-1)^{n+m} \Phi(m, n) D(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N) \\ &= \frac{A}{V(N+2)!} \sum_{m=1}^{N+2} \sum_{n=m+1}^{N+2} (-1)^{n+m} \Phi_0(m, n) D(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N) = A \psi_0, \end{aligned} \quad (16)$$

d. h. die Eigenfunktion des Atoms ändert nur ihre Normierungskonstante, wenn wir die Funktion $\Phi_0(q, q')$ durch die Funktion $\Phi(q, q')$ ersetzen. Die Relation (16) läßt sich leicht beweisen. Es ist

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{A}{V(N+2)!} \sum_{m=1}^{N+2} \sum_{n=m+1}^{N+2} (-1)^{n+m} \{ [1 - \Omega(m, n)] \Phi_0(m, n) \} \\ &\quad \cdot D(\varphi_1 \dots \varphi_N | q_1, q_2, \dots, q_{m-1}, q_{m+1}, \dots, q_{n-1}, q_{n+1}, \dots, q_{N+2}). \end{aligned} \quad (17)$$

Um (16) zu beweisen, müssen wir zeigen, daß

$$\sum_{m=1}^{N+2} \sum_{n=m+1}^{N+2} (-1)^{n+m} \Omega(m, n) \Phi_0(m, n) D(\varphi_1 \dots \varphi_N | q_1, q_2, \dots, q_{m-1}, q_{m+1}, \dots, q_{n-1}, q_{n+1}, q_{N+2}) = 0. \quad (18)$$

Um dies einzusehen, entwickeln wir die Funktion Φ_0 nach den antisymmetrischen Eigenfunktionen des Operators $H_1 + H_2$:

$$\Phi_0(q, q') = \sum_{s=1}^{\infty} \sum_{t=s+1}^{\infty} a_{st} [\varphi_s(q) \varphi_t(q') - \varphi_s(q') \varphi_t(q)] . \quad (19)$$

Die Bezeichnung $\sum_{s=1}^{\infty}$ bedeutet die Summierung über die diskreten Eigenfunktionen und Integration über die Kontinuum-Eigenfunktionen. Mit (14), (15) und (19) erhalten wir

$$\Omega(q, q') \Phi_0(q, q') = \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{\infty} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=i+1}^N \right\} \cdot a_{ik} [\varphi_i(q) \varphi_k(q') - \varphi_i(q') \varphi_k(q)] ,$$

und damit wird

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^{N+2} \sum_{n=m+1}^{N+2} (-1)^{n+m+(N+1)+(N+2)} \Omega(m, n) \Phi_0(m, n) \\ \cdot D(\varphi_1, \dots, \varphi_N | q_1, q_2, q_{m-1}, q_{m+1}, \dots, q_{n-1}, q_{n+1}, \dots, q_{N+2}) \\ = \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^{\infty} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=i+1}^N \right\} a_{ik} \times \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \dots & \dots & \varphi_1(N+2) \\ \varphi_2(1) & \dots & \dots & \varphi_2(N+2) \\ \vdots & & & \\ \varphi_N(1) & \dots & \dots & \varphi_N(N+2) \\ \varphi_i(1) & \dots & \dots & \varphi_i(N+2) \\ \varphi_k(1) & \dots & \dots & \varphi_k(N+2) \end{vmatrix} . \end{aligned} \quad (21)$$

Dieser Ausdruck ist aber Null, da in jeder auftretenden Determinante wenigstens zwei Zeilen gleich sind. Damit sind die Behauptungen (18) bzw. (16) bewiesen.

Wir kommen nun zurück zur Bestimmung des $\Phi(q, q')$. Um für das $\Phi(q, q')$ eine Differentialgleichung herzuleiten, variieren wir den Energieausdruck (10) nach $\Phi(q, q')$, bei festgehaltenen φ_i ($i=1, 2, \dots, N$). Bei der Variation gelten als Nebenbedingungen die Gln. (4), (5) und (12). Die Bedingungen (12) lassen sich einfach durch Integralbedingungen ersetzen. Es sei

$$\int \Phi(q, q') \varphi_s^*(q') dq' = \sum_{i=1}^{\infty} c_{is} \varphi_i(q) \quad (s=1, 2, \dots, N), \quad (22)$$

$$\text{wobei } c_{is} = \int \varphi_i^*(q) \varphi_s^*(q') \Phi(q, q') dq dq'. \quad (23)$$

Wir ersetzen die Bedingungsgleichungen (12) durch die mit ihnen völlig äquivalenten Gleichungen

$$c_{is} = 0, \quad \left\{ \begin{array}{l} i=1, 2, \dots \\ s=1, 2, \dots, N \end{array} \right\}. \quad (24)$$

Unsere Variationsgleichung wird also

$$\delta \left[E_A - E \int \Phi^* \Phi dq_1 dq_2 - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{s=1}^N \lambda_{is} c_{is} - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{s=1}^N \bar{\lambda}_{is} c_{is}^* \right] = 0. \quad (25)$$

Hier sind E , λ_{is} und $\bar{\lambda}_{is}$ LAGRANGESCHE Multiplikatoren. Wir haben die zu den Bedingungen (24) konjugiert komplexen Gleichungen als unabhängige Bedingungen betrachtet, um $\Phi(q, q')$ und $\Phi^*(q, q')$ voneinander unabhängig variieren zu können.

Aus der Variation des $\Phi^*(q, q')$ erhalten wir

$$\int \delta \Phi^*(1, 2) \left\{ \left(H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} - E \right) \Phi(1, 2) - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{s=1}^N \lambda_{is} \varphi_i(1) \varphi_s(2) \right\} dq_1 dq_2 = 0. \quad (26)$$

Wir müssen noch berücksichtigen, daß $\Phi^*(q, q')$, entsprechend der Gl. (4), antisymmetrisch zu sein hat und schreiben es deshalb in der Form

$$\delta \Phi^*(q, q') = \delta \varphi^*(q, q') - \delta \varphi^*(q', q), \quad (27)$$

wobei $\delta\varphi^*(q, q')$ nunmehr eine beliebige Funktion ist. Setzt man (27) in (26) ein, erhält man

$$\int \delta\varphi^*(1, 2) \left\{ \left(H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} - E \right) \Phi(1, 2) - \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{s=1}^N \frac{\bar{\lambda}_{is}}{2} \varphi_i(1) \varphi_s(2) + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{s=1}^N \frac{\bar{\lambda}_{is}}{2} \varphi_i(2) \varphi_s(1) \right\} dq_1 dq_2 = 0, \quad (28)$$

und davon die Integrodifferentialgleichung für $\Phi(1, 2)$:

$$\left(H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} - E \right) \Phi(1, 2) = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{s=1}^N \frac{\bar{\lambda}_{is}}{2} [\varphi_i(1) \varphi_s(2) - \varphi_i(2) \varphi_s(1)]. \quad (29)$$

Gl. (29) läßt sich auf eine andere Form bringen. Wir multiplizieren von links mit $\varphi_k^*(1)$ und integrieren über q_1 .

$$\text{Dann wird}^{13} \int \varphi_k^*(1) \frac{1}{r_{12}} \Phi(1, 2) dq_1 = \sum_{s=1}^N \frac{\bar{\lambda}_{ks}}{2} \varphi_s(2) - \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\bar{\lambda}_{ik}}{2} \varphi_i(2) \quad (k=1, 2, \dots, N). \quad (30)$$

Setzt man (30) in (29) ein, erhält man

$$\left(H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} - E \right) \Phi(1, 2) = \sum_{s=1}^N \varphi_s(1) \int \varphi_s^*(q) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|} \Phi(q, 2) dq + \sum_{i=N+1}^{\infty} \sum_{s=1}^N \frac{\bar{\lambda}_{is}}{2} \varphi_i(1) \varphi_s(2). \quad (31)$$

Multiplikation von links mit $\varphi_k^*(2)$ und Integration über q_2 ergibt

$$\begin{aligned} \int \varphi_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi(1, 2) dq_2 &= \sum_{s=1}^N \varphi_s(1) \int \varphi_s^*(q) \varphi_k^*(q') \frac{\Phi(q, q')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dq dq' \\ &\quad + \sum_{i=N+1}^{\infty} \frac{\bar{\lambda}_{ik}}{2} \varphi_i(1), \quad (k=1, 2, \dots, N), \end{aligned} \quad (32)$$

und damit wird (31) zu

$$\begin{aligned} \left(H_1 + H_2 + \frac{1}{r_{12}} - E \right) \Phi(1, 2) &= \sum_{s=1}^N \varphi_s(1) \int \varphi_s^*(q) \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|} \Phi(q, 2) dq \\ &\quad + \sum_{s=1}^N \varphi_s(2) \int \varphi_s^*(q) \frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}|} \Phi(1, q) dq \\ &\quad - \sum_{s=1}^N \sum_{t=1}^N \varphi_s(1) \varphi_t(2) \int \varphi_s^*(q) \varphi_t^*(q') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Phi(q, q') dq dq' \end{aligned} \quad (33)$$

oder mit den Bezeichnungen (15) und (14)

$$\left[H_1 + H_2 + (1 - \Omega_{12}) \frac{1}{r_{12}} \right] \Phi(1, 2) = E \Phi(1, 2) \quad (\Omega_{12} = \Omega(1, 2)). \quad (34)$$

Ganz ähnlich erhalten wir aus der Variation nach Φ die Gleichung für Φ^* :

$$\left[H_1^* + H_2^* + (1 - \Omega_{12})^* \left(\frac{1}{r_{12}} \right)^* \right] \Phi^* = E \Phi^*. \quad (35)$$

Aus den Gln. (34) und (35) sieht man, daß $E^* = E$ ist, womit die Gl. (35) die zu (34) konjugiert komplexe Gleichung wird, deren Inhalt mit dem der Gl. (34) identisch ist.

Unser Resultat ist also, daß die beste Valenzelek-

troneneigenfunktion $\Phi(q, q')$ aus der Gl. (34) zu bestimmen ist; vorausgesetzt, daß der Einfluß der Valenzelektronen auf die Rumpffunktionen vernachlässigt wird. Die Gl. (34) ist eine spezielle Form der BETHE-GOLDSTONE-Gleichung. $(1 - \Omega_{12})$ ist ein Projektionsoperator mit der folgenden Eigenschaft: Entwickelt man eine beliebige antisymmetrische Funktion $f(1, 2)$ nach den Eigenfunktionen des Operators $H_1 + H_2$, dann ergibt sich auf Grund der Definition des Ω_{12} :

¹³ Da der Operator H_1 hermitesch ist, können wir schreiben

$$\int \varphi_k^*(1) H_1 \Phi(1, 2) dq_1 = \int \Phi(1, 2) H_1^* \varphi_k^*(1) dq_1 = E_k \int \Phi(1, 2) \varphi_k^*(1) dq_1 = 0.$$

$$\begin{aligned}
 (1 - \Omega_{12}) f(1, 2) &= (1 - \Omega_{12}) \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=i+1}^{\infty} b_{ik} [\varphi_i(1) \varphi_k(2) - \varphi_i(2) \varphi_k(1)] \\
 &= \sum_{i=N+1}^{\infty} \sum_{k=i+1}^{\infty} b_{ik} [\varphi_i(1) \varphi_k(2) - \varphi_i(2) \varphi_k(1)],
 \end{aligned}$$

d. h. $(1 - \Omega_{12})$ entfernt die Rumpfelektroneneigenfunktionen $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ aus der Entwicklung des $f(1, 2)$.

Die Behandlung des Problems bei FOCK, WESSELOW und PETRASHEN unterscheidet sich von unserer Herleitung dadurch, daß dort im Energieausdruck (10) die Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ mit der Funktion Φ gleichzeitig variiert werden. Dann ergeben sich für die φ_i kompliziertere Gleichungen als im

HARTREE-FOCKschen Verfahren, und für das $\Phi(1, 2)$ ergibt sich eine Gleichung, in der neben dem Operator

$$\left[H_1 + H_2 + (1 - \Omega_{12}) \frac{1}{r_{12}} \right]$$

noch weitere Operatoren auftreten, in bezug deren auf die Arbeit von FOCK, WESSELOW und PETRASHEN hingewiesen sei.

Die Temperaturabhängigkeit der Elektroendosmose von Quecksilber

VON HANS KNOF und ALFRED KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforschg. 14 a, 1020—1023 [1959]; eingegangen am 30. September 1959)

Die elektrokinetische Beweglichkeit α des Quecksilbers beträgt bei -20°C $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, durchläuft bei 165°C mit $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ein Maximum und fällt dann wieder auf $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 278°C ab. Der Verlauf stimmt mit einer Theorie überein, nach der α im wesentlichen proportional zu $\lambda_\infty^2/\eta_\infty$ ist (λ_∞ = mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen, η_∞ = Viskosität). Die theoretischen α -Werte sind aber um den Faktor 10 zu groß. α erweist sich als unabhängig vom Wandmaterial (Glas, Eisen, Platin, Germanium).

An der Grenze zwischen Quecksilber und einer festen Wand treten in einem tangential gerichteten äußeren elektrischen Feld Kräfte auf, die das Quecksilber zur Kathode transportieren¹. Als elektrokinetische Beweglichkeit α bezeichnet man die Geschwindigkeit des Quecksilbers relativ zur Wand, dividiert durch die Feldstärke. Vorläufige Messungen ergaben $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 80°C . In der vorliegenden Arbeit wird über weitere und genauere Messungen von α berichtet, insbesondere über seine Abhängigkeit vom Wandmaterial und von der Temperatur.

Apparatur

Für die Messungen diente eine Apparatur nach Abb. 1. Sie enthält eine 100 cm lange U-förmig gebogene Kapillare aus Jenaer Geräteglas von 1,5 mm in-

nerem und 6 mm äußerem Durchmesser, die mit einem Diaphragmapulver von etwa 0,1 mm Korn-Durchmesser gefüllt ist. Das Pulver wird beiderseits durch eingeschmolzene grobkörnige Glasfilterplatten (6 mm Durchmesser) festgehalten. Das Diaphragma bestand für verschiedene Versuche aus Weichglaskugeln (Durchmesser 0,10 bis 0,12 mm), die auch allseitig mit Eisen im Vakuum schwachdurchsichtig bedampft oder durch Kathodenzerstäubung mit Platin lichtdurchlässig überzogen waren. Auch Germaniumpulver (p- und n-leitend gemischt) gleicher Größe und Splitter aus Jenaer Geräteglas (Durchmesser 0,12 bis 0,15 mm; in der Kapillare gesintert) wurden verwendet.

Oberhalb der Kapillare befanden sich weite Rohre, deren Durchmesser mit 12 mm so groß gewählt waren, daß die Kapillarkräfte keinen wesentlichen Einfluß auf die Messungen hatten. Die Oberfläche der beiden Kovarelektroden unterhalb der weiten Meniskenrohre wurden jeweils durch ein elektrochemisches Verfahren sorgfältig von Oxydschichten befreit.

Zum Füllen wurde die Apparatur auf 10^{-6} Torr ausgepumpt, die Kapillare mehrere Stunden lang bei 400°C ausgeheizt, das Quecksilber im Vakuum auf eine der Fritten gekippt und mit einseitigem Atmosphärendruck in die Kapillare gepreßt. Argon oder Stickstoff als Schutzgas über den Menisken verhütete eine Verunreinigung der spiegelnden Quecksilberkuppe.

¹ A. KLEMM, Z. Naturforschg. 13 a, 1039 [1958]. In dieser Arbeit sind folgende Berichtigungen vorzunehmen:

S. 1040, Gl. (12): $a_{12}/a_{11} = -\alpha/\alpha$;

S. 1041, Gl. (24): $n_0 - n$ statt $n - n_0$;

Gl. (27): $-v^-$ statt v^- ;

S. 1042, Gl. (33): $d\zeta'' d\zeta'$ statt $d\zeta'' - d\zeta'$.