

PSEUDOPOTENTIALE

VON

PROF. DR. P. GOMBÁS

DIREKTOR DES PHYSIKALISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT
FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN IN BUDAPEST
UND DER FORSCHUNGSGRUPPE FÜR THEORETISCHE PHYSIK
DER UNGARISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN BUDAPEST

MIT 20 TEXTABBILDUNGEN



1967

SPRINGER-VERLAG
WIEN · NEW YORK

ISBN-13: 978-3-7091-7951-2
DOI: 10.1007/978-3-7091-7950-5

e-ISBN-13: 978-3-7091-7950-5

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten**

**Ohne schriftliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, dieses Buch oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie)
oder sonstwie zu vervielfältigen**

© 1967 by Springer-Verlag/Wien

**Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1967
Library of Congress Catalog Card Number 67-18160**

*Meiner verstorbenen Frau Ida gewidmet.
Das Entstehen dieses Buches wurzelt in
ihrem Wirken, mit dem sie mir einst oft
unter den schwierigsten Verhältnissen die
zur ruhigen Arbeit nötigen Vorbedingungen
geschaffen hat.*

Vorwort

Die in diesem Buch behandelten Pseudopotentiale: die Austauschpotentiale, die Korrelationspotentiale und die PAULISchen Besetzungsverbotpotentiale finden eine ständig wachsende Anwendung. Da eine zusammenfassende Darstellung des gesamten Gebietes fehlt, möchte ich mit dem vorliegenden Buch diese Lücke ausfüllen. Ich war bestrebt, hier eine Übersicht des gesamten Gebietes sowohl der Theorie der Pseudopotentiale als deren Anwendungen, mit Ausnahme der vielseitigen Anwendungen der wellenmechanischen Besetzungsverbotpotentiale, zu geben. Bezüglich dieser verweise ich auf eine Zusammenfassung von ZIMAN (*Advances in Physics* **13**, 89, 1964), wo diese ausführlich behandelt wurden.

Die Darstellung des Stoffes ist durchweg möglichst einfach. Dies soll nicht nur dem Studierenden und jungen Forschern der theoretischen Physik, sondern auch den auf den Nachbargebieten arbeitenden Studierenden — in erster Linie den experimentellen Physikern und Chemikern — ein Vordringen in dieses Gebiet erleichtern.

Es war mir beim Schreiben des Buches immer wieder eine Genugtuung, zu sehen, wie weit man mit diesen einfachen Näherungsmethoden, deren mathematische Hilfsmittel die elementaren Regeln der Differential- und Integralrechnung kaum überschreiten, in einige Gebiete, so z. B. in die Theorie der Atomstruktur und in die Theorie der Festkörper vordringen kann. Dabei muß man sich natürlich im allgemeinen mit einer kleineren Genauigkeit begnügen, als die welche die mit genaueren Methoden erzielten Lösungen besitzen, sofern solche überhaupt vorliegen; der Verlust an Genauigkeit ist jedoch in den meisten Fällen sehr gering.

Obwohl die mit den Pseudopotentialen entwickelten Näherungsverfahren im allgemeinen weniger genaue Lösungen liefern als die exakteren, können sie meiner Ansicht nach sowohl wegen ihres äußerst einfachen gedanklichen Aufbaues als auch wegen ihrer sehr einfachen Anwendbarkeit, außer in den schon erwähnten Gebieten, besonders in der Quantenchemie und in der zur Zeit im Entstehen begriffenen Quantenbiologie, von bedeutendem Nutzen sein.

Die statistischen Pseudopotentiale sind sehr eng mit der statistischen Theorie des Atoms verbunden. Ich mußte mich daher des öfteren auf die statistische Theorie des Atoms beziehen, wobei häufig die folgenden beiden

zusammenfassenden Arbeiten zitiert wurden: P. GOMBÁS, Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen, Springer, Wien, 1949, und P. GOMBÁS, Statistische Behandlung des Atoms in FLÜGGES Handbuch der Physik Bd. 36/2, S. 108, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1956. Der Kürze halber habe ich diese beiden Arbeiten als I bzw. II zitiert.

Über die behandelten Gebiete gibt das Inhaltsverzeichnis einen Überblick. Ausführlicher über den Inhalt kann man sich an Hand der am Kopf jedes Kapitels stehenden kurzen Zusammenfassungen orientieren. Hierbei sei noch kurz erwähnt, daß die im § 17 angegebene chronologische Reihenfolge einiger Arbeiten auch dazu beitragen soll, eine fast ganz ins Vergessen geratene Priorität in bezug auf die Besetzungsverbotoperatoren Φ_{nl} und Φ_n richtigzustellen (man vgl. S. 109).

Als die Drucklegung des Buches schon fast beendet war, gelang es mir, eine Korrektur der statistischen Austauschpotentiale zu entwickeln, durch die die äußeren Gebiete des Atoms, wo die statistischen Austauschpotentiale versagen, ausgeschaltet werden. Daß diese Korrektur noch in einem Anhang gebracht werden konnte und es mir ermöglicht wurde, einige diesbezügliche kurze Hinweise im Text noch nachträglich einzufügen, habe ich dem Verlag zu verdanken.

Nun habe ich noch die angenehme Pflicht, für die Unterstützung und Hilfe zu danken, die mir bei meiner Arbeit zuteil wurde. Viele wertvolle Diskussionen hatte ich mit den Herrn Dr. D. KISDI und Dr. T. SZONDY. Die numerischen Rechnungen haben Frl. O. KUNVÁRI, Frl. E. MÁGORI und Frl. Zs. OZORÓCZY durchgeführt; die Figuren wurden mit großer Sorgfalt von Frl. O. KUNVÁRI gezeichnet. Beim Lesen der Korrekturen haben mich die Herren Dr. D. KISDI, Dr. T. SZONDY und GY. BÜTI unterstützt. Frau J. BAITTOK war mir bei der druckfertigen Ausstattung des Manuskriptes behilflich. Ihnen allen möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. Besonderer Dank gebührt Frl. O. KUNVÁRI, die mir nicht nur bei der Durchführung der numerischen Rechnungen, sondern auch beim Lesen der Korrekturen und Anfertigung der Register große Hilfe leistete. Dem Springer-Verlag danke ich für das Verständnis und Entgegenkommen, das er allen meinen vielen Wünschen gegenüber bewiesen hat, weiterhin für die große Sorgfalt, mit der die Ausstattung des Buches durchgeführt wurde.

Budapest, im Januar 1967.

P. Gombás

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
I. Grundlagen.	2
§ 1. Die Methode des self-consistent field	2
1. Einleitung	2
2. HARTREESche Näherung	3
3. FOCKSche Näherung	5
4. Das sukzessive Näherungsverfahren zur Lösung der Grundgleichungen	8
5. Grenzen der Methode. Die Korrelation	9
§ 2. Elektronengas freier Elektronen	11
1. Statistische Behandlungsweise des Elektronengases am absoluten Nullpunkt der Temperatur	11
2. Wellenmechanische Behandlung des freien Elektronengases. Dichtematrix	18
§ 3. Wechselwirkung der Elektronen eines freien Elektronengases	25
1. Elektrostatische Wechselwirkungsenergie	25
2. Austauschenergie	25
3. Korrelationsenergie	30
§ 4. Statistische Behandlung von Atomen	36
1. Einleitung	36
2. Das statistische Modell von THOMAS und FERMI	36
3. Korrekturen und Erweiterungen des statistischen Modells	40
II. Austauschpotentiale	46
§ 5. Das mittlere Austauschpotential V_a^m	46
§ 6. Das Austauschpotential V_a^μ	49
§ 7. Anwendungen und Erweiterungen der Austauschpotentiale	52
1. Vereinfachung der FOCKSchen Grundgleichungen des self-consistent field	52
2. Berechnung der Austauschenergie von Valenzelektronen in Atomen	52
3. Erweiterungen	53

	Seite
III. Korrelationspotentiale	54
§ 8. Die Korrelationspotentiale V_c^m und V_c^μ	55
1. Das mittlere Korrelationspotential V_c^m	55
2. Das Korrelationspotential V_c^μ	57
§ 9. Anwendungen der Korrelationspotentiale	59
1. Erweiterung der Grundgleichungen des self-consistent field	59
2. Berechnung der Korrelationsenergie von Atomelektronen	59
3. Korrelationsenergie von Atomen	60
IV. Statistische Besetzungsverbotpotentiale	61
§ 10. Vereinfachtes WENTZEL-KRAMERS-BRILLOUINSches Verfahren mit einer Begründung der Quantenbedingung für den radialen Im- puls	62
§ 11. Das Besetzungsverbotpotential G_l	66
§ 12. Das Besetzungsverbotpotential F_l	70
§ 13. Das Besetzungsverbotpotential S_λ	74
§ 14. Halbempirische Besetzungsverbotpotentiale	75
§ 15. Anwendungen der Besetzungsverbotpotentiale	76
1. Anwendung auf freie Atome	76
2. Anwendung auf Metalle	86
3. Vereinfachtes self-consistent field	86
4. Die Besetzungsverbotpotentiale in der statistischen Theorie des Atoms	87
5. Die Besetzungsverbotpotentiale in der Theorie der Atomkerne	89
§ 16. Vereinfachtes self-consistent field für Atome. Das statistische Atommodell mit Schalenstruktur	90
1. Erste Näherung	91
2. Zweite Näherung, Orthogonalisierung der Eigenfunktionen	103
V. Nicht-lokale Besetzungsverbotpotentiale. Besetzungsverbotoperatoren	107
§ 17. Die Besetzungsverbotoperatoren Φ_{nl} und Φ_n	108
§ 18. Zusammenhang zwischen den Besetzungsverbotoperatoren und den statistischen Besetzungsverbotpotentials	112
1. Allgemeines.	112
2. Zusammenhang zwischen Q_n und F_0	113
3. Zusammenhang zwischen Q_{nl} und G_l	114
§ 19. Verallgemeinerung der Pseudopotentiale	118
§ 20. Anwendungen	120
Anhang: Korrektur der statistischen Austauschpotentiale	124
Namenverzeichnis	132
Sachverzeichnis	134