

Zur Korrektur von Einteilchenenergien mit statistischen Korrelationspotentialen

Wolfgang J. Schneider

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Z. Naturforsch. **33a**, 1107–1110 (1978);
eingegangen am 19. Juni 1978

On Correcting One-Particle-Energies by Statistical Correlation Potentials

HF-energies of outer atomic electrons have been corrected for correlation by Gombas' statistical potential V_K^μ using his well known interpolation formula for the correlation energy of an electron gas as a function of density ϱ . The choice of statistical electron distributions for ϱ is adequate since in this way features in the derivation of V_K^μ are simulated, leading to good correction values.

1. Einleitung

Statistische Korrelationspotentiale wurden erstmals von Gombas [1] zur einfachen Behandlung der Korrelation in Vielelektronensystemen eingeführt. Im folgenden interessiert insbesondere das Korrelationspotential V_K^μ (s. Gombas [2]), das die Korrelationswechselwirkung eines Elektrons an der Fermi-Grenze mit den übrigen Elektronen bestimmt. Gombas gibt folgende einfache Ableitung für V_K^μ :

Superponiert man einem Elektronengas der Dichte ϱ eine geringe Anzahl von Elektronen der kleinen Dichte v , so lässt sich die resultierende Korrelationsenergie pro Volumeinheit $W(\varrho + v)$ wie folgt entwickeln:

$$W(\varrho + v) = W(\varrho) + \frac{\partial W(\varrho)}{\partial \varrho} v + \dots \quad (1)$$

$\partial W(\varrho)/\partial \varrho v$ gibt in erster Näherung die Korrelationsenergiedichte, die aus der Wechselwirkung der zugefügten (die energetisch höchsten Zustände besetzenden Elektronen) mit den ursprünglichen Elektronen resultiert. Somit ist

$$V_K^\mu = - \frac{1}{e} \cdot \frac{\partial W(\varrho)}{\partial \varrho} \quad (e: \text{Elementarladung}). \quad (2)$$

In

$$W(\varrho) = \varrho w(\varrho) \quad (3)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. habil. W. Schneider, Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 3, D-8520 Erlangen.

kann man für $w(\varrho)$ einen bekannten Interpolationsausdruck * nach Gombas [2, 3] verwenden und erhält

$$\begin{aligned} V_K^\mu &= \frac{1}{e} \frac{\beta_1}{3} \frac{4\beta_2 + 3\varrho^{1/3}}{(\beta_2 + \varrho^{1/3})^2} \varrho^{1/3} \\ &\quad + \frac{1}{3e} \gamma_1 \gamma_2 \frac{\varrho^{1/3}}{1 + \gamma_2 \varrho^{1/3}} + \frac{1}{e} \gamma_1 \ln(1 + \gamma_2 \varrho^{1/3}) \end{aligned} \quad (4)$$

($\beta_1, \beta_2, \gamma_1, \gamma_2$: Konstante der Interpolationsformel).

Im folgenden wird die Berechnung von Einteilchenenergien äußerer p-Elektronen ** von Edelgasatomen unter Benutzung von V_K^μ behandelt und mit einer ähnlichen früheren Arbeit [6] verglichen. Mit dem Störpotential V_K^μ erhält man für die Korrelationskorrektur eines p-Elektrons in erster Ordnung

$$\varepsilon_K = - \int \psi_p^* V_K^\mu \psi_p dv. \quad (5)$$

Die Verwendung von V_K^μ impliziert die bei der Anwendung von Elektronengasformeln fundamentale Lokalisierungsannahme, — die in einem Raumpunkt vorliegende Ladungsdichte als die eines homogenen Elektronengases aufzufassen. Demgegenüber weichen atomare Systeme

- a) — insbesondere auch durch ihre Schalenstruktur — merklich von einem homogenen System, und
- b) — insbesondere in Gebieten kleiner Dichte — von einem statistisch beschreibbaren System ab.

Um diese Abweichungen klein zu halten, wurden zur Berechnung von V_K^μ adequate statistische (TFDW-)Dichteveverteilungen verwendet.

2. Berechnung adäquater statistischer Dichteveverteilungen

Eine systematische Ableitung der halbklassischen Näherung der Hartree-Fock-Theorie findet man bei Kirshniz [7]. Wenn die halbklassische deBroglie-

* Dieser Interpolationsausdruck geht für $\varrho \rightarrow \infty$ bzw. $\varrho \rightarrow 0$ in die bekannten exakten Ausdrücke für diese Grenzfälle über und reproduziert für $\varrho^{1/3} = 0.15$ die entsprechende Korrelationsenergie nach Nozières und Pines. Es sei darauf hingewiesen, daß dieser mit gewissen Unsicherheiten behaftete Nozières-Pines-Wert durch umfangreiche, neuere Untersuchungen [4, 5] weitgehend bestätigt werden konnte.

** genauer der aus diesen HF-Zuständen durch die Korrelationswechselwirkung adiabatisch resultierenden Quasiteilchen.

Wellenlänge $\lambda = l/p(x)$ eines HF-Teilchens sich nur langsam ändert, d.h.

$$\xi \equiv |\mathrm{d}\lambda(\mathbf{x})/\mathrm{d}\mathbf{x}| \ll 1, \quad (6)$$

dann kann dessen Impulsoperator \hat{p} im HF-Operator durch die Funktion $p(\mathbf{x})$ ersetzt werden, im speziellen für das Fermi-Elektron durch den Grenzimpuls $p_0(\mathbf{x})$. Die Forderung, daß bei letzterer Substitution die Fermi-Energie ε_F resultieren soll, führt zur Bestimmungsgleichung für $p_0(\mathbf{x})$. Läßt man die Nichtkommutierbarkeit von Orts- und Impulsoperatoren außer acht, gelangt man so zur Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung

$$\begin{aligned} \nabla^2 p_0^2(\mathbf{x}) - \frac{8\pi}{a_0} (\varrho(\mathbf{x}) - \sigma(\mathbf{x})) \\ - \frac{2}{\pi a_0} \nabla^2 p_0(\mathbf{x}) = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

wo a_0 den Bohrschen Radius, $\sigma = \nabla^2 U/4\pi$ die Ladungsdichte der Quellen des äußeren Feldes, geteilt durch e , und $\varrho = p_0^3(x)/3\pi^2$ die TFD-Dichte bedeuten.

Berücksichtigt man nun noch die oben vernachlässigte Nichtkommutierbarkeit durch einen entsprechenden Operatorformalismus [7], so erhält man Quantenkorrekturen (Weizsäcker-Korrekturen → TFDW-Modell), — insbesondere auch der Dichte (2. Term in nachfolgender Gleichung):

$$\varrho = \frac{p_0^3}{3\pi^2} - \frac{1}{96\pi^2 p_0^3} [(\nabla p_0^2)^2 - 4p_0^2 \nabla^2 p_0^2]. \quad (8)$$

Kirshniz konnte zeigen, daß die Dichtekorrektur in Gl. (8) ebenso wie der Austauschterm in Gl. (7) (letzter Term der linken Seite) beide von der Ordnung ξ^2 sind, und somit gleichzeitig zu berücksichtigen sind. Die aus Gl. (7) zusammen mit Gl. (8) folgende TFDW-Gleichung lag den adequaten Dichteverteilungen zugrunde, deren Berechnung kurz skizziert sei¹:

Ausgehend von einer Aufteilung des Raumes in einen kernnahen, einen kernfernen, sowie einen da-zwischenliegenden Gültigkeitsbereich der TFDW-Gleichung, wurde letztere von einem Startpunkt (r_s, z_s) im Gültigkeitsbereich ausgehend zunächst in Kernrichtung integriert; z_s ist der Wert des radialen Grenzimpulses $z = p_0^2 r$ im Abstand r_s vom Kern², die Steigung im Startpunkt sei z'_s . Die bei

¹ Eine ausführliche Darstellung findet man in [8].

² Meist wurde 1 a. E. gewählt.

der Integration laufend anfallenden ξ -Werte liegen im Gültigkeitsbereich etwa zwischen 0,3 und 0,5, und steigen erst in unmittelbarer Kernnähe stark an³. Demgemäß wurde die z -Integration bei einem $\xi_{\text{limit}} = 0,5$ abgebrochen, und z durch Extrapolation zum Kern(-Potential) hin fortgesetzt, was durch Justierung von z'_s erreicht werden kann. Mit demselben z'_s wurde nun vom Startpunkt kernauswärts bis zum Rand R einer Einschließungskugel integriert, über deren Bestimmung noch zu sprechen sein wird. Die so bestimmte $z(r)$ -Verteilung bzw. korrespondierende Elektronendichte wird im allgemeinen die Normierungsbedingung noch nicht erfüllen, doch kann dies durch Justierung von z_s erreicht werden. Das aus dem TFD-Modell bekannte Konzept einer Einschließungskugel auch im TFDW-Fall anzuwenden⁴ sei hier kurz begründet: Die Beschreibung der Atomelektronen (s. oben) versagt bekanntlich in den Umkehrpunkten; da deren Wellenfunktionen jedoch im klassisch verbotenen Bereich sehr rasch abnahmen, kann in guter Näherung als Randbedingung deren Verschwinden schon an den Umkehrpunkten R gefordert werden (s. [9]). Diese Näherung wurde auch für die immer noch vorwiegend halbklassische Bewegung der Elektronen mit Quantenkorrekturen beibehalten. Die Ausdehnung der Einschließungskugel, R , wurde für freie Atome aus der Forderung nach dem Verschwinden der Feldstärke an deren Oberfläche bestimmt [8]. Daß durch dieses Verfahren eine im Mittel recht gute Beschreibung der äußeren Bereiche elektronenreicher Atome (Ar, Kr) erreicht wird, zeigt ein Vergleich der so erhaltenen TFDW-Suszeptibilitäten mit den entsprechenden Hartree-Fock (HF) [10] bzw. Hartree-Fock-Slater (HFS) [11] Werten.

Die verwendete Van-Vleck-Formel

$$\chi = - (Le^2/6mc^2)\overline{r^2}$$

beinhaltet vermöge $\overline{r^2}$, des atomaren Mittels von r^2 , einen empfindlichen Test der äußeren Elektronenverteilung, respektive der Radien R der Einschließungskugeln.

³ Für Xe z.B. wird $\xi = 0,5$ erst bei $r = 0,01$ a.E. überschritten.

⁴ Die in TFDW-Atomen im Vergleich zu TFD-Atomen so erhaltenen kleineren R -Werte sind im Einklang mit Kirshniz' Resultat, daß der Berücksichtigung der Quantenkorrekturen ein zum Atominneren gerichteter Druck und damit Komprimieren der TFD-Atome entspricht [12].

Tabelle 1. Suszeptibilitäten (in 10^{-6} cgs-E.).

	χ_{TFDW}	χ_{HF}	χ_{HFS}
Ne	- 12.22	- 7.43	- 7.09
Ar	- 19.46	- 20.63	- 19.17
Kr	- 31.61	- 31.32	- 29.06

Die aus der halbklassischen Natur der TFDW-Elektronen de facto folgende Begrenzung auf den Raum innerhalb einer Einschließungskugel vermeidet nach Ansicht des Verfassers gleichzeitig jene statistisch nicht mehr erfaßbaren (in der Literatur jedoch häufig durch unkritische, formale Fortsetzung statistischer Gleichungen aus dem Gültigkeitsbereich nach $r = \infty$ „beschriebenen“), äußeren Bereiche allzugeriger Elektronendichte.

R -Werte adäquater Dichteveilungen für Korrelationspotentiale werden im nächsten Abschnitt bestimmt.

3. Adäquate Dichteveilungen für Korrelationspotentiale. Korrigierte Einteilchenenergien

Lundqvist und Ufford [6] berechneten Korrelationskorrekturen der (äußeren) p -Elektronen von Ne, Ar und Kr nach Gl. (5) unter Verwendung der HFS-Wellenfunktionen von Herman und Skillman [13]; das verwendete Korrelationspotential beruht auf Elektronengasresultaten nach Hedin, sowie einer graphischen Extrapolation derselben zu kleinen Dichten. Diese Korrelationskorrekturen finden sich in der zu Ende der Arbeit stehenden Tabelle unter $\varepsilon_{\text{LU-Pot.}}^{\text{HF-Mod.}}$, wo auch HF- p -Elektronenenergien ε_{HF} nach Herman-Skillman [13]¹, sowie korrespondierende experimentelle Werte² aufgelistet sind.

Wir haben analoge Rechnungen, jedoch mit dem Gombas-Korrelationspotential nach Gl. (4) durchgeführt: Die entsprechenden $\varepsilon_{\text{G-Pot.}}^{\text{HF-Mod.}}$ -Werte der folgenden Tabelle favorisieren deutlich das Gombaspotential, das somit auch im folgenden Korrekturverfahren verwendet wurde.

Grundlage dieses Korrekturverfahrens ist eine möglichst weitgehende Simulierung der bei der Elektronengasableitung von V_K^μ implizierten Ver-

hältnisse im Falle einer Anwendung von V_K^μ auf Atome. Die bei der Herleitung von V_K^μ verwendete Elektronengasdichte ϱ entspricht dann der Dichte des „Atomrumpfes“, und entsprechend $\varrho + \nu$ der des Atoms; die Dichte des herausgegriffenen p -Elektrons ist also nicht in ϱ einzubeziehen. Wählt man für ϱ die Dichte des nach Abzug des p -Elektrons verbleibenden Ions, so weicht man von der Elektronengasableitung insofern ab, als dort beide Ladungsdichten ϱ und ν mit einem kompensierenden positiven Ladungshintergrund assoziiert sind — im Falle des Ions eine solche Ladungskompensation jedoch nicht mehr gegeben ist. Wählt man andererseits — im Hinblick auf Ladungskompensation — für ϱ die Ladungsverteilung des Atoms „ $Z - 1$ “, so werden hierdurch die atomaren Eigenschaften verfälscht; berechnet man beispielsweise die Suszeptibilität von Ar als Summe (des diamagnetischen Anteils) der HF-Suszeptibilität von Cl und der des Ar- $3p$ -Elektrons, so erhält man einen um fast 20% dem Betrage nach zu großen Wert — ein Ar-Atom ist eben nicht ein freies Cl-Atom plus einem Ar- $3p$ -Elektron.

Im vorliegenden Korrekturverfahren wurde das eben erwähnte freie HF-Atom der Ordnungszahl $Z - 1$ durch ein entsprechend komprimiertes TFDW-Atom (gemäß Abschnitt 2) derselben Ordnungszahl ersetzt, in dessen korrespondierendem Korrelationspotential $V_K^\mu(\varrho_{Z-1}^{\text{TFDW}})$ sich das betrachtete HF- p -Elektron bewegt; und dessen Ausdehnung R aus der Forderung bestimmt wurde, daß die Suszeptibilität des Gesamtsystems TFDW-Rumpfatom + p -Elektron gleich sei der des betrachteten HF-Atoms.

Man hat auch hier, wie im Fall der freien Atome in Abschnitt 2, die Neutralität des Gesamtsystems TFDW-Rumpfatom + p -Elektron zu fordern und daraus die Ausdehnung R des Rumpfatoms zu bestimmen. Die für freie Atome aus der Neutralitätsforderung berechneten R -Werte führen (von relativ elektronenarmen Systemen wie Ne abgesehen) zu Suszeptibilitätswerten, die in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden HF-Werten sind (vgl. die Tabelle in Abschnitt 2). So daß man bei Kenntnis letzterer daraus umgekehrt die korrespondierenden R -Werte hätte berechnen können — ein Vorgehen, das gegenüber der R -Bestimmung aus der Neutralitätsforderung rechnerische Vorteile bietet und deshalb (unter Berücksichtigung des p -Elektronen-Anteils zu χ) der Berechnung von R für das TFDW-Rumpfatom zugrunde gelegt wurde; wobei

¹ Diese weichen nicht sehr von entsprechenden, die Orbitalrelaxation enthaltenden HF-Differenzenergien (s. Clementi [14]) ab, und wurden somit des besseren Vergleichs wegen beibehalten.

² basierend auf Termwerten nach Moore [15].

nochmals daran erinnert sei, daß die Suszeptibilität zufolge ihrer r^2 -Abhängigkeit eine besonders sensitive Kalibrierung von R ermöglicht.

Noch eine Bemerkung zum TFDW-Rumpfatom selbst: Das Ersetzen der restlichen (d.h. der außer dem herausgegriffenen p -Elektron vorhandenen) HF-Elektronen durch „TFDW-Rumpfatom-Elektronen“ verletzt zwar die Selbstkonsistenz des HF-Verfahrens; doch muß man andererseits bedenken, daß auch bei einem Aufbau des Korrelationspotentials V_{μ}^K aus den restlichen HF-Elektronen deren Selbstkonsistenz insofern nicht korrekt genutzt wird, als sie hierbei lokal als ebene Wellen interpretiert werden — während die TFDW-Rumpfatom-Elektronen letzterer Interpretation wesentlich besser gerecht werden.

Unser Korrekturverfahren simuliert mehrere, bei der Herleitung von V_K^{μ} auftretende Charakteristika:

- a) Kommt die „geglättete“, d.h. keine Schalenstruktur aufweisende Elektronendichte des TFDW-Atoms einer Anwendung von Korrelationsformeln für das homogene Elektronengas — und damit der Herleitung von V_K^{μ} — entgegen.
- b) Ist die zufordernde Erhaltung der Ladungskompensation bei Hinzufügen der Elektronen der Dichte ν erfüllt.

Tabelle 2. Einelektronen-Energien (in Ry).

	Exp.	ε_{HF}^a	$\varepsilon_{LU-Pot.}^{HF-Mod.}$	$\varepsilon_{G-Pot.}^{HF-Mod.}$	$\varepsilon_{G-Pot.}^{TFDW-R.}$
2pNe	-1.587	-1.471	-1.652	-1.623	—
3pAr	-1.163	-1.065	-1.203	-1.196	-1.190
4pKr	-1.045	-0.952	-1.107	-1.078	-1.068

^a nach Herman-Skillman.

(HF-Mod. steht für das HF-Modell nach Herman-Skillman, TFDW-R. für TFDW-Rumpf(elektronenverteilung).

- γ) Wird durch die Beschränkung der „TFDW-Elektronen“ auf den Raum innerhalb der Einschließungskugeln und das daraus resultierende Vermeiden sehr kleiner Elektronendichten auch eine gewisse statistische Korrektur und damit Annäherung an das Elektronengaskonzept erzielt.
- δ) Kommt die unter γ) angeführte Beschränkung auch der Forderung $\nu \ll \varrho$ entgegen, die ein Abbrechen der Reihe der Gl. (1) nach dem zweiten Glied ermöglicht.

Die nach diesem Korrekturverfahren berechneten Korrelationskorrekturen für das Ar-3p- sowie das Kr-4p-Elektron sind in der letzten Spalte der Tabelle aufgeführt und stellen ersichtlich eine deutliche Verbesserung, verglichen mit den Resultaten reiner HF-Rechnungen dar.

- [1] P. Gombas, Acta Phys. Hung. **4**, 187 (1954).
- [2] P. Gombas, Pseudopotentiale, Springer-Verlag, Wien 1967.
- [3] P. Gombas, Acta Phys. Hung. **13**, 233 (1961).
- [4] R. Monnier, Phys. Rev. **A 6**, 393 (1972).
- [5] K. S. Singwi, A. Sjölander, M. P. Tosi u. R. H. Land, Phys. Rev. **B 1**, 1044 (1970).
- [6] S. Lundqvist u. C. W. Ufford, Phys. Rev. **139**, A 1 (1965).
- [7] D. A. Kirshniz (Kirzhnits), Field Theoretical Methods in Many-Body Systems, Pergamon-Press, Oxford 1967.
- [8] W. Schneider, Elektronengas und endliche Vielelektronensysteme, Habilitationsschrift, Univ. Frankfurt (Main) 1975.
- [9] L. D. Landau u. E. M. Lifschitz, Theoretische Physik kurzgefaßt, Bd. 2: Quantentheorie, Hanser-Verlag, München 1976.
- [10] G. Malli u. C. Froese, Int. J. Quantum Chem. **IS**, 99 (1967).
- [11] K. M. S. Saxena u. P. T. Narasimhan, J. Chem. Phys. **42**, 4304 (1965).
- [12] D. A. Kirshniz, Sov. Phys. JETP **8**, 1081 (1959).
- [13] F. Herman u. S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, New Jersey 1963.
- [14] E. Clementi, Tables of Atomic Functions, IBM J. Res. Dev. **9**, 2 (1965).
- [15] Ch. E. Moore, Atomic Energy Levels, Circular of the National Bureau of Standards 467, Vol. I—III (1949 — 1958).