

Zur Berechnung der Eigenfunktion und Energie des Grundzustandes der Valenzelektronen in Erdalkaliatomen.

Von Paul Gombás in Szeged (Ungarn).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1940.)

Auf Grund des Variationsverfahrens wird eine Methode ausgearbeitet, welche für Erdalkaliatome die Berechnung der Eigenfunktion und Energie der Valenzelektronen im Grundzustand ermöglicht. Die Polarisation des Atomrumpfes und der Austauscheffekt der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen bleiben dabei unberücksichtigt. Das Verfahren wird auf das Ca-Atom angewendet. Die berechneten Werte der ersten und zweiten Ionisierungsenergie des Ca sind 5,78 e-Volt bzw. 11,19 e-Volt, welche mit den empirischen Werten 6,09 e-Volt bzw. 11,82 e-Volt gut übereinstimmen. Empirische oder halbempirische Konstanten werden nicht zu Hilfe genommen.

1. *Einleitung.* Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die vom Verfasser für freie Alkaliatome ausgearbeitete Methode¹⁾ zur Berechnung der Eigenfunktion und Energie des Valenzelektrons im Grundzustand auf freie Erdalkaliatome, also auf Atome mit zwei Valenzelektronen zu erweitern. Das Wesentliche in der Methode ist, daß man das Pauli-Prinzip bzw. die daraus folgende Besetzungsvorschrift dadurch einbezieht, daß man zum Schrödingerschen Energieausdruck der Valenzelektronen die Änderung der Fermischen kinetischen Nullpunktenergie der Elektronen des Ions hinzuaddiert, welche sich ergibt, wenn man zu den Elektronen des Ions die Valenzelektronen hinzunimmt. Es wurde gezeigt²⁾, daß man diese Änderung der Fermischen Nullpunktenergie bei Vernachlässigung von Gliedern, welche von höherer Ordnung klein sind, dadurch berücksichtigen kann, daß man statt des elektrostatischen Potentials des Ions χ das Potential

$$V = \chi - \kappa (\Delta \chi)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\kappa = \frac{1}{2} \left(\frac{3\pi}{4} \right)^{2/3} \epsilon^{1/2} a_H \quad (2)$$

einführt, wo Δ den Laplaceschen Operator, ϵ die positive Elementarladung und a_H den ersten H -Radius bezeichnet.

¹⁾ P. Gombás, Ann. d. Phys. (5) **35**, 65, 1939. — ²⁾ P. Gombás, ZS. f. Phys. **108**, 509, 1938; **111**, 195, 1938. Man vgl. hierzu auch eine Arbeit von H. Hellmann (Acta Physicochimica **1**, 913, 1935), in welcher die Ersetzung der Besetzungsvorschrift durch das Potential $-\kappa (\Delta \chi)^{1/2}$ schon früher diskutiert wurde, aber auf eine andere Weise wie bei uns zur Anwendung gelangte, und zwar zur Berechnung der Bindung der K_2 - und KH -Moleküle.

Die Eigenfunktion der Valenzelektronen im Grundzustand erhält man, wenn man mit dem Potential V den Schrödingerschen Energieausdruck bildet und aus diesem die Eigenfunktion des tiefsten Energiezustandes der Valenzelektronen mit Hilfe der Variationsmethode bestimmt. Die Besetzungsvorschrift für die Valenzelektronen hat man dabei nicht mehr zu berücksichtigen, da ihr durch das Glied $-\kappa (\Delta\chi)^{2/3}$ in V schon Rechnung getragen ist. Die Energie der Valenzelektronen im Grundzustande gibt im wesentlichen das Energieminimum, welches man mit Hilfe der Variationsmethode bestimmt. Bei der Berechnung der Energie der Valenzelektronen hätte man noch die weiter oben erwähnten von höherer Ordnung kleinen Glieder der Änderung der Fermischen Nullpunktenergie zu berücksichtigen. Da aber diese Glieder nur eine kleine Korrektur geben, wollen wir sie hier vernachlässigen. Ebenso vernachlässigen wir die Energie, welche von der Polarisierung des Atomrumpfes durch die Valenzelektronen herrührt und die Energie, welche der Austauschwechselwirkung der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen Rechnung trägt, weil deren Berechnung auf Schwierigkeiten stößt.

Im folgenden wenden wir diese Methode auf freie Erdalkaliatome zur Berechnung der Eigenfunktion und Energie der Valenzelektronen im Grundzustand an. Wir haben hier also ein zweifaches Ion und zwei Valenzelektronen, im übrigen ist alles weitgehend analog zu der schon zitierten entsprechenden Arbeit¹⁾, welche das analoge Problem für Alkaliatome behandelt. Da wir uns nur auf den Grundzustand beschränken, ist das Problem kugelsymmetrisch.

Zum Schluß wird die Methode auf das Ca-Atom angewendet, und zwar werden sowohl die Eigenfunktion und Energie der Valenzelektronen des neutralen Ca-Atoms bestimmt als auch die Eigenfunktion und Energie des Valenzelektrons des einfach ionisierten Ca-Atoms. Die Resultate, welche mit den empirischen gut übereinstimmen, werden ausführlich diskutiert.

2. *Die Methode.* Der Schrödingersche Energieausdruck der beiden Valenzelektronen ist der folgende

$$E = - \int \psi^* \left[V(r_1) + V(r_2) - \frac{\varepsilon}{r_{12}} \right] \varepsilon \psi \, d\tau - \frac{1}{2} \varepsilon^2 a_H \int \psi^* \Delta \psi \, d\tau. \quad (3)$$

Hier bedeutet ψ die auf 1 normierte Eigenfunktion der beiden Valenzelektronen, r_1 und r_2 die Entfernung der beiden Valenzelektronen vom Kern, r_{12} die Entfernung der beiden Valenzelektronen voneinander. $d\tau$ ist das Volumenelement des Konfigurationsraumes. Zu integrieren ist über die Koordinaten beider Elektronen auf den ganzen Raum.

¹⁾ P. Gombás, Ann. d. Phys., l. c.

Wenn man das elektrostatische Potential des zweifachen Ions χ in einen Coulombschen und einen nicht-Coulombschen Anteil zerlegt, so zerfällt E in folgende Anteile:

$$E_C = - \int \psi^* \left(\frac{2 \varepsilon^2}{r_1} + \frac{2 \varepsilon^2}{r_2} \right) \psi \, d\tau, \quad (4)$$

$$E_J = - \int \psi^* \left[\chi(r_1) \varepsilon + \chi(r_2) \varepsilon - \frac{2 \varepsilon^2}{r_1} - \frac{2 \varepsilon^2}{r_2} \right] \psi \, d\tau, \quad (5)$$

$$E_F = \kappa \varepsilon \int \psi^* \{ [\Delta \chi(r_1)]^{2/3} + [\Delta \chi(r_2)]^{2/3} \} \psi \, d\tau, \quad (6)$$

$$E_W = \int \psi^* \frac{\varepsilon^2}{r_{12}} \psi \, d\tau, \quad (7)$$

$$E_K = - \frac{1}{2} \varepsilon^2 \alpha_H \int \psi^* \Delta \psi \, d\tau, \quad (8)$$

$$E = E_C + E_J + E_F + E_W + E_K. \quad (9)$$

Die Bedeutung von E_C , E_J , E_F und E_K ist eine ganz analoge, wie bei Alkaliatomen¹⁾. Der Energieterm E_W , welcher bei Alkaliatomen fehlt, gibt die elektrostatische Wechselwirkungsenergie der beiden Valenzelektronen. Das nicht-Coulombsche elektrostatische Potential $\chi - \frac{2 \varepsilon}{r}$ und die Elektronendichte $\frac{\Delta \chi}{4 \pi \varepsilon}$ des zweifachen Ions kann man, sofern sie vorliegen, aus den Hartreeschen Tabellen entnehmen bzw. berechnen. Da uns im folgenden nur die Summe der obigen Energieterme interessiert, ist es zweckmäßig, die Funktion $\chi - \frac{2 \varepsilon}{r} - \kappa (\Delta \chi)^{2/3}$ durch eine einfache analytische Funktion $h(r)$ zu approximieren. Es zeigt sich, daß man eine gute Approximation mit einer Funktion vom folgenden Typ erzielen kann

$$h(r) = - \alpha r^s e^{-\mu r}. \quad (10)$$

Hier sind s und μ so gewählt, daß sich $h(r)$ möglichst gut an $\chi - \frac{2 \varepsilon}{r} - \kappa (\Delta \chi)^{2/3}$ anpaßt; dabei kommen allerdings für s nur ganzzahlige Werte in Betracht, da man sonst bei der Durchführung der zweiten Näherung (vgl. weiter unten) auf mathematische Schwierigkeiten stößt. Diese Einschränkung von s ist für die Anpassungsfähigkeit der Funktion $h(r)$ ziemlich unwesentlich.

Die Konstante α wird aus der Forderung

$$\int_0^\infty h(r) r^2 \, dr = \int_0^\infty \left[\chi - \frac{2 \varepsilon}{r} - \kappa (\Delta \chi)^{2/3} \right] r^2 \, dr \quad (11)$$

bestimmt. Näheres bezüglich der Approximation findet man in einer früheren Arbeit des Verfassers²⁾. Aus Kontrollrechnungen für Ca ergab sich, daß der durch die Approximation verursachte Fehler unbedeutend ist.

¹⁾ P. Gombás, Ann. d. Phys., l. c. — ²⁾ P. Gombás, ZS. f. Phys. **108**, 509, 1938.

Mit $h(r)$ erhält man also

$$E_J + E_F = - \int \psi^* [h(r_1) + h(r_2)] \varepsilon \psi \, d\tau. \quad (12)$$

Wenn man sich für die Werte von E_J und E_F im einzelnen interessiert, so ist es zweckmäßig, auch die Funktion $\chi - \frac{2\varepsilon}{r}$ auf eine analoge Weise zu approximieren, wodurch man E_J und somit auch E_F für beliebige ψ einfach berechnen kann.

Zur Durchführung der Variationsmethode hat man ψ als Funktion von unbestimmten Parametern in einer zweckmäßigen Form anzusetzen, wodurch man mit Hilfe der obigen Formeln E als Funktion dieser Parameter erhält. Die Parameter werden aus der Minimumsforderung der Energie festgelegt, womit die Eigenfunktion bestimmt ist. Die Energie der Valenzelektronen im Grundzustande ist das Minimum von E , welches wir mit E_{min} bezeichnen. $|E_{min}|$ gibt die Abtrennungsarbeit der beiden Valenzelektronen, $|E_{min}|$ ist also die Summe der ersten und zweiten Ionisierungsenergie des Erdalkaliumatoms. Die zweite Ionisierungsenergie, also die Abtrennungsarbeit des Valenzelektrons im einfach ionisierten Erdalkaliumatom, kann man auf dieselbe Weise wie die erste Ionisierungsenergie, also die Abtrennungsarbeit des Valenzelektrons bei neutralen Alkaliatomen theoretisch bestimmen¹⁾. Hiermit ist dann auch die erste Ionisierungsenergie des Erdalkaliumatoms theoretisch bestimmt.

Die Methode kann man natürlich auch auf solche Ionen mit zwei Valenzelektroden anwenden, deren Valenzelektronen sich im Grundzustande in s -Zuständen befinden.

3. *Erste Näherung.* Im Grundzustand befinden sich beide Valenzelektronen der Erdalkaliumatome in einem zur selben Hauptquantenzahl gehörenden s -Zustand. Wir machen dementsprechend für die Eigenfunktion ψ der Valenzelektronen des neutralen Atoms in der ersten Näherung folgenden Produktansatz:

$$\psi = \psi_1 \cdot \psi_2 = A^{1/2} r_1^n e^{-\lambda r_1} \cdot A^{1/2} r_2^n e^{-\lambda r_2} = A r_1^n r_2^n e^{-\lambda(r_1 + r_2)} \quad (13)$$

wo A den Normierungsfaktor bezeichnet. λ ist ein Variationsparameter, n bedeutet eine positive ganze Zahl, beide werden auf die weiter unten geschilderte Weise aus der Minimumsforderung der Energie bestimmt.

Aus der Normierungsbedingung

$$\int \psi^* \psi \, d\tau = 1 \quad (14)$$

erhält man

$$A = \frac{(2\lambda)^{2n+3}}{4\pi(2n+2)!}. \quad (15)$$

¹⁾ P. Gombás. Ann. d. Phys., l. c.

Mit dem Ansatz (13) folgt

$$E_C = -\frac{4\lambda}{n+1} \varepsilon^2, \quad (16)$$

$$E_J + E_F = 2\alpha\varepsilon \frac{(2n+s+2)!}{(2n+2)!} \cdot \frac{(2\lambda)^{2n+s}}{(2\lambda+\mu)^{2n+s+3}}, \quad (17)$$

$$E_W = \frac{2\lambda}{(2n+2)^3} \left[2n+2 - \frac{1}{2^{2n+2}} \sum_{i=0}^{2n+1} \frac{2n+2-i}{2^i} \binom{2n+1+i}{i} \right] \varepsilon^2, \quad (18)$$

$$E_K = \frac{\lambda^2}{2n+1} \varepsilon^2 a_H. \quad (19)$$

Hiermit ist also E als Funktion von n und λ gegeben. Man kann nun zu jedem ganzzahligen n dasjenige λ bestimmen, für welches $E(n, \lambda)$ ein Minimum aufweist. Für n wählen wir diejenige positive ganze Zahl, für welche $E(n, \lambda)$ als Funktion von λ das tiefste Minimum aufweist, für λ wählen wir den zu diesem Minimum gehörenden λ -Wert. Hiermit sind n und λ in erster Näherung festgelegt und ψ und E_{min} in erster Näherung bestimmt.

Für die Eigenfunktion des Valenzelektrons des einfach ionisierten Erdalkaliumatoms setzen wir $\psi = A^{1/2} r^n e^{-\lambda r}$, womit wir auf ganz analoge Weise wie bei Alkaliatomen $E(n, \lambda)$ berechnen können. Der Energieterm E_W tritt hier nicht auf und man hat zu beachten, daß hier das Coulombsche Potential des Ions entsprechend der zweifachen Ionenladung $\frac{2\varepsilon}{r}$ beträgt. Das Minimum von $E(n, \lambda)$ wird auf dieselbe Weise festgestellt wie beim neutralen Atom. Für ψ und E_{min} erhält man auf diese Weise beim einfach ionisierten Erdalkaliumatom schon eine gute Approximation, da es sich hier um ein Einkörperproblem handelt, beim neutralen Atom hat man aber noch mindestens eine weitere Näherung zu berücksichtigen.

4. *Zweite Näherung.* In zweiter Näherung ist es zweckmäßig für die Eigenfunktion der Valenzelektronen des neutralen Atoms folgenden Ansatz zu machen, welcher der Wechselwirkung der beiden Elektronen Rechnung trägt,

$$\psi = A r_1^n r_2^n e^{-\lambda(r_1+r_2)} (1 + c r_{12}). \quad (20)$$

Hier bedeutet r_{12} den gegenseitigen Abstand der beiden Elektronen, A bezeichnet wieder den Normierungsfaktor. Dieser Ansatz ist entsprechend den Arbeiten von Hylleraas¹⁾ über He gewählt worden, aus welchen hervorgeht, daß für die höheren Näherungen in der Eigenfunktion das Glied mit r_{12} wesentlich ist. c ist ein weiterer Variationsparameter, welcher zusammen mit λ aus der Minimumforderung der Energie zu bestimmen ist.

¹⁾ E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929; **65**, 209, 1930.

n bestimmen wir in der zweiten Näherung nicht von neuem, sondern wir behalten den in der ersten Näherung festgestellten Wert.

Wir führen nun, ganz ähnlich wie Hylleraas, als Koordinaten r_1 , r_2 und r_{12} ein. In diesen Koordinaten erhält man für den Laplaceschen Operator folgenden Ausdruck¹⁾:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} + \frac{2}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1} + \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{2}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2} + 2 \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} + \frac{4}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}} + \frac{r_1^2 - r_2^2 + r_{12}^2}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} + \frac{r_2^2 - r_1^2 + r_{12}^2}{r_2 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}}. \quad (21)$$

Im Ausdruck (3) der Energie ist der Integrand eine Funktion von r_1 , r_2 und r_{12} . Die Berechnung von E bereitet keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten. Über jene Glieder, welche r_{12} nicht enthalten, kann man die Integration sofort durchführen. Etwas mühsam ist die Berechnung jener Integrale, in welchen im Integranden r_{12} vorkommt. Diese kann man in folgende Typen einteilen:

$$\left. \begin{aligned} H_{ik} &= \int r_1^i r_2^k \frac{1}{r_{12}} e^{-ar_1} e^{-br_2} d\tau, \\ K_{ik} &= \int r_1^i r_2^k r_{12} e^{-ar_1} e^{-br_2} d\tau, \\ L_{ik} &= \int r_1^i r_2^k r_{12}^2 e^{-ar_1} e^{-br_2} d\tau, \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

wo i und k positive ganze Zahlen sind.

Diese Integrale kann man für beliebige positive ganzzahlige i und k folgendermaßen sehr einfach berechnen. Wenn man statt r_1 , r_2 und r_{12} die sogenannten Hylleraasschen Koordinaten $s = r_1 + r_2$, $t = r_1 - r_2$, $u = r_{12}$ einführt, so gilt folgende allgemeine Transformationsformel

$$\int f(r_1, r_2, r_{12}) d\tau = \pi^2 \int_0^\infty ds \int_0^s du u \int_{-u}^{+u} dt (s^2 - t^2) f(s, t, u), \quad (23)$$

mit deren Hilfe man sehr einfach findet, daß

$$\left. \begin{aligned} H_{00} &= \int \frac{1}{r_{12}} e^{-ar_1} e^{-br_2} d\tau = 32 \pi^2 \left[\frac{1}{a^2 b^2 (a+b)} + \frac{1}{ab(a+b)^3} \right], \\ K_{00} &= \int r_{12} e^{-ar_1} e^{-br_2} d\tau = 64 \pi^2 \left[\frac{3}{a^3 b^4} + \frac{3}{a^4 b^3} - \frac{3}{a^3 b^3 (a+b)} - \frac{1}{a^2 b^2 (a+b)^3} \right], \\ L_{00} &= \int r_{12}^2 e^{-ar_1} e^{-br_2} d\tau = 768 \pi^2 \left(\frac{1}{a^5 b^3} + \frac{1}{a^3 b^5} \right). \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

¹⁾ Man vgl. E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. 54, 347, 1929.

Mit Hilfe dieser Formeln kann man durch partielle Differentiation nach a und b die Integrale (22) leicht berechnen¹⁾. So gilt z. B.

$$H_{i,k} = (-1)^{i+k} \frac{\partial^{i+k}}{\partial a^i \partial b^k} H_{00}.$$

Auf diese Weise kann man E als Funktion der Variationsparameter einfach berechnen und die Variationsparameter aus der Minimumforderung der Energie bestimmen, womit man die Eigenfunktion und Energie der Valenzelektronen in zweiter Näherung erhält.

In den höheren Näherungen hätte man für ψ einen entsprechend erweiterten Ansatz mit weiteren Parametern zu machen, welcher jedoch die

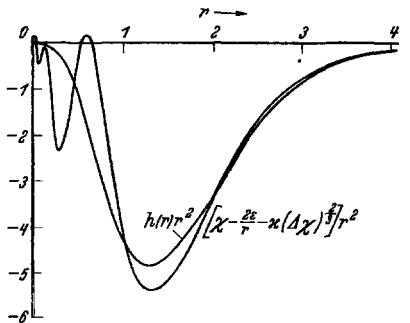


Fig. 1. Vergleich der aus den Hartreeschen Tabellen für Ca berechneten Funktion

$$\left[\chi - \frac{2\varepsilon}{r} - \kappa(\Delta\chi)^{2/3} \right] \cdot r^2$$

mit der analytischen Näherungsfunktion $h(r) \cdot r^2$. Die Abszisse gibt r in a_H Einheiten. Auf die Ordinate sind die genannten Funktionen in $\frac{1}{2}\varepsilon a_H$ Einheiten aufgetragen.

Resultate nicht mehr wesentlich verbessert. Da außerdem hier die Polarisation des Atomrumpfes durch die Valenzelektronen, welche zur Abtrennungsarbeit der Valenzelektronen einen bedeutend größeren Beitrag liefert, als die höheren Näherungen, nicht berücksichtigt ist, genügt es, die Rechnungen bis zur zweiten Näherung durchzuführen.

5. *Resultate für Ca und Ca⁺*. Wir haben die Methode zur Bestimmung der Eigenfunktion und Energie der Valenzelektronen des Ca-Atoms und zur Bestimmung der Eigenfunktion und Energie des Valenzelektronen des Ca⁺-Ions angewendet.

Die Funktion $\chi - \frac{2\varepsilon}{r} - \kappa(\Delta\chi)^{2/3}$ kann man aus den Hartreeschen Tabellen des Ca⁺⁺-Ions²⁾ einfach berechnen, da in den Hartreeschen

¹⁾ Man vgl. hierzu auch H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, Leipzig und Wien, F. Deuticke, 1937, S. 336. — ²⁾ D. R. Hartree u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **164**, 167. 1938.

Tabellen das elektrostatische Potential χ und die radiale Elektronendichte $\frac{1}{\epsilon} \Delta \chi r^2$ des Ca^{++} -Ions angegeben ist, und zwar diese mit und ohne Berücksichtigung des Elektronenaustausches. Wir benutzten die mit Berücksichtigung des Elektronenaustausches berechnete radiale Elektronendichte.

Die Parameter der von uns benutzten Näherungsfunktion $h(r)$ sind

$$\alpha = 42,282 \frac{\epsilon}{a_H^3}, \quad s = 2, \quad \mu = \frac{3}{a_H}. \quad (25)$$

Die Güte der Approximation ist aus Fig. 1 zu sehen. Wie aus einigen Kontrollrechnungen festgestellt wurde, ist der durch die Approximation bedingte Fehler unbedeutend, so daß eine genauere Approximation nicht erforderlich ist.

Für das Ca-Atom erhält man aus der Minimumforderung der Energie folgende Parameterwerte

$$n = 2, \quad \lambda = 0,837 \frac{1}{a_H}, \quad (26)$$

womit die Eigenfunktion bestimmt ist. Für die Energie der Valenzelektronen ergibt sich

$$E_{\min} = -0,59597 \frac{\epsilon^2}{a_H} = -16,14 \text{ e-Volt}. \quad (27)$$

In der zweiten Näherung erhält man

$$n = 2, \quad \lambda = 0,958 \frac{1}{a_H}, \quad c = 2,16 \frac{1}{a_H}, \quad (28)$$

$$E_{\min} = -0,62675 \frac{\epsilon^2}{a_H} = -16,97 \text{ e-Volt}. \quad (29)$$

Für das Ca^+ -Ion findet man

$$n = 2, \quad \lambda = 0,945 \frac{1}{a_H}, \quad (30)$$

$$E_{\min} = -0,41311 \frac{\epsilon^2}{a_H} = -11,19 \text{ e-Volt}. \quad (31)$$

Mit (29) und (31) ist die erste und zweite Ionisierungsenergie des Ca-Atoms, welche wir mit I_1 bzw. I_2 bezeichnen, bestimmt. Der Betrag von (29) gibt nämlich $I_1 + I_2$, während der Betrag von (31) mit I_2 identisch ist. Es wird also

$$I_1 = 5,78 \text{ e-Volt}, \quad I_2 = 11,19 \text{ e-Volt}. \quad (32)$$

In Fig. 2 ist die normierte Eigenfunktion des 4s-Zustandes für das neutrale Ca-Atom (in erster Näherung) und für das Ca^+ -Ion eingezeichnet.

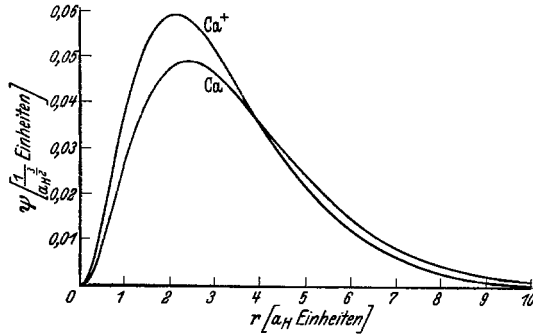


Fig. 2. Die normierte Eigenfunktion des 4s-Zustandes für Ca (in erster Näherung) und Ca^+ als Funktion von r .

6. *Diskussion.* Wie ein Vergleich der Energiewerte (27) und (29) zeigt, erhält man in der zweiten Näherung eine um 0,83 e-Volt tiefere Energie, als in der ersten Näherung. Das Glied mit r_{12} in der Eigenfunktion bedeutet also eine wesentliche Verbesserung der Energie im Einklang mit den Hylleraasschen Resultaten für He. Der Wert von c , also des Koeffizienten von r_{12} ist für Ca jedoch um einen Faktor von rund 7 größer, als bei He, was bedeutet, daß die Kopplung der beiden Valenzelektronen des Ca-Atoms wesentlich stärker ist, als die der beiden Elektronen des He. Dies wird verständlich, wenn man beachtet, daß die Valenzelektronen des Ca an den Atomrumpf wesentlich lockerer gebunden sind, als die Elektronen des He.

Die empirischen Werte für I_1 und I_2 sind 6,09 e-Volt bzw. 11,82 e-Volt, mit welchen die berechneten gut übereinstimmen. Bemerkenswert ist, daß die berechneten Ionisierungsenergien kleiner sind als die empirischen. In den berechneten Werten der Ionisierungsenergie ist nämlich die aus der Polarisation des Atomrumpfes durch die Valenzelektronen bzw. durch das Valenzelektron resultierende Energie und die Austauschenergie der Valenzelektronen bzw. des Valenzelektrons mit den Rumpfelektronen nicht inbegriffen. Es ist zu erwarten, daß die Berücksichtigung dieser Energien, da sie von der Größenordnung der fehlenden Energie sind, die Resultate verbessert. Die Berechnung dieser Energien führt jedoch zu Schwierigkeiten. Die auffallend gute Übereinstimmung der berechneten ersten Ionisierungsenergie mit dem empirischen Wert ist darauf zurückzuführen, daß man I_1 als Differenz der Energien (29) und (31) erhält und die oben erwähnte Polarisationsenergie und Austauschenergie sowohl in (29) als in

(31) vernachlässigt ist, wodurch sich der durch die Vernachlässigung dieser Energien verursachte Fehler weitgehend kompensiert.

Neben der Polarisationsenergie und der aus dem Austauschereffekt der Valenzelektronen mit den Rumpfelektronen resultierenden Energien hätte man auch noch die eingangs erwähnten von höherer Ordnung kleinen Glieder der Änderung der Fermischen Nullpunktsenergie der Elektronenwolke des zweifachen Ions zu berücksichtigen, welche sich durch Hinzunahme der Valenzelektronen zu den Rumpfelektronen ergibt. Wie eine rohe Schätzung zeigt, würden diese Glieder den Betrag der Energie ebenfalls etwas vergrößern. Mit Berücksichtigung dieser Glieder hätte man für I_2 einen etwas größeren Wert zu erwarten, während sich I_1 zufolge einer weiter oben erwähnten analogen Kompensation dieser Korrekturen nur ganz unbedeutend erhöhen würde.

Von Hartree wurde die Eigenfunktion und Energie der Valenzelektronen des neutralen Ca-Atoms und des Valenzelektrons des einfach ionisierten Ca-Atoms mit der Methode des „self-consistent field“ berechnet¹⁾. Der Betrag der Eigenfunktionen stimmt mit dem Betrag der von uns berechneten Eigenfunktionen in den Gebieten außerhalb des Atomrumpfes ziemlich gut überein. Im Innern des Ions gibt aber der von uns berechnete Betrag der Eigenfunktionen nur einen Mittelwert des Betrages der entsprechenden Hartreeschen Eigenfunktionen. Die Hartreeschen Eigenfunktionen weisen im Innern des Ions mehrere Knoten auf, während unsere nur bei $r = 0$ verschwinden. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß bei uns die Besetzungsvorschrift nicht wie bei Hartree durch die Orthogonalitätsforderungen für die Eigenfunktion, sondern durch das Zusatzpotential $-\kappa (\Delta\gamma)^{2/3}$ berücksichtigt wurde, wodurch man in dem für die meisten Fälle unwesentlichen inneren Gebiet des Ions nur einen Durchschnittswert für die Eigenfunktion erwarten kann. Mit Berücksichtigung des Elektronenaustausches und ohne Berücksichtigung der Polarisation des Atomrumpfes erhält Hartree für die Ionisierungsenergien des Ca-Atoms $I_1 = 5,10$ e-Volt, $I_2 = 11,23$ e-Volt. Ein Vergleich dieser Resultate mit den unseren kann nicht vorgenommen werden, denn die Hartreeschen Werte wurden mit Berücksichtigung des Elektronenaustausches erhalten, während bei den unseren dies nicht der Fall ist.

Den Herren B. Kozma, A. Kónya und F. Berencz danke ich für die Durchführung der numerischen Rechnungen.

Szeged (Ungarn), Institut f. theor. Physik der Universität, Mai 1940.

¹⁾ D. R. Hartree u. W. Hartree, l. c.