

Über eine Methode zur Berechnung der Lage und Breite des Energiebandes der Valenzelektronen in Alkalimetallen.

Von Paul Gombás in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. September 1938.)

Es wird auf Grund des Ritzschen Approximationsverfahrens eine Methode zur analytischen Berechnung der Lage und Breite des Energiebandes der Valenzelektronen in Alkalimetallen ausgearbeitet und auf das metallische Kalium angewendet. Es werden die ersten drei Näherungen durchgerechnet, wobei sich zeigt, daß das Verfahren gut konvergiert. In dritter Näherung erhält man für den unteren Rand H_1 , oberen Rand H_2 und die Breite B des Energiebandes: $H_1 = -6,04$ e-Volt, $H_2 = +0,28$ e-Volt, $B = 6,32$ e-Volt. Die Resultate werden besprochen.

1. Einleitung. Das Energiespektrum der festen Körper besteht aus Energiebändern, deren Lage und Breite für viele den festen Körper betreffende Fragen von wesentlicher Bedeutung ist. Im folgenden befassen wir uns mit den Alkalimetallen und entwickeln eine Methode, mit welcher man die Lage und Breite des Energiebandes der Valenzelektronen auf analytischem Wege einfach berechnen kann.

Das Metall können wir uns im folgenden aus Elementarzellen von der Größe des Atomvolumens aufgebaut denken, welche wir mit Kugeln vom gleichen Volumen approximieren¹⁾.

Aus der Theorie der Alkalimetalle²⁾ folgt, daß man den unteren Rand des Energiebandes der Valenzelektronen und die Eigenfunktion ψ_1 in diesem Zustande aus der Schrödinger-Gleichung des Valenzelektrons mit der Randbedingung

$$\left(\frac{\partial \psi_1}{\partial r}\right)_{r=R} = 0 \quad (1)$$

erhält, wo r die Entfernung vom Kern und R den Radius der Elementarkugel bedeutet.

Den oberen Rand des Energiebandes und die Eigenfunktion ψ_2 in diesem Zustande erhält man aus derselben Schrödinger-Gleichung mit der Randbedingung

$$(\psi_2)_{r=R} = 0. \quad (2)$$

¹⁾ E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. (2) **43**, 804, 1933; **46**, 509, 1934.
— ²⁾ Vgl. z. B. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle, Struktur und Eigenschaften der Materie. Bd. XVIII. Berlin, Jul. Springer, 1936.

Die Eigenfunktionen ψ_1 und ψ_2 sind kugelsymmetrisch.

Die Breite des Energiebandes ergibt sich aus der Differenz der entsprechenden Eigenwerte.

2. *Das Pauli-Prinzip.* Bevor wir mit der Herleitung der Methode beginnen, befassen wir uns mit der statistisch berechneten kinetischen Energieänderung, also mit der Änderung der Fermischen Nullpunktsenergie eines Elektronengases, welche zufolge der Änderung der Elektronendichte zustande kommt. Diese Energieänderung ist im engen Zusammenhang mit dem Pauli-Prinzip und wir wollen im folgenden von diesem Zusammenhang Gebrauch machen.

Um ein konkretes Beispiel vor Augen zu haben, betrachten wir die Änderung der statistischen kinetischen Elektronenenergie eines Ions mit abgeschlossenen Elektronenschalen bei Hinzufügen von Valenzelektronen. Wir wollen dabei annehmen, daß sich die Elektronendichten einfach superponieren. Es sei ν die Elektronendichte des Ions und ϱ die Elektronendichte der Valenzelektronen, dann ist die kinetische Energieänderung

$$\delta K = \gamma \int [(\nu + \varrho)^{5/3} - (\nu^{5/3} + \varrho^{5/3})] d\tau, \quad (3)$$

$$\gamma = \frac{3\pi^2}{10} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} e^2 a_H, \quad (4)$$

wo $d\tau$ das Volumenelement, e die positive Elementarladung und a_H den ersten H -Radius bedeutet. Die Integration ist im Falle eines freien Ions auf den ganzen Raum, im Falle eines Metallions auf die Elementarkugel auszudehnen. ν kann man als bekannt betrachten, da man es z. B. aus den Hartreeschen Tabellen einfach entnehmen kann. ϱ wollen wir einstweilen ebenfalls als bekannt annehmen und es soll ϱ gerade so wie ν kugelsymmetrisch sein.

Wir wollen nun den Ausdruck (3) für unsere Zwecke etwas umformen. Wenn man den Radius r_0 bestimmt, für welchen

$$\nu(r_0) = \varrho(r_0) \quad (5)$$

ist, so wird hierdurch der Raum in zwei Teile geteilt und zwar in den Teil τ_1 , wo $\nu > \varrho$ ist und in τ_2 , wo $\nu < \varrho$ ist. In diesen beiden Raumteilen kann man den Integranden in (3) in einer Reihe entwickeln, wobei man mit Vernachlässigung von kleinen Gliedern höherer Ordnung erhält

$$\delta K = \frac{5}{3}\gamma \int_{\tau_1} \nu^{2/3} \varrho d\tau - \gamma \int_{\tau_1} \varrho^{5/3} d\tau + \frac{5}{3}\gamma \int_{\tau_2} \nu \varrho^{2/3} d\tau - \gamma \int_{\tau_2} \nu^{5/3} d\tau. \quad (6)$$

Oder wenn man im ersten Glied der rechten Seite die Integration auf den ganzen in Frage kommenden Raum, $\tau_1 + \tau_2$, ausdehnt und das hierdurch hinzuaddierte Glied abzieht, erhält man¹⁾

$$\delta K = \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_1 + \tau_2} \nu^{2/3} \varrho \, d\tau - \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_2} \nu^{2/3} \varrho \, d\tau - \gamma \int_{\tau_1} \varrho^{5/3} \, d\tau + \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_2} \nu \varrho^{2/3} \, d\tau - \gamma \int_{\tau_2} \nu^{5/3} \, d\tau. \quad (7)$$

Die zufolge des Hinzufügens von Elektronenladung entstehende Energieerhöhung δK ist eine Folge des Pauli-Prinzips. Diese Energieänderung, welche eine Abstoßungsenergie ist, hindert die Valenzelektronen daran, tief in den Atomrumpf zu stürzen. Man kann also das Pauli-Prinzip bzw. die Besetzungsvorschrift für die Valenzelektronen dadurch in Betracht ziehen, daß man zum Schrödingerschen Energieausdruck der Valenzelektronen die Energie δK hinzunimmt. Die Analogie des Pauli-Prinzips mit einer Abstoßungskraft tritt z. B. beim Elektronenaufbau der Atome hervor, wo die äußeren Elektronen eben durch das Pauli-Prinzip daran gehindert werden, in den Atomrumpf zu stürzen.

Bisher haben wir ϱ als bekannt betrachtet. Man kann aber die hier gegebenen Ausführungen zur Bestimmung der Eigenfunktionen der Valenzelektronen bzw. zur Bestimmung von ϱ heranziehen, was wir im folgenden tun wollen. Man hat dann aus dem mit δK ergänzten Schrödingerschen Energieausdruck der Valenzelektronen den möglichst tiefsten Energiezustand der Valenzelektronen mit Hilfe des Ritzschen Approximationsverfahrens zu bestimmen und braucht für die Valenzelektronen keine Besetzungsvorschrift mehr zu berücksichtigen, da dieser ja schon durch Hinzufügen der Energie δK zum Schrödingerschen Energieausdruck Rechnung getragen ist.

Bei der praktischen Durchführung ist es wichtig, daß im Ausdruck (7) das erste Glied der rechten Seite, in welchem die Integration auf den ganzen in Frage kommenden Raum, $\tau_1 + \tau_2$, ausgedehnt wird, das wesentliche ist und die anderen nur eine relativ kleine Korrektur geben. Man kann also δK durch das erste Glied der rechten Seite von (7) approximieren, welches man so auffassen kann, daß auf die Valenzelektronen von den Rumpfelektronen eine Abstoßungskraft ausgeübt wird, deren Potential $-\frac{5}{3} \frac{\gamma}{\epsilon} \nu^{2/3}$ beträgt. Dies bedeutet also, daß wir das Pauli-Prinzip mit Vernachlässigung von kleinen Gliedern höherer Ordnung dadurch in Betracht ziehen können,

¹⁾ Diese Umformung ist der folgenden halber wichtig.

daß wir zum elektrostatischen Potential χ des Ions dieses Potential hinzunehmen. Wir führen also das Potential

$$V = \chi - \frac{5}{8} \frac{\gamma}{\varepsilon} v^{2/3} = \chi - \kappa (\Delta\chi)^{2/3}, \quad (8)$$

$$\kappa = \frac{5\gamma}{8(4\pi)^{2/3} \varepsilon^{5/3}} \quad (9)$$

ein¹⁾ und bilden mit diesem den Schrödingerschen Energieausdruck, aus welchem wir die Eigenfunktion und die Energie des tiefsten Energiezustandes unter Berücksichtigung der Randbedingungen mit Hilfe des Ritzschen Approximationsverfahrens bestimmen. Es ist aber zu beachten, daß man hierbei nur das erste Glied der rechten Seite von (7) im Energieausdruck berücksichtigt hat, was zur näherungsweisen Bestimmung der Eigenfunktion durchaus genügt. Den Wert der Energie wird man aber noch korrigieren, indem man zu diesem nachträglich noch die Energie

$$\eta = -\frac{5}{8} \gamma \int_{\tau_2} v^{2/3} \varrho \, d\tau - \gamma \int_{\tau_1} \varrho^{5/3} \, d\tau + \frac{5}{8} \gamma \int_{\tau_2} v \varrho^{2/3} \, d\tau - \gamma \int_{\tau_2} v^{5/3} \, d\tau \quad (10)$$

hinzuaddiert.

Daß η im Schrödingerschen Energieausdruck, welcher zur Bestimmung der Eigenfunktion dient, nicht mitberücksichtigt wurde, hat seinen Grund darin, daß einerseits, wie schon erwähnt, η im Verhältnis zum ersten Glied der rechten Seite von (7) klein ist und so den Verlauf der Eigenfunktion nur wenig beeinflusst, andererseits aber darin, daß η zur praktischen Durchführung der Rechnungen ungeeignet ist, da man τ_1 und τ_2 ohne die Kenntnis von ϱ bzw. der Eigenfunktion nicht bestimmen kann, also auch η nicht berechnen kann.

Für die Eigenfunktion kann man natürlich mit dem hier geschilderten Verfahren nur außerhalb des Atomrumpfes eine gute Näherung erwarten, im Innern des Atomrumpfes kann die Eigenfunktion nur eine grobe Näherung geben¹⁾. Für die Energie erhält man, wie wir sehen werden, recht gute Näherungswerte.

Der hier besprochene Zusammenhang zwischen der Energieänderung δK und dem Pauli-Prinzip wurde vom Verfasser in einer früheren Arbeit²⁾ zur Bestimmung der Elektronenverteilung der Alkalimetalle herangezogen und schon früher von Hellmann³⁾ zur Berechnung der Bindung der K_2 - und KH -Moleküle angewendet.

¹⁾ Dabei wurde von der elektrostatischen Beziehung $\Delta\chi = 4\pi\varepsilon v$ Gebrauch gemacht. — ²⁾ Vgl. hierzu P. Gombás, ZS. f. Phys. 108, 509, 1938. —

³⁾ H. Hellmann, Acta Physicochimica 1, 913, 1935.

3. *Die Methode.* Wir gehen nun zur Anwendung des Ritzschen Approximationsverfahrens über. Hierzu bilden wir den Energieausdruck

$$E_i = - \int_{\tau} \psi_i^* V \varepsilon \psi_i d\tau - \frac{1}{2} \varepsilon^2 a_H \int_{\tau} \psi_i^* \Delta \psi_i d\tau, \quad (11)$$

$$(i = 1, 2),$$

wobei ψ_1 und ψ_2 den Randbedingungen (1) bzw. (2) zu genügen haben und auf 1 normiert sind. τ ist das Volumen der Elementarkugel¹⁾. Für ψ_1 und ψ_2 machen wir einen Ansatz mit unbestimmten Parametern, welcher der Randbedingung (1) bzw. (2) genügt und bestimmen die Parameter aus der Minimumforderung von E_1 bzw. E_2 .

Wie aus dem weiter oben Gesagten hervorgeht, hat man den Energieausdruck (11) nachträglich noch mit η zu korrigieren, so daß man für die Energie erhält

$$H_i = E_i + \eta_i \quad (12)$$

mit

$$\eta_i = - \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_2} \nu^{2/3} \varrho_i d\tau - \gamma \int_{\tau_1} \varrho_i^{5/3} d\tau + \frac{5}{3} \gamma \int_{\tau_2} \nu \varrho_i^{2/3} d\tau - \gamma \int_{\tau_2} \nu^{5/3} d\tau, \quad (13)$$

$$\varrho_i = \psi_i \psi_i^*, \quad (14)$$

$$(i = 1, 2).$$

H_1 ist der untere Rand, also die Energie des tiefsten Energiezustandes und H_2 der obere Rand, also die Energie des höchsten Energiezustandes des Energiebandes der Valenzelektronen. Die Breite B des Bandes wird

$$B = H_2 - H_1. \quad (15)$$

Es ist weiterhin zweckmäßig, V in folgender Gestalt zu schreiben:

$$V = \frac{\varepsilon}{r} + \left(\chi - \frac{\varepsilon}{r} \right) - \kappa (\Delta \chi)^{2/3}, \quad (16)$$

wo das erste Glied das Coulombsche Potential des Ions bedeutet, das zweite das nicht-Coulombsche elektrostatische Potential des Ions ist und das dritte, wie schon erwähnt, dem Pauli-Prinzip Rechnung trägt. Die zwei letzten Glieder der rechten Seite in (16) sind außerhalb des Atomrumpfes praktisch 0.

¹⁾ ψ_i^* bedeutet wie üblich die zu ψ_i konjugiert komplexe Funktion.

Der Kürze halber führen wir folgende Bezeichnungen ein:

$$U_i = - \int_{\tau} \psi_i^* \frac{\varepsilon^2}{r} \psi_i d\tau, \quad (17)$$

$$W_i = - \int \psi_i^* \varepsilon \left[\chi - \frac{\varepsilon}{r} - \kappa (\Delta \chi)^{2/3} \right] \psi_i d\tau, \quad (18)$$

$$T_i = \frac{1}{2} \varepsilon^2 a_H \int_{\tau} \psi_i^* \Delta \psi_i d\tau, \quad (19)$$

$$E_i = U_i + W_i + T_i \quad (i = 1, 2). \quad (20)$$

Die Integrale sind auf die Elementarkugel auszudehnen. In W_i kann man aber die Integration, da wir uns hier nur auf die Gleichgewichtslage des Metallgitters beschränken, auf den ganzen Raum ausdehnen, da die Ausdrücke $\chi - \varepsilon/r$ und $(\Delta \chi)^{2/3}$ in den äußeren Gebieten der Elementarkugel praktisch 0 sind, wodurch die numerischen Rechnungen wesentlich vereinfacht werden.

Wenn wir uns auf die Umgebung der Gleichgewichtslage des Metallgitters beschränken, so können wir ψ_i als eine Potenzreihe von r bzw. r^i ($i > 0$) ansetzen. Ein allgemeinerer Ansatz mit welchem man für $R \rightarrow \infty$ auch die Eigenfunktion und Ionisierungsenergie des freien Atoms erhalten könnte, wäre eine Potenzreihe multipliziert mit einem exponentiellen Faktor, welcher das Verschwinden der Eigenfunktion für $R = \infty$ garantiert. Da aber der exponentielle Faktor die numerischen Rechnungen ganz wesentlich erschwert und wir uns hier sowieso nur für die Gleichgewichtslage des Metallgitters interessieren, setzen wir ψ_i als eine einfache Potenzreihe an. Es zeigte sich, daß eine möglichst rasche Konvergenz durch folgenden Ansatz erzielt werden kann:

$$\psi_i = D_i \left(1 + \sum_{k=1}^n \lambda_{ik} x^{k/2} \right) \quad (21)$$

($i = 1, 2$)

$$x = \left(\frac{r}{R} \right)^{1/2}, \quad (22)$$

wo D_i den Normierungsfaktor bezeichnet und die λ_{ik} die aus der Minimumforderung von E_i zu bestimmenden Parameter sind. Wir möchten hierbei noch hervorheben, daß man für ψ_1 und ψ_2 keine verschiedenen Ansätze zu machen braucht, da sich der Ansatz (21) für beide Eigenfunktionen gut eignet.

Der Normierungsfaktor D_i in (21) wird aus der Normierungsbedingung

$$\int_{\tau} \psi_i^* \psi_i d\tau = 1 \quad (23)$$

$$(i = 1, 2)$$

bestimmt.

ψ_1 hat folgender Randbedingung zu genügen,

$$\left(\frac{\partial \psi_1}{\partial r} \right)_{r=R} = \left(\frac{1}{2R} \frac{\partial \psi_1}{\partial x} \right)_{x=1} = 0 \quad (24)$$

aus welcher man erhält

$$\sum_{k=1}^n k \lambda_{1k} = 0. \quad (25)$$

ψ_2 muß der Randbedingung

$$(\psi_2)_{r=R} = (\psi_2)_{x=1} = 0 \quad (26)$$

genügen, woraus

$$1 + \sum_{k=1}^n \lambda_{2k} = 0 \quad (27)$$

folgt.

In beiden Fällen ($i = 1, 2$) besteht also zwischen den Parametern ein Zusammenhang, mit dessen Hilfe man einen dieser Parameter, z. B. λ_{i1} aus ψ_i eliminieren kann. Wenn man dies tut, wird ψ_i eine Funktion von $\lambda_{i2}, \lambda_{i3}, \dots, \lambda_{in}$, welche der Bedingung (24) bzw. (26) genügt. Die mit diesem ψ_i berechnete Energie wird ebenfalls eine Funktion von $\lambda_{i2}, \lambda_{i3}, \dots, \lambda_{in}$, zu deren Bestimmung man folgendes Gleichungssystem erhält

$$\frac{\partial E_i}{\partial \lambda_{i2}} = 0, \quad \frac{\partial E_i}{\partial \lambda_{i3}} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial E_i}{\partial \lambda_{in}} = 0, \quad (28)$$

$$(i = 1, 2)$$

welches $n - 1$ Gleichungen zur Bestimmung der $n - 1$ Parameter enthält, womit diese also eindeutig festgelegt sind.

n gibt den Grad der Näherung. Wir geben ψ_1 und ψ_2 für die ersten drei Näherungen an. Und zwar wird in dritter Näherung ($n = 3$), wenn man aus (21) λ_{11} mit Hilfe von (25) eliminiert,

$$\psi_1 = D_1 [1 + \mu_1 (2x - x^2) + \sigma_1 (3x - x^3)], \quad (29)$$

wobei wir statt $-\lambda_{12}$ und $-\lambda_{13}$ kurz μ_1 und σ_1 setzten.

Für ψ_2 findet man ebenfalls in dritter Näherung, wenn man aus (21) λ_{21} mit der Beziehung (27) eliminiert,

$$\psi_2 = D_2 [1 - x + \mu_2 (x - x^2) + \sigma_2 (x - x^3)], \quad (30)$$

wobei wir analog statt $-\lambda_{22}$ und $-\lambda_{23}$ kurz μ_2 und σ_2 gesetzt haben.

Aus diesen Ausdrücken der Eigenfunktionen der dritten Näherung erhält man die der zweiten Näherung für $\sigma_1 = 0$ bzw. $\sigma_2 = 0$ und die der ersten Näherung für $\mu_1 = 0$, $\sigma_1 = 0$ bzw. $\mu_2 = 0$, $\sigma_2 = 0$.

Die Normierungsfaktoren D_i werden aus (23) berechnet. Mit den normierten Eigenfunktionen wird dann die Energie E_i aus (17), (18), (19) und (20) bestimmt. Die Berechnung von D_i , U_i und T_i kann sehr einfach durchgeführt werden und zwar erhält man in dritter Näherung

$$D_1 = 3^{1/2} [4\pi R^3 (1 + \frac{27}{14}\mu_1 + \frac{14}{15}\mu_1^2 + \frac{203}{55}\mu_1\sigma_1 + \frac{80}{31}\sigma_1 + \frac{73}{20}\sigma_1^2)]^{-1/2}, \quad (31)$$

$$D_2 = 84^{1/2} [4\pi R^3 (1 + \frac{4}{5}\mu_2 + \frac{7}{15}\mu_2^2 + \frac{266}{155}\mu_2\sigma_2 + \frac{24}{15}\sigma_2 + \frac{77}{55}\sigma_2^2)]^{-1/2}, \quad (32)$$

$$U_1 = -4\pi \varepsilon^2 D_1^3 R^2 (\frac{1}{2} + \frac{14}{15}\mu_1 + \frac{37}{84}\mu_1^2 + \frac{109}{63}\mu_1\sigma_1 + \frac{64}{35}\sigma_1 + \frac{17}{10}\sigma_1^2), \quad (33)$$

$$U_2 = -4\pi \varepsilon^2 D_2^3 R^2 (\frac{1}{50} + \frac{4}{105}\mu_2 + \frac{1}{84}\mu_2^2 + \frac{5}{126}\mu_2\sigma_2 + \frac{13}{210}\sigma_2 + \frac{1}{30}\sigma_2^2), \quad (34)$$

$$T_1 = 4\pi \varepsilon^2 a_H D_1^3 R (\frac{1}{60}\mu_1^2 + \frac{111}{140}\mu_1\sigma_1 + \frac{3}{32}\sigma_1^2), \quad (35)$$

$$T_2 = 4\pi \varepsilon^2 a_H D_2^3 R (\frac{1}{16} + \frac{3}{40}\mu_2 + \frac{7}{240}\mu_2^2 + \frac{29}{280}\mu_2\sigma_2 + \frac{1}{8}\sigma_2 + \frac{3}{32}\sigma_2^2). \quad (36)$$

Aus diesen Ausdrücken erhält man für $\sigma_1 = 0$ bzw. $\sigma_2 = 0$ die entsprechenden Ausdrücke in zweiter Näherung und für $\mu_1 = 0$, $\sigma_1 = 0$ bzw. $\mu_2 = 0$, $\sigma_2 = 0$ in erster Näherung. Wie man sieht, enthalten die obigen Ausdrücke mit Ausnahme von R nur universelle Konstanten, sie sind also vom Metallion unabhängig.

Die Berechnung von W_i ist etwas schwieriger, wir befassen uns damit weiter unten für den Fall des metallischen Kaliums ausführlich. Hier wollen wir nur feststellen, daß man auch W_i in einer zu U_i analogen Gestalt darstellen kann, wobei aber die Koeffizienten von μ_i , σ_i , deren Potenzen und Produkt nicht nur von R , sondern auch vom Potential und der Elektronenverteilung des betreffenden Alkaliions abhängen.

Man erhält also für E_i in dritter Näherung

$$E_i = -A_{i0} \frac{1 + A_{i1}\mu_i + A_{i2}\mu_i^2 + A_{i3}\mu_i\sigma_i + A_{i4}\sigma_i + A_{i5}\sigma_i^2}{1 + B_{i1}\mu_i + B_{i2}\mu_i^2 + B_{i3}\mu_i\sigma_i + B_{i4}\sigma_i + B_{i5}\sigma_i^2}, \quad (37)$$

($i = 1, 2$)

wo die Koeffizienten A_{ij} und B_{ij} von μ_i und σ_i unabhängig sind.

Für die erste Näherung ist $\mu_i = 0$, $\sigma_i = 0$, es wird also

$$E_i = -A_{i0}. \quad (38)$$

In zweiter Näherung ist $\sigma_i = 0$ und man hat μ_i aus der Forderung

$$\frac{\partial E_i}{\partial \mu_i} = 0 \quad (39)$$

($i = 1, 2$)

zu bestimmen, aus welcher man für μ_i folgende quadratische Gleichung erhält:

$$(A_{i2} B_{i1} - A_{i1} B_{i2}) \mu_i^2 + 2(A_{i2} - B_{i2}) \mu_i + A_{i1} - B_{i1} = 0 \quad (40)$$

$$(i = 1, 2)$$

Von den beiden Wurzeln dieser Gleichung hat man diejenige zu gebrauchen, für welche E_i den kleineren Wert hat.

In dritter Näherung hat man zur Bestimmung von μ_i, σ_i folgendes Gleichungssystem

$$\frac{\partial E_i}{\partial \mu_i} = 0, \quad \frac{\partial E_i}{\partial \sigma_i} = 0, \quad (41)$$

$$(i = 1, 2)$$

welches für μ_i bzw. σ_i auf Gleichungen vierten Grades führt. Diese Gleichungen geben je 4 Wurzeln, von denen man dasjenige Wertepaar μ_i, σ_i zu benutzen hat, für welches E_i den kleinsten Wert besitzt.

Nachdem man ψ_i und E_i ermittelt hat, erhält man mit diesen Resultaten H_1, H_2 und B aus (12), (13), (14) und (15).

4. *Resultate für das metallische Kalium.* Wir haben mit der hier entwickelten Methode die Lage und Breite des tiefsten Energiebandes der Valenzelektronen des metallischen Kaliums für den empirisch bestimmten Gleichgewichtsabstand des Gitters ($R = 4,766 a_H$) berechnet. Das Potential χ und die Elektronendichte $\Delta\chi/4\pi\epsilon$ des Ions wurde aus den Hartreeschen Tabellen bestimmt. Um die numerischen Rechnungen zu vereinfachen, haben wir den Ausdruck $\chi - \frac{\epsilon}{r} - \kappa (\Delta\chi)^{2/3}$ mit der folgenden Funktion

$$h(r) = -\alpha r e^{-\frac{1,8}{a_H} r} \quad (42)$$

approximiert¹⁾, wo α so gewählt wurde, daß das über den ganzen Raum erstreckte Integral von $h(r)$ mit dem entsprechenden Integral von $\chi - \frac{\epsilon}{r} - \kappa (\Delta\chi)^{2/3}$ gleich ist, wo χ und $\Delta\chi$ aus den Hartreeschen Tabellen berechnet wurden. Hieraus folgt

$$\alpha = \frac{53,5 \cdot 1,8^4 \cdot \epsilon}{24 \cdot \pi \cdot a_H^2} \quad (43)$$

¹⁾ Vgl. P. Gombás, l. c., wo die Approximation ausführlich besprochen wurde.

Durch diese Normierung stimmt für den unteren Rand des Bandes in erster Näherung die mit der Näherungsfunktion (42) berechnete Energie mit derjenigen überein, welche man mit der entsprechenden Hartreeschen exakten Funktion erhält. Wir führten die Rechnungen für die ersten drei Näherungen durch, wobei wir statt der exakten Funktion die Näherungsfunktion (42) benutzten, was die Genauigkeit der Resultate nur ganz unwesentlich beeinflusst¹⁾.

Die Resultate sind die folgenden:

1. Erste Näherung, $n = 1$:

$$\psi_1 = \left(\frac{9}{4\pi R^3}\right)^{1/2}, \quad \psi_2 = \left(\frac{84}{4\pi R^3}\right)^{1/2} (1-x), \quad (44)$$

$$E_1 = -0,19675 \frac{\varepsilon^2}{a_H}, \quad E_2 = +0,11488 \frac{\varepsilon^2}{a_H}. \quad (45)$$

2. Zweite Näherung, $n = 2$:

$$\mu_1 = -7,041, \quad \mu_2 = 6,768. \quad (46)$$

Durch Einsetzen von μ_1 und μ_2 in die Ausdrücke (29), (31) bzw. (30), (32) erhält man für $\sigma_1 = 0$ bzw. $\sigma_2 = 0$ die Eigenfunktionen in zweiter Näherung.

Für E_1 und E_2 ergibt sich

$$E_1 = -0,20028 \frac{\varepsilon^2}{a_H}, \quad E_2 = +0,08921 \frac{\varepsilon^2}{a_H}. \quad (47)$$

3. Dritte Näherung, $n = 3$:

$$\mu_1 = 5,180, \quad \mu_2 = -1,062, \quad (48)$$

$$\sigma_1 = -7,035, \quad \sigma_2 = 1,751. \quad (49)$$

Wenn man μ_1, σ_1 und μ_2, σ_2 in die Ausdrücke (29), (31) bzw. (30), (32) einsetzt, erhält man die Eigenfunktionen in dritter Näherung.

Für E_1 und E_2 folgt

$$E_1 = -0,20078 \frac{\varepsilon^2}{a_H}, \quad E_2 = +0,08677 \frac{\varepsilon^2}{a_H}. \quad (50)$$

¹⁾ Bei der Wahl der Funktion $h(r)$ hat man darauf zu achten, daß diese auch im Inneren des Atomrumpfes den Mittelwert der Funktion $\chi - \frac{\varepsilon}{r} - \kappa(\Delta\chi)^{2/3}$ gut approximiert, da man sonst für W_2 unrichtige Werte erhält, denn ψ_2 ist im Innern des Atomrumpfes groß. Die Funktion (42) ist dementsprechend gewählt worden, so daß die erwähnte Ungenauigkeit unbedeutend wird.

Wir haben nun noch die Korrekturenenergien η_1 und η_2 zu berechnen. Mit den Eigenfunktionen der dritten Näherung ergibt sich¹⁾

$$\eta_1 = - 0,0223 \frac{\varepsilon^2}{a_H}, \quad \eta_2 = - 0,0762 \frac{\varepsilon^2}{a_H}. \quad (51)$$

Mit diesen Werten und den Energien (50) folgt aus Formel (12) für die Ränder des Bandes und die Bandbreite in dritter Näherung umgerechnet in e-Volt-Einheiten

$$H_1 = - 6,04 \text{ e-Volt}, \quad H_2 = + 0,28 \text{ e-Volt}, \quad (52)$$

$$B = 6,32 \text{ e-Volt}. \quad (53)$$

Die Resultate für H_1 und H_2 in erster und zweiter Näherung unterscheiden sich von denen der dritten Näherung nur ganz minimal.

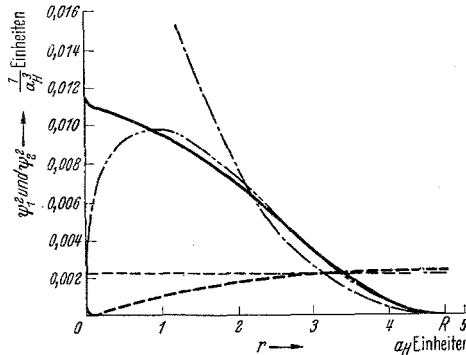


Fig. 1. ψ_1^2 und ψ_2^2 als Funktion von r für das metallische Kalium.

- ψ_1^2 erste Näherung,
- ψ_1^2 zweite Näherung²⁾,
- · - · - ψ_2^2 erste Näherung,
- · · · ψ_2^2 zweite Näherung,
- ψ_2^2 dritte Näherung.

Den Verlauf von ψ_1^2 und ψ_2^2 in den ersten drei Näherungen zeigt die Fig. 1.

5. *Diskussion.* Wie ein Vergleich der Energien E_i in den ersten drei Näherungen zeigt, ist die Konvergenz gut, so daß man die Werte von H_1, H_2

¹⁾ Wie man sieht, ist $|\eta_2|$ bedeutend größer als $|\eta_1|$, der Betrag der gesamten Korrekturenenergie, $|\eta_2 - \eta_1|$ beträgt aber nur rund $1/5 B$. — ²⁾ In der dritten Näherung zeigt ψ_1^2 praktisch denselben Verlauf wie in der zweiten. Im Innern des Atomrumpfes ist ψ_1^2 in dritter Näherung etwas kleiner und dementsprechend außerhalb des Atomrumpfes etwas größer als in der zweiten Näherung.

und B in dritter Näherung schon als eine gute Approximation betrachten kann. Wie man sieht, konvergiert E_1 bedeutend besser als E_2 , was eine Folge davon ist, daß die Randbedingung (1) den Verlauf der Eigenfunktion in den äußeren Gebieten der Elementarkugel besser determiniert als die Randbedingung (2). Aus der Fig. 1 sieht man, daß auch die Eigenfunktionen ziemlich gut konvergieren¹⁾. Besonders gut ist die Konvergenz für den unteren Rand des Bandes, wo ψ_1^2 in zweiter und dritter Näherung praktisch denselben Verlauf zeigt. Die Eigenfunktionen können natürlich nur außerhalb des Atomrumpfes eine gute Approximation geben.

Die Energien H_1 und H_2 sind durchweg etwas zu hoch, denn wir haben bei ihrer Berechnung negative Energien, welche von höherer Ordnung klein sind, vernachlässigt. Und zwar vernachlässigten wir die Austauschwechselwirkung des Valenzelektrons mit den Elektronen des Atomrumpfes und die Polarisierung des Atomrumpfes durch das Valenzelektron, welche beide zu H_i einen kleinen negativen Betrag geben.

Über die Größe der vernachlässigten Energie können wir uns orientieren, indem wir die hier entwickelte Methode auf das freie Kaliumatom anwenden und die Ionisierungsenergie berechnen²⁾. Man erhält einen guten Näherungswert und zwar ergibt sich mit dem einfachen Ansatz $\psi = Dr^3 e^{-2r}$ für die Ionisierungsenergie³⁾ 3,73 e-Volt, während der empirische Wert 4,32 e-Volt beträgt. Der theoretische Wert ist also um 0,59 e-Volt zu hoch, was ebenfalls auf die Vernachlässigung der Polarisierung und der Austauschwechselwirkung des Valenzelektrons mit den Rumpfelektronen zurückzuführen ist. Die durch diese Effekte bedingte zusätzliche Energie ist beim metallischen Kalium von gleicher Größenordnung und hat das gleiche Vorzeichen. Mit Berücksichtigung dieser Energie erhält man also für H_i tiefere Werte. Und zwar ist, wie man leicht einsieht, der Betrag dieser zusätzlichen Energie für den oberen Rand größer als für den unteren, so daß sich die Bandbreite bei Hinzunahme dieser Energie etwas verkleinern wird, was sehr befriedigend ist, denn der experimentelle Wert ist etwas kleiner als der hier berechnete. Dies folgt daraus, daß die Bandbreite der Valenzelektronen in Alkali-metallen etwas kleiner ist als für freie Elektronen, für welche man beim Kalium 5,88 e-Volt erhält. Die Berücksichtigung der Austauschwechsel-

¹⁾ In der ersten Näherung ist ψ_2^2 im Innern des Atomrumpfes wesentlich größer als in der zweiten und dritten Näherung. Dies folgt daraus, daß man in der ersten Näherung in ψ_2 nur einen Parameter hat, welcher aus der Randbedingung (26) bestimmt wird, man kann also für ψ_2 in der ersten Näherung keine bessere Approximation erwarten. — ²⁾ Die ausführlichen Berechnungen erscheinen demnächst. — ³⁾ $|\eta|$ ist hier im Verhältnis zur ganzen Ionisierungsenergie sehr klein.

wirkung der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen und der Polarisation verbessern also unsere Resultate¹⁾.

Man kann die hier gegebene Methode auch zur Berechnung der Energiebandbreite als Funktion des Atomabstandes anwenden. Man wird dann statt (21) für ψ_i folgenden Ansatz machen

$$\psi_i = D_i e^{-\lambda_{i0} r^{1/2}} \left(1 + \sum_{k=1}^n \lambda_{ik} r^{k/2} \right), \quad (54)$$

$$(i = 1, 2)$$

welcher den Vorteil hat, daß man zufolge des exponentiellen Faktors die Lage und Breite des Energiebandes auch für solche R berechnen kann, welche wesentlich größer sind als der Gleichgewichtsabstand und man für $R = \infty$ die Eigenfunktion des Valenzelektrons im freien Atom bzw. die Ionisierungsenergie des freien Atoms erhält. Man kann also mit diesem Ansatz H_i und B als Funktionen von R berechnen, was in vielen Fällen von Interesse ist.

Herrn Prof. Dr. R. Ortway möchte ich für die Förderung meiner Arbeit meinen Dank aussprechen. Herrn Gy. Péter danke ich für die Durchführung der numerischen Rechnungen.

Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität, September 1938.

¹⁾ Wir möchten noch bemerken, daß man mit der Wigner-Seitzschen Methode bei dem metallischen Na für die Bandbreite der Valenzelektronen rund 11 e-Volt erhält, während sich für freie Elektronen rund 8 e-Volt ergeben (vgl. Handb. d. Phys. XXIV/2, 2. Aufl., S. 406). Daß sich die Bandbreite auch hier zu groß ergibt, hat teilweise andere Ursachen wie in unserem Falle.