

ATOMMODELL AUF GRUND DER HARTREE-FOCKSCHEN DICHTEVERTEILUNG

Von

Sz. BARÁT

Lehrstuhl für Physik, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 20. Juni 1967)

Vorgelegt von Prof. Dr. A. KÓNYA

1. Einleitung

Eine der grundlegenden Schwierigkeiten in der Behandlung von Atom- und Molekularproblemen ergibt sich aus der Berücksichtigung der Wirkung des Atomrumpfes. Diese Schwierigkeit pflegt durch Einführung des Pseudopotentials ausgeschaltet zu werden.

Seinem Wesen nach besteht das Verfahren darin, daß man, statt die Wellenfunktionen der Valenzelektronen auf diejenigen der Rumpfelektronen orthogonal zu machen, in die Schrödingersche Valenzelektronengleichung ein Abstoßungspotential einführt. Dieses Abstoßungspotential hat die gleiche Wirkung wie die Orthogonalisierung, d. h. es hält die Valenzelektronen außerhalb des Rumpfes. Die Einführung des Pseudopotentials haben — unabhängig voneinander — HELLMANN [1] und GOMBÁS [2] vorgeschlagen.

HELLMANN bestimmte das Pseudopotential nach einer semiempirischen Methode und bediente sich seiner zur Berechnung der Energierterme von Atomen und der Bindungsenergie von Molekülen. GOMBÁS gab zur Bestimmung des Pseudopotentials zwei theoretische Ableitungen an. Das Verfahren wurde von ihm selbst [3] sowie von KÓNYA und KOZMA [4] zur Ermittlung der Energierterme von Atomen, u. zw. sowohl für Metalle als auch für Festkörper angewandt.

PREUSS [5] berechnete mit Hilfe des Pseudopotentials die Bindungsenergie von Molekülen.

Wir unsererseits wollen uns hier ausschließlich mit dem von HELLMANN [1] angegebenen Pseudopotential befassen, bei dessen Bestimmung er von einem wasserstoffähnlichen Eigenfunktionsansatz ausging. Ermittelt man mit diesem die Dichteverteilung der Valenzelektronen, dann findet man, daß sie von der Hartree-Fockschen Dichteverteilung erheblich abweicht. Das Hellmannsche Verfahren stellt also in dieser Hinsicht eine grobe Annäherung der tatsächlichen Verhältnisse dar.

Das von HELLMANN angegebene Potential wird von einer Reihe von Autoren angewendet, doch untersucht keiner von ihnen, welche Dichteverteilung im Atom es ergibt.

Der vorliegende Artikel konstruiert ein Modell, dessen Eigenfunktion und Pseudopotential so gewählt sind, daß die radiale Dichteverteilung, wie sie aus der gewonnenen Eigenfunktion folgt, unter vorgeschriebenen Bedingungen eine gute Annäherung der Hartree-Fock'schen Dichteverteilung bietet.

Daß sich diese Bedingung nur noch durch eine Eigenfunktion erfüllen läßt, die mehrere freie Parameter enthält, leuchtet ohne weiteres ein. Aus diesem Grunde wählten wir als Funktionsansatz eine Slater-Funktion mit zwei freien Parametern, die wir derart bestimmten, daß die Maximumstelle der so ermittelten Dichte und der dem Maximum zugehörige Dichtewert mit den Werten übereinstimme, die dem äußersten Maximum der Hartree-Fock'schen Dichte zugeordnet sind. Anhand der so bestimmten Eigenfunktion berechneten wir die im Pseudopotential aufscheinenden Beiwerte. Die Berechnung stützt sich nicht auf die Experimental-Energiewerte, soll doch die Brauchbarkeit des Modells eben durch jene gute Übereinstimmung bewiesen werden, die zwischen den durch diese Potentialberechnung bestimmten Energien einerseits und den gemessenen Werten andererseits besteht.

Beim Entwurf dieses Atommodells leitete uns die Absicht, ein Instrument an die Hand zu bekommen, mit dessen Hilfe zu einem späteren Zeitpunkt der Versuch unternommen werden könnte, Molekularprobleme zu lösen.

2. Das Hellmannsche Verfahren

Zu Vergleichszwecken geben wir hier eine kurze Zusammenfassung der einschlägigen Arbeit HELLMANS. Bemerkt sei hierzu, daß im weiteren die atomaren Einheiten benützt werden.

Wie bereits eingangs erwähnt, wurde das für Valenzelektronen gültig Pauli-Prinzip für den aus der geschlossenen Elektronenschale bestehenden Rumpf als nichtklassische Abstoßungskraft formuliert.

Diese Kraft wirkt zwischen Atomrumpf und Valenzelektronen und liefert diesen ein zusätzliches Potential, welches die Erfüllung des Pauli-Prinzips verbürgt. Auf die geschlossene Schale bezogen, ist dieses zusätzliche Potential kugelsymmetrisch. Das modifizierte Potential für das i -te Valenzelektron schreibt sich zu

$$U(i) = V(i) + V_T(i), \quad (1)$$

worin $V(i)$ das vom Kern ausgehende elektrostatische Potential, $V_T(i)$ hingegen die Wirkung des Rumpfes auf das Valenzelektron bezeichnet.

Für seine Berechnungen gab HELLMANN der Formel, die die Wirkung des Rumpfes beschreibt, die Form

$$V_T(i) = \frac{A}{r} \exp(-2\alpha r). \quad (2)$$

Für das vom Kern herrührende elektrostatische Potential hingegen gilt

$$V(i) = -\frac{Z}{r},$$

worin $Z = 1, 2, 3 \dots$ vom Ionisationsgrad abhängig ist.

Das A und z in (1) und (2) sind Parameter, die HELLMANN aus experimentell gewonnenen Daten bestimmte. Solcherart lautet die Schrödinger-Gleichung des i -ten Valenzelektrons in Einelektron-Annäherung (in atomaren Einheiten)

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r} + \frac{A}{r} \exp(-2zr) \right] \Psi(r) = E\Psi(r), \quad (3)$$

worin für Ψ

$$\Psi(r, \Theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\Theta, \varphi) \quad (4)$$

gilt, wenn $Y_{lm}(\Theta, \varphi)$ die normierte Kugelfunktion ist. R_{nl} ist eine normierte wasserstoffähnliche Radialfunktion mit Variationsparametern. Zur approximativen Beschreibung des höheren Zustandes (s), des angeregten Zustandes (s) und des tiefsten Zustandes (p) des Valenzelektrons benutzte HELLMANN wasserstoffähnliche Wellenfunktionen, die beziehungsweise die Zustände ($1s$), ($2s$) und ($2p$) beschreiben.

Die Parameter A und z sowie die Variationsparameter in R_{nl} bestimmte HELLMANN derart, daß die aus (1) und (3) ermittelte Energie des Grundzustandes mit den experimentell gewonnenen Werten übereinstimmen, und daß ferner die Energiewerte der angeregten Zustände in den ersten angeregten Zuständen p und s die überhaupt mögliche gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten zeigten. Im einzelnen nimmt der Berechnungsgang folgenden Verlauf:

Nach Separation der Wellengleichung hat man für den radialen Teil der Wellenfunktion ψ die Differentialgleichung

$$-\frac{1}{2} R''(r) - \frac{1}{r} R'(r) + \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{A}{r} \exp(-2zr) - \frac{Z}{r} \right] R(r) = ER(r). \quad (5)$$

Für die drei tiefsten Zustände des Atoms gibt HELLMANN folgende Funktionsansätze an:

$$\begin{aligned} R(1s) &= e^{-\varepsilon r}, \\ R(2s) &= \left[1 - \frac{\varepsilon + \eta}{3} r \right] e^{-\eta r}, \\ R(2p) &= r e^{-\omega r}. \end{aligned} \quad (6)$$

$R(2s)$ ist orthogonal auf $R(1s)$, ε , η und ω sind die Variationsparameter. Aus (5) erhält man mit (6) die Beziehungen für die Energien E_{1s} , E_{2s} und E_{2p} .

Aus diesen Gleichungen ermittelte Hellmann die Parameter A , \varkappa , ε , η und ω .

3. Atommodell mit Annäherung an die Hartree-Focksche Dichteverteilung

Ein Vergleich der Dichten, wie sie sich aus den nach obigem Verfahren ermittelten Eigenfunktionen ergeben, mit der Hartree-Fockschen Dichte zeigt eine schlechte Übereinstimmung zwischen beiden. Insofern stellt also das Verfahren von HELLMANN keine gute Approximation dar, doch leuchtet es ohne weiteres ein, daß sich nach dieser Methode eine bessere Dichteverteilung auch gar nicht erreichen läßt.

Außer den nach dem Hartree-Fockschen Verfahren numerisch ermittelten Atomfunktionen sind auch analytische Funktionen bekannt, die sich zur Behandlung von Atom- und Molekularproblemen eignen. Die hierbei ausgewählten Funktionsansätze müssen jedoch einigen Forderungen genügen. Zum Ansetzen der Atom-Eigenfunktionen sollen tunlichst wenige Funktionstypen herangezogen werden, die Funktion enthalte ausreichend viele freie Parameter für das Variationsverfahren und biete eine gute Annäherung der Hartree-Fockschen Funktionen. Sie soll schließlich von möglichst einfacher Form sein, damit man bei Durchrechnung der in den Energieausdrücken aufscheinenden Integrale mit einem Minimum von Hilfsfunktionen auskomme.

Diesen Bedingungen genügen im allgemeinen die Slater-Funktionen. Wir wählten also für unsere Berechnungen eine solche und stellten die Dichte der Valenzelektronen im Grundzustand dar.

Die gewählte Dichte sei

$$D(r) = Nr^n \exp(-cr), \quad (7)$$

worin $D(r)$ die radiale Dichte, N den Normierungsfaktor bezeichnet, während n und c vorderhand freie Parameter sind. Für die normierte radiale Dichte gilt

$$D(r) = \frac{c^{n+1}}{\Gamma(n)} r^n \exp(-cr). \quad (8)$$

Die Dichte $D(r)$ genüge folgenden Bedingungen:

1. Es sei die Maximumstelle der Dichte r_m gleich der Maximumstelle der Hartree-Fockschen Dichte:

$$\left. \frac{\partial D(r)}{\partial r} \right|_{r=r_m} = 0. \quad (9)$$

Hieraus ist die Stelle des Maximums

$$r_m = \frac{c}{n}. \quad (10)$$

2. Das Dichtemaximum $D(r_m)$ sei gleich demjenigen nach Hartree-Fock, es sei also

$$D(r_m) \equiv D_{HF}(r_m). \quad (11)$$

Diese beiden Bedingungen können durch geeignete Wahl von c und n erfüllt werden. Damit sind c und n nun schon gegebene Größen und die Lösung der Schrödinger-Gleichung lautet:

$$\Psi = Cr^{\frac{n-2}{2}} \exp\left(-\frac{c}{2}r\right), \quad (12)$$

wobei C ein Normierungsfaktor ist.

Der Hamiltonsche Operator des Atomproblems in atomaren Einheiten schreibt sich zu

$$H = -\frac{1}{2}\Delta + U(i) \quad (13)$$

$$U(i) = -\frac{Z}{r} + \frac{B}{r} \exp(-2\lambda r).$$

B und λ sind hier unbekannte Parameter. Den Ausdruck für das modifizierte Potential behalten wir in der von HELLMANN vorgeschlagenen Gestalt bei. Die Schrödinger-Gleichung des Valenzelektrons ist

$$H\psi = E\psi,$$

die Energie hingegen

$$E = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (14)$$

$$E = \frac{c^2}{8(n-1)} - \frac{c}{n} + B \frac{c^{n+1}}{n(c+2\lambda)^n}.$$

Die Parameter B und λ bestimmten wir nach dem Ritzschen Variationsverfahren, wobei wir die Parameter n und c vorübergehend als frei betrachteten. Auf diese Weise gelangten wir zu zwei Gleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial c} = 0$$

und

$$\frac{\partial E}{\partial n} = 0,$$

d. h. zu den Beziehungen

$$\begin{aligned} \frac{c}{4(n-1)} - \frac{1}{n} + B \left(\frac{c}{c+2\lambda} \right)^n \left[\frac{2\lambda}{c+2\lambda} + \frac{1}{n} \right] &= 0, \\ \frac{c}{n^2} - \frac{c^2}{8(n-1)^2} + B \left(\frac{c}{c+2\lambda} \right)^n \frac{c}{n} \left[\ln \left(\frac{c}{c+2\lambda} \right) - \frac{1}{n} \right] &= 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Aus diesen Gleichungen und mit den bereits bekannten Werten für c und n lassen sich nun auch B und λ rechnerisch ermitteln. Offenbar verfügt das durch diese B - und λ -Werte gekennzeichnete Abstoßungspotential über die wichtige Eigenschaft, daß die mit seiner Hilfe errechnete Dichte — abweichend von der nach dem Hellmannschen Verfahren berechneten — die Hartree-Fock'sche Dichte gut annähert.

4. Anwendung auf das Kalium-Atom

Zur Illustration der obigen Ausführungen wollen wir hier als Beispiel das Kalium-Atom betrachten. In seinen Berechnungen gibt HELLMANN für das K-Atom folgende Parameterwerte an:

$$\begin{aligned} \omega &= 0,29, \\ A &= 1,989, \\ z &= 0,898. \end{aligned}$$

Damit hat man für die Maximumstelle der Radialdichte des Elektrons (4s) im Kalium

$$r_{mi} = 3,448 \text{ at. Einheiten}$$

und für den Wert der Radialdichte an dieser Stelle

$$D_H(r_m) = 0,1570.$$

In der Hartree-Fock-Tabelle (6) figurieren die obigen Größen mit folgenden Werten:

$$r_{mHF} = 4,4 \text{ at. Einheiten,}$$

$$D_{HF}(r_m) = 0,2231 \text{ in } 1/a_0\text{-Einheiten.}$$

Wie aus den Daten und aus Abb. 1. hervorgeht, besteht in diesem Punkt eine schlechte Übereinstimmung. Die nach der Beschreibung unter Punkt 3 durchgeführten Berechnungen ergaben für Kalium folgendes zahlenmäßiges Resultat:

$$c = 1,364,$$

$$n = 6,25.$$

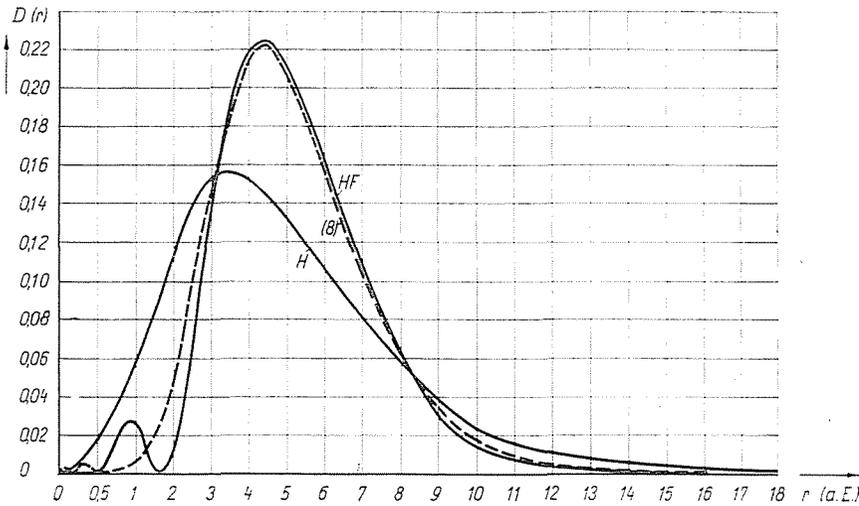


Abb. 1. Die radiale Dichteverteilung des Valenzelektrons im K-Atom als Funktion von r u. zw. nach Hartree-Fock (HF), nach Hellmann (H) und nach Gl. (8). (r in a_0 -Einheiten, D in $1/a_0$ -Einheiten)

Aus rechentechnischen Gründen setzen wir $n = 6$. Mit dieser Aufrundung erhält man zwar für die maximale Dichte einen Wert, der etwas unter den von Hartree-Fock angegebenen Tabellenwert liegt, doch lassen sich mit ihm die im Zusammenhang für die Energie aufscheinenden Integrale wesentlich einfacher behandeln. In unseren Berechnungen haben die obigen Größen folgende Werte:

$$r_m = 4,4 a_0\text{-Einheiten,}$$

$$D(r_m) = 0,2230 1/a_0\text{-Einheiten,}$$

$$\lambda = 0,649,$$

$$B = 8,061.$$

Mit den so ermittelten Werten für c , n , λ und B errechnet sich die Energie des Kaliumelektrons ($4s$) zu

$$E_{4s} = 0,147812 \text{ at. Einheiten, wogegen sich in}$$

der Hartree-Fock'schen Annäherung eine Energie von

$$E_{4s} = 0,14575 \text{ at. Einheiten}$$

ergibt, während der gemessene Wert

$$E_{\text{exp}} = 0,15864 \text{ at. Einheiten}$$

beträgt.

Obwohl das Pseudopotential grundsätzlich von den Nebenquantenzahlen

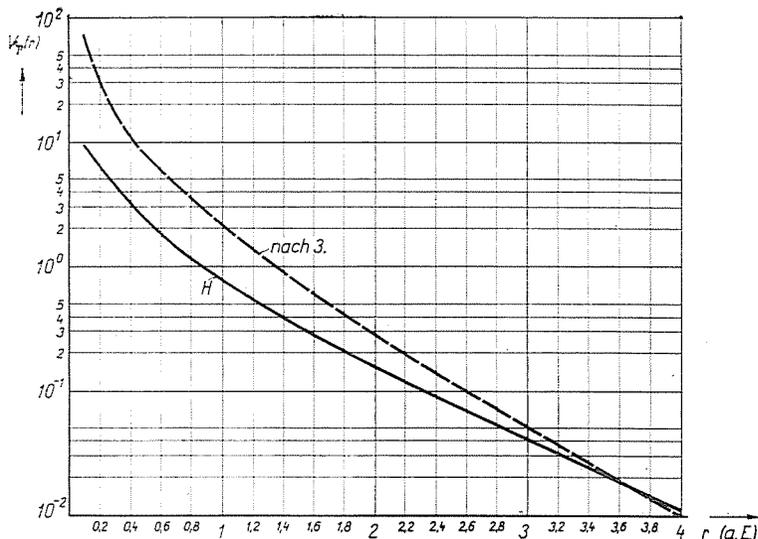


Abb. 2. Vergleich der Pseudopotentiale im K-Atom als Funktion von r , u. zw. nach Hellmann (H) und nach der unter Punkt 3 beschriebenen Methode (nach Punkt 3). (r in a_0 -Einheiten, V_T in e^2/a_0 -Einheiten und in logarithmischer Skala)

des Valenzelektrons abhängt, haben wir von dieser Abhängigkeit abgesehen und orientierungshalber die Energie des K-Valenzelektrons im $4p$ -Zustand berechnet. Sie ergab sich zu

$$E_{4p} = 0,099049 \text{ at. Einheiten.}$$

Der gemessene Wert beläuft sich auf

$$E_{4p \text{ exp}} = 0,10093 \text{ at. Einheiten.}$$

Bei der rechnerischen Ermittlung der Energie des $(4p)$ -Zustandes variierten wir den Koeffizienten im Exponenten der Eigenfunktion; der Variationsparameter ergab sich zu 0,55.

Die Übereinstimmung mit den durch Messung bestimmten Werten ist überaus beruhigend und scheint zu bestätigen, daß das von uns konstruierte Modell gut zu gebrauchen ist.

Den Verlauf der Pseudopotentiallinien veranschaulicht die Abb. 2.

4. Diskussion

Abschließend sei erwähnt, daß der Ausarbeitung des hier beschriebenen Modells eine ganze Reihe von Versuchsberechnungen vorausgegangen war. Sie verfolgten das Ziel, ein modifiziertes Pseudopotential zu bestimmen, welches auf beruhigenderen Grundlagen fußen sollte als das Hellmannsche Modell. Zwei dieser Vorberechnungen nahmen in großen Umrissen folgenden Verlauf.

In beiden Berechnungen zur Bestimmung des Pseudopotentials folgten wir dem von HELLMANN angegebenen Gedankengang, mit der Abweichung jedoch, daß wir für den Grundzustand den Funktionsansatz

$$\Psi = r \exp(-Z_1 r),$$

für den angeregten Zustand p hingegen den Funktionsansatz

$$\varrho = r \exp(-Z_2 r)$$

wählten und die Parameter A , λ , Z_1 und Z_2 aus folgenden vier Gleichungen ermittelten:

$$\begin{aligned} E_{4s} &= E_{4s}(B, \lambda, Z_1), \\ E_{4p} &= E_{4p}(B, \lambda, Z_2), \\ \frac{\partial E_{4s}}{\partial Z_1} &= 0, \\ \frac{\partial E_{4p}}{\partial Z_2} &= 0. \end{aligned}$$

Als Ergebnis der Lösungen dieses Gleichungssystems ergaben sich für Kalium, das wir als Beispiel bearbeiteten, folgende zahlenmäßige Parameterwerte:

$$\begin{aligned} Z_1 &= 0,50, \\ Z_2 &= 0,35, \\ B &= 6,823, \\ \lambda &= 0,711. \end{aligned}$$

Die Berechnungen wurden sodann wiederholt mit den Funktionsansätzen

$$\psi = r^2 \exp(-\gamma r)$$

für den Grundzustand bzw.

$$\varphi = r^2 \exp(-\eta r)$$

für den angeregten Zustand.

Die gleichfalls für Kalium ermittelten Parameter im Pseudopotential betragen

$$B = 1,779,$$

$$\lambda = 0,389,$$

die Werte der Variationsparameter hingegen

$$\gamma = 0,92,$$

$$\eta = 0,54.$$

Mit den so gewonnenen Eigenfunktionen konnten die unter Punkt 3 angeführten Bedingungen nicht erfüllt werden. Überdies enthält die Bestimmung der Parameter durch die Lösung des angeschriebenen Gleichungssystems zahlreiche rechnerische Unsicherheiten, die sich nur schwer ausschalten lassen. Derartige Schwierigkeiten treten in dem unter Punkt 3 beschriebenen Modell nicht auf, welches von dem von HELLMANN vorgeschlagenen insofern grundlegend abweicht, als es nicht die durch Messung bestimmten Werte benützt, sondern die Radialdichte des Valenzelektrons mit der Auflage vorschreibt, daß sie die Hartree-Fock'sche Dichte in vorgeschriebener Weise gut annähere. Dieses Modell ist sehr geeignet und gut anwendbar in den gleichen Fällen wie das Hellmannsche Potential.

*

An dieser Stelle sage ich den wissenschaftlichen Mitarbeitern B. Uchrin und K. Könyves Tóth Dank für die Ausarbeitung des Programms zur Lösung der unter Punkt 4 angeführten Gleichungssysteme und für die sorgfältige und fachgemäße Durchführung der Rechenarbeit.

Mein verbindlichster Dank gilt schließlich Herrn Universitätsprofessor Dr. A. Kónya für seine Unterstützung, die mir die systematische und eben deshalb auch erfolgreiche Arbeit ermöglicht hat, sowie für seine vielen nützlichen Bemerkungen und Ratschläge zur Ausarbeitung des Manuskripts der vorliegenden Publikation.

Zusammenfassung

Verfasserin bestimmt zum Modell von Atomen höherer Ordnungszahl eine Slatersche Eigenfunktion und ein Hellmannsches Pseudopotential, u. zw. derart, daß die durch die resultierende Eigenfunktion dargestellte radiale Dichteverteilung die Hartree-Fock'sche Dichteverteilung nach vorweg festgesetzten Bedingungen gut annähert. Damit erübrigt sich die Anwendung der Experimentalenergiewerte, da sie — in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten — auch rechnerisch ermittelt werden können. Verfasserin demonstriert das Verfahren und einige Einzelheiten der Vorberechnungen am Beispiel des Kalium-Atoms.

Literatur

1. HELLMANN, H.: Acta Fisicochem. USSR **5**, 23 (1936).
2. GOMBÁS, P.: Zschr. f. Physik **118**, 164 (1941).
3. GOMBÁS, P.: Acta Phys. Hung. **1**, 285 (1952).
4. KÓNYA, A.—KOZMA, B.: Zschr. f. Physik **118**, 153 (1952).
5. PREUSS, H.: Zschr. f. Naturf. B. 10/a H. 1, 365 (1955).
6. HARTREE, D. R.—HARTREE, W.: Proc. Cambr. Phil. Soc. **34**, 550 (1938).

Szidónia BARÁT; Budapest, XI. Budafoki út 8. Ungarn