

EIN VERGLEICH DER MIT DER VARIATIONSMETHODE UND MIT DER »SELF-CONSISTENT FIELD« METHODE DURCHGEFÜHRTEN BERECHNUNGEN ZUR BESTIMMUNG DER ELEKTRONENSTRUKTUR DES SAUERSTOFFATOMS

Von

R. GÁSPÁR und É. SZABÓ

FORSCHUNGSGRUPPE FÜR THEORETISCHE PHYSIK DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN, BUDAPEST

(Vorgelegt von A. Kónya. — Eingegangen: 28. VII. 1958)

In dem vorliegenden Artikel wird für die Bestimmung der Eielektron-Wellenfunktionen und Energien des Sauerstoffatoms ein Potentialfeld benützt, das einer der Verfasser der vorliegenden Arbeit eingeführt hat. Dieses eignet sich gut auch zur Berechnung der Eielektron-Wellenfunktionen von schwereren Atomen. In den Berechnungen werden die numerische und die Variationsmethode angewandt. Zusammenfassende Tabellen und Rechnungen für die Wellenfunktionen ermöglichen einen guten Vergleich der mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse. Es ist zu ersehen, dass in den äusseren Gebieten die mit der analytischen, direkten Variationsmethode erhaltenen Lösungen bedeutend von den mit der numerischen bzw. »self-consistent field« Methode erhaltenen Ergebnissen abweichen.

Im Laufe der vergangenen Jahrzehnte ist die Elektronenstruktur zahlreicher leichter Atome untersucht worden. Mit Rücksicht auf die Kompliziertheit des Problems wurden diese Untersuchungen natürlich unter Zuhilfenahme von Näherungsmethoden durchgeführt. Bei der Untersuchung von Molekülen bzw. der Struktur von festen Körpern ist die Kenntnis der Elektronenstruktur der aufbauenden Atome jeweils erforderlich, so dass eine eingehende Untersuchung der Berechnungen bezüglich der Atomstruktur auch zu einer Klärung der eben erwähnten Probleme wesentlich beitragen kann. Ebendarum wollen wir in der vorliegenden Arbeit die Frage untersuchen, inwieweit die mit den verschiedenen Näherungsmethoden gewonnenen Ergebnisse weiter verwendbar sind, und welche Eigenschaften es sind, auf die man bei den weiteren Berechnungen grösseres Gewicht legen muss.

Die Struktur des Atoms wird mit einer zur Deutung vieler Eigenschaften der Moleküle und der festen Körper hinreichenden Genauigkeit durch die Schrödingersche Gleichung bestimmt, welche sich ohne besondere Schwierigkeit aufschreiben lässt. Umso schwieriger ist hingegen die Berechnung der entsprechenden Lösungen, obwohl die Anzahl derselben durch die Symmetrieeigenschaften der Atome und durch das Paulische Prinzip wesentlich eingeschränkt wird. In einer Arbeit von HARTREE [1] wird gezeigt, dass eine numerische Lösung (ohne Näherungsvoraussetzungen) nicht in Betracht kommt, da z. B. das ganze Sonnensystem nicht so viele Atome enthält, wie viele Ziffern man niederschreiben müsste, um eine recht grobe allgemeine Lösung der Schrödingerschen Gleichung des Fe-Atoms zu erhalten.

Wollen wir also die Wellenfunktion und die Energie eines Atoms bestimmen, so müssen wir zuerst entscheiden, in welchem Punkte wir zu Zugeständnissen bereit sind. Der erste Schritt, von welchem wir nur bei einigen ganz leichten Atomen absehen können, besteht in der Vereinbarung, dass wir die vollständige Wellenfunktion des Atoms als aus den Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen aufgebaut ansehen werden. Charakteristisch für diese ist es, dass sie nur die Koordinaten des betreffenden Elektrons enthalten; dementsprechend werden sie »Eielektron-Wellenfunktionen« genannt. Dieser Näherung liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass die anderen Elektronen die Bewegungen der ausgewählten nur durch ihr durchschnittliches Potentialfeld beeinflussen und dass ihre momentane geometrische Lage hinsichtlich der Bestimmung der Energie bzw. der Wellenfunktion des Atoms unwesentlich ist, bzw. nur einen geringen Einfluss ausübt.

Aus Eielektron-Wellenfunktionen lässt sich nunmehr die totale Wellenfunktion des Atoms auf zweierlei Art aufbauen.

Es seien $\psi(a_i; j)$ die Eielektron-Wellenfunktionen, wobei a_i den Zustand des Atoms charakterisiert und j für die Koordinaten des Elektrons (Raum- und Spinkoordinaten) steht. Die dem Paulischen Prinzip genügende Wellenfunktion ist entweder

$$\Psi(a_i; j) = \begin{vmatrix} \psi(a_1; 1) & \psi(a_2; 1) & \dots & \psi(a_p; 1) \\ \psi(a_1; 2) & \psi(a_2; 2) & \dots & \psi(a_p; 2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi(a_1; p) & \psi(a_2; p) & \dots & \psi(a_p; p) \end{vmatrix}, \quad (1)$$

oder eine lineare Kombination von solchen Determinanten. Man zeigt leicht, dass das Potentialfeld von freien Atomen nicht allzusehr von dem sphärisch symmetrischen Potentialfeld abweicht, welches aus dem tatsächlichen Potentialfeld des Atoms mit Hilfe von Durchschnittsbildung über die Winkelkoordinaten entsteht. In einem solchen zentralsymmetrischen Feld haben die Lösungen in der Regel die Gestalt

$$\psi(a; j) = \frac{1}{r_j} P_{n_a, l_a}(r_j) Y_{l_a, m_{l_a}}(\theta_j; \varphi_j) \chi_{m_s}(s_j). \quad (2)$$

Hier bedeuten n_a , l_a , m_{l_a} die Hauptquantenzahl, die Nebenquantenzahl bzw. die magnetische Quantenzahl; m_s steht für die Spinquantenzahl, während r_j , θ_j , φ_j und s_j die räumlichen Polarkoordinaten und Spinkoordinaten des j -ten Elektrons bedeuten. $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ist eine Kugelflächenfunktion und $P(r)$

die sogenannte radiale Wellenfunktion. Unterscheiden sich die Funktionen (2) in irgendeiner der Quantenzahlen l , m_l , m_s , dann sind sie aufeinander orthogonal. Wären die zu verschiedenen Werten von n gehörigen Funktionen aufeinander nicht orthogonal, so liesse sich die Orthogonalität auf Grund von bekannten Eigenschaften der Determinanten-Wellenfunktion (1) durch Bildung von linearen Kombinationen aus den Funktionen (2) immer erreichen, ohne dass dadurch der Wert von (1) sich verändern würde.

Indem wir die Wellenfunktion (1) in den Ausdruck

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \quad (3)$$

einsetzen und diesen für die radialen Funktionen $P(r)$ zum Minimum machen, erhalten wir die HARTREE-FOCKSchen Gleichungen, welche den radialen Teil der Einelektron-Wellenfunktionen bestimmen. Für die Herleitung der HARTREE-FOCKSchen Gleichungen ist die Orthogonalität sämtlicher Einelektron-Wellenfunktionen keineswegs erforderlich, dadurch werden die Rechnungen lediglich einfacher gemacht.

Anders verhält es sich mit der ursprünglichen HARTREESchen Methode. In seiner ursprünglichen Arbeit betrachtet HARTREE statt der Determinante (1) das Produkt der Einelektron-Wellenfunktionen, und leitet auf diese Weise die zur Bestimmung der radialen Wellenfunktionen dienenden Gleichungen her. Auf den ersten Blick erscheint diese Methode als vollkommen verfehlt, da ja die totale Wellenfunktion der durch das Paulische Prinzip geforderten Symmetrieeigenschaft nicht genügt. Der begangene Fehler ist trotzdem nicht allzugross, und zwar aus zwei Gründen. Erstens kann das Potentialfeld des Atoms in guter Näherung als für sämtliche Elektronen identisch angenommen werden. Da die zu verschiedenen Eigenwerten desselben Operators (hier: Hamilton-Operators) gehörigen Wellenfunktionen immer orthogonal sind, ist auf Grund des vorher Gesagten zumindest die approximative Orthogonalität der Lösungen der HARTREESchen Gleichungen gesichert. Nunmehr lässt sich ein einfaches Verfahren zur vollständigen Durchführung der Orthogonalisierung angeben. Wie sich dies auf Grund von (1) leicht zeigen lässt, kann das Paulische Prinzip auch so formuliert werden, dass sich in einem gut definierten Zustand nicht mehr als ein einziges Elektron befinden kann. Ein solcher Zustand wird in unserem Fall durch das Quantenzahlquadrupel n , l , m_l und m_s definiert. Falls wir somit die auf Grund der HARTREESchen Gleichungen bestimmten, aufeinander orthogonalisierbaren Einelektronzustände als solche wohlbestimmte Zustände betrachten, erhalten wir sehr gute, mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang stehende Resultate. Ein Vergleich mit der FOCKSchen Theorie zeigt, dass der Unterschied in energetischer Hinsicht darin besteht, dass infolge der durch Austausch (antisymmetrische

Determinanteneigenfunktion) hervorgerufenen Korrelation der Elektronen diese sich voneinander möglichst weit entfernen versuchen, was zu einer Abnahme der elektrostatischen Abstossungsenergie führt. Demzufolge kommt dem Atom in der FOCKSchen Theorie eine grössere Stabilität zu als in der HARTREESchen. Auch bezüglich der Dichten treten wesentliche Abweichungen auf, insbesondere am Rande des Atoms, wo die FOCKSche Dichte viel eher auf Null herabfällt als die HARTREESche. (S. Fig. 1.)

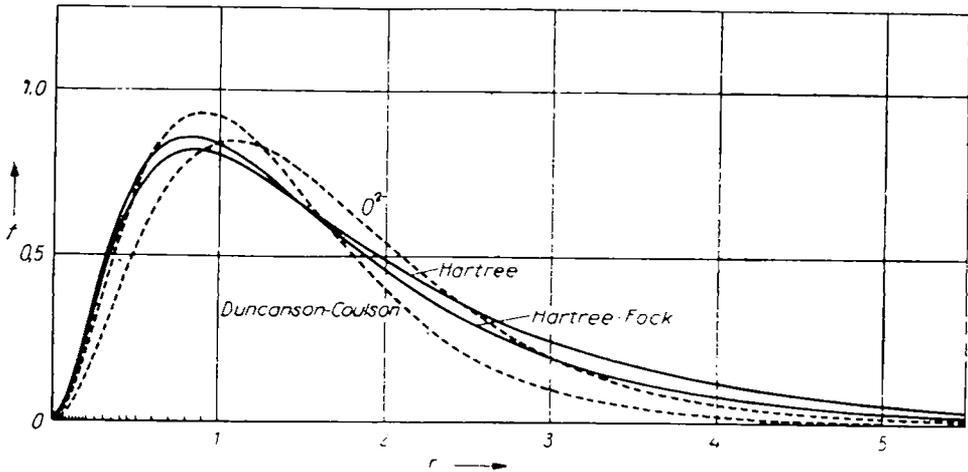


Fig. 1. Normierte 2s-Einelektron-Wellenfunktionen für den Grundzustand des Sauerstoffatoms nach der Methode von HARTREE, HARTREE-FOCK, DUNCANSON-COULSON und für das O^{2-} -Ion, mit der Variationsmethode bestimmt. Die vorkommenden Grössen sind in atomaren Einheiten gegeben

Endlich möchten wir noch erwähnen, dass die Lösung der HARTREEschen Gleichungen im allgemeinen nach dem Grundgedanken der »self-consistent field« Methode numerisch geschieht, wobei die zu erledigende Rechenarbeit sich so umfangreich gestaltet, dass man in der Regel grosse, elektrische Rechenmaschinen heranzieht. Die zur Lösung der FOCKSchen Gleichungen erforderlichen Berechnungen sind noch viel schwieriger.

Mit Rücksicht auf die eben angeführten Gründe war man von jeher bestrebt, die atomphysikalischen Konstanten durch analytische Rechnungen zu gewinnen. Eine sehr naheliegende Methode würde darin bestehen, den radialen Teil der Einelektronfunktion (2) in analytischer Darstellung aufzunehmen und nach Einsetzen in (3) die Energie mit direkten Variationsmethoden zum Minimum zu machen. Ob wir dabei die Einelektronfunktionen aufeinander orthogonal annehmen oder nicht, ist hinsichtlich der Ergebnisse belanglos. In beiden Fällen ist jedoch, aus je verschiedenen Gründen, der sich aus (3) ergebende analytische Ausdruck eine umso kompliziertere Funktion der Variationsparameter, je grösser die Anzahl der Elektronen ist. Die Kom-

pliziertheit des Energieausdrucks ist eine natürliche Folge der Gestalt der Eielektronfunktion. Ebendarum ist es nun üblich geworden, für die radiale Wellenfunktion die einfachst mögliche Gestalt zu wählen, und zwar eine exponentiell abnehmende Funktion, multipliziert mit einer Potenz mit ganzem Exponenten, oder eine lineare Kombination solcher Funktionen. Die auf diesem Wege bestimmten Dichten nehmen in der Regel sehr rasch ab. (S. Fig. 1.) Die Schwierigkeit der erforderlichen Rechenarbeit nimmt so rasch zu, dass Berechnungen auf Grund der Variationsmethode nur für die leichteren Elemente durchgeführt worden sind.

Endlich erwähnen wir noch, dass einer der Autoren der vorliegenden Arbeit ein Potentialfeld eingeführt hat [2], welches sich zur Berechnung der Eielektron-Wellenfunktionen von schwereren Atomen sehr gut eignet. Dieses Potentialfeld wird durch

$$\begin{aligned}
 V' &= \frac{Ze}{r} \frac{e^{-\lambda_0 x}}{1 + A_0 x} + \frac{C'}{e} \frac{e^{-ax}}{1 + A_x}, \\
 C' &= \frac{4}{3} \kappa_a Z^{1/2} C, \\
 x &= \frac{r}{\mu}; \quad \mu = \frac{0,8853}{Z^{1/2}}
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

charakterisiert; es lässt sich für jedes Atom sofort angeben, und es kann die zur Bestimmung der radialen Wellenfunktion dienende Gleichung aufgeschrieben werden. Z bedeutet die Ordnungszahl des Atoms, r ist der Kernabstand des Elektrons mit Ladung $-e$, a_0 ist der Radius der kleinsten Bohrschen Bahn im H-Atom. A_0, λ_0, A, a und C sind Konstanten.

Bezüglich der Bedeutung der einzelnen Glieder, sowie bezüglich der mit der radialen Schrödingerschen Gleichung und den Randbedingungen zusammenhängenden Problemen kann man sich an Hand der ursprünglichen Arbeit orientieren.

Die Eielektron-Schrödinger-Gleichung ist

$$\begin{aligned}
 H\psi &= E\psi, \\
 H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - V' e,
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

wobei der Lösung die Randbedingungen

$$\begin{aligned}
 f^{(k)}(0) &= 0, \\
 f^{(k-1)}(0) &= \text{const}, \quad (k = 0, 1, \dots, l), \\
 \lim_{r \rightarrow \infty} f(r) &= 0
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

aufgelegt werden. In (5) bedeutet H den Einelektron-Hamilton-Operator. $P(r) = rR(r)$ ist die radiale Wellenfunktion und es ist

$$\psi = R(r) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi), \quad (7)$$

wobei $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ die Kugelflächenfunktion mit den Indizes l und m bedeutet. Eine den Randbedingungen (6) genügende Lösung von (5) lässt sich im allgemeinen nur auf numerischem Wege erzielen.

Mit Hilfe des Potentials (4) hat einer der Verfasser bereits für mehrere Atome die Energie der Elektronen und die Wellenfunktion berechnet. So sind Berechnungen für die Atome Cu, Ag, Au und Po durchgeführt worden. Interessant ist es zu untersuchen, was für Ergebnisse mit dieser Methode für leichtere Atome erzielt werden können. Für diesen Zweck fanden wir das Sauerstoffatom als am meisten geeignet, auf dieses beziehen sich nämlich die meisten bisher durchgeführten Berechnungen. Für dieses Atom sind ausserdem auch die HARTREESchen und FOCKSchen »self-consistent field« Berechnungen und die Variationsberechnungen bekannt. In den Tabellen I, II und III geben wir die Wellenfunktionen und die Energiewerte der $1s$, $2s$ und $2p$ -Elektronen des Sauerstoffatoms in der von uns bestimmten und in von anderen Autoren angewandten Näherungen an. Wir haben unsere Berechnungen auf zweierlei Weisen durchgeführt: Einerseits durch numerische Integration der Grundgleichung, andererseits haben wir die Wellenfunktionen in der folgenden Gestalt angenommen:

$$\psi_{1s} = x e^{-\gamma_1 x}, \quad (a)$$

$$\psi_{2s} = x e^{-\gamma_2 x} (1 + a x), \quad (b)$$

$$\psi_{2s} = \left(\frac{\gamma^5}{3\pi N} \right)^{1/2} \left[x \mu e^{-\gamma \mu x} - \frac{3B}{u} e^{-\gamma b \mu x} \right], \quad (b')$$

$$\psi_{2p} = x^2 e^{-\beta_1 x}, \quad (c)$$

$$r = x\mu, \quad N = 1 - \frac{48B}{(1+b)^4} - \frac{3B^2}{b^3}, \quad B = \frac{(a+b)^3}{(1+a)^4}.$$

Mit diesen haben wir die Durchschnittsbildung für die Einelektron-Hamilton-Operatoren vorgenommen, und wir erhielten auf diese Weise die Energieausdrücke:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1s} = & \gamma_1^2 - 4\delta\gamma_1^3 \left[\frac{1}{A_0} \frac{1}{(\lambda_0 + 2\gamma_1)} - \frac{1}{A_0^2} e^{\frac{\lambda_0 + 2\gamma_1}{A_0}} E_i \left(-\frac{\lambda_0 + 2\gamma_1}{A_0} \right) \right] - \\ & - 4\gamma_1^3 \xi \left[\frac{1}{A} \frac{1}{(a + 2\gamma_1)^2} - \frac{1}{A^2} \frac{1}{(a + 2\gamma_1)} - \frac{1}{A^3} e^{\frac{a + 2\gamma_1}{A}} E_i \left(-\frac{a + 2\gamma_1}{A} \right) \right]. \end{aligned} \quad (9a)$$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{2s} = & \frac{7\gamma_2^4 - \gamma_1\gamma_2^3 + \gamma_1^2\gamma_2^2}{3\gamma_1^3 + 3\gamma_2^3 - 3\gamma_1\gamma_2} \delta \left\{ \left[\frac{1}{A_0(\lambda_0 + 2\gamma_2)} + \frac{1}{A_0^2} e^{\frac{\lambda_0 - 2\gamma_2}{A_0}} E_i \left(-\frac{\lambda_0 + 2\gamma_2}{A_0} \right) \right] + \right. \\
 & + 2a \left[\frac{1}{A_0(\lambda_0 + 2\gamma_2)^2} - \frac{1}{A_0^2(\lambda_0 + 2\gamma_2)} - \frac{1}{A_0^3} e^{\frac{\lambda_0 - 2\gamma_2}{A_0}} E_i \left(-\frac{\lambda_0 + 2\gamma_2}{A_0} \right) \right] + \\
 & + a^2 \left[\frac{1}{A_0(\lambda_0 + 2\gamma_2)^3} - \frac{1}{A_0^2(\lambda_0 + 2\gamma_2)^2} + \frac{1}{A_0^3(\lambda_0 + 2\gamma_2)} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{A_0^4} e^{\frac{\lambda_0 - 2\gamma_2}{A_0}} E_i \left(-\frac{\lambda_0 + 2\gamma_2}{A_0} \right) \right] \left\} \frac{4\gamma_2^5}{\gamma_2^2 + 3a\gamma_2 + 3a^2} + \xi \left\{ \left[\frac{1}{A(a + 2\gamma_2)} - \right. \right. \\
 & - \frac{1}{A^2(a + 2\gamma_2)} - \frac{1}{A^3} e^{\frac{a - 2\gamma_2}{A}} E_i \left(-\frac{a + 2\gamma_2}{A} \right) \right] + 2a \left[\frac{1}{A(a + 2\gamma_2)^3} - \right. \\
 & - \frac{1}{A^2(a + 2\gamma_2)^2} + \frac{1}{A^3(a + 2\gamma_2)} + \frac{1}{A^4} e^{\frac{a - 2\gamma_2}{A}} E_i \left(-\frac{a + 2\gamma_2}{A} \right) \right] + \\
 & \left. + a^2 \left[\frac{1}{A(a + 2\gamma_2)^4} - \frac{1}{A^2(a + 2\gamma_2)^3} + \frac{1}{A^3(a + 2\gamma_2)^2} - \frac{1}{A^4(a + 2\gamma_2)} - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{1}{A^5} e^{\frac{a - 2\gamma_2}{A}} E_i \left(-\frac{a + 2\gamma_2}{A} \right) \right] \right\} \frac{4\gamma_2^5}{\gamma_2^2 + 3a\gamma_2 + 3a^2}.
 \end{aligned} \quad (9b)$$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{2s} = & \frac{\nu^5 \mu}{\left[\frac{3}{4} - \frac{36B}{(1+b)^4} + \frac{9B^2}{4b^3} \right]} \left\{ \frac{\mu}{\nu^3} \left[\frac{1}{4} + \frac{9B^2}{4b} + \frac{6B}{(1+b)^2} - \frac{12B(b+2)}{(1+b)^3} + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{18B(1+b^3)}{(1+b)^4} \right] - \delta \left[\mu^4 X - \frac{6B}{\nu} \mu^3 Y + \frac{9B^2}{\nu^2} \mu^2 Z \right] - \xi \left[\mu^4 U - \frac{6B}{\nu} \mu^3 V + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \frac{9B^2}{\nu^2} \mu^2 W \right] \right\},
 \end{aligned} \quad (9c)$$

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{2p} = & \frac{\beta_1^2}{3} - \frac{4}{3} \beta_1^5 \delta \left[\frac{1}{A_0(\lambda_0 + 2\beta_1)^3} - \frac{1}{A_0^2(\lambda_0 + 2\beta_1)^2} + \frac{1}{A_0^3(\lambda_0 + 2\beta_1)} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{A_0^4} e^{\frac{\lambda_0 + 2\beta_1}{A_0}} E_i \left(-\frac{\lambda_0 + 2\beta_1}{A_0} \right) \right] - \frac{4\beta_1^5 \xi}{3} \left[\frac{1}{A(a + 2\beta_1)^4} - \frac{1}{A^2(a + 2\beta_1)^3} + \right. \\
 & \left. + \frac{1}{A^3(a + 2\beta_1)^2} - \frac{1}{A^4(a + 2\beta_1)} - \frac{1}{A^5} e^{\frac{a - 2\beta_1}{A}} E_i \left(-\frac{a + 2\beta_1}{A} \right) \right] + \frac{l(l+1)\beta_1^2}{3}.
 \end{aligned} \quad (9d)$$

In (9) sind $\gamma_1, \gamma_2, \nu, b, \beta_1$ Variationsparameter, deren Wert aus der Bedingung bestimmt wird, dass die Einelektronenergien minimal sein müssen. Als Randbedingung haben wir die Forderung berücksichtigt, dass die Wellenfunktionen

von Zuständen mit gleicher Nebenquantenzahl und magnetischer Quantenzahl aufeinander orthogonal sein müssen. Die Wellenfunktionen (8) entsprechen dieser Bedingung.

Die in den Tabellen I, II und III dargestellten Funktionen haben wir auch in Fig. 1 aufgetragen. Die Übereinstimmung ist so gut, dass gewisse Kurven zusammenfallen. Somit können wir feststellen, dass die von uns durch numerische Integration der Gleichung (5) gewonnenen Ergebnisse mit den Lösungen der HARTREE—FOCKschen Gleichungen [3], unsere mit der Variationsmethode erzielten Resultate hingegen mit den Variationsfunktionen von DUNCANSON und COULSON, bzw. TUBIS [4] in weitgehendem Masse zusammenfallen.

Tabelle I

Normierte 1s-Einelektron-Wellenfunktionen für den Grundzustand des Sauerstoffatoms nach der Methode von HARTREE (a), HARTREE—FOCK (b), und nach der Variationsmethode von DUNCANSON—COULSON (c) berechnet; mit dem universellen Potential (d), und für die Elektronenverteilung des O^{2-} -Ions mit der Variationsmethode berechnet (e)

r	HARTREE (a)	HARTREE—FOCK (b)	DUNCANSON— COULSON (c)	Variations- wert (d)	O^{2-} (e)
0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,01	0,3981	0,3985	0,3934	0,3951	0,3949
0,02	0,7354	0,736	0,7286	0,7317	0,7314
0,03	1,0174	1,020	1,012	1,016	1,016
0,04	1,2554	1,256	1,250	1,255	1,254
0,06	1,6098	1,609	1,608	1,614	1,613
0,08	1,8338	1,833	1,840	1,845	1,844
0,10	1,9622	1,961	1,973	1,977	1,977
0,12	2,0172	2,015	2,031	2,034	2,034
0,14	2,0162	2,015	2,032	2,035	2,035
0,16	1,9759	1,974	1,992	1,994	1,994
0,18	1,9074	1,905	1,923	1,923	1,923
0,20	1,8199	1,818	1,833	1,833	1,832
0,25	1,5577	1,555	1,561	1,559	1,559
0,30	1,2825	1,281	1,277	1,273	1,274
0,35	1,0286	1,028	1,015	1,012	1,012
0,40	0,8105	0,811	0,791	0,7868	0,7872
0,45	0,6295	0,631	0,6063	0,6023	0,6029
0,50	0,4833	0,486	0,4591	0,4558	0,4561
0,6	0,2778	0,281	0,2559	0,2535	0,2537
0,7	0,1562	0,160	0,1387	0,1369	0,1372
0,8	0,0864	0,090	0,07362	0,07254	0,07265
0,9	0,0470	0,0505	0,03847	0,03782	0,03788
1,0	0,0257	0,0285	0,01985	0,01948	0,01951
1,1	0,0138	0,016	0,01014	0,00992	0,00994
1,2	0,0074	0,009	0,00514	0,00502	0,00503
1,4	0,0019	0,003		0,00126	0,00126
1,6	0,0004	0,001		0,00031	0,00031
1,8	0,0001			0,00007	0,00007
2,0				0,00002	0,00002

Tabelle II

Normierte 2s-Einelektron-Wellenfunktionen für den Grundzustand des Sauerstoffatoms nach der Methode von HARTREE (a), HARTREE-FOCK (b), nach der Variationsmethode von DUNCANSON-COULSON (c) und TUBIS (d) berechnet; mit dem universellen Potential (e) und (f) und für die Elektronenverteilung des O²⁺-Ions mit der Variationsmethode berechnet (g)

r	HARTREE (a)	HARTREE- FOCK (b)	DUNCANSON- COULSON (c)	TUBIS (d)	Variations- wert (e)	Numerischer Wert (f)	O ²⁺ (g)
0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,01	0,0902	0,090	0,0886	0,0876	0,0646	0,0950	0,0734
0,02	0,1663	0,166	0,1630	0,1612	0,1211	0,1706	0,1352
0,03	0,2299	0,230	0,2249	0,2222	0,1507	0,2357	0,1863
0,04	0,2823	0,282	0,2750	0,2720	0,1809	0,2888	0,2283
0,06	0,3576	0,355	0,3459	0,3416	0,2755	0,3636	0,2874
0,08	0,4004	0,396	0,3836	0,3787	0,3163	0,4038	0,3197
0,10	0,4174	0,410	0,3947	0,3896	0,3373	0,4171	0,3296
0,12	0,4138	0,403	0,3838	0,3799	0,3412	0,4079	0,3220
0,14	0,3938	0,379	0,3577	0,3540	0,3307	0,3820	0,3018
0,16	0,3614	0,342	0,3186	0,3143	0,3080	0,3433	0,2704
0,18	0,3190	0,295	0,2699	0,2678	0,2752	0,2944	0,2304
0,20	0,2694	0,241	0,2146	0,2144	0,2341	0,2386	0,1862
0,25	+0,1249	+0,086	+0,0588	+0,0596	+0,1051	+0,0805	+0,0583
0,30	-0,0319	-0,079	-0,1048	-0,0988	-0,0450	-0,0885	-0,0776
0,35	-0,1837	-0,240	-0,2623	-0,2548	-0,2036	-0,2471	-0,2092
0,40	-0,3316	-0,388	-0,4057	-0,3953	-0,3579	-0,3946	-0,3330
0,45	-0,4616	-0,519	-0,5335	-0,5219	-0,5021	-0,5246	-0,4448
0,50	-0,5747	-0,632	-0,6434	-0,6306	-0,6317	-0,6358	-0,5355
0,6	-0,7488	-0,800	-0,8089	-0,7955	-0,8380	-0,8028	-0,7011
0,7	-0,8593	-0,902	-0,9121	-0,8999	-0,9707	-0,9041	-0,8080
0,8	-0,9179	-0,951	-0,9653	-0,9546	-1,039	-0,9531	-0,8786
0,9	-0,9368	-0,960	-0,9780	-0,9226	-1,051	-0,9624	-0,9122
1,0	-0,9268	-0,941	-0,9619	-0,8732	-1,025	-0,9433	-0,9202
1,1	-0,8967	-0,902	-0,9236	-0,9226	-0,9689	-0,9044	-0,9056
1,2	-0,8535	-0,851	-0,8716	-0,8732	-0,8943	-0,8534	-0,8771
1,4	-0,7472	-0,732	-0,7436	-0,7501	-0,7234	-0,7382	-0,7876
1,6	-0,6347	-0,610	-0,6080	-0,6176	-0,5542	-0,5979	-0,6793
1,8	-0,5281	-0,499	-0,4816	-0,4926	-0,4082	-0,4948	-0,5664
2,0	-0,4334	-0,401	-0,3720	-0,3831	-0,2918	-0,3957	-0,4616
2,2	-0,3521	-0,319	-0,2816	-0,2921	-0,2037	-0,3127	-0,3679
2,4	-0,2837	-0,252	-0,2096	-0,2189	-0,1397	-0,2429	-0,2885
2,6	-0,2273	-0,198	-0,1544	-0,1620	-0,0941	-0,1906	-0,2241
2,8	-0,1813	-0,154	-0,1116	-0,1183	-0,0626	-0,1475	-0,1707
3,0	-0,1441	-0,120	-0,0802	-0,0856	-0,0411	-0,1136	-0,1293
3,2	-0,1141	-0,093	-0,0571		-0,0268	-0,0872	-0,09695
3,4	-0,0901	-0,071	-0,04033		-0,0173	-0,0668	-0,07224
3,6	-0,0710	-0,055	-0,02828		-0,0110	-0,0510	-0,05335
3,8	-0,0558	-0,042	-0,01533		-0,0071	-0,0389	-0,03916
4,0	-0,0438	-0,0325	-0,01366		-0,0044	-0,0296	-0,02864
4,5	-0,0238	-0,0165	-0,00537		-0,0014	-0,0153	-0,01278
5,0	-0,0126	-0,0085	-0,00204		-0,0004	-0,0079	-0,00556
5,5	-0,0066	-0,0045	-0,00076		-0,0001		-0,00238
6,0	-0,0035	-0,0025	-0,000285				-0,00088
6,5	-0,0019	-0,001	-0,00010				-0,00041
7,0	-0,0010	-0,0005	-0,00004				-0,00017

Tabelle III

Normierte 2p-Einelektron-Wellenfunktionen für den Grundzustand des Sauerstoffatoms nach der Methode von HARTREE (a), HARTREE-FOCK (b), nach der Variationsmethode von DUNCANSON-COULSON (c), und TUBBS (d) berechnet; mit dem universellen Potential (e) und (f) und für die Elektronenverteilung des O^{2-} -Ions mit der Variationsmethode berechnet (g)

r	HARTREE (a)	HARTREE- FOCK (b)	DUNCANSON- COULSON (c)	TUBBS (d)	Variations- wert (e)	Numerischer Wert (f)	O^{2-} (g)
0,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,01	0,0013	0,0015	0,0008	0,0008	0,0009	0,0014	0,00051
0,02	0,0050	0,0055	0,0032	0,0032	0,0033	0,0056	0,0020
0,03	0,0118	0,0115	0,0071	0,0071	0,0074	0,0121	0,0045
0,04	0,0182	0,020	0,0124	0,0124	0,0128	0,0208	0,0078
0,06	0,0381	0,042	0,0267	0,0267	0,0275	0,0431	0,0169
0,08	0,0630	0,069	0,0454	0,0454	0,0468	0,0708	0,0289
0,10	0,0917	0,100	0,0679	0,0679	0,0699	0,1027	0,0436
0,12	0,1233	0,134	0,0936	0,0936	0,0962	0,1376	0,0605
0,14	0,1568	0,170	0,1218	0,1218	0,1252	0,1742	0,0794
0,16	0,1917	0,208	0,1522	0,1522	0,1563	0,2119	0,1000
0,18	0,2263	0,246	0,1843	0,1843	0,1891	0,2502	0,1220
0,20	0,2632	0,284	0,2176	0,2176	0,2232	0,2884	0,1452
0,25	0,3521	0,377	0,3043	0,3042	0,3117	0,3815	0,2071
0,30	0,4359	0,465	0,3922	0,3944	0,4011	0,4649	0,2721
0,35	0,5119	0,544	0,4777	0,4776	0,4879	0,5455	0,3380
0,40	0,5793	0,614	0,5584	0,5582	0,5695	0,6134	0,4028
0,45	0,6373	0,674	0,6325	0,6323	0,6439	0,6713	0,4652
0,50	0,6858	0,724	0,6989	0,6986	0,7107	0,7199	0,5241
0,6	0,7568	0,797	0,8060	0,8073	0,8172	0,7904	0,6284
0,7	0,7977	0,839	0,8787	0,8818	0,8890	0,8312	0,7123
0,8	0,8152	0,855	0,9192	0,9151	0,9272	0,8480	0,7747
0,9	0,8150	0,852	0,9227	0,9295	0,9371	0,8467	0,8165
1,0	0,8022	0,835	0,9213	0,9209	0,9238	0,8315	0,8394
1,1	0,7809	0,808	0,8928	0,8942	0,8926	0,8065	0,8457
1,2	0,7531	0,774	0,8510	0,8541	0,8491	0,7748	0,8881
1,4	0,6880	0,696	0,7430	0,7412	0,7369	0,7037	0,7910
1,6	0,6187	0,613	0,6219	0,6235	0,6137	0,6039	0,7164
1,8	0,5507	0,533	0,5049	0,5032	0,4958	0,5369	0,6287
2,0	0,4867	0,459	0,3998	0,4001	0,3903	0,4619	0,5382
2,2	0,4281	0,391	0,3103	0,3118	0,3014	0,3944	0,4516
2,4	0,3741	0,332	0,2369	0,2366	0,2287	0,3317	0,3727
2,6	0,3274	0,280	0,1784	0,1788	0,1713	0,2824	0,3033
2,8	0,2850	0,236	0,1327	0,1327	0,1267	0,2375	0,2439
3,0	0,2474	0,198	0,0977	0,0977	0,0927	0,1991	0,1941
3,2	0,2144	0,165	0,0713	0,0713	0,0673	0,1665	0,1532
3,4	0,1858	0,138	0,0516	0,0516	0,0485	0,1389	0,1199
3,6	0,1605	0,115	0,0371	0,0371	0,0347	0,1157	0,0932
3,8	0,1384	0,095	0,0265	0,0265	0,0246	0,0962	0,0720
4,0	0,1191	0,079	0,0189	0,0189	0,0174	0,0799	0,0553
4,5	0,1814	0,049	0,0079	0,0079	0,0071	0,0499	0,0280
5,0	0,0552	0,030	0,0006	0,0006	0,0029	0,0310	0,0139
5,5	0,0372	0,0185	0,0002	0,0002	0,0011	0,0191	0,0067
6,0	0,0249	0,011	0,0001	0,0001	0,0004	0,0117	0,0032
6,5	0,0166	0,007			0,0002	0,0070	0,0007
7,0	0,0111	0,004				0,0039	0,0004
8,0	0,0048	0,0015					
9,0	0,0021	0,0005					
10,0	0,0009						
11,0	0,0004						
12,0	0,0002						

Wir bemerken, dass wir in (8) für die Wellenfunktionen absichtlich solche Ansätze gewählt haben, welche mit den von den obigen Autoren gebrauchten zusammenfallen. Für den Zustand $2s$ haben wir auch mit einer andersgearteten Wellenfunktion Berechnungen durchgeführt, es hat sich aber dabei gegenüber den mit der vorangehenden Variationswellenfunktion gewonnenen Ergebnissen eine wesentliche Abweichung herausgestellt. So sieht man bei der Wellenfunktion klar, dass die mit (8b) bzw. mit (8b') berechneten Funktionen voneinander wesentlich abweichen (Siehe Fig 2). Auf Fig. 1 ist es sofort auffallend, dass die

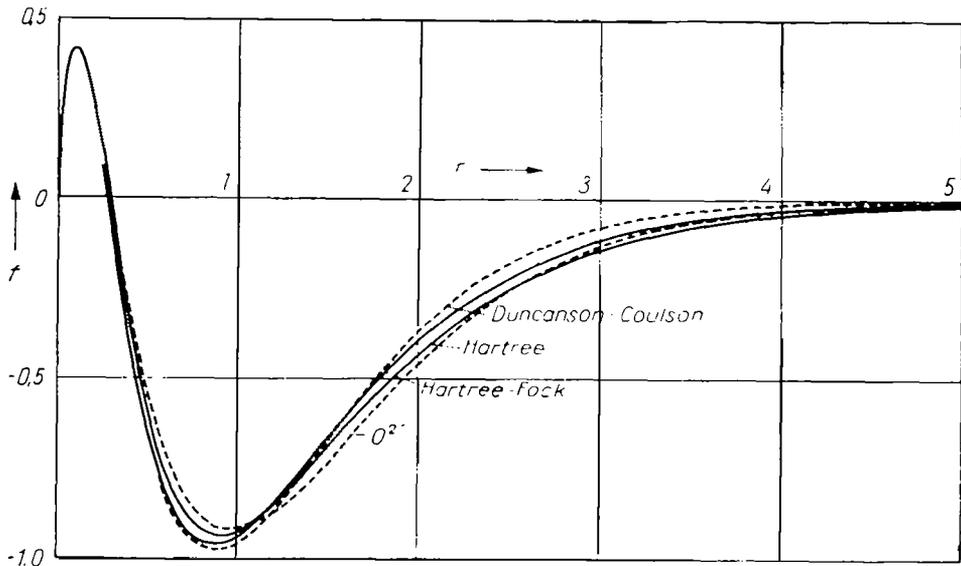


Fig. 2. Normierte $2p$ -Einelektron-Wellenfunktionen für den Grundzustand des Sauerstoffatoms nach der Methode von HARTREE, HARTREE-FOCK, DUNCANSON-COULSON und für das O^{2-} -Ion, mit der Variationsmethode bestimmt. Die vorkommenden Größen sind in atomaren Einheiten gegeben

HARTREESchen, die FOCKSchen und die Variationslösungen voneinander in vieler Hinsicht abweichen. So sieht man, dass in den vom Atomkern fernliegenden Gebieten die HARTREESche Lösung am meisten hinausläuft, wogegen dies für die FOCKSche in viel geringerem Masse der Fall ist, während die Variationslösung viel steiler abfällt als diese beide. Die Ursache des steilen Abfallens der Variationslösung liegt offenbar in der einfachen Gestalt der Funktion und in der Tatsache, dass die vom Kern entfernten Gebiete keine so wesentliche Rolle bei der Bestimmung der Energie spielen als die inneren Gebiete und die Umgebung des Maximums. Auch die beiden »self-consistent field« Lösungen sind die Lösungen von Differentialgleichungen, welche dadurch gewonnen wurden dass die Energie zum Minimum gemacht wurde, aber infolge der numerischen Lösung kommen diese Lösungen auch in den äusseren Gebieten an die Wirklichkeit mehr heran. (In der Tat geschieht dies in dem, der gegebenen Näherung entsprechenden, bestmöglichen Masse.)

Nun spielen aber bei molekularphysikalischen Erwägungen und auch in der Theorie der festen Körper die äusseren Teile der Atome eine ausschlaggebende Rolle, und darum muss man auch auf dieses Gebiet ein entscheidendes Gewicht legen. Mit besonderer Klarheit tritt die Unzulänglichkeit der Variationswellenfunktionen zu Tage, falls wir z. B. auch die Variationswellenfunktionen des O^{2-} -Ions darstellen [5]. In den äusseren Gebieten konvergieren diese noch schneller gegen Null als die entsprechenden »self-consistent field« Lösungen für das Sauerstoffatom.

Aus diesen Tatsachen geht mit vollkommener Klarheit hervor, dass es unumgänglich notwendig ist, bessere Variationsmethoden auszuarbeiten, bzw. die Fock'schen Gleichungen für möglichst viele Atome zu lösen.

LITERATUR

1. D. R. HARTREE, *The Calculation of Atomic Structures*, John Wiley and Sons, New York, 1957.
2. R. GÁSPÁR, *Acta Phys. Hung.*, **2**, 151, 1952.
3. D. R. HARTREE und M. BLACK, *Proc. Roy. Soc. London (A)*, **139**, 311, 1933., D. R. HARTREE und B. SWIRLES, *Phil. Trans. Roy. Soc. London (A)*, **233**, 229, 1952.
4. W. E. DUNCANSON und C. A. COULSON, *Proc. Roy. Soc. Edinb.*, **62. A**, 37, 1944., A. TUBIS, *Phys. Rev.*, **102**, 4, 1956.
5. R. GÁSPÁR und P. CSAVINSZKY, *Acta Phys. Hung.*, **1**, 125, 1956.

СРАВНЕНИЕ ВЫЧИСЛЕНИЙ, ПРОВЕДЕННЫХ ВАРИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ И МЕТОДОМ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ АТОМА КИСЛОРОДА

Р. ГАШПАР и Е. САБО

Резюме

В данной работе для определения одноэлектронных волновых функций и энергии атома кислорода используется введенное одним из авторов потенциальное поле, которое можно применить и для определения одноэлектронных собственных функций более тяжелых атомов. В вычислениях применены численные и вариационные методы. Для собственных функций даются сводные таблицы и рисунки, которые дают возможность для сравнения результатов, полученных разными методами. Из таблиц видно, что полученные аналитическим, непосредственно вариационным методом решения во внешних областях значительно отличаются от результатов, вычисленных численно и методом самосогласованного поля.