

# Genäherte natürliche Orbitale für die Grundzustände von Li und Li<sup>-</sup>; Elektronenaffinität von Li<sup>-</sup>

NORBERT GRÜN

Institut für Theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 27 a, 843—849 [1972]; eingegangen am 2. Oktober 1971)

*Approximate Natural Orbitals for the Groundstates of Li and Li<sup>-</sup>; Electron-Affinity of Li<sup>-</sup>*

Starting from a set of Slater-type atomic orbitals with seven s-, four p-, one d- and one f-type functions the total wavefunction is constructed by a CI-calculation. The highest degree of the secular equation is 84 for Li(<sup>2</sup>S) and 142 for Li<sup>-</sup>(<sup>1</sup>S). By diagonalizing the first-order density matrices approximate natural orbitals are obtained. These are analysed and used again in a further CI-calculation. The best values for the electron-affinity are 0.572 eV and 0.614 eV. For the latter value only the correlation energy of the L-shell of Li<sup>-</sup> is considered.

## Einleitung

Ein Weg zur Berechnung der Mehrelektronensysteme der Atome, Ionen und Moleküle ist die Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI-Methode). Die Gesamtzustandsfunktion wird als Summe von Slater-Determinanten angesetzt. Jede Determinante ist aus Einelektronenfunktionen (EEF) aufgebaut, die zu einer bestimmten Konfiguration aus einem im Idealfall vollständigen Satz von normierten Orbitalen gehören. Sind die Orbitale orthogonal, so sind es die Determinanten ebenfalls und das Variationsverfahren liefert eine einfache Säkulargleichung zur Bestimmung der Energie. Das Problem bei der praktischen Berechnung ist die Auswahl der Konfigurationen und die im allgemeinen schlechte Konvergenz. Einen teilweisen Ausweg aus dieser Schwierigkeit bieten die von LÖWDIN<sup>1</sup> eingeführten natürlichen Orbitale (NO).

Für Li und Li<sup>-</sup> existieren für die Grundzustände eine Reihe zum Teil sehr umfangreicher und genauer Berechnungen. Eine CI-Rechnung von WEISS<sup>2</sup> auf der Grundlage eines STO-Basisatzes liefert gute Ergebnisse für Li und Li<sup>-</sup>. Eine Analyse der Wellenfunktion von Weiss für Li<sup>-</sup> mit NO's wurde durchgeführt<sup>3</sup>. Eine weitere Berechnung der NO's für Li<sup>-</sup> geht von der „separated-pair“-Approximation aus<sup>4</sup>. Für Li existieren sehr genaue NO's, die aus Wellenfunktionen vom Hylleraas-Typ mit expliziten  $r_{ij}$  Gliedern gewonnen wurden<sup>5</sup>.

Ausgehend von einem etwas kleineren Basisatz von STO's als Weiss werden in dieser Arbeit mit

der CI-Methode für Li(<sup>2</sup>S) und Li<sup>-</sup>(<sup>1</sup>S) genäherte Zustandsfunktionen berechnet und durch Diagonalisierung der Dichtematrizen erster Ordnung genäherte natürliche Orbitale gewonnen. Die Verwendung der NO's in weiteren CI-Rechnungen zeigt deutlich ihre guten Konvergenzeigenschaften. Ein Vergleich der NO's bringt einigen Aufschluß über die Natur der Stabilität von Li<sup>-</sup>.

## Rechnung und Ergebnisse

Alle Größen sind in atomaren Einheiten (at. E.) angegeben, dabei ist die Energieeinheit 1 DRy.

### a) Aufbau der Gesamtfunktion

Als Ausgangs-EEF werden STO's gewählt.

$$\varphi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi; \xi) = A_n r^{n-1} e^{-\xi r} Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \quad (1)$$

Sie sind normiert. Der endgültige Satz beträgt sieben s-, vier p-, eine d- und eine f-Funktion.

Da sich beim Aufbau der Determinanten aus nichtorthogonalen EEF'en die Berechnung der Matrixelemente des Hamilton-Operators und die Energieberechnung wegen des Auftretens einer von der Einheitsmatrix verschiedenen Überlappungsmatrix schwieriger gestaltet, wurden die STO's nach Schmidt orthogonalisiert und erneut normiert.

In dem CI-Ansatz

$$\psi = \sum_i c_i \psi_i = \sum_i c_i \sum_k a_{ik} \Phi_k \quad (2)$$

bestehen die Zustandsfunktionen  $\psi_i$  aus Determinanten  $\Phi_k$ , deren Koeffizienten  $a_{ik}$  so gewählt sind, daß die  $\psi_i$  zu den Termen <sup>2</sup>S von Li bzw. <sup>1</sup>S von Li<sup>-</sup> gehören. Die  $\Phi_k$  sind aus den orthogonalen EEF'en

Sonderdruckanforderungen an Dr. N. GRÜN, Institut für Theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität, D-6300 Gießen, Leihgesterner Weg 108.



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.

aufgebaut. Nach mehreren Zwischenrechnungen, die zur Optimalisierung der Exponentialparameter  $\xi$  in (1) und zur Aussiebung der weniger wichtigen  $\psi_i$ 's (auf Grund ihrer Entwicklungskoeffizienten  $c_i$ ) dienten, bestand der endgültige Ansatz für Li aus 84  $\psi_i$ 's aufgebaut aus 234 Determinanten und für Li<sup>-</sup> aus 142  $\psi_i$ 's aufgebaut aus 817 Determinanten.

Die Exponentialparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die auffälligen Unterschiede zwischen Li und Li<sup>-</sup> sind natürlich durch die Freigabe der Parameter bei der Optimalisierung bedingt. Zum Beispiel ist es für Li<sup>-</sup> energetisch günstiger, die 2s'-Funktion für eine Korrelation der L-Schale zu verwenden (also kleiner Parameter) als für die Korrelationsenergie der K-Schale, was einem größeren Parameter wie bei Li entsprechen würde. Derselbe Gang ist schon bei den HF-Rechnungen für Li (l.c.<sup>6</sup>) und Li<sup>-</sup> (l.c.<sup>7</sup>) zu beobachten. Ein Vergleich mit den Parametern von WEISS<sup>2</sup> ist schwer möglich, da er mehr EEF'en verwendet und die Parameter für mehrere Funktionen mit verschiedenen  $n$ -Werten [Formel (1)] von vornherein gleich wählte.

Die Tab. 2 enthält die Gesamtenergie und die Energiewerte anderer Autoren. Außerdem sind die Summen der Koeffizientenquadrate aufgespalten nach Anregungen in Bezug auf die Grundkonfigurationen  $1s^2s3$  für Li und  $1s^2s3^2$  für Li<sup>-</sup> angegeben<sup>8</sup>. Die hier angewandte Methode liefert für Einfachanregungen wesentliche Beiträge, was natürlich bei einer CI-Rechnung mit HF-Orbitalen nicht der Fall ist.

#### b) Genäherte natürliche Orbitale

Die natürlichen Spin-Orbitale werden durch Diagonalisierung der Einteilchendichtematrix

$$\gamma(1, 1') = N \int \psi(1, 2, \dots, N) \psi^*(1', 2, \dots, N) \cdot d\tau_2 \dots d\tau_N \quad (3)$$

gewonnen.  $\gamma$  kann mit ihnen in der Form

$$\gamma(1, 1') = \sum_k n_k \chi_k(1) \chi_k^*(1') \quad (4)$$

geschrieben werden. Die  $n_k$  sind positive Zahlen  $\leq 1$ , werden als Besetzungszahlen interpretiert und sind sich in (4) nach abnehmender Größe vorzustellen. Die Verwendung der natürlichen Spin-Orbitale gewährleistet beste Konvergenz in dem Sinne, daß die

Tab. 1. Exponentialparameter der verwendeten Slater-Funktionen.

	1s	1s'	2s	2s'	3s	3s'	4s	2p	2p'	2p''	3p	3d	4f
Li	2,435	5,067	0,667	2,938	2,9	1,116	7,0	3,33	4,88	6,047	1,578	5,722	7,513
HF <sup>6</sup>	2,4803	4,7071	0,66	1,0	1,735 <sup>+</sup>	0,35 <sup>+</sup>							
Li <sup>-</sup>	2,377	3,985	0,649	0,298	0,518	6,467	0,713	0,487	3,837	7,5	4,16	5,704	7,574
HF <sup>7</sup>	2,4739	4,6925	0,5352	0,2675	1,0287 <sup>+</sup>	1,635 <sup>+</sup>							

<sup>+</sup> Diese Zahlen gehören zu 2s-Orbitalen.

Tab. 2. Ergebnisse der CI-Rechnung mit orthogonalisierten STO's.

Konfiguration	Li Zahl der $\psi_i$	$\sum c_i^2$	Konfiguration	Li <sup>-</sup> Zahl der $\psi_i$	$\sum c_i^2$
$1s^2s3$	1	0,947944	$1s^2s3^2$	1	0,636255
Einfachanregungen	12	0,048747	Einfachanregungen	10	0,231191
Zweifachanregungen	55	0,003223	Zweifachanregungen	55	0,129846
Dreifachanregungen	16	0,000086	Dreifachanregungen	55	0,002415
			Vierfachanregungen	21	0,000295
Energie:		- 7,475849	Energie:		- 7,495973
HF <sup>6</sup>		- 7,432726	HF <sup>7</sup>		- 7,428230
CI <sup>2*</sup>		- 7,47710	CI <sup>2*</sup>		- 7,49561
Hylleraas-Typ <sup>5</sup>		- 7,478025	separated-pair <sup>4</sup>		- 7,49303
Brückner-Goldstone-Gleichung, <sup>9</sup>		- 7,478 ± 0,002			
Experiment <sup>10</sup>		- 7,478069	Experiment <sup>4</sup> (extrapolierter Wert)		- 7,50040

\* 45 Konfigurationen für Li; 55 Konfigurationen für Li<sup>-</sup>.

Summe der  $|c_i|^2$  in (2) beim Aufbau der Determinanten aus den  $m$   $\chi_k$ 's mit den größten Besetzungszahlen stets größer ist als die entsprechende Summe bei Verwendung von  $m$  Orbitalen eines anderen orthonormierten Satzes von EEF'en.

Für einen definierten Zustand mit bestimmter  $S_z$ -Komponente des Spins kann man (4) schreiben

$$\begin{aligned} \gamma(1, 1') &= \gamma_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1') \alpha(s_1) \alpha^*(s_1') \\ &\quad + \gamma_\beta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1') \beta(s_1) \beta^*(s_1'), \\ \gamma_\alpha &= \sum_{k\alpha} n_{k\alpha} \chi_{k\alpha} \chi_{k\alpha}^* ; \quad \gamma_\beta \text{ entsprechend.} \end{aligned} \quad (5)$$

Die spinfreien Orbitale  $\chi_{k\alpha}$  und  $\chi_{k\beta}$  werden als natürliche Orbitale bezeichnet. Für unsere genäherten Zustandsfunktionen  $\psi$  der Form (2) lassen sich die  $\gamma_\alpha$  und  $\gamma_\beta$  schreiben

$$\gamma_{\alpha/\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{i,j} d_{ij}(\alpha/\beta) \bar{\varphi}_i(\mathbf{r}) \bar{\varphi}_j^*(\mathbf{r}'). \quad (6)$$

$\bar{\varphi}_i$  sind die aus den  $\varphi_i$  gewonnenen orthonormierten EEF'en.

Die Matrizen  $(d_{ij}(\alpha/\beta))$  sind für <sup>1</sup>S von Li<sup>-</sup> identisch, für <sup>2</sup>S von Li aber verschieden. Sie zerfallen weiter wegen der verschiedenen räumlichen Symmetrien der  $\bar{\varphi}_i$  in Teilmatrizen von den Dimensionen  $7 \times 7$  für die s-Funktionen,  $4 \times 4$  für die p-Funktionen,  $1 \times 1$  für die d- und f-Funktion. Die Diagonalisierung dieser Teilmatrizen liefert als Eigenwerte die Besetzungszahlen  $n_k$ . Die Eigenvektoren bilden die Entwicklungskoeffizienten der  $\chi_k$ 's nach den  $\bar{\varphi}_i$ .

Das Aufstellen von Zustandsfunktionen mit den so gewonnenen neuen orthonormierten Basissätzen der  $\chi_k$  ergibt für Li wegen der verschiedenen Ortsabhängigkeit der NO's zu den Spins  $\alpha$  und  $\beta$  Schwierigkeiten. Schon die Determinante aus den beiden  $\alpha$ -NO's und dem  $\beta$ -NO mit den größten Besetzungszahlen ist keine <sup>2</sup>S-Funktion, sondern ein Gemisch aus einer Quartett- und einer Duplett-Funktion. Im Prinzip kann man natürlich einen Projektionsoperator zur Herausprojektion des <sup>2</sup>S-Anteils anwenden<sup>11</sup>. Die entstehenden Determinanten und damit die einzelnen  $\psi_i$  sind aber dann nicht mehr orthogonal, was den Vorteil eines orthonormierten Basissatzes wegfallen läßt. Deshalb wurden für Li zusätzlich „mittlere natürliche Orbitale“ berechnet. Sie ergeben sich durch Diagonalisierung der Matrix

$$[(d_{ij}(\alpha) + d_{ij}(\beta))/2].$$

In Tab. 3 sind die Besetzungszahlen der NO's für Li und Li<sup>-</sup> angegeben. Vergleichswerte anderer Autoren sind aufgeführt. Die Werte für p-, d- und f-Symmetrien sind entsprechend ihrer Entartung mit  $(2l+1)$  multipliziert<sup>12</sup>. Dabei sind die Besetzungszahlen den Benennungen in der ersten Spalte so zugeordnet, daß die Zahlen entweder die gleiche Größenordnung oder, soweit es übersehen werden konnte, die Orbitale die gleiche Bedeutung haben. Da die Besetzungs-

Tab. 3. Besetzungszahlen der natürlichen Orbitale für Li und Li<sup>-</sup>.

	Li Spin $\alpha$	Ref. 5	Spin $\beta$	Ref. 5	mittlere	Li <sup>-</sup>	Ref. 3	Ref. 4
$\chi_{s1}$	0,996 733	0,996 679	0,996 452	0,996 479	0,996 603	0,997 107	0,996 806	0,996 922
$\chi_{s2}$	0,999 580	0,999 504			0,499 830	0,873 822	0,881 788	0,867 431
$\chi_{s3}$						12 894	6 384	83
$\chi_{s4}$	1 291	1 327	1 374	1 319	1 285	903	1 170	1 245
$\chi_{s5}$	10	31	28	33	18	34	31	11
$\chi_{s6}$	1	3	3	2	1	13		
$\chi_{s7}$	0		1		1	1		
$\chi_{s8}$	0		0		0			
$\chi_{s9}$			0					
$\chi_{p1}$						0,113 317	0,111 760	0,132 270
$\chi_{p2}$	1 895	1 816	1 869	1 871	1 882	1 751	1 688	1 683
$\chi_{p3}$	346	408	140	143	234	74	50	47
$\chi_{p4}$	55	81	48	12	60		22 <sup>+</sup>	35 <sup>+</sup>
$\chi_{p5}$	7	8	5	1	7	5	2	2
$\chi_{d1}$	71	100	71	100	71	71	74	82
							208 <sup>+</sup>	183 <sup>+</sup>
$\chi_{f1}$	9	11	9	11	9	9	8	8
$\sum n_k$	1,999 998	1,999 968	1,000 000	0,999 971	1,500 001	2,000 001	1,999 992	2,000 002

\* Diese Zahlen gehören zu weiteren p- bzw. d-Funktionen der L-Schale.

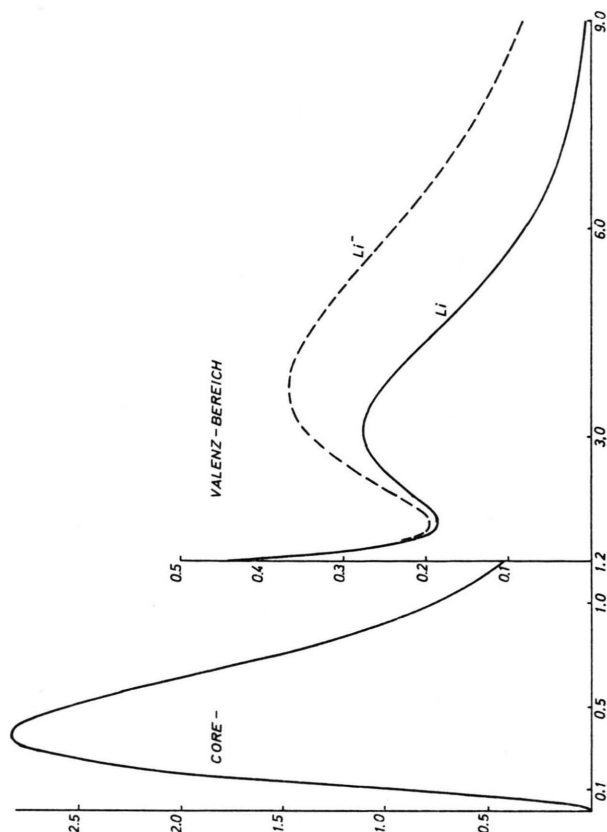


Abb. 3.

Abb. 1. Radiale Dichteverteilung der ersten s-Typ-NO's.

Aufgetragen ist  $4\pi r^2 \chi(r^2)$  über  $r$ .

- Kurve 1: Li  $\chi_{s1a}$  (0,362, 1,435); 2,40; (3,73, 0,002)<sup>13</sup>;  
 ähnliche Kurven:  
 Li  $\chi_{s1\beta}$  (0,364, 1,402)  
 Li  $\chi_{s1}^{14}$  (0,364, 1,405)  
 Li<sup>-</sup>  $\chi_{s1}$  (0,363, 1,412)
- Kurve 2: Li  $\chi_{s2a}$  (0,250, 0,004); 0,60; (3,056, 0,274);  
 ähnliche Kurven:  
 Li  $\chi_{s2}$  (0,298, 0,030); 0,83; (3,073, 0,275)
- Kurve 3: Li<sup>-</sup>  $\chi_{s2}$  (0,266, 0,015); 0,83; (3,652, 0,185)
- Kurve 4: Li<sup>-</sup>  $\chi_{s3}$  (0,259, 0,041); 0,782; (2,374, 0,188);  
 5,13; (8,94, 0,093)
- Kurve 5: Li  $\chi_{s4a}$  (0,198, 1,548); 0,541; (1,012, 0,783);  
 2,321; (3,55, 0,016)  
 ähnliche Kurven:  
 Li  $\chi_{s4\beta}$  (0,193, 1,573); 0,549; (1,046, 0,769)  
 Li  $\chi_{s4}$  (0,195, 1,566); 0,541; (1,011, 0,785);  
 2,305; (3,50, 0,016)  
 Li<sup>-</sup>  $\chi_{s4}$  (0,161, 1,950); 0,505; (0,958, 0,673);  
 2,205; (3,37, 0,026); 6,8; (10,5, 0,003)

Abb. 2. Radiale Dichteverteilung der ersten p-Typ-NO's.

Aufgetragen ist  $4\pi r^2 \chi(r^2)$  über  $r$ .

- Kurve 1: Li<sup>-</sup>  $\chi_{p1}$  (4,208, 0,190)<sup>13</sup>
- Kurve 2: Li  $\chi_{p2a}$  (0,554, 1,470)  
 ähnliche Orbitale:  
 Li  $\chi_{p2\beta}$  (0,557, 1,446)  
 Li  $\chi_{p2}^{14}$  (0,556, 1,458)  
 Li<sup>-</sup>  $\chi_{p2}$  (0,536, 1,541); 2,20; (4,15, 0,002)<sup>13</sup>
- Kurve 3: Li  $\chi_{p3a}$  (0,385, 0,247); 0,796; (1,842, 0,506)  
 ähnliche Orbitale:  
 Li  $\chi_{p3}$  (0,371, 0,395); 0,774; (1,651, 0,502)
- Kurve 4: Li  $\chi_{p3\beta}$  (0,337, 0,980); 0,714; (1,271, 0,645)

Abb. 3. Die radiale Gesamtdichteverteilung von Li und Li<sup>-</sup> aufgetragen über  $r$ .

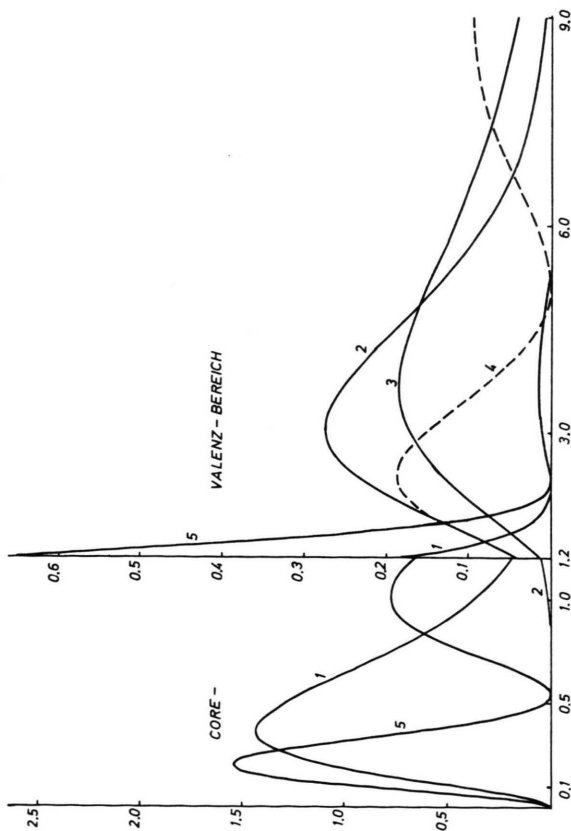


Abb. 1.

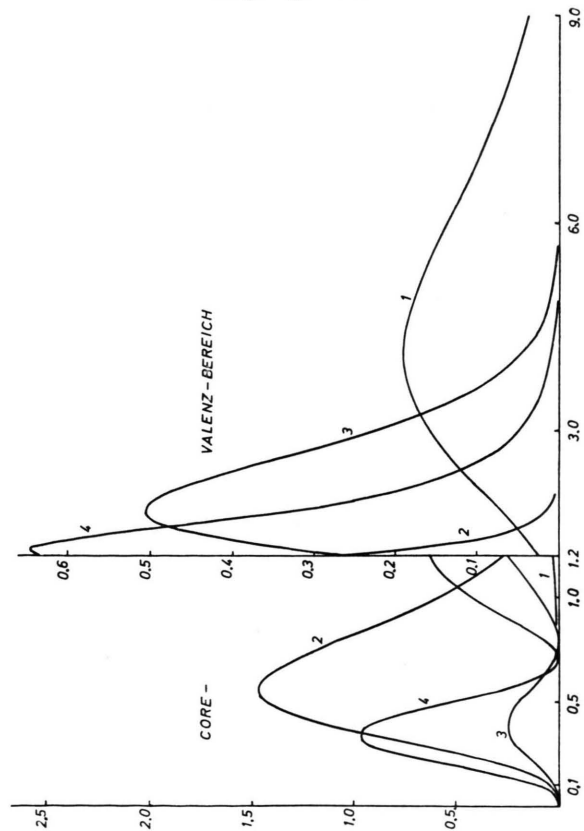


Abb. 2.

zahlen sich erst in zweiter Ordnung ändern, wenn in der Wellenfunktion eine Änderung erster Ordnung vorgenommen wird, sind die teilweise recht guten Übereinstimmungen der verschiedenen Autoren verständlich. Der auffälligste Unterschied liegt für  $\chi_{s3}$  von Li<sup>-</sup> vor. Wie Kurve 4 der Abb. 1 zeigt, hat dieses Orbital im Valenzbereich eine Nullstelle und ein relativ hohes Maximum zwischen der K- und L-Schale. Ein solches Orbital wird durch eine „separated-pair“-Berechnung, die sich nur mit Korrelationen innerhalb der Schalen befaßt, nicht beschrieben. Aber auch die CI-Rechnung von Weiss bringt – wahrscheinlich wegen fehlender Konfigurationen – nur die Hälfte der hier erhaltenen Besetzungszahl. Die größeren Abweichungen von 2 bzw. 1 in der letzten Zeile für die Wellenfunktionen vom Hylleraas-Typ sind durch Weglassen einiger kleiner Besetzungszahlen gegenüber der Originalarbeit bedingt. Die Besetzungszahlen bis auf diejenige, die zu  $\chi_{s2}$  gehört und, wie Abb. 1 und 2 zeigen, auch die Orbitale für die mittleren  $\chi_k$  weichen nicht stark von denjenigen für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -NO's ab. Es ist daher zu vermuten, daß ihre Verwendung in CI-Rechnungen dieselben guten Konvergenzeigenschaften zeigt, wie es für die „exakten“ Orbitale der Fall ist.

Die Abb. 1 zeigt die radiale Dichteverteilung der ersten NO's vom s-Typ und Abb. 2 dasselbe für die ersten p-Typ-Orbitale. Da  $4\pi r^2 \chi^2(r)$  über  $r$  aufgetragen ist, summieren sich die Flächen unter jeder Kurve zu eins. Der „core“-Bereich oder die K-Schale ist durch  $\chi_{s1}$  festgelegt und der „Valenzbereich“ oder die L-Schale durch  $\chi_{s2\alpha}$  für Li und  $\chi_{s2}$  für Li<sup>-</sup>. Während die K-Schale für Li und Li<sup>-</sup> fast exakt übereinstimmt, verschiebt sich das Maximum und die Reichweite der L-Schale für Li<sup>-</sup> zu größeren  $r$ -Werten. Das zeigt noch besser die radiale Gesamtdichteverteilung in Abb. 3, zu der die Hauptbeiträge wegen der großen Besetzungszahlen von den  $\chi_{s1}$  und  $\chi_{s2}$  geliefert werden. Die restlichen gezeichneten Orbitale können nur zum Teil eindeutig der K- oder L-Schale zugeordnet werden. Ohne die Möglichkeit einer unitären Transformation untersucht zu haben<sup>5, 15</sup>, wurden mit den vorliegenden NO's und den HF-Orbitalen für 1s und 2s von Li und Li<sup>-</sup> folgende Überlappungen erzielt:

für Li:

$$(\chi_{s1}, 1s_{\text{HF}}) = 0,99999 \text{ und } (\chi_{s2}, 2s_{\text{HF}}) = 0,99996,$$

für Li<sup>-</sup>:

$$(\chi_{s1}, 1s_{\text{HF}}) = 0,99999 \text{ und } (\chi_{s2}, 2s_{\text{HF}}) = 0,99529.$$

### c) Zustandsfunktionen mit natürlichen Orbitalen

Die Energien der ersten „natürlichen“ Determinante – aufgebaut aus den NO's mit den größten Besetzungszahlen – und einer Reihe von CI-Rechnungen mit den mittleren NO's für Li sind in Tab. 4 und die entsprechenden Ergebnisse für Li<sup>-</sup> in Tab. 5 angegeben. Der Unterschied der HF-Energie und derjenigen mit der natürlichen Determinante ist gering und nahezu gleich den hier auftretenden Einzelanregungsenergien. Die Energien der ausführlichen CI-Rechnungen 2 mit 120  $\psi_i$ 's für Li und 164 für Li<sup>-</sup> stellen fast das Optimum dar, was mit dem vorliegenden Basissatz (Tab. 1) erreicht werden kann<sup>16</sup>. Die guten Konvergenzeigenschaften der NO's sind aus den Rechnungen 3 und 4 ersichtlich.

Wegen der geringen Abweichung der HF-Energie und den Resultaten der ersten Zeile der Tab. 4 und 5 kann man mit einer gewissen Berechtigung die Werte in den letzten Spalten als Korrelationsenergien betrachten.

Die Summe der Koeffizientenquadrate für die Rechnungen 2 sind:

natürliche Determinante:

$$0,996325 \text{ für Li und } 0,870569 \text{ für Li}^-,$$

Einfachanregungen:

$$0,000021 \text{ für Li und } 0,000043 \text{ für Li}^-,$$

Zweifachanregungen:

$$0,003651 \text{ für Li und } 0,128968 \text{ für Li}^-,$$

Dreifachanregungen:

$$0,000002 \text{ für Li und } 0,000032 \text{ für Li}^-,$$

Vierfachanregungen:

$$0,000388 \text{ für Li}^-.$$

Gegenüber den Werten aus Tab. 2 ist eine deutliche Abnahme der Beiträge von Ein- und Dreifachanregungen festzustellen.

### d) Die Elektronenaffinität

Mit HF-Rechnungen ist man, wie die Energiewerte der Tab. 2 zeigen, nicht in der Lage, die Existenz von Li<sup>-</sup> vorauszusagen. Der Grund dafür könnte in der doppelten Besetzung des 2s-Orbitals von Li<sup>-</sup> bei dieser Methode gesehen werden. Aber auch UHF-Rechnungen ergeben, wie GODDARD, III<sup>17</sup> zeigen konnte, kein positives Resultat. Dieser Autor erreichte aber mit der GF-Methode, die auch noch als „independent-particle“-Methode bezeichnet werden kann, eine positive Aussage über die Stabilität von Li<sup>-</sup>. Die GF-Methode beinhaltet mehr an Korrelationsenergie als die HF-Rechnung. Der Gewinn an Korrelationsenergie beim Einbau eines zusätzlichen



Ansatz	Energie	$\Delta E_1$ in $\frac{0}{0}^a$	$\Delta E_1^b$
1 natürliche Determinante, $ \chi_{s1} \chi_{s2} \cdot \chi_{s1} $ natürliche Determinante, „exakte“ NO, <sub>s</sub> <sup>5</sup> HF-Determinante <sup>6</sup>	— 7,432693 — 7,432636 — 7,432726		
2 120 $\psi_i$	— 7,476135	100	
3 $1 + \chi_{s4}, \chi_{p2}, \chi_{p3}$ 22 $\psi_i$	— 7,469980	85,8	
4 $3 + \chi_{s5}, \chi_{p4}, \chi_{p5}, \chi_{d1}, \chi_{f1}$ 66 $\psi_i$	— 7,475900	99,5	
5 Zweifachanregung, in 1 $\chi_{s1}^2$ ersetzt 33 $\psi_i$	— 7,473829		0,041136
6 Zweifachanregung, in 1 $\chi_{s1}, \chi_{s2}$ ersetzt 44 $\psi_i$	— 7,434952		0,002259
7 Einfachanregung, in 1 $\chi_{s1}$ oder $\chi_{s2}$ ersetzt 11 $\psi_i$	— 7,432723		0,000030

Tab. 4. CI-Rechnungen mit genäherten mittleren natürlichen Orbitalen für Li.

<sup>a</sup>  $(E_i - E_1)/(E_2 - E_1)$ ;  
<sup>b</sup>  $E_i - E_1$ .

Ansatz	Energie	$\Delta E_1$ in $\frac{0}{0}^a$	$\Delta E_1^b$
1 natürliche Determinante, $ \chi_{s1} \chi_{s2} \cdot \chi_{s1} \chi_{s2} $ natürliche Det., „separated-pair“, -NO, <sub>s</sub> <sup>4</sup> HF-Determinante <sup>7</sup>	— 7,427347 — 7,42378 — 7,428230		
2 164 $\psi_i$	— 7,497154	100	
3 $1 + \chi_{s3}, \chi_{s4}, \chi_{p1}, \chi_{p2}$ 6 $\psi_i$	— 7,485144	82,8	
4 dasselbe wie 3 61 $\psi_i$	— 7,490254	90,1	
5 Zweifachanregung, in 1 $\chi_{s1}^2$ ersetzt 28 $\psi_i$	— 7,468016		0,040669
6 Zweifachanregung, in 1 $\chi_{s2}^2$ ersetzt 28 $\psi_i$	— 7,455079		0,027732
7 Zweifachanregung, in 1 $\chi_{s1}, \chi_{s2}$ ersetzt 44 $\psi_i$	— 7,429092		0,001745
8 Einfachanregung, in 1 $\chi_{s1}$ ersetzt 6 $\psi_i$	— 7,427386		0,000039
9 Einfachanregung, in 1 $\chi_{s2}$ ersetzt 6 $\psi_i$	— 7,428362		0,001015

Tab. 5. CI-Rechnungen mit genäherten natürlichen Orbitalen für Li<sup>+</sup>.

<sup>a</sup>  $(E_i - E_1)/(E_2 - E_1)$ ;  
<sup>b</sup>  $E_i - E_1$ .

Elektrons in die L-Schale von Li ist es auch, der die Stabilität ausmacht, d. h., im wesentlichen die Korrelationsenergie der beiden 2s-Elektronen von Li<sup>+</sup>. Diese sollte, wenn man den experimentellen Wert für die Elektronenaffinität mit 0,61 eV annimmt<sup>18</sup>, bei 0,022 liegen. Eine untere Grenze für die Affinität gibt der berechnete Wert dieser Arbeit zu

$$\Delta E = -E(\text{Li}^-, \text{berechnet}) + E(\text{Li, exakt})$$

$$= 0,0191 \pm 0,52 \text{ eV.}$$

Es ist etwas suspekt, den Wert

$$-E(\text{Li}^-, \text{berechnet}) + E(\text{Li, berechnet})$$

$$= 0,0210 \pm 0,572 \text{ eV}$$

als untere Grenze für die Affinität anzugeben. In Anbetracht der Tatsache, daß beide Energien mit derselben Anzahl von EEF'en erhalten wurden und der berechnete Wert von Li näher am experimentellen Wert liegt als der für Li<sup>+</sup>, ist diese Angabe trotzdem berechtigt. Auf der letzteren Grundlage —  $\Delta E = E(\text{Li, berechnet}) - E(\text{Li}^-, \text{berechnet})$  — läßt sich aber leicht ein besserer Wert für die Affinität gewinnen. Unter der Annahme, daß durch das zusätzliche Elektron von Li<sup>+</sup> praktisch nur eine Änderung in der L-Schale hervorgerufen wird, was durch die Abb. 3 deutlich belegt ist, wurde die folgende Rechnung durchgeführt.

Tab. 6. Parameter der EEF'en für die Zusatzrechnung zur Elektronenaffinität.

EEF	1s	2s	2s'	3s	3s'	2p	2p'	3p	3d
Li	2,6893	0,6566	1,63	1,093	2,679				
Li <sup>-</sup>	2,6874	0,604	0,3319	0,6485	3,0614	0,482	0,244	0,36	0,701

Der „core“-Bereich wird für Li und Li<sup>-</sup> nur durch ein doppelt besetztes 1s-Orbital beschrieben. Für den „Valenz“-Bereich stehen für Li und Li<sup>-</sup> dieselben s-Orbitale zur Verfügung: zwei 2s- und zwei 3s-Orbitale. Zusätzlich werden für Li<sup>-</sup> zwei 2p-, ein 3p- und ein 3d-Orbital zur Verbesserung der Korrelationsenergie der L-Schale eingeführt. Die EEF'en werden wieder orthonormalisiert und die Exponentialparameter optimiert. Die Parameter gibt Tabelle 6. Für Li gibt es nur 4  $\psi_i$  zu <sup>2</sup>S, für Li<sup>-</sup> sind es 17 zu <sup>1</sup>S.

Die Energien sind:

$$E(\text{Li}, {}^2\text{S}) = -7,419273$$

und  $E(\text{Li}^-, {}^1\text{S}) = -7,441836.$

Für die Affinität erhält man  $0,022563 \pm 0,614$  eV.

Die Energien sind naturgemäß sehr ungenau. Die Differenz bringt das wesentliche für die Stabilität von Li<sup>-</sup>, nämlich den Gewinn an Korrelationsenergie in der L-Schale, sehr gut zum Ausdruck.

Die Programme für die Maschinenrechnungen wurden vom Autor entwickelt und auf der CDC 3300 des Rechenzentrums der Universität Gießen getestet. Die Rechnungen wurden an derselben Maschine durchgeführt. Den Mitarbeitern des Rechenzentrums danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der numerischen Rechnungen.

<sup>1</sup> P.-O. LÖWDIN, Phys. Rev. **97**, 1474 [1955].

<sup>2</sup> A. W. WEISS, Phys. Rev. **122**, 1826 [1961].

<sup>3</sup> G. P. BARNETT, J. LINDERBERG u. H. SHULL, J. Chem. Phys. **43**, S 80 [1965].

<sup>4</sup> K. J. MILLER u. K. RUEDENBERG, J. Chem. Phys. **48**, 3414 [1968].

<sup>5</sup> S. LARSSON u. V. H. SMITH JR., Phys. Rev. **178**, 137 [1969].

<sup>6</sup> E. CLEMENTI, C. C. J. Roothaan u. M. YOSHIMINE, Phys. Rev. **127**, 1618 [1962].

<sup>7</sup> E. CLEMENTI u. A. D. McLEAN, Phys. Rev. (2) **133**, A 419 [1964].

<sup>8</sup> Die Bezeichnungen s1 bzw. s3 beziehen sich auf die aus 1s bzw. 2s gewonnenen orthogonalen EEF'en.

<sup>9</sup> E. S. CHANG, R. T. PU u. T. B. DAS, Phys. Rev. (2) **174**, 1 [1967].

<sup>10</sup> C. W. SCHERR, J. N. SILVERSTONE u. F. A. MATSEN, Phys. Rev. **127**, 830 [1962].

<sup>11</sup> P.-O. LÖWDIN, Rev. Mod. Phys. **36**, 966 [1964].

<sup>12</sup> Die Tabellen für die Entwicklungskoeffizienten der NO's nach den nichtorthogonalen EEF'en können vom Autor auf Wunsch zugeschickt werden.

<sup>13</sup> Die Zahlenfolgen bedeuten: Maximum 1 (r-Wert, Höhe); Nullstelle 1; Maximum 2 usw.

<sup>14</sup> Die Querstriche an diesen Stellen beziehen sich auf die mittleren NO's von Li.

<sup>15</sup> W. KUTZELNIGG u. V. H. SMITH JR., J. Chem. Phys. **42**, 2791 [1965].

<sup>16</sup> Eine Möglichkeit, den Basissatz völlig auszuschöpfen, wäre, neue NO's aus den jetzigen CI-Rechnungen zu gewinnen und diese wieder für neue CI-Rechnungen zu verwenden usw.

<sup>17</sup> W. A. GODDARD, III, Phys. Rev. **172**, 2 [1968].

<sup>18</sup> Der experimentelle Wert für Li<sup>-</sup> ist noch unsicher.