

Beziehung zwischen Slater-Type-Orbitals und dem Kimball Modell

J.C. Slater hat in einer berühmten Arbeit (Phys.Rev. **36**(1930)57-64) Atomfunktionen ohne sphärische Knoten eingeführt, die heute "STO", Slater-Type-Orbitals, heissen und bei den meisten Quantenchemieprogrammen als einfachste Basis für Molekülberechnungen zur Verfügung stehen. Im gleichen Artikel entwickelt er die Konzepte "Abschirmungskonstante" und "effektive Kernladung" über den damaligen Stand hinaus (C. Zener, Phys.Rev. **36**(1930)51 hat gleichzeitig ähnliche Ideen dargestellt, man sollte also 'Slater-Zener atomic orbitals' sagen). Dies ist in viele Lehrbücher eingegangen, z.B. P.W. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, 2nd ed., Oxford, 1983, Seite 234.

Hier sei kurz gezeigt, dass das Kimball-Modell in einer Form berechnet werden kann, die mit der Slater Formulierung äquivalent ist. Dies ist eine Ergänzung zu S. 23ff und zur Diskussion der Abschirmkonstanten in der Einführung zum Kimball-Modell (kimb9.pdf).

Die Energie eines Atoms (von He an, H hat nur 1 Elektron, also $E = -1/2$) wird nach Slater wie folgt erhalten:

$$E = -\frac{1}{2} \left[2(Z - \sigma_1)^2 + N_2 \left(\frac{Z - \sigma_2}{2} \right)^2 + N_3 \left(\frac{Z - \sigma_3}{3} \right)^2 + N_4 \left(\frac{Z - \sigma_4}{3.7} \right)^2 \dots \right] \quad (1)$$

Hierbei sind die einzelnen Summanden in der eckigen Klammer die Beiträge jeder "Schale", σ die Abschirmungskonstanten, N Anzahl Elektronen pro Schale, und die Zahl im Nenner die effektive Hauptquantenzahl n [1,2,3,3.7,4,4.2...].

Beispiel:

$$E(\text{Li}) = -\frac{1}{2} \left[2(Z - \sigma_1)^2 + \left(\frac{Z - \sigma_2}{2} \right)^2 \right] \quad (2)$$

wobei $Z = 3$, und bei Slater (empirisch) $\sigma_1 = 0.30$, $\sigma_2 = 2 \cdot 0.85$.

Nach Kimball (siehe Einführung) ist der gleiche Ausdruck:

$$E(\text{Li}) = \frac{9}{4R_1^2} + 2^2 \frac{9}{8R_2^2} - 2 \frac{3}{2} \frac{(Z - \sigma_1)}{R_1} - \frac{3}{2} \frac{(Z - \sigma_2)}{R_2} = E_{\text{kin}} + V \quad (3)$$

wobei R_1 der Radius der $\text{Li}(1s^2)$ -Rumpfkugel, R_2 jener der $\text{Li}(2s)$ -Kugel ist. Bei Kimball sind $\sigma_1 = 0.4$, $\sigma_2 = 2 \cdot 1.0$ (nicht empirisch und ohne Korrektur). Die Energie muss bezüglich der beiden Radien minimal sein. Wir differenzieren partiell nach R_1 und R_2 und setzen die Ableitungen 0, um die optimalen Radien zu erhalten:

$$\frac{\partial E}{\partial R_1} = -\frac{9}{2R_1^3} + 3 \frac{(Z - \sigma_1)}{R_1^2}; \quad R_1 = \frac{3}{2(Z - \sigma_1)}$$

$$\frac{\partial E}{\partial R_2} = -\frac{9}{R_2^3} + \frac{3}{2} \frac{Z - \sigma_2}{R_2^2}; \quad R_2 = \frac{6}{Z - \sigma_2}$$

Nun werden die gefundenen Radien in die Energiefunktion (3) eingesetzt, wodurch der mit Slater (2) identische Ausdruck:

$$E(\text{Li}) = -\frac{1}{2} \left[2(Z - \sigma_1)^2 + \left(\frac{Z - \sigma_2}{2} \right)^2 \right] \quad \text{q.e.d.}$$

erhalten wird. Man kann dieses spezielle Ergebnis leicht auf beliebig viele Terme der Gleichung (1) verallgemeinern:

$$E = -\frac{1}{2} \sum_i N_i \left(\frac{Z - \sigma_i}{n_i} \right)^2 \quad (1a)$$

wobei i von 1 an läuft ($N_1 = 1$, $\sigma_1 = 0$, $n_1 = 1$ entspricht H und (1s) Ionen).

Mit Kimball:

$$E = \frac{1}{2} \left[\frac{9}{4} \sum_i N_i \left(\frac{n_i}{R_i} \right)^2 - 3 \sum_i N_i \frac{Z - \sigma_i}{R_i} \right] = \frac{3}{2} \sum_i N_i \left[\frac{3}{4} \left(\frac{n_i}{R_i} \right)^2 - \frac{Z - \sigma_i}{R_i} \right] \quad (3a)$$

Nullsetzen der partiellen Ableitungen $\partial E / \partial R_i$ gibt:

$$R_i = \frac{3}{2} \frac{n_i^2}{Z - \sigma_i},$$

was nach dem Einsetzen in (3a) wieder (1a) liefert:

$$E = \frac{3}{2} \sum_i N_i \left[\frac{(Z - \sigma_i)^2}{3n_i^2} - \frac{2(Z - \sigma_i)^2}{3n_i^2} \right] = -\frac{1}{2} \sum_i N_i \left(\frac{Z - \sigma_i}{n_i} \right)^2 \text{ q.e.d.}$$

Das Kimball Atommodell ist somit diesem Slater'schen äquivalent. Die Präzision beider hängt von der empirischen oder quantenchemischen Eichung der Abschirmkonstanten und effektiven Quantenzahlen ab.

Seit Slater sind mehrere Verbesserungsvorschläge für Abschirmkonstanten (und effektive Z- bzw. n-Werte) erschienen (z.B. E. Clementi, D.L. Raimondi, J.Chem.Phys. **38**(1963)2686; E. Clementi, D.L. Raimondi & W.P Reinhardt, J.Phys.Chem. **47**(1967)1300; E. Clementi, C. Roetti At.Data Nucl. Tables **14**(1974)177), die einer Eichung mit neueren quantenchemischen Ergebnissen entsprechen, genau wie wir es für Kimball machten. Dabei werden für das Kimball-Modell σ -Werte erhalten, welche präzisere molekulare Grössen zu bestimmen erlauben, als man mit HFSCF und einer STO-3G Basis bekommt.

Kollegen, welche das Kimball-Modell als "Schund" bezeichnen (H. Primas & U. Müller-Herold, Elemente der Quantenchemie, Teubner, Stuttgart (1984), S.315), sollten diese Qualifikation den Slater-Orbitalen auch verleihen oder die eben gegebene Herleitung falsifizieren.