

DAS KOMBINIERTE NÄHERUNGSVERFAHREN*

II. UNTERSUCHUNGEN ZU EINER GEEIGNETEN WAHL DES EFFEKTIVEN POTENTIALS UND ZUR BERÜCKSICHTIGUNG DER RUMPF—RUMPF-WECHSELWIRKUNG

Von

W. H. EUGEN SCHWARZ**

INSTITUT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT FRANKFURT AM MAIN,
DEUTSCHLAND

(Eingegangen 30. VIII. 1968)***

Die Valenzelektronenniveaus von Alkalimetall- und Kupfer-Atomen werden mittels der Pseudopotentialmethode berechnet. Von den verschiedenen Näherungsformeln liefert das kürzlich von GOMBÁS hergeleitete statistische G^{kor} -Besetzungsverbotpotential die besten Ergebnisse. Von empirischen effektiven Potentialen ist ein solches mit ausgeprägter Mulde am geeignetsten. Die Wechselwirkungsenergie der Atomrümpfe eines Moleküls wird unter Verwendung statistischer Methoden abgeschätzt.

1. Einleitung

Fast alle bisherigen quantenchemischen *ab initio*-Rechnungen wurden für Moleküle aus leichten Elementen durchgeführt. Insbesondere fehlt es an Untersuchungen der den Chemiker besonders interessierenden Unterschiede der Eigenschaften einer Reihe von Verbindungen aus verschiedenen Elementen einer Gruppe oder Familie des Periodensystems. Weiterhin lässt eine exakte Theorie die wesentliche chemische Erfahrung der Homologie der Elemente einer Familie unberücksichtigt: Der Hamiltonoperator eines Li- und eines Cs-Atoms etwa weisen nicht die geringste Ähnlichkeit auf, das gleiche gilt für die entsprechenden Valenzorbitale.

Um diesem Mangel abzuhelpfen, haben schon 1935 sowohl GOMBÁS [1] als auch HELLMANN [2] vorgeschlagen, die Rumpfelektronen der Atome näherungsweise zu behandeln und ihren Einfluss auf die Valenzorbitale durch sogenannte Pseudopotentiale [3] zu beschreiben. Obwohl in der Zwischenzeit, nicht zuletzt von GOMBÁS (vergl. [3]), eine grosse Anzahl von Arbeiten auf dem Gebiet der Atom- und Festkörperphysik nach diesem von HELLMANN sogenannten Kombinierten Näherungsverfahren (KN) erschienen sind, hat diese Idee in der Quantenchemie erst in neuester Zeit wieder Interesse gefunden.

Nach [4] lautet der Hamiltonoperator für ein molekulares System in der Näherung des KN

$$\mathcal{H} = \sum_i \left(-\frac{\Delta_i}{2} + \sum_A \mathcal{V}^A(i) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} E_{AB}. \quad (1)$$

* Herrn Prof. Dr. P. GOMBÁS zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

** Jetzige Adresse: Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bonn.

*** In das Sekretariat der Redaktion aus technischen Gründen leider erst am 20. II. 1969 eingelangt.

i, j sind die Valenzelektronen, A, B die Atomrümpfe und die \mathcal{W}^A die effektiven Atomrumpf-Potentialoperatoren

$$\mathcal{W}^A = \sum_{l,m} W_l^A(r) \mathcal{S}_{lm}^A \quad (2)$$

mit

$$\mathcal{S}_{lm}^A = \sum_n g_n(r) \cdot Y_{lm}(\varphi, \vartheta) \cdot \int d\tau \cdot g_n(r) \cdot Y_{lm}(\varphi, \vartheta), \quad (3)$$

wobei n über eine vollständige Funktionenbasis $g_n(r)$ läuft. Die W_l^A sind von der Nebenquantenzahl abhängige zentrosymmetrische Potentiale, die im wesentlichen die Summe aus dem elektrostatischen und dem Besetzungsverbotpotential darstellen; die E_{AB} sind die Wechselwirkungsenergien der Atomrümpfe A, B .

Im folgenden sollen einige Rechnungen und Bemerkungen zur näherungsweise theoretischen (Abschnitt 2) und zur empirischen Bestimmung (Abschnitt 3) der Potentialfunktionen W_l^A und zur Abschätzung der Rumpf-Rumpf-Wechselwirkungsenergien (Abschnitt 4) mitgeteilt werden.

2. Vergleich näherungsweise berechneter effektiver Potentiale

Die $W_l^A(r)$ -Funktionen können entweder in einem vollständigen Hartree-Fock-Verfahren (SZASZ [5]) oder einfacher aus den Elektronendichten der Rümpfe nach verschiedenen statistischen oder wellenmechanischen Näherungsformeln berechnet werden. Hier sollen diese Näherungen anhand der damit berechneten Termenergien der Atome Li, Na, K, Rb, Cu miteinander verglichen werden.

Rechenmethoden

Folgende Ausdrücke für die Besetzungsverbotpotentiale wurden herangezogen:

- 1) Das rein statistische F_l^0 -Potential von GOMBÁS ([3], Formel (12, 11))¹:

$$F_l^0 = \sqrt[3]{\frac{9\pi^2}{128}} \cdot (D^{2/3} - D_l^{*2/3})/r^{4/3}. \quad (4)$$

- 2) Die halbstatistischen G_l^0 - und G_l -Potentiale (ibid., Formeln (11,9)

¹Die Bedeutung der Symbole ist folgende: D — radiale Rumpfelektronendichte $4\pi r^2 \rho$, D_l — entsprechend für Rumpfelektronen mit der Nebenquantenzahl l , D_l^* — entsprechend für Rumpfelektronen in Schalen, die tiefer als die $(n = l + 1, l)$ -Schale liegen; P — Dichte des zu berechnenden Valenzelektronenzustands (da P nur zu kleinen Korrekturen führt, wurde in allen Fällen die SCF-Valenzdichte des Grundzustands eingesetzt); N — Zahl der Rumpfelektronen.

Tabelle I

Negative Valenzelektronenenergien nach der Besetzungsverbotpotentialmethode in eV

Besetzungsverbotpotential	Li				Na			
	2s	3s	2p	3p	3s	4s	3p	4p
$U^{(1)}$	5,87	2,16	3,59	1,52	5,86	2,18	3,12	1,42
$U^{(2)}$	5,18	2,02	3,59	1,52	5,28	2,16	2,95	1,37
F^0	6,91	2,37	3,59	1,52	5,09	1,96	3,17	1,44
G^0	6,25	2,20	3,59	1,52	6,08	2,15	3,17	1,44
G	6,10	2,18	3,59	1,52	5,91	2,12	3,14	1,44
G^{korr}	5,36	2,01	3,59	1,52	5,19	1,96	2,98	1,38
experimentell [14]	5,39	2,02	3,54	1,57	5,14	1,95	3,04	1,39
SCF-Wert [13]	5,34				4,95			

Besetzungsverbotpotential	K				Cu			
	4s	5s	4p	5p	4s	5s	4p	5p
$U^{(1)}$	4,63	1,80	2,75	1,31	8,53	2,70	3,74	1,61
$U^{(2)}$	4,24	1,81	2,59	1,25	7,39	2,52	3,44	1,52
F^0	4,33	1,79	2,78	1,30	4,33	1,80	2,79	1,33
G^0	5,01	1,90	2,93	1,35	9,44	2,54	4,05	1,68
G	4,82	1,86	2,88	1,33	9,16	2,49	3,96	1,65
G^{korr}	4,22	1,71	2,68	1,27	7,51	2,35	3,52	1,53
experimentell [14]	4,34	1,73	2,73	1,28	7,73	2,38	3,92	1,60
SCF-Wert [13]	4,01				6,44			

und (11,8):

$$G_l^0 = \frac{1}{8} \left[\left(\frac{\pi^2}{2l+1} \right)^2 D_l^2 + \frac{1}{r^2} \right], \tag{5}$$

$$G_l = \frac{1}{8} \left[\left(\frac{\pi^2}{2l+1} \right)^2 (D_l^2 + 2D_l P) + \frac{1}{r^2} \right]. \tag{6}$$

3) Die mit diesen Potentialen erhaltenen Ergebnisse waren unbefriedigend (s. Tabelle I), was offenbar darauf beruht, dass zu ihrer Ableitung die statistische Theorie des *homogenen* Elektronengases verwendet wurde. GOMBÁS hat daraufhin kürzlich unter Verwendung eines einfachen Modells dem Inhomogenitätseffekt in einem korrigierten G -Potential Rechnung getragen [6]:

$$G_l^{korr} = \frac{1}{8} \left[\left(\frac{\pi^2}{2l+1} \right)^2 (\gamma^2 D_l^2 + 2\gamma D_l P) + \frac{1}{r^2} \right], \tag{7}$$

wobei der Korrekturfaktor $\gamma = 1 + (n_l - l + 1)/4(n_l - l)$ ist und n_l die Haupt-

quantenzahl der höchsten besetzten Schale mit der Nebenquantenzahl l bedeutet.

4) Ein exakter Ausdruck für den Besetzungsverbotoperator lautet nach HEINE [7]

$$\mathcal{U}_v = - \sum_r \langle \varphi_r | V_e | \varphi_v \rangle \cdot \frac{\varphi_r}{\varphi_v}, \quad (8)$$

wobei φ_r die Rumpforbitale, V_e das elektrostatische Potential und φ_v das zu berechnende Valenzpseudoorbital sind. Um für \mathcal{U}_v einen Näherungsausdruck in Form eines lokalen Potentials zu erhalten, muss man für φ_v eine Funktion einsetzen, die das Pseudoorbital im Rumpfbereich einigermaßen wiedergibt. HEINE hatte $\varphi_v \cong r^l Y_{lm}$ vorgeschlagen ($U_l^{(1)}$). Wie numerische Rechnungen zeigten, ist diese Approximation zu roh (s. Tabelle I). Nur in Kernnähe wird nämlich der Verlauf der Pseudoorbitale durch r^l gut beschrieben, nicht dagegen in den für das Potential besonders wichtigen Randgebieten des Atomrumpfes. Es wurde daher auch die Näherung $\varphi_v \cong r^l \cdot \exp(-\alpha r) \cdot Y_{lm}$ untersucht ($U_l^{(2)}$), wobei α so gewählt wurde, dass φ_v mit dem nach den SLATERSchen Regeln [8] gebildeten Valenzorbital maximal überlappt.

Aus den nach dem Hartree-Fock-Slater-Verfahren (nach HERMAN und SKILLMAN [9]) erhaltenen Dichten der Atomrümpfe wurden die elektrostatischen und Besetzungsverbotpotentiale in numerischer Form berechnet und dann die Valenzelektronenzustände in einer STO-Basis bestimmt. Um die Ergebnisse mit exakten Hartree-Fock-Daten vergleichen zu können, muss noch der Rumpf-Valenz-Austauscheffekt berücksichtigt werden. Dazu wurde das kürzlich von GOMBÁS korrigierte [11] DIRACsche Austauschpotential [10]

$$V_a^{\text{korrr}} = \sqrt[3]{\frac{3}{\pi}} \varrho \cdot \max [0; 1 - (\varrho_0/\varrho)^{4/3}] \quad (10)$$

mit $\varrho_0 = 125/192\pi^5$ verwendet. Und zwar wurde die Austauschenergie nachträglich als Störungsenergie erster Ordnung berechnet, was sich auch an anderer Stelle [12] für Valenzelektronen als günstiger erwiesen hat als die Erweiterung des effektiven Potentials durch V_a .

Ergebnisse

In Tabelle I finden sich einige der berechneten Valenzelektronenenergien. Es zeigt sich (im Gegensatz zu [3]), dass bei Verwendung der unkorrigierten G-Potentiale die Energien speziell der tiefsten Niveaus beträchtlich unter die experimentellen Werte absinken, wenn man den Austausch berücksichtigt und mit einer genügend flexiblen Funktionenbasis² arbeitet, obwohl die be-

² Beschreibt man die Valenzorbitale mit nur einem STO, erhält man um bis zu einige % höhere Energien (vergl. auch Tabelle III).

rechneten Werte um die Interschalenkorrelation über den experimentellen liegen sollten. Ebenso sind die Ergebnisse mit dem HEINESchen $U_1^{(1)}$ -Potential unbefriedigend. Viel besser sind schon die Resultate mit dem Potential $U_1^{(2)}$ und bemerkenswerterweise auch mit dem einfachen statistischen F -Potential, ausser bei Lithium (Anwendung der Statistik auf einen 2-Elektronen-Rumpf) und Kupfer (die einfache Statistik lässt die Drehimpulsquantelung und damit die anormale Dichteverteilung der d -Elektronen bei den Nebengruppenelementen unberücksichtigt).

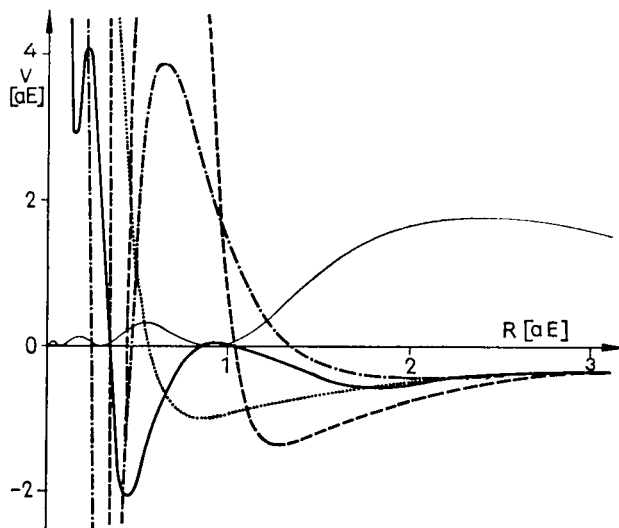


Fig. 1. Effektive Potentiale (elektrostatisches + Austausch + Besetzungsverbotpotential) von Kupfer für s -Elektronen: berechnet mit $G^{\text{kor}} - - -$, mit F^0 . - . - ., mit numerischem SCF-Verfahren $—$ (radiale Valenzelektronendichte $—$); adjustiertes Modellpotential nach HELLMANN

Die besten Ergebnisse aber werden mit dem G -Potential erhalten, wenn man den Inhomogenitätseffekten nach GOMBÁS [6] Rechnung trägt: Die Besetzungsverbotpotentiale steigen an, und die berechneten Valenzelektronenenergien sind i.a. nicht mehr tiefer als die experimentellen Werte, wenn sie auch immer noch um einige $\%$ bis $\%$ unter den entsprechenden Hartree—Fock-Werten liegen. Dies gilt besonders für Cu, wo man unter Berücksichtigung der Korrelationsenergie im Gegensatz zur Vermutung von GOMBÁS [6] eine (um fast 1 eV) zu tiefe Energie erhält.

Eine ähnliche Verbesserung sollte auch beim F -Potential möglich sein, wenn man entsprechend einem Vorschlag von HELLMANN [15] der Inhomogenität der Elektronendichte durch Mitnahme wenigstens des niedrigsten nichtverschwindenden Terms der Fermienergie in $\nabla\varrho$ Rechnung trägt, etwa nach Art der WEIZSÄCKERSchen Korrektur [16].

In Fig. 1 sind einige effektive Potentiale für Cu- s -Elektronen der Anschaulichkeit halber abgebildet.

Tabelle II

Vergleich empirischer Pseudopotentiale^{a)}

Mittlere Fehler der ersten zwei angeregten Einvalenzelektronenterme in %, berechnet mit verschiedenen einparametrischen Modellpotentialen. Der Parameter wurde so adjustiert, dass der entsprechende Grund Term so gut wie möglich reproduziert wird. Negatives Vorzeichen bedeutet, dass die Pseudopotentialmethode zu tiefen Energien führt

Potentialform (s-Potential von Na)

s-Terme	Li	0,4	-0,3	-0,9	-2,5
	Na	-0,1	-0,7	-1,2	-3,3
	K	-0,7	-1,6	-1,2	-5,2
	Rb	-1,3	-2,0	-1,8	-6,0
	Cs	-1,8	-	-2,1	-7,3
	Cu	-	-4,6	-5,2	-
p-Terme ^{c)}	Li ^{b)}	3	0,0	0,0	3
	Na	-0,2	-0,1	-0,1	0,8
	K	-0,1	-0,7	-0,3	-0,2
	Rb	0,1	-0,6	-0,1	-

I. "Hard core"-Potential, $W = -Z^R/r$ für $r > R_c$, $= \infty$ für $r < R_c$. Parameter ist $R_c \cdot Z^R$ ist die Rumpfladung. Ergebnisse nach PARSON und WEISSKOPF [17].

II. HELLMANN-Potential, $W = -(Z^R - A \cdot e^{-\alpha r})/r$; Parameter ist α . Eigene Rechen-
ergebnisse, vergl. Tabelle III.

III. Potential von ABARENKOV und HEINE [18], $W = Z^R/r$ für $r > R_c$, $= V$ für $r < R_c$. Parameter ist V . R_c wurde für alle Potentiale gleich 2 a. E. gesetzt^{d)}. Die Termenergien wurden aus den Potentialtabellen von ABARENKOV [19] berechnet.

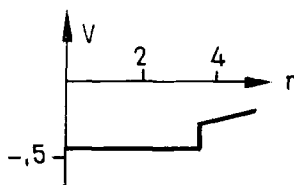
IV. "Cut off"-Potential, $W = -Z^R/r$ für $r > R_c$, $= -Z^R/R_c$ für $r < R_c$. Parameter ist R_c . Ergebnisse nach KOCH und KUTZELNIGG [20]. Dies Potential lässt sich aus dem einfachen Fermischen Atommodell herleiten.

a) Bei Elementen mit höherer Rumpfladung Z^R ist der prozentuale Fehler geringer.

b) Im Falle, dass das Besetzungsverbotpotential Null ist, wie bei Li-p-Orbitalen, können natürlich die Potentiale I und IV schon den Grundterm nicht richtig wiedergeben und führen zu beträchtlich zu hohen Energien.

c) Die Fehler bei den d-Termen sind noch geringer.

d) Durch zusätzliche Variation von R_c lässt sich der Fehler z.T. ganz erheblich verringern. So führt beispielsweise bei Cu ein Potential untenstehender Form mit $R_c = 3.5$ a.E. nur zu Abweichungen von 0.0 bzw. $-0,5\%$ beim ersten bzw. zweiten angeregten s-Term.



3. Empirische effektive Potentiale

Der Hauptnachteil dieser wie auch der von SZASZ [5] exakt berechneten Besetzungsverbotpotentiale ist, dass man für sie komplizierte analytische Ausdrücke erhält, die noch um die Austausch- und Korrelationspotentiale erweitert werden müssten, und die bei Molekülrechnungen zu einer Vielzahl von Zwei- und Dreizentrenintegralen führen. Daher scheint für quantenchemische Rechnungen noch immer der HELLMANNsche Vorschlag [2] der beste Kompromiss zu sein, die effektiven Potentiale W_i^A durch an experimentellen Atomenergien adjustierte einfache analytische Ausdrücke zu beschreiben.

In Tabelle II sind mit einigen einfachen Modellpotentialen erhaltene Ergebnisse zusammengestellt. Es zeigt sich zweierlei.

1) Wie in [4] vermutet, erhält man für angeregte Terme etwas zu tiefe Energien.

2) Die Ergebnisse sind i.a. für das Potential I mit der tiefsten Mulde am besten und für das Potential IV mit der flachsten Mulde am schlechtesten.

Die theoretisch berechneten effektiven Potentiale weisen wegen des elektrostatischen, Austausch- und Korrelationspotentialanteils ein Potentialminimum auf, das besonders bei schweren Elementen, speziell solchen der Nebengruppen, merklich unter dem Coulomb-Potential eines punktförmigen Atomrumpfes liegt (s. auch Abb. 1 und [31]). Daher sollte ein Modellpotential mit ausgeprägter Mulde, das das exakte effektive Potential in dem besonders wichtigen Bereich mittlerer r besser beschreiben kann, gewählt werden, was übrigens schon LADÁNYI [21] bei einigen Nebengruppenelementen getan hatte.

4. Die Rumpf—Rumpf-Wechselwirkung³

Der Hauptanteil der Wechselwirkungsenergie der Atomrümpfe [22] in einem Molekül wird durch die *Abstossung* entsprechender *punktförmiger Ionen* erfasst:

$$E_{AB}^{\text{Ion}} = Z_A^{\text{Rumpf}} \cdot Z_B^{\text{Rumpf}} / R_{AB}. \quad (11)$$

Wegen der Überlappung der Rumpfelektronenwolken, die beim Gleichgewichtsabstand R_0 in der Regel bei etwa 10^{-3} liegt, verringert sich die *elektrostatische Abstossung* gegenüber der von Punktladungen um einen kleinen Betrag $E^{\text{korrig.}}$. Da dieser auch noch bei Abständen von $2/3 R_0$ i.a. unter 10^{-2} eV liegt, kann er vernachlässigt werden.

Um eine Grössenordnung grösser ist der durch die Überlappung hervorgerufene *Anstieg der kinetischen Energie*, E^{Fermi} . Zur Abschätzung dieses Effekts

³ Alle Rechnungen wurden mit den HFS-Rumpf-Dichten der neutralen Atome von HERMAN und SKILLMAN [9] durchgeführt.

Tabelle III

Einelektronenterme (in $-eV$) im HELLMANN-Potential

$W_l = -(Z^R - A_l \cdot e^{-\alpha_l r})/r$; Z^R ist die Ladung des Atomrumpfes; α_l wurde so gewählt, dass die experimentelle Ionisierungsenergie des Grundzustands richtig erhalten wird; A_l wurde willkürlich gewählt, aber so gross, dass sich der Fehler der angeregten Termenergien bei Variation von A_l kaum noch verändert (es gibt anscheinend kein A , bei dem auch der erste angeregte Term exakt erhalten wird). Die Wellenfunktionen wurden durch Variationsrechnung in einer Funktionenbasis von 4 STOs mit optimierten Exponenten bestimmt. Daneben finden sich Ergebnisse für einfache Orbitale vom SLATER-Typ $r^{n-1}e^{-\zeta r}Y_{lm}$ (die angeregten s -Zustände wurden durch Linearkombination mit den Grundzustands-STOs auf diesen orthogonalisiert mit optimalen ζ , n).

Die hier optimierten Parameter A α sind viel grösser als die von HELLMANN und anderen angegebenen. Alle diese hatten nämlich die sehr ungünstigen $1s$ (und $2p$) STOs als Variationsfunktionen verwendet.

s-Terme													
Atom	A_0	α_0	Grundzustand				1. anger. Zustand					2. anger. Zustand	
			E	SLATERorbital			E_{exp}	E_{ber}	SLATERorbital			E_{exp}	E_{ber}
				E	n	ζ			E	n	ζ		
Li	10	2,202	5,391	5,27	2	0,616	2,019	2,028	1,98	3	0,357	1,051	1,052
Na	14	2,267	5,139	5,10	3	0,901	1,948	1,965	1,97	4	0,447	1,023	1,027
K	18	1,866	4,340	4,32	3	0,730	1,734	1,763	1,76	4	0,405	0,937	0,950
Rb	26	1,940	4,177	4,12	3	0,684	1,681	1,716	1,70	4	0,392	0,915	0,931
Cu	30	6,134	7,726	7,62	2	0,942	2,378	2,499	2,13	3	0,442	1,174	1,222
Be	20	3,362	18,210	17,40	2	0,994	7,271	7,302	6,97	3	0,621	3,895	3,902
Mg	30	2,855	15,034	14,90	3	1,234	6,380	6,430	6,38	4	0,741	3,531	3,555
Ca	50	2,336	11,870	11,80	4	1,262	5,391	5,466	5,44	5	0,764	3,108	3,139
Sr	60	2,205	11,029	10,95	5	1,472	5,111	5,190	5,18	6	0,840	2,975	3,017
Zn	60	4,505	17,963	17,75	3	1,492	6,999	7,189	7,13	4	0,820	3,768	3,848

p-Terme											
Atom	A_1	α_1	Grundzustand				1. anger. Zustand		2. anger. Zustand		
			E	SLATERorbital			E_{exp}	E_{ber}	E_{exp}	E_{ber}	
				E	n	ζ					
Li	-2	2,330	3,544	3,52	2	0,537	1,557	1,557	0,870	0,869	
Na	14	2,231	3,035	3,02	3	0,616	1,386	1,388	0,794	0,794	
K	18	1,635	2,726	2,71	3	0,514	1,276	1,284	0,744	0,749	
Rb	26	1,568	2,598	2,55	3	0,470	1,230	1,239	0,725	0,728	
Cu	-10	3,600	3,920	3,59	2	0,566	1,604	1,629	0,913	0,890	
Be	-2	3,347	14,251	14,21	2	1,083	6,246	6,247	3,486	3,485	
Mg	30	2,895	10,605	10,52	3	0,990	5,037	5,042	2,951	2,952	

Tabelle III (Fortsetzung)

d-Terme										
Atom	A_2	α_2	Grundzustand				1. anger. Zustand		2. anger. Zustand	
			E	SLATERorbital			E_{exp}	E_{ber}	E_{exp}	E_{ber}
				E	n	ζ				
Li	-2	1,855	1,513	1,51	3	0,334	0,841	0,851	0,545	0,545
Na	-10	1,953	1,522	1,52	3	0,339	0,856	0,856	0,547	0,547
K	-18	1,973	1,671	1,66	3	0,356	0,944	0,939	0,598	0,599
Rb	-6	0,984	1,777	1,63	3	0,407	0,990	0,992	0,620	0,619
Cu	-10	1,709	1,535	1,53	3	0,343	0,859	0,863	0,548	0,550
Be	-2	3,031	6,054	6,05	3	0,669	3,404	3,405	2,178	2,179
Mg	-10	2,604	6,171	6,15	3	0,701	3,466	3,470	2,213	2,213

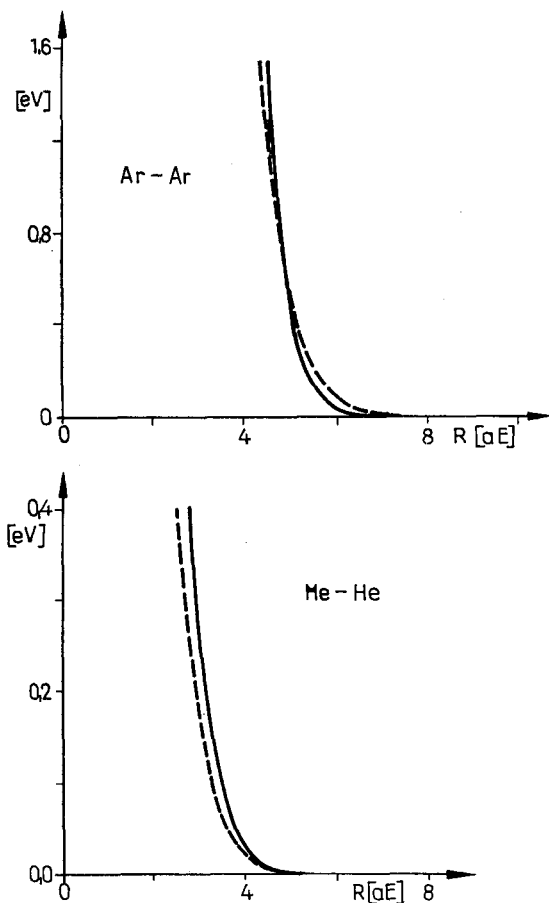


Fig. 2. Wechselwirkungspotentiale zweier Edelgasatome: experimentell —, berechnet - - -

wurde der statistische Ausdruck [22]

$$E_{AB}^{\text{Fermi}} = \kappa^* \cdot \int [(\varrho_A + \varrho_B)^{5/3} - \varrho^{5/3} - \varrho^{5/3}] d\tau \quad (12)$$

mit

$$\kappa^* = \left(1 - \frac{2}{N_A + N_B}\right) \frac{9\pi}{10} \sqrt[3]{\frac{\pi}{3}} \quad (13)$$

herangezogen, wobei ϱ_A und N_A Elektronendichte und -zahl des Atomrumpfes A sind. Zwar ist E^{Fermi} danach beim Gleichgewichtszustand i. a. noch vernachlässigbar; doch steigt es mit Verringerung von R stark an. Z. B. erhält man bei Na_2 und $R=0,6 R_0$ $E^{\text{Fermi}} = 0.1$ eV. Die statistische *Austauschenergie-Korrektur*, die man nach [22] aus (12) erhält, wenn man jeweils $\varrho^{5/3}$ durch $5/6\pi (3/\pi)^{2/3} \varrho^{4/3}$ ersetzt, ist gegen E^{Fermi} vernachlässigbar, da sie sich um eine bis zwei Zehnerpotenzen kleiner ergibt.

Um die Genauigkeit von Formel (12) zu prüfen, wurden unter Berücksichtigung auch der weiter unten besprochenen Korrekturen die Edelgaspotentiale berechnet, bei denen E^{Fermi} den Hauptanteil ausmacht und die recht genau bekannt sind (s. [23] und die dort zitierte Literatur). Aus Fig. 2, die die He—He- und Ar—Ar-Potentiale zeigt, ersieht man, dass Gleichung (12) den Effekt in der Tat recht befriedigend beschreibt. (Gleichung (12) kann man durch die Bornsche Abstossungsformel [24, 25] approximieren.)

Als Effekte zweiter Ordnung sind nun noch die *Rumpf—Rumpf-Korrelation* und die *Rumpf-Polarisation* zu berücksichtigen. Da sich die Rumpfe im Molekül so wenig überlappen, sollte zur Abschätzung von $E^{\text{corr.}}$ ein Van der Waalssches c/r^6 -Potential hinreichend sein. Nach einer sehr einfachen Theorie von KIRKWOOD [26] lassen sich die Koeffizienten c nach der Formel

$$c = \frac{2}{9N} \langle r^2 \rangle^3 \quad (14)$$

oder aus den Polarisierbarkeiten nach LONDON [25, 27] bestimmen. Die direkte Anwendung von Gleichung (14) ist zwar zu ungenau; da aber die entsprechenden Koeffizienten zumindest für alle Edelgase, c_E , experimentell bekannt sind [28], kann man von der Beziehung

$$c = c_E \cdot \langle r^2 \rangle^3 / \langle r^2 \rangle_E^3 \quad (15)$$

ausgehen, wobei der Index E das mit dem betrachteten Atomrumpf-Kation isoelektronische Edelgasatom bezeichnet. So berechnete Rumpf—Rumpf-Korrelationsenergien übersteigen nur bei schweren Elementen sowie bei kleinen Abständen 10^{-2} eV und können daher häufig vernachlässigt werden.

Schliesslich bleibt noch die Energieänderung aufgrund der Deformation der Rumpfelektronenwolken im Feld der Umgebung, die *Polarisationsenergie* $E^{\text{Pol.}}$, zu untersuchen. Die Variationsstörungsrechnung nach KIRKWOOD [26] kann hier nicht angewendet werden, da wegen der Singularität des elektrosta-

tischen Potentials am Kernort $\langle \text{grad}^2 V_e \rangle$ keinen endlichen Wert besitzt. Es wurde daher die Näherungsformel von NEUGEBAUER und GOMBÁS [29] herangezogen:

$$E_A^{\text{Pol.}} = \frac{\langle \Phi^A | V_e^2 | \Phi^A \rangle}{\langle \Phi^A | z^2 | \Phi^A \rangle} \cdot \frac{\alpha_A}{2}, \quad (z = \sum_i z_i). \quad (16)$$

(Dabei ist der Nullpunkt von V_e so zu wählen, dass $\langle \Phi^A | V_e | \Phi^A \rangle$ verschwindet.) Werte für die Rumpf-Dipolpolarisierbarkeiten α_A finden sich z. B. in [30] und der dort zitierten Literatur. Über eine andere Methode vergl. [25].)

NEUGEBAUER hatte vorgeschlagen, in Gleichung (16) für Φ^A eine einfache Produktfunktion einzusetzen, und angenommen, dass sich die Fehler in Zähler und Nenner kompensieren würden.

Berechnet man $\langle z^2 \rangle$ für eine Determinantenfunktion und für eine entsprechende Produktfunktion, so zeigt sich, dass (ausser bei K-Schalen) der letztere Wert um über die Hälfte zu gross ist. Beispielsweise wurde für $\langle z^2 \rangle_{\text{Prod.}} / \langle z^2 \rangle_{\text{Det.}}$ bei Na^+ 1.61, bei Ar 1.58 erhalten. Es ist nun zu untersuchen, ob auch für inhomogene Felder $\langle V_e^2 \rangle_{\text{Prod.}}$ mit dem gleichen relativen Fehler behaftet ist. Betrachtet man etwa statt $V \sim z = r \cdot Y_{10}$ ein Potential $V \sim r \cdot Y_{20}$ und ein Atom ohne d-Orbitale, so verändert sich $\langle V^2 \rangle$ beim Übergang von einer Determinanten- zu einer Produktfunktion überhaupt nicht. Ebenso wird der Fehler geringer, wenn V höhere Potenzen von r enthält. Es ergibt sich also qualitativ, dass sich $\langle V^2 \rangle_{\text{Prod.}}$ um so weniger von $\langle V^2 \rangle_{\text{Det.}}$ unterscheidet, je inhomogener das Feld ist, d.h. für inhomogene Felder ist $[\langle V^2 \rangle / \langle z^2 \rangle]_{\text{Prod.}} / [\langle V^2 \rangle / \langle z^2 \rangle]_{\text{Det.}} < 1$. Z. B. erhält man bei Na_2^{2+} für diesen Quotienten bei $R = 6 \text{ aE}$ 0.99, bei $R = 4 \text{ aE}$ 0.91 (Gleichgewichtsabstand von Na_2 ist $R = 5 \text{ aE}$). Die NEUGEBAUERSche Vereinfachung von Gleichung (16) sollte daher nicht kritiklos zur Berechnung der Rumpfpolarisation bei kleinen Abständen oder gar der Kristallfeldpolarisation verwendet werden.

Zu einer vollständigen Vernachlässigung von Feldinhomogenitätseffekten und zu noch kleineren Werten führt die sehr einfache Formel

$$\tilde{E}_A^{\text{Pol.}} = \frac{1}{2} \alpha_A F_A^2. \quad (17)$$

wobei F_A die mittlere elektrische Feldstärke der umgebenden Atome im Rumpf von A sein soll. F_A ist nur bei ionisierten Molekülen und bei kleineren Abständen, wo die Rumpfladung durch die Valenzelektronen nicht vollständig abgeschirmt wird, und α_A nur bei den schwach geladenen Rumpfen nicht vernachlässigbar klein. Betrachten wir als Beispiel wieder Na_2^{2+} ; die Polarisationsenergien in eV sind

R	Gleichung (16) Determinante	Gleichung (16) Produktfunktion	Gleichung (17)
4 aE	0,17	0,16	0,13
6 aE	0,03	0,03	0,03

Der auf Gleichung (17) zurückgehende Fehler und $E^{\text{korrel.}}$ sind nun in vielen Fällen von ähnlicher Grösse wie $-E^{\text{fermi}}$ und kompensieren letzteres weit-

gehend. Zur Bestimmung der Rumpf—Rumpf-Energie ist daher ($E^{\text{Ion}} + E^{\text{Pol.}}$) häufig ausreichend, wie sich am Beispiel $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ zeigt:

R	E^{Ion} (eV)	$E^{\text{Ion}} + E^{\text{Pol.}}$ (eV)	alle Korrekturglieder (eV)
4 aE	6,80	6,67	6,65
6 aE	4,53	4,51	4,50
8 aE	3,40	3,39	3,39

Bei Elementen mit hochliegenden *d*-Elektronen wie z. B. Cu sind allerdings alle diese Näherungen nur dann erlaubt, wenn die *d*-Elektronen nicht mehr zum Rumpf gezählt werden (vergl. auch GOMBÁS [32], LADÁNYI [21] und HARE et al. [33]). Anderenfalls ist die Überlappung der »Rümpfe« so gross, dass die erwähnten Energiebeiträge, besonders E^{Fermi} , schon im Gleichgewichtsabstand von der Grössenordnung 1 eV sind und auf diese Weise kaum noch genau genug bestimmt werden können. Beispielsweise erhält man so bei Cu_2 im Gleichgewichtsabstand (4.2 a. E.) für E^{Fermi} 1.1 eV und für die gesamte Korrektur der Rumpf—Rumpf-Wechselwirkung 0.4 eV.

Dank. Ich danke Herrn Professor Dr. H. HARTMANN für die Ermöglichung dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt für Rechenzeit.

LITERATUR

1. P. GOMBÁS, Z. Physik, **94**, 473, 1935.
2. H. HELLMANN, J. chem. Physics, **3**, 495, 1935.
3. P. GOMBÁS, Pseudopotentials, Springer, Wien—New York, 1967.
A. HARRISON, Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin, New York, 1966.
4. W. H. E. SCHWARZ, Theoret. chim. Acta (Berlin), **11**, 307, 1968.
5. L. SZASZ and G. MCGINN, J. chem. Physics, **47**, 3495, 1967; Vergl. auch W. A. GODDARD, Phys. Rev., **174**, 659, 1968.
6. P. GOMBÁS, Theoret. chim. Acta (Berlin), **11**, 210, 1968.
7. M. H. COHEN and V. HEINE, Phys. Rev., **122**, 1821, 1961.
8. J. C. SLATER, Phys. Rev., **36**, 57, 1930.
9. F. HERMAN and S. SKILLMAN, Atomic Structure Calculations, Prentice Hall, Englewood Cliffs (New Jersey), 1963.
10. P. A. M. DIRAC, Proc. Cambridge Phil. Soc., **26**, 376, 1930.
11. P. GOMBÁS, Theoret. chim. Acta (Berlin), **8**, 157, 1967.
12. W. H. E. SCHWARZ, Z. Physik, **214**, 149, 1968.
13. E. CLEMENTI, Tables of Atomic Functions, Supplement to IBM J. Research Develop., **9**, 2, 1965.
14. C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards, Circular 467, Washington D. C. 1949, 1952, 1958.
15. H. HELLMANN, Acta physicochim. URSS, **4**, 225, 1936.
16. C.-F. v. WEIZSÄCKER, Z. Physik, **96**, 431, 1935.
17. R. G. PARSON and V. F. WEISSKOPF, Z. Physik, **202**, 492, 1967.
18. I. V. ABARENKOV and V. HEINE, Phil. Mag. (Ser. 8), **12**, 529, 1965.
19. Technical Reports No. 1 und 2 der Solid State Theory Group, Cavendish Laboratory, Cambridge, 1965.

20. R. J. KOCH, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Göttingen 1967.
W. KUTZELNIGG, R. KOCH and W. A. BINGEL, Chem. Physics Letters, **2**, 197, 1968.
21. K. LADÁNYI, Acta Phys. Hung., **5**, 361, 1956.
22. P. GOMBÁS, in Handbuch der Physik, ed. S. Flügge, Bd. 36/2, S. 108, Springer, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1956; Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, bes. S. 143, Springer, Wien, 1949.
23. T. L. GILBERT and A. C. WAHL, J. Chem. Phys., **47**, 3425, 1967.
24. M. BORN und J. E. MAYER, Z. Physik, **75**, 1, 1932.
25. E. S. RITTNER, J. Chem. Phys., **19**, 1030, 1951.
26. J. C. KIRKWOOD, Physik. Z., **33**, 57, 1932.
T. NEUGEBAUER, Z. Physik, **107**, 785, 1937.
27. F. LONDON, Z. Physik, **63**, 245, 1930.
28. R. B. BERNSTEIN and J. T. MUCKERMAN, Adv. chem. Physics, **12**, 389, 1967; R. G. GORDON, J. Chem. Phys., **48**, 3929, 1968.
29. T. NEUGEBAUER und P. GOMBÁS, Z. Physik, **89**, 480, 1934; Z. Physik, **95**, 717, 1935; Acta Phys. Hung., **12**, 279, 1960.
30. H. HARTMANN und G. KOHLMAIER, Theoret. chim. Acta (Berlin), **7**, 189, 1967.
J. THORHALLSSON, C. FISK and S. FRAGA, Theoret. chim. Acta (Berlin), **10**, 388, 1968.
31. B. J. AUSTIN and V. HEINE, J. Chem. Phys., **45**, 928, 1966.
32. P. GOMBÁS, Acta Phys. Hung., **1**, 301, 1952.
33. C. R. HARE, T. P. SLEIGHT, W. COOPER and G. A. CLARKE, Inorg. Chem., **7**, 669, 1968.

КОМБИНИРОВАННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

II. ИССЛЕДОВАНИЯ С ЦЕЛЬЮ ПОДХОДЯЩЕГО ВЫБОРА ЭФФЕКТИВНОГО
ПОТЕНЦИАЛА И ОПИСАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ АТОМНЫМИ ОСТАТКАМИ

В. Г. ЭУГЕН ШВАРЦ

Резюме

Применением метода псевдопотенциалов определяются уровни валентных электронов атомов щелочных металлов и меди. Среди различных приближенных методов наилучшие результаты получены запретным потенциалом заполнения S^{korr} выведенным в последнее время Гомбашом. Из эмпирических эффективных потенциалов сформирован подобный с определенным корытом. В качестве примера статистическим методом оценивается энергия взаимодействия атомных остатков одной молекулы.