

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zusammenhang mit der Astrophysik	1
1.2	Das Modellpotential	2
1.3	Andere Verfahren zur Berechnung der Wellenfunktionen	3
2	Die Coulomb-Approximation	5
2.1	Das Potential	5
2.2	Die Methode von Bates und Damgaard	6
2.3	Diskussion der Methode von Bates und Damgaard	7
2.4	Die nicht-relativistische Quantendefekt-Methode (QDM)	8
2.4.1	Reines Coulomb-Potential	9
2.4.2	Modifiziertes Coulomb-Potential	10
2.4.3	Normierung der Wellenfunktionen	14
2.5	Diskussion der QDM	14
3	Das Thomas-Fermi-Atommodell	17
3.1	Die Grundidee des Thomas-Fermi-Modells	17
3.2	Die Ladungsverteilung	18
3.3	Die Thomas-Fermi-Gleichung	19
3.3.1	Die effektive Kernladung	19
3.3.2	Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung	20
3.4	Die Austausch-Wechselwirkung	21
3.4.1	Die Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung	22
3.4.2	Lösung der Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung	22
3.4.3	Die effektive Kernladung	23
3.5	Diskussion des Thomas-Fermi-Atommodells	23
4	Relativistische Quantenmechanik	25
4.1	Die Klein-Gordon-Gleichung	26

4.2	Die Dirac-Gleichung für ein freies Teilchen	27
4.3	Negative Energien	27
4.4	Die Dirac-Gleichung im elektromagnetischen Feld	28
4.5	Die Dirac-Gleichung für Zentralfelder	28
4.5.1	Reines Coulomb-Potential	30
4.5.2	Nicht-relativistischer Grenzfall	30
4.6	Diskussion der Dirac-Theorie	31
4.7	Die Relativistische Quantendefekt-Methode	31
4.7.1	Definition des Quantendefektes	33
4.7.2	Quantendefekt-Streuphasen-Beziehung	33
4.7.3	Asymptotische Lösungen	33
4.8	Diskussion der relativistischen Quantendefekt-Methode	35
5	Die Scaled Thomas-Fermi-Methode	37
5.1	Das Runge-Kutta-Merson-Verfahren	37
5.2	Reines Coulomb-Potential	37
5.3	Das Scaled Thomas-Fermi-Potential	38
5.4	Das Computerprogramm	39
5.5	Diskussion der Scaled Thomas-Fermi-Methode	40
6	Ergebnisse	43
6.1	Gebundene Zustände	43
6.1.1	Quantendefekte	44
6.1.2	Skalenfaktoren	46
6.1.3	Wellenfunktionen	46
6.2	Ungebundene Zustände	48
6.2.1	Quantendefekte und Skalenfaktoren	48
6.2.2	Wellenfunktionen	48
6.3	Die Austausch-Wechselwirkung	49
6.3.1	Die effektive Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$	49
6.3.2	Die Skalenfaktoren	49
6.3.3	Die Wellenfunktionen	50
7	Zusammenfassung	51
8	Probleme und Ausblick	53
9	Anhang	55
9.1	Lösung der Dirac-Gleichung durch Potenzreihen	55

9.2	Potenzreihenansatz für $Z_{\text{eff}}(y)$	57
9.3	Die Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung	58
9.4	Rückführung von $W_{k,m}(z)$ auf $M(a, b, z)$	60
	Literaturverzeichnis	61
	Danksagung	65
	Eidesstattliche Erklärung	67

Lösungen der Dirac-Gleichung für semiempirische Zentralfelder

Diplomarbeit

angefertigt am
Institut für Theoretische Physik
und Sternwarte, Kiel

vorgelegt von
Alexander Knebe

Dezember 1995

Kapitel 1

Einleitung

Die theoretische Beschreibung atomarer Phänomene beruht in erster Linie auf der nicht-relativistischen Schrödinger-Gleichung. Darüber hinausgehend können relativistische Effekte mit störungstechnischen Methoden einigermaßen erfaßt werden. Möchte man jedoch von Anfang an relativistische Effekte berücksichtigen, so muß man die Ergebnisse der relativistischen Quantenmechanik, die in Kapitel 4 vorgestellt wird, verwenden und von der Schrödinger-Gleichung zur Dirac-Gleichung wechseln. Dieser Schritt empfiehlt sich bei solchen Systemen, von denen man von vornherein weiß, daß diese Effekte zum Tragen kommen. Betrachtet man z.B. Sternatmosphären heißer Sterne, so findet man dort schwere Atome in hochionisierten Zuständen, für die eine relativistische Betrachtung unumgänglich ist. Gerade für die Astrophysik ist somit solch eine Arbeit von großem Interesse, da die Größen, welche man mit Hilfe der Wellenfunktionen berechnen kann, für Modellatmosphären eine entscheidende Rolle spielen.

1.1 Zusammenhang mit der Astrophysik

Die Atmosphäre eines Sterns, d.h. die Schichten, welche uns direkt Strahlung zusenden, können durch folgende Parameter charakterisiert werden:

1. die effektive Temperatur T_{eff} ,
2. die Schwerebeschleunigung g ,
3. die Häufigkeitsverteilung der Elemente.

Sind alle diese drei Größen vorgegeben, so läßt sich der Aufbau der Atmosphäre vollständig berechnen.

Die Aufgabe der Astrophysik besteht nun darin, ausgehend von den o.a. Größen eine Modellatmosphäre zu berechnen und auf diesem Wege gleichzeitig herauszufinden, wie bestimmte meßbare Größen mit den Parametern 1, 2 und 3 zusammenhängen.

Hat man dieses Problem gelöst, so läßt sich das Verfahren umkehren, und man kann aus den Meßgrößen auf T_{eff} , g und die chemische Zusammensetzung schließen und gelangt somit über eine quantitative Analyse des Sternspektrums zum Aufbau der Atmosphäre.

Um gerade diesen Zusammenhang zwischen Meßgrößen und Aufbau der Atmosphäre zu finden, benötigt man die Ergebnisse der Quantenmechanik. Eine in diesem Zusammenhang sehr wichtige Größe ist die Oszillatorenstärke. Sie besitzt einen direkten Zusammenhang mit der Äquivalentbreite einer Spektrallinie und führt letztendlich über die Besetzungszahlen zur Häufigkeitsverteilung der Elemente. Zur quantitativen Analyse eines Sternspektrums ist somit die exakte Kenntnis dieser Größe von erheblicher Bedeutung. Aus diesem Grunde hat sich im Jahre 1984 die Arbeitsgruppe "Opacity Project" gebildet, dessen Ziel die Berechnung sämtlicher Oszillatorenstärken für alle astrophysikalisch interessanten Systeme (Atome bis hin zum Eisen) ist.

Experimentell lassen sich die Oszillatorenstärken meist nur relativ zueinander bestimmen; die Hauptschwierigkeit liegt in der Absolutmessung dieser Größe. Aus diesem Grund benutzt man z.B. semiempirische Verfahren, die von den experimentell bestimmten Energieniveaus ausgehen, um die Oszillatorenstärken mit den Mitteln der Quantenmechanik theoretisch zu bestimmen.

Genau um solch ein Verfahren geht es in der vorliegenden Diplomarbeit: Da sich die Oszillatorenstärken auf die Matrixelemente des Dipoloperators zurückführen lassen, benötigt man zu ihrer Berechnung die Kenntnis der am Übergang beteiligten Wellenfunktionen.

1.2 Das Modellpotential

Um zu den Wellenfunktionen zu gelangen, die die Grundlage zur Berechnung der Oszillatorenstärken (bzw. Photoionisationsquerschnitte) sind, muß man den Hamilton-Operator des zu betrachtenden Systems aufstellen. Dazu benötigt man den Verlauf der potentiellen Energie. Da es sich in der Regel um komplizierte Mehrelektronensysteme handelt, ist dies ein nicht-triviales Problem. Folglich muß man das entsprechende quantenmechanische System weitgehend vereinfachen: Man ersetzt die Einwirkung der anderen Elektronen auf das gerade interessierende Leuchtelektron durch ein geeignetes zentralsymmetrisches Potential $V(r)$. Dann ist man in der günstigen Situation, die Winkelanteile der Wellenfunktionen abseparieren zu können und lediglich eine Radialwellengleichung lösen zu müssen. Zur Ermittlung dieses Feldes gibt es mehrere Möglichkeiten, eine davon beruht auf einer Idee von Thomas und Fermi:

Beim Thomas-Fermi-Atommodell kann man die Elektronenhülle, besonders der schweren Atome, als eine Art Elektronengaskugel betrachten. Ausgangspunkt dieses Modells ist ein entartetes Elektronengas, in dem alle Einteilchenzustände bis zur Fermi-Energie besetzt sind. Mit der Dichteverteilung dieses Elektronengases, die man über eine quantenstatistische Betrachtung erhält, läßt sich der Potentialverlauf direkt bestimmen.

Die vorliegende Arbeit wird sich an genau dieser Methode orientieren, auf die in Kapitel 3 im Detail eingegangen wird, obwohl selbstverständlich noch andere Verfahren zur Bestimmung des Potentialverlaufs oder der Wellenfunktionen denkbar sind. In Kapitel 5 wird das Thomas-Fermi-Potential dahingehend modifiziert, daß man einen Hamilton-Operator erhält, dessen Eigenwert dem experimentellen Energieniveau entspricht.

Es wurden ebenfalls Verfahren entwickelt, die nur auf einer Coulomb-Approximation des Potentials basieren, ohne dieses dabei näher zu spezifizieren. Man geht lediglich davon

aus, daß das Potential in Kernnähe durch die Kernladung Z_{kern} bestimmt ist und nach außen hin in ein attraktives Coulomb-Potential übergeht. Unter dieser Voraussetzung gelangt man zu Wellenfunktionen mit dem korrekten asymptotischen Verhalten. Diese Methode, die von Bates und Damgaard entwickelt wurde, wird ausführlich in Kapitel 2 vorgestellt.

1.3 Andere Verfahren zur Berechnung der Wellenfunktionen

Selbstverständlich sind auch noch andere Verfahren zur Bestimmung der Wellenfunktionen denkbar. Das bekannteste von ihnen ist das Verfahren von Hartree und Fock:

Man versucht, die Einfachheit des unabhängigen Einteilchenbildes beizubehalten und in diesem Rahmen möglichst nahe an eine exakte Lösung des Mehrelektronensystems heranzukommen. Das Verfahren beruht auf der Überlegung, daß sich jedes Elektron im Felde des Atomkerns und aller übrigen Elektronen bewegt, wodurch das Potential feststeht. Die mittlere Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in Abhängigkeit von den Koordinaten ist aber wiederum durch die Wellenfunktionen, also die Lösungen der zu lösenden Gleichung, bestimmt. Um nun die richtigen Wellenfunktionen zu erlangen, benutzt man das Ritzsche Variationsprinzip. Es handelt sich somit um ein Selbstkonsistenzproblem, das in der Praxis iterativ gelöst wird. Meist liefert das Hartree-Fock-Verfahren jedoch lediglich gute Energiewerte, und die Wellenfunktionen zeigen nicht das korrekte asymptotische Verhalten. Außerdem ist es auf Grund der vielen Iterationen der Wellenfunktionen ein zeitaufwendiges Verfahren.

Ein weiteres, halbklassisches Verfahren zum Auffinden der Wellenfunktionen ist durch die sogenannte Wentzel-Kramers-Brillouin-Methode (WKB-Methode) gegeben. Es handelt sich hierbei um ein Konzept, welches die Wellenfunktionen mit einem beinahe klassischen Impuls verknüpft. Eine gute Approximation der exakten quantenmechanischen Ergebnisse liefert die WKB-Methode im allgemeinen aber nur für hohe Quantenzahlen n .

Es hat sich gezeigt, daß die Verwendung eines Modellpotentials, welches in Anlehnung an die experimentellen Energieniveaus modifiziert wird, am ehesten zum schnellen Auffinden der korrekten Wellenfunktionen geeignet ist. Die Scaled Thomas-Fermi-Methode, auf die ausführlich in Kapitel 5 eingegangen wird, ist ein solches Verfahren. Auf ihr basiert das im Rahmen dieser Diplomarbeit entwickelte FORTRAN-Computerprogramm. In den folgenden Kapiteln sollen die theoretischen Grundlagen dieser Methode vorgestellt werden.

Kapitel 2

Die Coulomb-Approximation

Die Coulomb-Approximation geht zurück auf eine Idee von Bates und Damgaard aus dem Jahre 1949 (Ref.[1]). In ihrer Arbeit wird angenommen, daß sich der Potentialverlauf von Mehrelektronensystemen (neutralen Atomen bzw. positiven Ionen) asymptotisch durch ein Coulomb-Potential beschreiben läßt. Unter dieser Voraussetzung benutzen sie lediglich das asymptotische Verhalten der Lösungen der Schrödinger-Gleichung zur Berechnung von z.B. Oszillatorenstärken; die Bereiche der Wellenfunktionen, die außerhalb des Ionenrumpfes liegen, liefern einen wesentlichen Beitrag zum radialen Matrixelement.

2.1 Das Potential

Bates und Damgaard betrachten ein neutrales Atom bzw. ein positives Ion. Bei diesem Atom bzw. Ion handelt es sich in der Regel um ein Mehrelektronensystem, bestehend aus N_e Elektronen, für das eine Einelektronennäherung durchgeführt wird. Sie gehen davon aus, daß sich ein Leuchtelektron in einem Potential bewegt, das von den übrigen $(N_e - 1)$ Elektronen und den Z_{kern} Protonen im Kern erzeugt wird. Dieses Potential soll so beschaffen sein, daß es asymptotisch in ein Coulomb-Potential übergeht. Der Potentialverlauf unterliegt dann den folgenden Randbedingungen:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{Z_{\text{kern}} e_0}{r}, & \text{für } r \rightarrow 0 \\ \frac{Z_{\text{rest}} e_0}{r}, & \text{für } r \geq r_0 \end{cases} \quad (2.1)$$

Je näher ein Elektron dem Atomkern kommt, desto mehr spürt es von der Kernladung Z_{kern} . Entfernt es sich vom Kern, so wird die Kernladung immer stärker durch die Ladungswolke, die durch die $(N_e - 1)$ übrigen Elektronen erzeugt wird, abgeschirmt. Ab einem bestimmten Abstand r_0 , dem sogenannten Ionenrand, spürt das Elektron nur noch die Restladung Z_{rest} , die sich wie folgt berechnet:

$$Z_{\text{rest}} = Z_{\text{kern}} - (N_e - 1) \quad (2.2)$$

(Z_{kern} : Kernladungszahl , N_e : Anzahl der Elektronen)

Da nur neutrale Atome oder positive Ionen betrachtet werden, liegt ab dem Ionenrand r_0 ein anziehendes Coulomb-Potential vor.

Dieser Ionenrand ist von dem jeweiligen System abhängig und ändert sich selbstverständlich für jedes Atom bzw. Ion. Bates und Damgaard machen in ihrer Arbeit allerdings keine Aussagen über die Wahl des Ionenrandes r_0 . Ebenso sagen sie nichts zu dem exakten Verlauf des Potential in den Innenbereichen $r < r_0$.

2.2 Die Methode von Bates und Damgaard

Aus der Quantenmechanik weiß man, daß sich die Oszillatorenstärken in erster Näherung auf die Matrixelemente des Dipoloperators zurückführen lassen (Dipolnäherung):

$$f_{nlj \rightarrow n'l'j'} \sim | \langle \psi_{nlj} | \vec{r} | \psi_{n'l'j'} \rangle |^2$$

Somit reduziert sich die Berechnung von Oszillatorenstärken auf die Lösung der Schrödinger-Gleichung für beide Energieniveaus, zwischen denen der Übergang stattfindet.

Mit Hilfe des Wigner-Eckhart-Theorems lassen sich die Matrixelemente noch einen Schritt weiter vereinfachen; die Winkelanteile können über die Racah-Koeffizienten erfaßt werden. Die endgültige Formel für die Oszillatorenstärken lautet dann:

$$|f_{nlj \rightarrow n'l'j'}| = \frac{2}{3} |\Delta E| (2j' + 1) l_{\max} \left\{ \begin{matrix} l & j & \frac{1}{2} \\ j' & l' & 1 \end{matrix} \right\}^2 | \langle P_{nl} | r | P_{n'l'} \rangle |^2 \quad (2.3)$$

mit:

$$\langle P_{nl} | r | P_{n'l'} \rangle = \int_0^\infty P_{nl}(r) r P_{n'l'}(r) dr : \text{ radiales Matrixelement } , \left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ d & e & f \end{matrix} \right\} : \text{ Wigner-6j-Symbol}$$

$P_{nl}(r)$ ist eine Eigenfunktion der radialen Schrödinger-Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V_{\text{pot}}(r) \right] P_{nl}(r) = E P_{nl}(r) \quad (2.4)$$

$V_{\text{pot}}(r)$ ist in dieser Gleichung die potentielle Energie des Elektrons, die sich wie folgt berechnet:

$$V_{\text{pot}}(r) = -e_0 V(r)$$

Die Gesamtwellenfunktion $\psi_{nlm_l}(r)$ setzt sich aus der radialen Wellenfunktion $P_{nl}(r)$ und der Kugelflächenfunktion $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ wie folgt zusammen:

$$\psi_{nlm_l}(r) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm_l}(\vartheta, \phi)$$

Normalerweise löst man die radiale Schrödinger-Gleichung über eine Auswärtsintegration: Man beginnt für einen festen Energie-Eigenwert E dieser Gleichung mit Startwerten am

Ursprung und integriert numerisch nach außen. Dazu ist aber die genaue Kenntnis des Potentialverlaufs notwendig.

Berechnungen von Bates und Damgaard haben gezeigt, daß das Potential in die asymptotische Form $\frac{Z_{\text{rest}}e_0}{r}$ übergeht, noch bevor die Wellenfunktionen einen wesentlichen Beitrag zum radialen Matrixelement liefern. Das zeigt sich, wenn man die Beiträge aus dem Innenbereich $r < r_0$ mit denen aus dem Außenbereich $r \geq r_0$ vergleicht (s. Abb.1):

$$\int_0^{r_0} P_{nl}(r)rP_{n'l'}(r)dr \ll \int_{r_0}^{\infty} P_{nl}(r)rP_{n'l'}(r)dr \quad (2.5)$$

Folglich müssen die Wellenfunktionen nur für den Bereich $r \geq r_0$ das korrekte Verhalten aufweisen. Bates und Damgaard vernachlässigen unter dieser Voraussetzung das Potential im Innenbereich $r < r_0$ und sind nur am asymptotischen Verhalten der Wellenfunktionen interessiert. Sie suchen nach Lösungen der Gleichung:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{Z_{\text{rest}}e_0^2}{r} \right] P_{nl}(r) = E_{nl}^{\text{exp}} P_{nl}(r), \quad \text{für } r \geq r_0 \quad (2.6)$$

Die Energie E_{nl}^{exp} wird in der obigen Gleichung durch das experimentell bestimmte Energieniveau des betrachteten Zustandes vorgegeben. Das bedeutet, daß E_{nl}^{exp} nicht unbedingt ein Eigenwert der Gleichung sein muß, was aber bei der Bestimmung der Lösung in den Außenbereichen keine Schwierigkeiten bereitet, und sie erhalten für $r \geq r_0$ die Formel:

$$P_{nl}(r) = \sqrt{\frac{Z_{\text{rest}}}{n^{*2}\Gamma(n^{*}+l+1)\Gamma(n^{*}-l)}} W_{n^{*},l+\frac{1}{2}}\left(\frac{2Z_{\text{rest}}r}{n^{*}}\right) \quad (2.7)$$

$W_{k,m}(x)$ ist eine Whittakerfunktion, und n^{*} berechnet sich wie folgt: $n^{*} = \frac{Z_{\text{rest}}}{\sqrt{-E_{nl}^{\text{exp}}}}$.

2.3 Diskussion der Methode von Bates und Damgaard

Mit Hilfe der Methode von Bates und Damgaard hat man ein wirkungsvolles Hilfsmittel zur Berechnung radialer Matrixelemente. Ihre Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Oszillatorenstärken, was als eine Bestätigung der Coulomb-Approximation angesehen werden kann: Es ist möglich, ein Mehrelektronensystem durch die Bewegung eines einzelnen Elektrons in einem coulombähnlichen Feld zu beschreiben. Am besten ist die Coulomb-Approximation natürlich für solche Atome geeignet, bei denen man von vornherein ein einzelnes Elektron außerhalb abgeschlossener Unterschalen hat (z.B. Atome mit Alkali-Konfiguration).

Da die Wirkungen des Potentials für geringe Abstände des Elektrons vom Atomkern unberücksichtigt bleiben, zeigt sich höchstens für tiefliegende Zustände (kleine Hauptquantenzahl n) eine Abweichung von den experimentellen Werten.

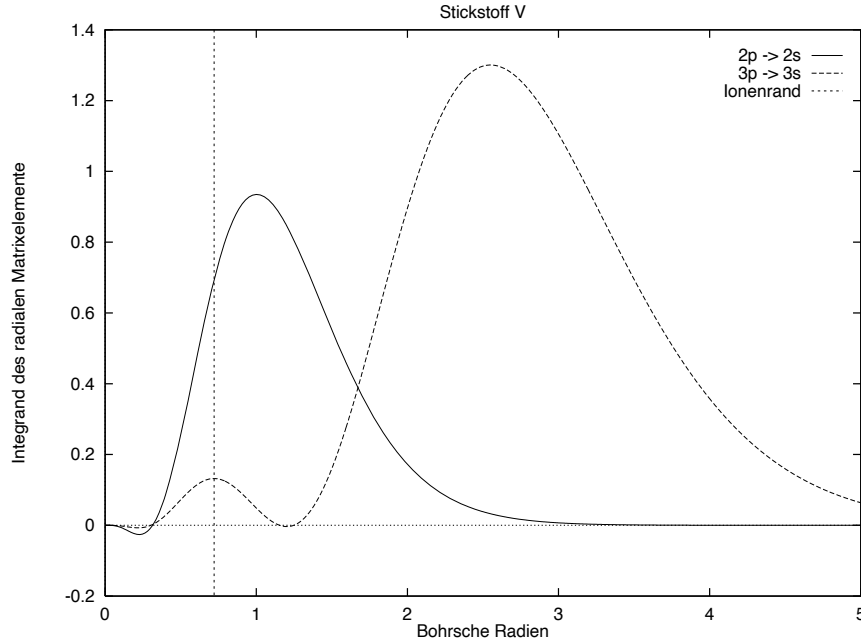


Abbildung 1: *Integrand des radialen Matrixelementes.*

In Abb.1 ist für die beiden Übergänge $2p_{\frac{1}{2}} \rightarrow 2s_{\frac{1}{2}}$ und $3p_{\frac{1}{2}} \rightarrow 3s_{\frac{1}{2}}$ von NV der Integrand $P_{nl}(r)rP_{n'l'}(r)$ des radialen Matrixelementes aufgetragen. Die senkrechte, gestrichelte Linie gibt an, wo sich der Ionenrand befindet. Er wurde mit Hilfe der Scaled-Thomas-Fermi-Methode bestimmt, die in Kapitel 5 ausführlich vorgestellt wird.

Man erkennt anhand von Abb.1 gut, daß die Bereiche $r < r_0$ keinen wesentlichen Beitrag zum radialen Matrixelement liefern, so wie es von Bates und Damgaard vorausgesetzt wird. Der Hauptanteil kommt aus den Bereichen, die weit außerhalb des Ionenrumpfes liegen.

2.4 Die nicht-relativistische Quantendefekt-Methode (QDM)

Bates und Damgaard haben in ihrer Arbeit die Formel für die Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung ohne mathematischen Beweis angegeben. Dabei benutzen auch sie schon die effektive Hauptquantenzahl n^* , ohne sie jedoch so zu bezeichnen. Der folgende Abschnitt befaßt sich mit einer Theorie, die auf gerade dieser Größe basiert.

Die Quantendefekt-Methode (QDM) nach Seaton (Ref.[2]) benutzt inter- bzw. extrapolierte Quantendefekte zur Bestimmung des asymptotischen Verhaltens der Wellenfunktionen. Die Grundidee stellt dabei wieder die Coulomb-Approximation dar. Dieser Teil der QDM wurde schon von Bates und Damgaard behandelt, allerdings nicht so ausführlich. Die QDM nach Seaton geht aber noch einen ganzen Schritt weiter. Es werden auch asymptotische Entwicklungen für Wellenfunktionen berechnet, die ungebundene Zustände beschreiben. Auf diesem Wege findet Seaton einen wichtigen Zusammenhang zwischen dem Quantendefekt μ der gebundenen Zustände und der Phasenverschiebung δ der ungebun-

denen Zustände.

2.4.1 Reines Coulomb-Potential

Bevor wieder das modifizierte Coulomb-Potential, welches bei der Bates und Damgaard-Methode eingeführt wurde, betrachtet wird, befassen wir uns mit den Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung für ein reines Coulomb-Potential. Diese Ergebnisse sind die entscheidende Grundlage für das Verständnis der QDM (wie z.B. die Definition des Quantendefektes).

Die radiale Schrödinger-Gleichung stimmt in diesem Fall mit Gl. (2.6) überein:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} - \frac{Z_{\text{kern}}e^2}{r} \right] P_{nl}(r) = EP_{nl}(r) \quad (2.8)$$

Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Kernladung Z_{kern} in diesem Fall nicht durch eine Ladungswolke abgeschirmt wird und die Gleichung somit für alle r richtig ist.

2.4.1.1 Gebundene Zustände

2.4.1.1.1 Energieniveaus Für gebundene Zustände $E < 0$ muß eine Eigenfunktion der radialen Schrödinger-Gleichung **zwei** Randbedingungen erfüllen (s.u.). Dies kann nur für diskrete Energie-Eigenwerte E erfüllt werden. Die Formel für die Energieniveaus lautet bekanntermaßen:

$$E_n = -R_y \frac{Z^2}{n^2} \quad (2.9)$$

R_y ist die Rydberg-Konstante.

Diese Niveaus werden im folgenden als **Coulomb-Niveaus** bezeichnet.

2.4.1.1.2 Wellenfunktionen Die Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung für ein reines Coulomb-Potential werden im folgenden immer als **Coulomb-Lösungen** bezeichnet. Wie oben schon erwähnt, muß eine (physikalisch sinnvolle) Eigenfunktion zwei Randbedingungen erfüllen:

$$\begin{aligned} 1. \quad & P_{nl}(0) \stackrel{!}{=} 0 \\ 2. \quad & \lim_{r \rightarrow \infty} P_{nl}(r) \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Untersucht man das Verhalten der Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung allgemein, so findet man:

$$\begin{array}{ll} 1. \quad r^{l+1}, \text{ für } r \rightarrow 0, & \text{reguläre Lösung} \\ 2. \quad r^{-l}, \text{ für } r \rightarrow 0, & \text{irreguläre Lösung} \end{array} \quad \begin{array}{ll} 3. \quad e^{-\kappa r}, \text{ für } r \rightarrow \infty \\ 4. \quad e^{\kappa r}, \text{ für } r \rightarrow \infty \end{array}$$

$$\left(\kappa^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(-E) \right)$$

Für ein reines Coulomb-Potential kann nur die reguläre Lösung die erste Randbedingung erfüllen. Ebenso kann eine exponentiell anwachsende Funktion nicht die zweite Randbedingung erfüllen. Somit gilt für eine Eigenfunktion in jedem Fall:

$$P_{nl}(r) \sim r^{l+1} e^{-\kappa r}$$

2.4.1.2 Ungebundene Zustände

2.4.1.2.1 Energien Bei ungebundenen Zuständen unterliegt die Energie E keinerlei Einschränkungen und kann somit kontinuierlich im Bereich $E \geq 0$ variieren. Das erklärt sich allein schon durch die Tatsache, daß man nur noch eine einzige Randbedingung an die Eigenfunktion stellen kann, und zwar, daß $P_{nl}(0) \stackrel{!}{=} 0$ gilt.

Die Energie E entspricht in diesem Fall der kinetischen Energie des Elektrons im Unendlichen.

2.4.1.2.2 Wellenfunktionen Die Lösungen der radialen Schrödinger-Gleichung zeigen für $E \geq 0$ ebenfalls wieder reguläres und irreguläres Verhalten. Im Außenbereich $r \rightarrow \infty$ haben wir es nun mit einer Linearkombination aus e^{ikr} und e^{-ikr} ($k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$) zu tun, was einer einlaufenden und einer auslaufenden Kugelwelle entspricht. Asymptotisch lassen sich diese Lösungen durch Sinus- bzw. Cosinus-Funktionen ausdrücken. Betrachtet man die Wellenfunktionen freier Elektronen (also Elektronen, die keinerlei Wechselwirkungen unterliegen), so sind die asymptotischen Entwicklungen der Coulomb-Lösungen gegenüber den freien Wellenfunktionen phasenverschoben (Coulomb-Phase σ). Diese Coulomb-Phase trägt somit die Wirkung des Coulomb-Potentials in den Außenbereich $r \rightarrow \infty$.

2.4.2 Modifiziertes Coulomb-Potential

Seaton betrachtet ebenfalls ein Mehrelektronensystem, das entweder durch ein neutrales Atom oder ein positives Ion repräsentiert wird. Da für dieses System wieder mit Hilfe der Coulomb-Approximation eine Eielektronennäherung durchgeführt wird, ist das System durch die Kernladung Z_{kern} und die Restladung Z_{rest} eindeutig charakterisiert. Seaton beschränkt sich – wie Bates und Damgaard – auf die Randbedingungen (2.1), die an das Potential gestellt werden. Da dieses Potential eine gewisse Ähnlichkeit mit einem reinen Coulomb-Potential besitzt (ab dem Ionenrand r_0 ist es sogar ein solches), liegt es nahe, daß die Energieniveaus einer ähnlichen Gesetzmäßigkeit wie die Coulomb-Niveaus unterliegen; ebenso sollten die Wellenfunktionen ein vergleichbares asymptotisches Verhalten aufweisen.

2.4.2.1 Gebundene Zustände

2.4.2.1.1 Energieniveaus Für die experimentell bestimmten Energieniveaus des betrachteten Systems schreibt man in Anlehnung an die Coulomb-Niveaus:

$$E_{nl}^{\text{exp}} = -R_y \frac{Z_{\text{rest}}^2}{n^{*2}(n, l)} \quad (2.11)$$

$n^*(n, l)$ nennt man die effektive Hauptquantenzahl. Sie ist von n und l abhängig und in der Regel nicht ganzzahlig.

Der Quantendefekt ist nun nichts anderes als die Abweichung der “normalen” Hauptquantenzahl n von dieser effektiven Hauptquantenzahl $n^*(n, l)$:

$$\mu(n, l) = n - n^*(n, l) \quad (2.12)$$

Der Quantendefekt $\mu(n, l)$ stellt also ein Maß für die Stärke der Abweichung des modifizierten Potentials von einem reinen Coulomb-Potential dar. Je kleiner der Quantendefekt, desto mehr ähnelt es einem reinen Coulomb-Potential.

Diese Interpretation des Quantendefektes darf man allerdings nicht zu genau nehmen, da der Quantendefekt nicht nur die Abweichung vom Coulomb-Potential beinhaltet. Andere Effekte wie z.B. Austausch-Wechselwirkung, Spin-Bahn-Wechselwirkung, Hyperfeinstruktur, die selbstverständlich im experimentellen Energieniveau enthalten sind, werden ebenfalls mit Hilfe des Quantendefektes erfaßt.

Ein wesentliches Ergebnis der QDM ist die Tatsache, daß der Quantendefekt eine analytische Funktion der Energie ist und sich somit inter- bzw. extrapolieren läßt. Betrachtet man die Änderung des Quantendefektes entlang einer Spektralserie, so erkennt man, daß sich die Abhängigkeit $\mu(E_{nl}^{\text{exp}})$ in erster Näherung sogar gut durch eine Gerade approximieren läßt.

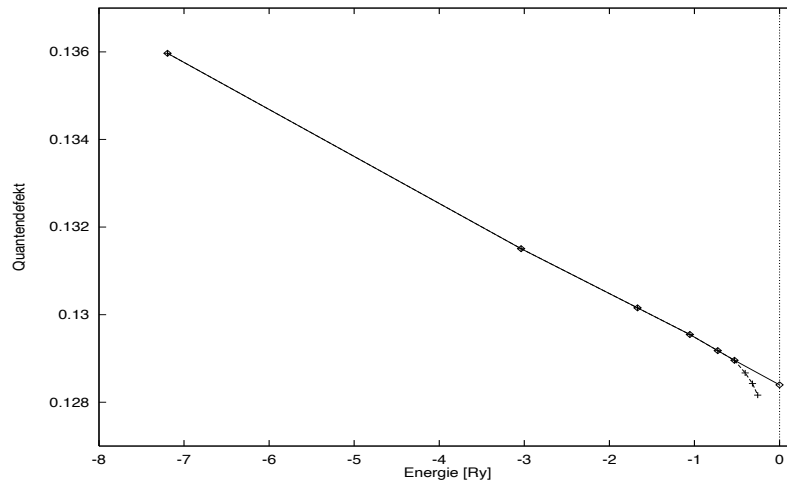


Abbildung 2: Quantendefekt für die $s_{\frac{1}{2}}$ -Serie von NV.

In den beiden Abbildungen 2 und 3 erkennt man gut das Verhalten des Quantendefektes

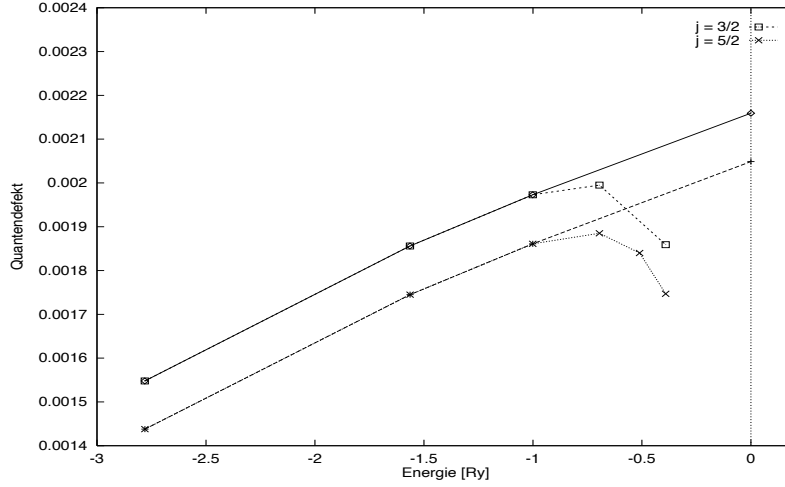


Abbildung 3: *Quantendefekt für die d-Serien von NV.*

in Abhängigkeit von der Energie. Das Abfallen der Werte für $E \rightarrow 0$ läßt den Schluß zu, daß die Ionisationsgrenze dieses Systems experimentell falsch bestimmt worden ist. Aus diesem Grund ist in den Abbildungen zusätzlich noch die Extrapolation der Quantendefekte bis zur Energie $E = 0$ eingezeichnet, bei der das Abknicken der Werte im Bereich $E \rightarrow 0$ unberücksichtigt bleibt.

Ebenso erkennt man, daß sich die nicht-relativistischen Quantendefekte der beiden Feinstrukturkomponenten $j = l \pm \frac{1}{2}$ unterscheiden, da selbstverständlich die experimentell bestimmten Energieniveaus dieser beiden Zustände unterschiedlich sind.

2.4.2.1.2 Wellenfunktionen Zur Berechnung der Radialwellenfunktionen muß wieder – wie bei der Methode von Bates und Damgaard – die radiale Schrödinger-Gleichung für das modifizierte Coulomb-Potential gelöst werden. Man kann zeigen, daß eine Lösung existiert, die sich am Ursprung regulär verhält und asymptotisch aus einer Linearkombination von regulärer und irregulärer Coulomb-Lösung besteht:

$$P_{n^*l}(r) \sim P_{\text{regulär}}(r) + \beta(E)P_{\text{irregulär}}(r)$$

Der Koeffizient $\beta(E)$ gibt das Verhältnis von regulärer zu irregulärer Komponente an; er wird bestimmt durch den Quantendefekt und ist ebenfalls eine analytische Funktion der Energie.

Eine detaillierte Rechnung, in der das korrekte asymptotische Verhalten für $r \rightarrow \infty$ gefordert wird, liefert dann genau denselben Zusammenhang mit der Whittaker-Funktion, den auch schon Bates und Damgaard in ihren Berechnungen benutzt haben (Gl. (2.7)).

2.4.2.2 Ungebundene Zustände

2.4.2.2.1 Energien Einem Kontinuumszustand $E \geq 0$ wird ebenfalls über die Formel für die Energieniveaus eine (komplexe) effektive Hauptquantenzahl n^* zugeordnet:

$$E \stackrel{!}{=} -R_y \frac{Z_{\text{rest}}^2}{n^{*2}} \quad (2.13)$$

Da für ungebundene Zustände $E \geq 0$ gilt, wird diese Forderung nur von einer rein imaginären Zahl n^* erfüllt:

$$n^* = i \nu, \quad \nu \in \mathbb{R} \quad (2.14)$$

Da der Quantendefekt $\mu(E)$ eine analytische Funktion der Energie ist, kann er in den Bereich $E \geq 0$ extrapoliert werden.

2.4.2.2.2 Wellenfunktionen Ebenso wie im reinen Coulomb-Potential erhält man eine reguläre und eine irreguläre Lösung, die sich asymptotisch wie eine Sinus- bzw. Cosinus-Funktion verhalten. Die Linearkombination aus beiden Lösungen kann ebenfalls wieder als eine phasenverschobene Sinus-Funktion geschrieben werden. Diesmal tritt aber nicht nur eine Phasenverschiebung σ gegenüber einer freien Wellenfunktionen auf; die ungebundenen Wellenfunktionen im modifizierten Coulomb-Potential sind zusätzlich noch gegenüber den ungebundenen Wellenfunktionen im reinen Coulomb-Potential um die Phase δ verschoben. Diese Phase δ bezeichnet man auch als Streuphase. Die Streuphase ist eine wichtige Größe bei der quantitativen Betrachtung von Streuprozessen. Die Information über die Modifikation des Coulomb-Potentials wird mit Hilfe der Streuphase aus den Innenbereichen des Atoms in die Außenbereiche getragen.

Explizit lautet die asymptotische Entwicklung:

$$P_{n^*l}(r) \sim k^{-\frac{1}{2}} \sin(x + \delta(E)) \quad (2.15)$$

mit:

$$x = kr + \frac{\pi l}{2} + \frac{Z_{\text{kern}}}{k} \ln(2kr) + \arg \Gamma(l + 1 - \frac{iZ_{\text{kern}}}{k}), \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

2.4.2.3 Quantendefekt-Streuphasen-Beziehung

Der Tangens dieser Streuphase δ gibt das Verhältnis von irregulärer zu regulärer Komponente an und kann somit als relatives Gewicht der irregulären Komponente interpretiert werden. Eine detaillierte Analyse der asymptotischen Entwicklungen im ungebundenen Fall liefert dann das wichtige Ergebnis (Ref.[2]):

$$\tan \delta(E) = \frac{\tan \pi \mu(E)}{1 - e^{-2\pi \nu}} \quad (2.16)$$

($\mu(E)$: extrapolierter Quantendefekt, ν : s.o.)

Seaton hat somit einen direkten Zusammenhang zwischen den beiden Größen gefunden, die die Wirkung des modifizierten Coulomb-Potentials zum einen für gebundene Zustände (Quantendefekt μ) und zum anderen für ungebundene Zustände (Streuphase δ) beschreiben.

In den meisten Fällen ist der Ausdruck $e^{-2\pi\nu}$ vernachlässigbar:

$$e^{-2\pi\nu} \ll 1 \quad \Leftrightarrow \quad 2\pi\nu \gg 1 \quad \Leftrightarrow \quad \sqrt{E} \ll 2\pi Z_{\text{rest}} \quad (2.17)$$

Dann gilt der etwas einfachere Zusammenhang:

$$\delta(E) = \pi\mu(E) \quad (2.18)$$

Es ist also möglich, die Streuphase durch Extrapolation des Quantendefektes aus dem Bereich der gebundenen Zustände in den Bereich des Kontinuums zu berechnen. Dazu ist lediglich die Kenntnis hinreichend vieler Energieniveaus notwendig.

2.4.3 Normierung der Wellenfunktionen

Die Normierung der gebundenen und ungebundenen Wellenfunktionen läßt sich exakt durchführen, obwohl man nur asymptotische Entwicklungen für sie kennt. Das liegt daran, daß man die Wellenfunktionen zwar in Kernnähe nicht näher bestimmt hat, aber dafür kennt man sie in dem weitaus größeren Bereich außerhalb des Ionenrandes.

Die Funktionen werden von Seaton (Ref.[2]) wie folgt normiert:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty P_{n^*l}^2(r) dr &= 1, & \text{für } E < 0 \\ \int_0^\infty P_{El}^2(r) P_{E'l}^2(r) dr &\sim \delta(E - E'), & \text{für } E \geq 0 \end{aligned} \quad (2.19)$$

2.5 Diskussion der QDM

Die Quantendefekt-Methode nach Seaton liefert die asymptotischen Entwicklungen der Coulomb-Funktionen, die auch schon Bates und Damgaard zur Berechnung der radialen Matrixelemente benutzt hatten. Beiden Arbeiten liegt die Idee der Coulomb-Approximation zu Grunde. Die QDM liefert jedoch darüber hinaus auch asymptotische Entwicklungen für ungebundene Zustände. Auf diesem Wege fand Seaton den fundamentalen Zusammenhang zwischen dem Quantendefekt und der Streuphase, der es einem ermöglicht, aus der Kenntnis hinreichend vieler gebundener Energieniveaus die Streuphase zu berechnen.

Beide Arbeiten beschränken sich auf Zentralfelder, die asymptotisch in ein anziehendes Coulomb-Potential übergehen. Diese Annahme ist in erster Linie für Mehrelektronensysteme mit einem Elektron außerhalb abgeschlossener Unterschalen geeignet, wie es z.B. bei Alkali-Konfigurationen der Fall ist. Der Innenbereich des Potentials wird in beiden Arbeiten nicht berücksichtigt.

In der vorliegenden Arbeit wird nun aber für den Bereich $r < r_0$ ein Potentialverlauf berechnet, der den Randbedingungen (2.1) genügt. Man erhält dann mit Hilfe der radialen Schrödinger-Gleichung bzw. der radialen Dirac-Gleichung Wellenfunktionen, die nicht nur ein korrektes asymptotisches Verhalten aufweisen, sondern die auf diesem Wege gewonnenen Wellenfunktionen sind für alle r richtig und liefern eventuell bessere radiale Matrixelemente.

Der Potentialverlauf wird mit Hilfe des Thomas-Fermi-Atommodells berechnet, das im folgenden Kapitel vorgestellt werden soll.

Kapitel 3

Das Thomas-Fermi-Atommodell

In diesem Kapitel wird eine Methode vorgestellt, wie man den Potentialverlauf eines Mehrelektronensystems mit quantenstatistischen Mitteln berechnen kann.

Bisher wurden keinerlei spezifische Angaben zu dem modifizierten Coulomb-Potential (2.1) gemacht; es hieß immer nur, daß die inneren Elektronen die Kernladung abschirmen. Um jedoch auch die Anteile des radialen Matrixelementes berücksichtigen zu können, die von Bereichen $r < r_0$ herrühren, benötigt man konkrete Angaben zum Potentialverlauf. In diesem Kapitel wird mit Hilfe des Thomas-Fermi-Atommodells eine effektive Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ berechnet, in der die gesamte Information über die Abschirmung der Kernladung durch die inneren Elektronen enthalten sein soll.

3.1 Die Grundidee des Thomas-Fermi-Modells

Im Hinblick auf die Eigenschaften des gesuchten Potentials werden nur positive Ionen betrachtet: Da sich ein (äußeres) Elektron in dem vom Kern und den übrigen, inneren Elektronen erzeugten Feld bewegt, wird das Potential, welches das Leuchtelektron spürt, von einem positiven Ion erzeugt. Es soll nun geklärt werden, wie sich dieses Potential am geeignetsten bestimmen läßt. Die Ladungswolke, welche von den inneren Elektronen gebildet wird, soll mit quantenstatistischen Methoden erfaßt werden. Die Behandlung dieses Problems mit Hilfe der quantenstatistischen Theorie basiert auf der Annahme, daß man die Elektronen des Systems als ein **freies**, entartetes Elektronengas am absoluten Nullpunkt der Temperatur betrachten kann. Es wird angenommen, daß in diesem Elektronengas die Ladung der Elektronen kontinuierlich verteilt ist, man betrachtet also die Elektronen als pulverisiert. Diese kontinuierlich verteilte Elektronenladung bildet im statistischen Modell eine Art Atmosphäre um den Kern, die durch die Anziehung des Kerns und die gegenseitige Abstoßung der negativen Ladungselemente im Gleichgewicht gehalten wird. Zur Berechnung des Potentialverlaufs teilt man die Ladungswolke in Teilvolumina auf, für die man das Potential als annähernd konstant ansehen kann. Die Gesamtenergie des Systems ist dann nichts anderes als die Summe der Energien der einzelnen Teilvolumina. Bei der Berechnung des Potentials mit Hilfe der Poisson-Gleichung wird dann jedoch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und die Elektron-

Kern-Wechselwirkung mitberücksichtigt. Bei dieser Art und Weise der Betrachtung besitzen die Elektronen keinerlei individuelle Eigenschaften wie z.B. Bahndrehimpuls; sie werden lediglich als ein (entartetes) Elektronengas betrachtet, welches dem Pauli-Prinzip unterliegt. Demzufolge wird z.B. dem Schalenaufbau beim Thomas-Fermi-Modell keine Rechnung getragen.

3.2 Die Ladungsverteilung

Ausgangspunkt für die Berechnung des Potentials ist die Poisson-Gleichung:

$$\Delta V(r) = 4\pi e_0 n(r) \quad (3.1)$$

($n(r)$: Teilchendichte)

Um zu einer Differentialgleichung für das Potential $V(r)$ zu gelangen, benötigt man einen Zusammenhang zwischen der Teilchendichte $n(r)$ und dem Potential $V(r)$, der im folgenden mit Hilfe eines Variationsprinzips hergeleitet werden soll.

Im Grundzustand des Systems der Ladungsverteilung, der hier betrachtet werden soll, muß die Gesamtenergie minimal sein. Sie setzt sich zusammen aus der kinetischen Energie E_{kin} und der potentiellen Energie $E_{\text{pot}} = E_{\text{Kern}} + E_{\text{Elektr.}}$:

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \kappa_k \int n^{\frac{5}{3}}(r) d^3 r, & \text{Ergebnis der Quantenstatistik} \\ E_{\text{Kern}} &= - \int e_0 n(r) V_{\text{Kern}}(r) d^3 r, & V_{\text{Kern}}(r) = \frac{Z_{\text{kern}} e_0}{r} \\ E_{\text{Elektr.}} &= - \frac{1}{2} \int e_0 n(r) V_{\text{Elektr.}}(r) d^3 r, & V_{\text{Elektr.}}(r) = - \int \frac{e_0 n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \end{aligned}$$

$$(\kappa_k = 2.871 e_0^2 a_0)$$

Die Teilchendichte muß selbstverständlich die Nebenbedingung

$$N_e = \int n(r) d^3 r$$

erfüllen.

N_e ist in diesem Fall die Anzahl der inneren Elektronen.

Den gesuchten Zusammenhang zwischen dem Potential $V(r) = V_{\text{Kern}}(r) + V_{\text{Elektr.}}(r)$ und der Teilchendichte $n(r)$ erhält man nun über eine "Variationsrechnung mit Nebenbedingung". Führt man diese Variation durch, so gelangt man zur gesuchten Gleichung:

$$n(r) = \sigma_0 (V - V_0)^{\frac{3}{2}} \quad (3.2)$$

$$\text{mit: } \sigma_0 = \frac{1}{\sqrt{e_0^3 a_0^3}}$$

V_0 ist dabei der durch die Nebenbedingung eingeführte Lagrange-Multiplikator, der sich beim reinen Thomas-Fermi-Atommodell als $V(r_0)$ herausstellt. (Bei der Berücksichtigung der Austausch-Wechselwirkung im Abschnitt 3.4 hat V_0 eine etwas andere Gestalt.)

Die Poisson-Gleichung lautet nun:

$$\Delta(V - V_0) = 4\pi e_0 \sigma_0 (V - V_0)^{\frac{3}{2}} \quad (3.3)$$

Die Lösung dieser Gleichung soll im folgenden diskutiert werden.

3.3 Die Thomas-Fermi-Gleichung

Bei der Lösung der Poisson-Gleichung müssen gewisse Randbedingungen erfüllt werden. Zwei dieser Randbedingungen sind durch Gl. (2.1) gegeben. Eine dritte erhält man durch die natürliche Forderung, daß die Feldstärke am Ionenrand r_0 einen stetigen Verlauf haben soll.

$$\begin{aligned} 1. \quad \lim_{r \rightarrow \infty} rV(r) &= Z_{\text{kern}} e_0 \\ 2. \quad V(r) &= \frac{Z_{\text{rest}} e_0}{r}, \quad \text{für } r \geq r_0 \\ 3. \quad V'(r_0) &= -\frac{Z_{\text{rest}} e_0}{r_0^2} \end{aligned}$$

Zur Thomas-Fermi-Gleichung gelangt man dann durch die Einführung dimensionsloser Größen:

$$u = \frac{r}{a_0 b}, \quad \phi(u) = \frac{V(r) - V_0}{\frac{Z_{\text{kern}} e_0}{r}} \quad \text{mit } b = 0.855341 Z_{\text{kern}}^{-\frac{1}{3}}$$

Das Umschreiben des Laplace-Operators Δ auf Kugelkoordinaten und das Einsetzen dieser dimensionslosen Größen in Gl. (3.3) liefert dann die Thomas-Fermi-Gleichung:

$$\sqrt{u} \phi''(u) - \phi^{\frac{3}{2}}(u) = 0 \quad (3.4)$$

mit den Randbedingungen:

$$\begin{aligned} 1. \quad \phi(0) &= 1 \\ 2. \quad \phi(u_0) &= 0 \\ 3. \quad u_0 \phi'(u_0) &= -q \quad \text{mit } q = \frac{Z_{\text{rest}}}{Z_{\text{kern}}} \quad (\text{Ionisationsgrad}) \end{aligned}$$

3.3.1 Die effektive Kernladung

Die Randbedingungen, die an das Potential gestellt werden, legen die Einführung einer effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ nahe. Die Funktion $Z_{\text{eff}}(r)$ ändert sich innerhalb des Bereiches $r < r_0$ stetig von Z_{kern} am Ursprung bis hin zu Z_{rest} am Ionenrand r_0 . Man macht also für das Potential den folgenden Ansatz:

$$V(r) \stackrel{!}{=} \frac{Z_{\text{eff}}(r) e_0}{r}$$

Die effektive Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ läßt sich dann mit Hilfe der Thomas-Fermi-Funktion $\phi(u)$ wie folgt schreiben:

$$Z_{\text{eff}}(r) = Z_{\text{kern}} \phi\left(\frac{r}{a_0 b}\right) + Z_{\text{rest}} \frac{r}{r_0} \quad (3.5)$$

3.3.2 Lösung der Thomas-Fermi-Gleichung

Die Thomas-Fermi-Gleichung läßt sich nur numerisch lösen. Da es sich um eine Differentialgleichung 2.Ordnung handelt, benötigt man für eine Integration den Funktionswert und den Wert der Ableitung an einem Ort. Wie aus den Randbedingungen ersichtlich, ist das für den dimensionslosen Ionenrand u_0 der Fall. Dabei tritt jedoch das Problem auf, daß der Ionenrand u_0 eine unbekannte Funktion des Ionisationsgrades q ist; man erhält für jeden Ionisationsgrad, der eindeutig durch die Kernladung Z_{kern} und die Restladung Z_{rest} bestimmt ist, einen anderen Ionenrand. Dieses Problem wurde von Stewart und Rotenberg in ihrer Arbeit über die Scaled-Thomas-Fermi-Methode (Ref.[3]) dadurch gelöst, daß sie für die Funktion $u_0(q)$ einen Potenzreihenansatz gemacht haben, der hinreichend genaue Startwerte für die numerische Integration liefert.

Zur Berechnung der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ wird in dieser Arbeit eine FORTRAN-Routine verwendet, welche den Wert von $Z_{\text{eff}}(r)$ für einen vorgegebenen Ionisationsgrad an zweihundert Punkten r , $0 \leq r \leq r_0$ berechnet. Dazu wird die Thomas-Fermi-Gleichung auf eine Funktion $f(v) = \phi(u)$ (mit $u = v^2$) transformiert. Die so entstandene Differentialgleichung 2.Ordnung wird als ein System zweier Differentialgleichungen 1.Ordnung numerisch integriert. Diese Integration startet am Ionenrand $u_0(q)$, den man aus der Potenzreihenentwicklung von Stewart und Rotenberg erhält, und läuft rückwärts bis hin zum Ursprung. Der Ionenrand wird dabei in einer Iterationsschleife so lange modifiziert, bis die Randbedingung $\phi(0) = 1$ erfüllt ist.

Zusätzlich zu diesen Werten berechnet die FORTRAN-Routine auch die Koeffizienten a_n der Potenzreihenentwicklung der Funktion $f(v)$:

$$f(v) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n v^n$$

Diese Koeffizienten sind im Hinblick auf die Berechnung der Lösungen $F(r)$ und $G(r)$ der radialen Dirac-Gleichung nahe des Ursprungs wichtig. In diesem Fall wird für $F(r)$, $G(r)$ und $Z_{\text{eff}}(r)$ eine Potenzreihe angesetzt, wobei man für die Reihenentwicklung von $Z_{\text{eff}}(r)$ die Koeffizienten a_n benötigt. Die Rückführung der Koeffizienten der Reihenentwicklung von $Z_{\text{eff}}(r)$ auf diese Koeffizienten a_n findet sich im Anhang A.2.

3.4 Die Austausch-Wechselwirkung

In diesem Abschnitt soll das Auftreten der Austausch-Wechselwirkung an Hand eines einfachen Zwei-Elektronensystems veranschaulicht und dann im Thomas-Fermi-Atommodell mitberücksichtigt werden. Der Hamilton-Operator dieses Systems lautet:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{Ze_0^2}{r_1} - \frac{Ze_0^2}{r_2} + \frac{e_0^2}{r_{12}} \quad (3.6)$$

($r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, Δ_i : Laplace-Operator mit den partiellen Ableitungen nach den Koordinaten des i. Teilchens)

Der letzte Summand repräsentiert die Wechselwirkung der beiden Elektronen untereinander; die Berechnung der Energiekorrektur, die durch diesen Term bewirkt wird, erfolgt mit Hilfe der zeitunabhängigen Störungsrechnung. Dazu benötigt man die Eigenfunktionen des ungestörten Systems und berechnet den Erwartungswert des Störoperators (in diesem Fall $\frac{e_0^2}{r_{12}}$) in diesem ungestörten Zustand.

Die Eigenfunktionen des ungestörten Systems sind durch die Slater-Determinante gegeben:

$$\psi_{\text{antisymm.}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)) \quad (3.7)$$

Für die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, die der Teilchendichte entspricht, gilt dann:

$$\rho = |\psi_{\text{antisymm.}}|^2 = \frac{1}{2} [\rho_1(1)\rho_2(2) + \rho_2(1)\rho_1(2)] - \frac{1}{2} [\rho_{12}(1)\rho_{12}^*(2) + \rho_{12}^*(1)\rho_{12}(2)] \quad (3.8)$$

mit: $\rho_i(n) = |\psi_i(n)|^2$, $\rho_{ik}(n) = \psi_i(n)\psi_k^*(n)$

Der erste Summand entspricht dabei der klassischen Überlagerung der Elektronendichten der beiden Elektronen. Der zweite Summand hingegen repräsentiert etwas Neues. Er entsteht lediglich durch die Forderung, daß die Gesamtwellenfunktion antisymmetrisch sein soll und besitzt kein klassisches Analogon.

Wird nun die Korrektur der Energieniveaus mit Hilfe der zeitunabhängigen Störungsrechnung durchgeführt, so erhält man für ΔE den folgenden Ausdruck:

$$\Delta E = \langle \psi_{\text{antisymm.}} | \frac{e_0^2}{r_{12}} | \psi_{\text{antisymm.}} \rangle = C_{ik} - A_{ik} \quad (3.9)$$

mit:

$$\begin{aligned} C_{ik} &= e_0^2 \int \int \frac{\rho_i(r)\rho_i(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \\ A_{ik} &= e_0^2 \int \int \frac{\rho_{ik}(r)\rho_{ik}^*(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \end{aligned} \quad (3.10)$$

Das sogenannte Austauschintegral A_{ik} spiegelt die Tatsache wider, daß sich Teilchen mit gleichem Spin ausweichen und bewirkt eine Absenkung der potentiellen Energie des Systems.

3.4.1 Die Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung

Berücksichtigt man bei der Durchführung der Variationsrechnung (s. Abschnitt 3.2 und 3.3) den Energieterm, der durch die Austausch-Wechselwirkung entsteht, so gelangt man zu der folgenden Poisson-Gleichung:

$$\Delta(V - V_0 + \tau_0^2) = 4\pi e_0 \sigma_0 \left((V - V_0 + \tau_0^2)^{\frac{1}{2}} + \tau_0 \right)^3, \quad \tau_0 = \sqrt{\frac{e_0}{2\pi^2 a_0}} \quad (3.11)$$

Die Variablentransformation

$$u = \frac{r}{a_0 b}, \quad \phi(u) = \frac{V(r) - V_0 + \tau_0^2}{\frac{Z_{\text{kern}} e_0}{r}}$$

auf die dimensionslosen Größen u und ϕ liefert in diesem Fall die Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung:

$$\phi''(u) = u \left(\sqrt{\frac{\phi(u)}{u}} + \beta \right)^3, \quad \beta = 0.21178 Z_{\text{kern}}^{-\frac{2}{3}} \quad (3.12)$$

mit den Randbedingungen:

$$\begin{aligned} 1. \quad \phi(0) &= 1 \\ 2. \quad \phi(u_0) &= \left(\frac{\beta}{4} \right)^2 u_0 \\ 3. \quad u_0 \phi'(u_0) &= u_0 \left(\frac{\beta}{4} \right)^2 - q \end{aligned}$$

3.4.2 Lösung der Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung

Die Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung läßt sich ebenfalls nur numerisch lösen; es wird dabei annähernd diegleiche FORTRAN-Routine wie im reinen Thomas-Fermi-Fall verwendet. Es muß lediglich das "alte" System der beiden Differentialgleichungen 1. Ordnung auf die Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung umgeschrieben und die Randbedingungen entsprechend obiger Formeln abgeändert werden. Diese Rechnung, sowie ein Potenzreihenansatz zur Lösung der neuen Differentialgleichung findet sich im Anhang A.3.

3.4.3 Die effektive Kernladung

Durch die Berücksichtigung der Austausch-Wechselwirkung ändert sich die Berechnung der effektiven Kernladung. Für den bei der Variation eingeführten Lagrange-Multiplikator V_0 erhält man in diesem Fall:

$$V_0 = \frac{Z_{\text{rest}} e_0}{r_0} + \frac{15}{16} \tau_0^2$$

Für das Gesamtpotential gilt im Thomas-Fermi-Dirac-Fall somit der folgende Zusammenhang mit der Thomas-Fermi-Dirac-Funktion $\phi(u)$:

$$V(r) = \frac{Z_{\text{kern}} e_0}{r} \phi(u) + V_0 - \tau_0^2$$

Schreibt man $V(r)$ wieder mit Hilfe der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$:

$$V(r) \stackrel{!}{=} \frac{Z_{\text{eff}}(r) e_0}{r}, \quad (3.13)$$

so gilt für $Z_{\text{eff}}(r)$:

$$Z_{\text{eff}}(r) = Z_{\text{kern}} \phi(u) + Z_{\text{rest}} \frac{r}{r_0} - \frac{r}{16e_0} \tau_0^2 \quad (3.14)$$

Der letzte Summand deutet schon darauf hin, daß der Verlauf der Kernladung unter Berücksichtigung der Austausch-Wechselwirkung näher am Kern liegen wird als bei der Thomas-Fermi-Methode.

Im Kapitel 6 werden dann die effektiven Kernladungen $Z_{\text{eff}}(r)$, die einerseits mit Hilfe des Thomas-Fermi-Modells und andererseits mit dem Thomas-Fermi-Dirac-Modell berechnet wurden, miteinander verglichen.

3.5 Diskussion des Thomas-Fermi-Atommodells

Die Thomas-Fermi-Methode eignet sich besonders gut, um isotrope Ladungsverteilungen zu beschreiben. Somit werden kugelsymmetrische Verteilungen, wie sie z.B. für Edelgas-konfigurationen vorliegen, am besten beschrieben. Jedoch sind die Annahmen, die die Behandlung mit Hilfe der Quantenstatistik ermöglichen, nicht überall erfüllt:

- In Kernnähe kann man gewiß nicht von einem konstanten Potential für die Teilvolumina ausgehen, da es sich dort wie $\frac{1}{r}$ verhält.
- Am Ionenrand ist die Anzahl der Elektronen nicht so groß, als daß eine statistische Behandlung gerechtfertigt wäre.

Im Hinblick auf relativistische Rechnungen kann man sagen, daß Ladungsverteilungen schwerer Atome durch das Thomas-Fermi-Atommodell gut wiedergegeben werden, da für solche Systeme die quantenstatistischen Voraussetzungen gut erfüllt sind.

Allerdings sind die Voraussetzungen teilweise widersprüchlich:

Um zu einem Ausdruck für die kinetische Energie zu gelangen, der von der Teilchendichte abhängt, nimmt man an, es existierten keine Wechselwirkungen der Elektronen untereinander und mit dem Kern (**freies** Elektronengas). Bei der Berechnung der potentiellen Energie hingegen berücksichtigt man dann doch diese Wechselwirkungen.

Trotzdem zeigt die Praxis, daß das Thomas-Fermi Modell sehr gut geeignet ist, um ein realitisches Potential zu liefern. Das zeigt sich daran, daß die Wellenfunktionen, die aus der Schrödinger-Gleichung mit gerade diesem Potential folgen, Oszillatorenstärken liefern, die mit den experimentellen Werten sehr gut übereinstimmen. Andere, kompliziertere Modellpotentiale liefern zwar vergleichbare Ergebnisse, die Praxis zeigt jedoch, daß die Berechnung mit Hilfe der Scaled-Thomas-Fermi-Methode ein sehr schnelles Verfahren darstellt.

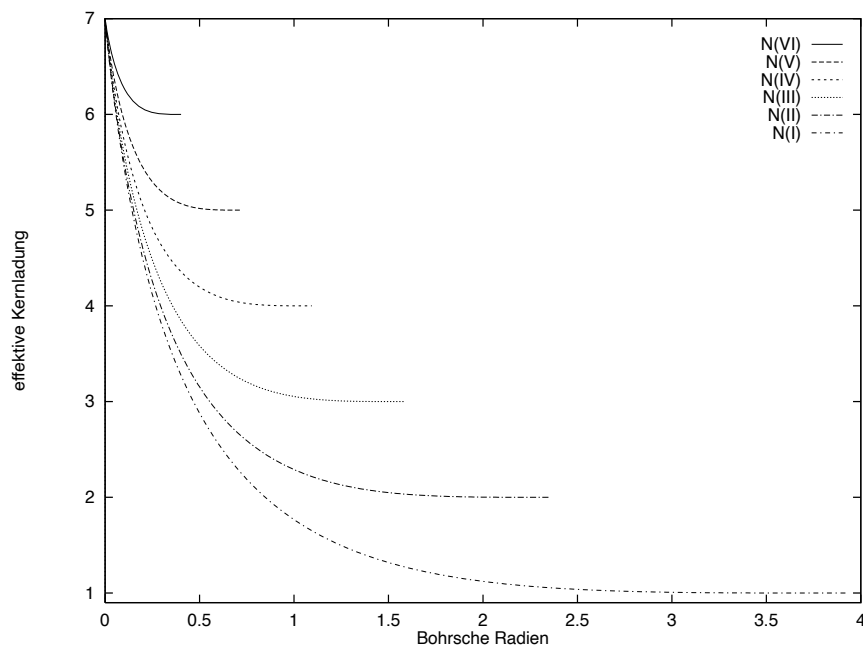


Abbildung 4: *Effektive Kernladung* $Z_{\text{eff}}(r)$ für Nv.

Abb.4 soll den Verlauf der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ veranschaulichen. Er wurde dazu für mehrere Ionisationsstufen von Stickstoff mit Hilfe des Thomas-Fermi-Atommodells berechnet und bis zum jeweiligen Ionenrand r_0 aufgetragen. Man erkennt deutlich, wie der Ionenrand vom Ionisationsgrad $q = \frac{Z_{\text{rest}}}{Z_{\text{kern}}}$ abhängt: Je größer der Ionisationsgrad ist, desto kleiner wird der Ionenrand.

Kapitel 4

Relativistische Quantenmechanik

Die vorliegende Arbeit benutzt zum Auffinden der Wellenfunktionen nicht die Schrödinger-Gleichung sondern die Dirac-Gleichung. Somit werden sämtliche relativistischen Effekte wie z.B. Massenzunahme des Elektrons, Spin-Bahn-Wechselwirkung automatisch mitberücksichtigt. Diese Effekte spielen für hochionisierte Ionen eine erhebliche Rolle, da dort die Elektronen Geschwindigkeiten erreichen, die gegenüber der Lichtgeschwindigkeit nicht mehr vernachlässigt werden können. Dazu soll an dieser Stelle eine halbklassische Rechnung durchgeführt werden, die in etwa die Größenordnung der Elektronengeschwindigkeit für stationäre Zustände aufzeigt.

Geht man davon aus, daß zwischen der Coulomb-Kraft und der Zentrifugalkraft ein Gleichgewichtszustand herrscht, so kann mit Hilfe der Formel für die Bohrschen Bahnradien die Geschwindigkeit des Elektrons berechnet werden:

$$\frac{Ze_0^2}{r_n^2} = \frac{m_0 v_n^2}{r_n}, \quad r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{Ze_0^2 m_0} \quad \longrightarrow \quad v_n = \frac{Ze_0^2}{n \hbar}$$

Ein besseres Maß für die Geschwindigkeit stellt allerdings das Verhältnis von v_n zur Lichtgeschwindigkeit c dar, welches sich nach Berechnung aller Konstanten wie folgt schreiben läßt:

$$\frac{v_n}{c} \approx \alpha \frac{Z}{n}$$

(α : Feinstrukturkonstante)

Da für hochionisierte Atome die Kernladung Z groß, gleichzeitig die Hauptquantenzahl n jedoch klein sein kann, erkennt man anhand dieser Näherung, daß die Elektronen dann Geschwindigkeiten erlangen, die in die Nähe der Lichtgeschwindigkeit kommen. Man ist dann nicht mehr in der Lage, die Wellenfunktionen mit der Schrödinger-Gleichung zu berechnen, da diese die relativistischen Effekte vernachlässigt. Aus diesem Grunde war die Entwicklung einer Erweiterung der Quantenmechanik notwendig, die dem Relativitätsprinzip Rechnung trägt.

4.1 Die Klein-Gordon–Gleichung

In der nicht-relativistischen Quantenmechanik geht man von der folgenden Energie-Impuls-Beziehung zur “Herleitung“ der Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen aus:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (4.1)$$

Man hat bekannterweise die folgenden Ersetzungen zu machen:

$$\begin{aligned} E &\longrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ p &\longrightarrow -i\hbar \vec{\nabla}, \end{aligned} \quad (4.2)$$

um zur Schrödinger-Gleichung zu gelangen.

Die erste Idee für den Übergang zur relativistischen Quantenmechanik war, die relativistische Energie-Impuls Beziehung zu verwenden:

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4 \quad (4.3)$$

Führt man hier die Ersetzung (4.2) durch, so gelangt man zur Klein-Gordon–Gleichung:

$$\left(\square - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \psi = 0, \quad \text{mit } \square := \Delta - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \quad (4.4)$$

Im Falle eines äußeren Feldes hat man zusätzlich zu ersetzen:

$$\begin{aligned} E &\longrightarrow E + qV_{\text{pot}} \\ \vec{p} &\longrightarrow \vec{p} + q\vec{A} \end{aligned} \quad (4.5)$$

(Das Ausquadrieren des Impulses nach der Ersetzung in der relativistischen Energie-Impuls Beziehung liefert die Kopplung des Bahndrehimpulses an das äußere Magnetfeld.)

Die Klein-Gordon–Gleichung weist jedoch erhebliche Mängel auf:

- Es tritt die zweite Ableitung $\frac{\partial^2}{\partial t^2}$ nach der Zeit auf.

Ein Übergang zur relativistischen Quantenmechanik würde also die Kenntnis von $\psi(x, 0)$ und $\frac{\partial}{\partial t}\psi(x, 0)$ fordern.

- Es gibt keine Möglichkeit, den Spin in die Klein-Gordon–Gleichung einzubauen. Sie ist somit nur in der Lage, spinlose Teilchen zu beschreiben.

Es ist folglich nicht möglich, Elektronen mit Hilfe der Klein-Gordon-Gleichung zu beschreiben; sie ist nur für spinlose Teilchen wie z.B. π -Mesonen geeignet.

4.2 Die Dirac-Gleichung für ein freies Teilchen

Dirac hatte nun die Idee, aus der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung (4.3) direkt die Wurzel zu ziehen:

$$E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4} \stackrel{!}{=} \pm (c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m c^2) \quad (4.6)$$

Diese Gleichheit kann nur durch eine geschickte Wahl von $\vec{\alpha}$ und β gewährleistet werden; damit das Quadrat des Klammerausdrucks wieder mit Gl. (4.3) übereinstimmt, müssen $\vec{\alpha}$ und β die folgenden Relationen erfüllen:

$$\begin{aligned} 1. \quad & \alpha_i^2 = 1 \\ 2. \quad & \beta^2 = 1 \\ 3. \quad & [\beta, \alpha_i]_+ = 0 \\ 4. \quad & [\alpha_i, \alpha_j]_+ = 2\delta_{ij} \end{aligned}$$

(für alle $i = 1, 2, 3$)

$[A, B]_+ = AB + BA$ ist der sogenannte Antikommutator.

Diese Forderungen werden erst von 4×4 -Matrizen erfüllt. Die gebräuchlichste Form der Darstellung für diese Matrizen ist die sogenannte Pauli-Darstellung, die einen direkten Zusammenhang mit den Pauli-Spin-Matrizen aufweist:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma}_{2 \times 2} \\ \vec{\sigma}_{2 \times 2} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 1_{2 \times 2} & 0 \\ 0 & 1_{2 \times 2} \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

$\vec{\sigma}$ stellt dabei den aus den Pauli-Matrizen bestehenden Vektor dar.

Somit wird auch die Wellenfunktion zu einem 4-komponentigen Spinor:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

4.3 Negative Energien

Den Hamilton-Operator eines freien Teilchen definiert man als:

$$H_D = c \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m c^2 \quad (4.9)$$

Die zugehörige, zeitunabhängige Dirac-Gleichung lautet somit (s. Gl. (4.6)):

$$H_D \psi = \pm |E| \psi \quad (4.10)$$

Es treten sowohl positive Energien als auch negative Energien als mögliche Energie-Eigenwerte auf. Dabei sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß mit E die Gesamtenergie des Teilchens gemeint ist. Die Ruheenergie $E_0 = mc^2$ ist in E enthalten.

Die physikalische Deutung der Lösungen für den negativen Energie-Eigenwert führte auf die Vorhersage des Positrons. Man kann allgemein zeigen, daß die Lösungen mit positiver Energie Teilchen und die Lösungen mit negativer Energie Antiteilchen beschreiben.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich jedoch nur mit positiven Energien, also den Teilchen.

4.4 Die Dirac-Gleichung im elektromagnetischen Feld

Wenn man über die üblichen Ersetzungsvorschriften (4.5) ein elektromagnetisches Feld in die Dirac-Gleichung einbaut, so läßt sich zeigen, daß sie den Spin (und somit auch die Spin-Bahn-Kopplung) impliziert.

Die Ersetzung liefert den Hamilton-Operator:

$$H_D = c\vec{\alpha} \cdot (\vec{p} + q\vec{A}) + \beta mc^2 + qV \quad (4.11)$$

Man könnte vermuten, daß die folgende Gleichheit erfüllt ist:

$$\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot (\vec{p} + q\vec{A}) \stackrel{?}{=} \sqrt{m^2 c^4 + c^2 (\vec{p} + q\vec{A})^2}$$

Das ist nicht der Fall.

Wenn man davon ausgeht, daß der Hamilton-Operator (4.11) die Physik in korrekter Art und Weise beschreibt, so liefert eine ausführliche Rechnung:

$$\beta mc^2 + c\vec{\alpha} \cdot (\vec{p} + q\vec{A}) = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 (\vec{p} + q\vec{A})^2} - e\hbar \vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{A}$$

Der letzte Summand unter dem Wurzelzeichen beschreibt die Spin-Bahn-Kopplung.

4.5 Die Dirac-Gleichung für Zentralfelder

In einem reinen Zentralfeld hat der Hamilton-Operator als direkte Folge aus Gl. (4.11) die Gestalt:

$$H_D = c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 + V_{\text{pot}}(r) \quad (4.12)$$

Ein einfache Rechnung zeigt, daß weder der Bahndrehimpuls noch der Spin ein Bewegungsintegral ist:

$$\begin{aligned} [H_D, \vec{L}] &\neq 0 \\ [H_D, \vec{S}] &\neq 0 \\ [H_D, \vec{L} + \vec{S}] &= 0 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Erst der Gesamt-Drehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ist also eine Erhaltungsgröße. Das begründet sich durch das Auftreten der Spin-Bahn-Kopplung.

Um somit zu einer angemessenen Form der Beschreibung zu gelangen, muß man die Eigenfunktionen des Bahn-Drehimpulses mit den Eigenfunktionen des Spin-Drehimpulses zu Eigenfunktionen des Gesamt-Drehimpulses koppeln. Das liefert dann für die beiden (unterschiedlichen) möglichen Gesamt-Drehimpulse $j = l \pm \frac{1}{2}$ die folgenden “verallgemeinerten“ Kugelflächenfunktionen:

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{j,m,l} &= \frac{1}{\sqrt{2j}} \begin{pmatrix} \sqrt{j+m} Y_{l,m-\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \\ \sqrt{j-m} Y_{l,m+\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \end{pmatrix}, \quad \text{für } j = l + \frac{1}{2} \\ \mathcal{Y}_{j,m,l} &= \frac{1}{\sqrt{2(j+1)}} \begin{pmatrix} -\sqrt{(j+1)-m} Y_{l,m-\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \\ \sqrt{(j+1)+m} Y_{l,m+\frac{1}{2}}(\theta, \phi) \end{pmatrix}, \quad \text{für } j = l - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (4.14)$$

Genau wie im nicht-relativistischen Fall läßt sich der Winkelanteil in einem Zentralfeld abseparieren, so daß sich folgender Lösungsansatz empfiehlt:

$$\begin{aligned} \psi_{\text{groß}} &= \frac{G(r)}{r} \mathcal{Y}_{j,m,l}(\theta, \phi) \\ \psi_{\text{klein}} &= i \frac{F(r)}{r} \mathcal{Y}_{j,m,l-1}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Hierbei gilt für die Gesamtwellenfunktionen dann:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \psi_{\text{groß}} \\ \psi_{\text{klein}} \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

Eine einfache Rechnung zeigt, daß die große und kleine Komponente der Gesamtwellenfunktion in folgendem Verhältnis zueinander stehen:

$$\frac{\psi_{\text{klein}}}{\psi_{\text{groß}}} \sim \frac{v}{c}$$

Außerdem erkennt man, daß große und kleine Komponente zu Kugelflächenfunktionen mit unterschiedlichem Bahndrehimpuls gehören.

Das Einsetzen dieses Ansatzes (4.15) in die Dirac-Gleichung (4.12) unter Berücksichtigung der Pauli-Darstellung (4.7) liefert dann die **radiale Dirac-Gleichung**:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d}{dr} - \frac{\kappa}{r} \right) F(r) &= \left(\frac{mc}{\hbar} \left(1 - \frac{E}{E_0} \right) - \frac{\alpha Z_{\text{eff}}(r)}{r} \right) G(r) \\ \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa}{r} \right) G(r) &= \left(\frac{mc}{\hbar} \left(1 + \frac{E}{E_0} \right) + \frac{\alpha Z_{\text{eff}}(r)}{r} \right) F(r) \end{aligned} \quad (4.17)$$

mit:

$$\kappa = \begin{cases} -(l+1) & \text{für } j = l + \frac{1}{2} \\ l & \text{für } j = l - \frac{1}{2} \end{cases}, \quad E = E_{nj} + mc^2$$

Dabei wurde für das Zentralpotential gleich das modifizierte Coulomb-Potential (2.1) mit der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ eingesetzt.

4.5.1 Reines Coulomb-Potential

Für ein reines Coulomb-Potential $Z_{\text{eff}}(r) \equiv Z_{\text{kern}}$ läßt sich das System der radialen Dirac-Gleichungen geschlossen lösen. Für die Energieniveaus erhält man dann die Formel:

$$E_{nj} = mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha Z}{n - |\kappa| + \gamma} \right)^2}} - 1 \right) \quad (4.18)$$

Man erkennt unschwer, daß die relativistischen Coulomb-Niveaus diesmal durch das Auftreten von κ vom Gesamtdrehimpuls j abhängen; somit erhält man über die Dirac-Gleichung automatisch die Berücksichtigung der Feinstrukturaufspaltung.

4.5.2 Nicht-relativistischer Grenzfall

Da die kleine und die große Komponente im Verhältnis $\frac{v}{c}$ stehen, verschwindet im nicht-relativistischen Grenzfall ($c \rightarrow \infty$) die kleine Komponente. Die große Komponente geht in die Lösung der radialen Schrödinger-Gleichung über.

Entwickelt man die Formel für die relativistischen Coulomb-Niveaus nach Potenzen von (αZ) , so erhält man:

$$E_{nj} = -R_y \frac{Z^2}{n^2} - (\alpha Z)^2 R_y \frac{Z^2}{n^2} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) - \dots \quad (4.19)$$

In nullter Näherung stimmen also relativistische und nicht-relativistische Niveaus überein. Durch diese Näherung wird auch deutlich, daß die Feinstrukturaufspaltung ein relativistischer Effekt 2. Ordnung ist.

4.6 Diskussion der Dirac-Theorie

Die Ergebnisse, die mit Hilfe der relativistischen Quantenmechanik erzielt werden, zeigen eine erheblich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung lassen sich relativistische Effekte nur durch die Einführung von Korrekturtermen berücksichtigen, die allesamt durch eine Entwicklung der relativistischen Energie-Impuls-Beziehung (4.3) nach Potenzen von p entstehen. Quantenelektrodynamische Effekte wie z.B. der Lamb-Shift können aber auch mit dieser Theorie nicht erklärt werden.

Die Abbildungen 5, 6 und 7 zeigen für Nv zum einen die beiden radialen Wellenfunktionen $F(r)$ und $G(r)$ für den Zustand $4p_{\frac{1}{2}}$, aus denen sich die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit berechnen läßt, und zum anderen die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $F(r)^2 + G(r)^2$ selbst.

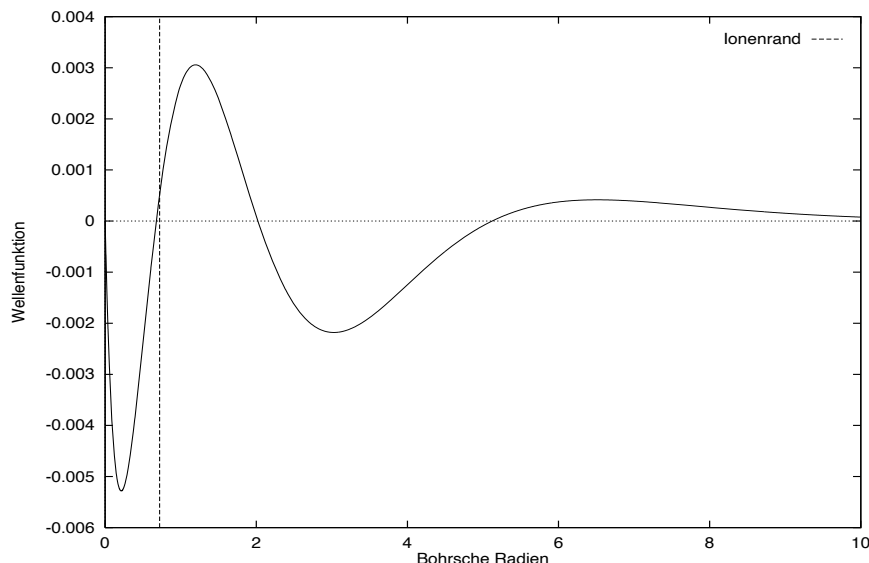


Abbildung 5: Wellenfunktion $F(r)$ für den $4p_{\frac{1}{2}}$ -Zustand von Nv .

4.7 Die Relativistische Quantendefekt-Methode

Da sich die Formel zur Berechnung der Energieniveaus und auch die Gestalt der Wellenfunktionen durch die relativistische Quantenmechanik geändert hat, ist eine Erweiterung der Quantendefekt-Methode notwendig geworden. Mit diesem Problem haben sich in den 70er Jahren ausführlich Zilitis (Ref.[4] und [5]) und Johnson & Cheng (Ref.[6]) befaßt. Ihre Arbeiten sind analog zu der Arbeit von Seaton (Ref.[2]) aufgebaut und liefern vergleichbare Ergebnisse: Der Quantendefekt ist auch im relativistischen Fall eine analytische Funktion der Energie mit einem vergleichbaren Zusammenhang zur Streuphase. Alle relativistischen Formeln gehen im Grenzprozeß $c \rightarrow \infty$ wieder in die alten Beziehungen von Seaton über.

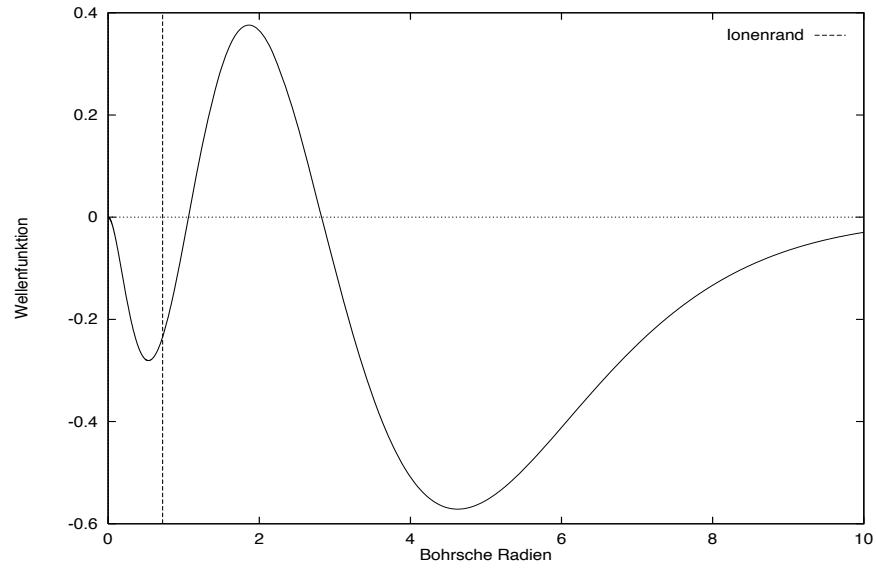


Abbildung 6: Wellenfunktion $G(r)$ für den $4p_{\frac{1}{2}}$ -Zustand von NV.

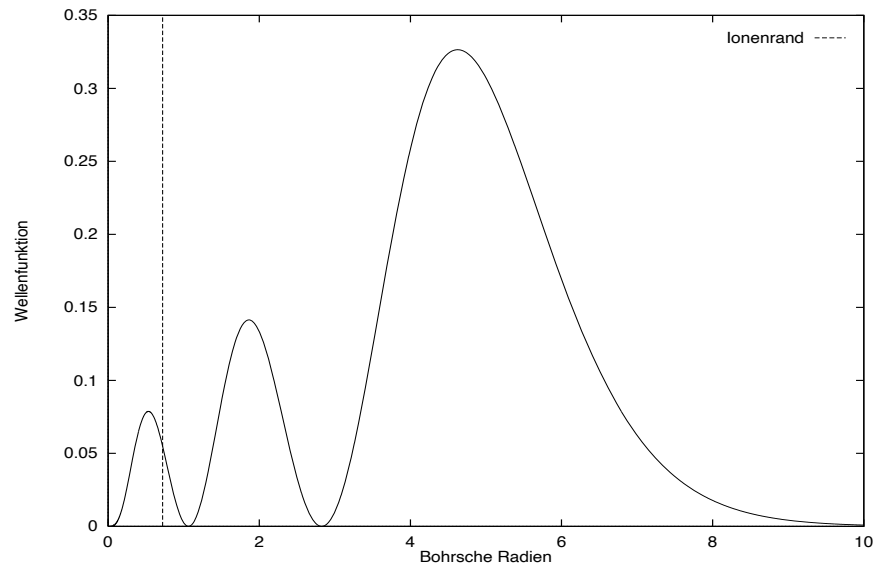


Abbildung 7: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit $G^2(r) + F^2(r)$ für den $4p_{\frac{1}{2}}$ -Zustand von NV.

4.7.1 Definition des Quantendefektes

Die nicht-relativistischen Energieniveaus im modifizierten Coulomb-Potential (2.11) wurden in Anlehnung an die Coulomb-Niveaus (2.9) formuliert.

Ebenso werden auch die Energieniveaus im relativistischen Fall durch die Formel für die Coulomb-Niveaus (4.18) bestimmt:

$$E_{nj} \stackrel{!}{=} mc^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha Z}{n_{\text{rel}}^*}\right)^2}} - 1 \right) \quad (4.20)$$

Der relativistische Quantendefekt ist dann wie folgt definiert:

$$\mu_{\text{rel}} = n - |\kappa| + \gamma - n_{\text{rel}}^* \quad (4.21)$$

Die Definitionen des relativistischen und des nicht-relativistischen Quantendefekts sind somit unterschiedlich. Der relativistische Quantendefekt weist zusätzlich eine Abhängigkeit vom Gesamt-Drehimpuls auf. Diese Abhängigkeit ist in der Größe κ enthalten.

Vergleicht man die relativistischen Quantendefekte mit den nicht-relativistischen, so erkennt man, daß die relativistischen immer kleiner als die entsprechenden nicht-relativistischen sind.

Im folgenden wird der relativistische Quantendefekt der Einfachheit halber ebenfalls mit μ bezeichnet; nur wenn von beiden Quantendefekten im Vergleich die Rede ist, wird eine Unterscheidung per Indizierung vorgenommen.

4.7.2 Quantendefekt-Streuphasen-Beziehung

Eine detaillierte Analyse der Coulomb-Lösungen im relativistischen Fall für gebundene und ungebundene Zustände, die völlig analog zu der Methode von Seaton verläuft, liefert den Zusammenhang (Ref[5]):

$$\cot(\delta(E)) = (1 + \cos(\pi b) e^{-2\pi n^*}) \cot(\pi \mu(E)) + \sin(\pi b) e^{-2\pi n^*} \quad (4.22)$$

mit: $b = 2\gamma + 1$

n^* ist dabei analog zu Kapitel 2 komplex definiert; und mit genau derselben Näherung (2.17) für $e^{-2\pi n^*}$ erhält man dann:

$$\delta(E) = \pi \mu(E) \quad (4.23)$$

4.7.3 Asymptotische Lösungen

An dieser Stelle sollen die exakten Lösungsformeln der gebundenen und ungebundenen Zustände für den Bereich $r \geq r_0$ angegeben werden. Diese Formeln sind von besonderem Interesse, da sie bei der Scaled-Thomas-Fermi-Methode zur Berechnung der Wel-

lenfunktionen in den Außenbereichen des Atoms verwendet werden. Sie wurden dort als FORTRAN-Routine programmiert.

Normalerweise ist in der Energie E die Ruheenergie mc^2 enthalten. In den Formeln, die im folgenden angegeben werden, ist das jedoch nicht der Fall. Mit der Größe E ist die Energie des Elektrons ohne Ruheenergie gemeint. Somit liegen für $E < 0$ gebundene Zustände und für $E \geq 0$ ungebundene Zustände vor.

4.7.3.1 Gebundene Zustände

Die Wellenfunktionen zeigen wieder einen Zusammenhang mit der Whittakerfunktion $W_{k,m}(z)$. Die Lösungsformel, die für $r \geq r_0$ gilt, lautet nach Zilitis (Ref.[5]):

$$\left. \begin{matrix} G(r) \\ F(r) \end{matrix} \right\} = \pm \sqrt{\frac{(1 \pm \frac{E}{E_0})(Z_{\text{rest}} - \lambda\kappa)}{4Z_{\text{rest}}\zeta(E_n)\Gamma(n^* + \gamma + 1)\Gamma(n^* - \gamma + 1)}} \left\{ W_{n^* + \frac{1}{2}, \gamma}(2\lambda r) \pm (\eta + \kappa) W_{n^* - \frac{1}{2}, \gamma}(2\lambda r) \right\} \quad (4.24)$$

$$\text{mit: } \lambda = \frac{mc}{\hbar} \sqrt{1 - \frac{E^2}{E_0^2}}, \quad \eta = \frac{Z_{\text{rest}}}{\lambda}$$

In einem reinen Coulomb-Potential gilt $n^* = n - |\kappa| + \gamma$. In diesem Fall stimmt die o.a. Formel mit der Lösung der radialen Dirac-Gleichung für ein reines Coulomb-Potential, wie man sie z.B. bei Bethe (Ref. [7]) findet, überein. Diese Gleichheit wurde numerisch nachgeprüft.

4.7.3.2 Ungebundene Zustände

Im ungebundenen Fall $E \geq 0$ lassen sich die Lösungen ebenfalls auf die Whittakerfunktion $W_{k,m}(z)$ zurückführen. Zilitis hat die Lösungsformeln in seiner Arbeit (Ref.[5]) wie folgt angegeben:

$$\left(\begin{matrix} \bar{G}(r) \\ \bar{F}(r) \end{matrix} \right) = \left(\begin{matrix} \sqrt{1 + \frac{E}{E_0}} \\ i\alpha\sqrt{E} \end{matrix} \right) \frac{e^{-\frac{\pi y}{2} + i\sigma}}{\sqrt{\pi p \rho}} \left[W_{iy + \frac{1}{2}, \gamma}(\rho) \pm (\kappa + i\frac{Z_{\text{rest}}}{p}) W_{iy - \frac{1}{2}, \gamma}(\rho) \right] \quad (4.25)$$

Es gelten dabei die Definitionen:

$$p = \sqrt{E(1 + \frac{E}{E_0})}, \quad \rho = -2ipr, \quad y = \frac{Z_{\text{rest}}E}{E_0p}, \quad \xi = \frac{1}{2} \arg \left(\frac{\kappa - i\frac{Z_{\text{rest}}}{p}}{\gamma - iy} \right),$$

$$\sigma = \xi - \arg \Gamma(\gamma + 1 + iy) - \frac{\pi\gamma}{2}$$

Man erkennt, daß im Gegensatz zu den gebundenen Zuständen die Argumente der Whittakerfunktion komplexwertig sind. Um diese Lösungsformeln zu realisieren, mußte deshalb im Rahmen dieser Diplomarbeit eine FORTRAN-Routine geschrieben werden, welche die Whittakerfunktion für reelle und komplexe Argumente berechnet (Näheres dazu im Anhang).

Diese o.a. Formeln sind noch nicht die endgültigen Lösungsformeln für den Bereich $r \geq r_0$, man erhält sie jedoch über die Einführung der folgenden Funktionen:

$$\begin{aligned} G_1(r) &= \operatorname{Im}(\bar{G}(r)), & F_1(r) &= \operatorname{Im}(\bar{F}(r)), \\ G_2(r) &= \operatorname{Re}(\bar{G}(r)), & F_2(r) &= \operatorname{Re}(\bar{F}(r)) \end{aligned}$$

Die Eigenfunktionen $F(r)$ und $G(r)$ der radialen Dirac-Gleichung für den Bereich $r \geq r_0$ lauten nun:

$$\begin{aligned} G(r) &= G_1(r) \cos \delta(E) + G_2(r) \sin \delta(E) \\ F(r) &= F_1(r) \cos \delta(E) + F_2(r) \sin \delta(E) \end{aligned} \quad (4.26)$$

4.8 Diskussion der relativistischen Quantendefekt-Methode

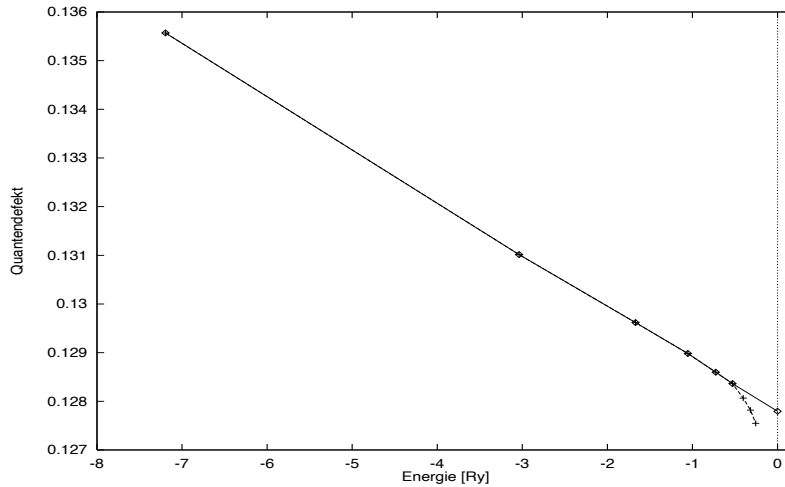


Abbildung 8: Relativistische Quantendefekte der $s_{\frac{1}{2}}$ -Serie von NV.

Man erkennt in den Abbildungen 8 und 9, daß die relativistischen Quantendefekte dasselbe Verhalten wie die nicht-relativistischen aufweisen; allerdings sind die relativistischen Quantendefekte, wie schon in Abschnitt 4.7.1 erwähnt wurde, immer kleiner als die entsprechenden nicht-relativistischen Werte.

Das entspricht auch eher dem Sinn eines Quantendefektes, da er prinzipiell nur die Modifikation des Kernfeldes durch die inneren Elektronen beschreiben und keine weiteren Effekte, wie z.B. die Spin-Bahn-Wechselwirkung, beinhalten soll.

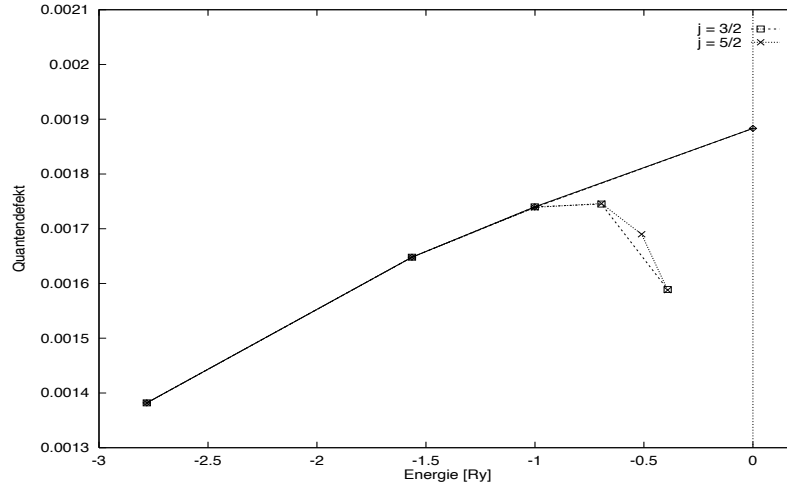


Abbildung 9: *Relativistische Quantendefekte der d-Serien von NV.*

Die Abbildungen zeigen ebenfalls deutlich, daß sich die relativistischen Quantendefekte der beiden Feinstrukturkomponenten $j = l \pm \frac{1}{2}$ nicht unterscheiden, was bestätigt, daß die Feinstrukturaufspaltung in den relativistischen Quantendefekten mitberücksichtigt ist.

Bei einer Extrapolation der Quantendefekte in den Bereich positiver Energien bleibt wieder das Abknicken der Quantendefekte für $E \rightarrow 0$ unberücksichtigt. In den Abbildungen ist jeweils die Extrapolation bis zu $E = 0$ eingetragen.

Kapitel 5

Die Scaled Thomas-Fermi–Methode

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein Computerprogramm zur Berechnung der radialen Wellenfunktionen $F(r)$ und $G(r)$ entwickelt. Dazu wurden die Ergebnisse der relativistischen Quantendefekt-Methode und die Theorie des Thomas-Fermi–Atommodells bzw. des Thomas-Fermi-Dirac–Atommodells verwendet. Die Idee zu dieser Arbeit geht zurück auf einen Artikel von Stewart und Rotenberg aus dem Jahre 1965 (Ref.[3]). In dieser Arbeit wird eine Methode vorgestellt, wie sich mit Hilfe eines skalierten Thomas-Fermi–Potentials Oszillatorenstärken berechnen lassen. Allerdings werden in dieser Arbeit auch nur gebundene Zustände behandelt. Zum Vergleich der relativistischen Wellenfunktionen bzw. Übergangswahrscheinlichkeiten mit den entsprechenden nicht-relativistischen stand ein FORTRAN-Computerprogramm zur Verfügung, welches die Schrödinger-Gleichung nach genau dieser Methode für gebundene und ungebundene Zustände löst.

In diesem Kapitel sollen nun die relativistische Scaled Thomas-Fermi–Methode und gleichzeitig das neuentwickelte Computerprogramm vorgestellt werden.

5.1 Das Runge-Kutta-Merson–Verfahren

Zuerst ist es notwendig ein Verfahren zu finden, welches ein System von zwei linearen Differentialgleichungen 1.Ordnung integriert. Dafür hat sich das Runge-Kutta-Merson–Verfahren bewährt. Es handelt sich dabei um ein Runge-Kutta–Verfahren 4.Ordnung mit einem Algorithmus, der die Schrittweite der Integration selbständig korrigiert. Dieses Verfahren wird ebenfalls dazu verwendet, die Thomas-Fermi–Gleichung zu integrieren.

5.2 Reines Coulomb-Potential

Bevor das Thomas-Fermi–Potential in die Dirac-Gleichung eingebaut wird, ist das reine Coulomb-Potential von Interesse. Um die Integrationsroutine testen zu können, werden die Lösungen der radialen Dirac-Gleichung für eine reines Coulomb-Potential mit Hilfe der Lösungsformeln von Bethe (Ref.[7]) direkt programmiert. Die Wellenfunktionen,

die man dann über die numerische Intergration erhält, werden mit den Lösungsformeln verglichen. Erst wenn beide Ergebnisse übereinstimmen, kann man sicher sein, daß die Integrationsroutine korrekt arbeitet.

5.3 Das Scaled Thomas-Fermi-Potential

Es wurde eine FORTRAN-Routine geschrieben, welche die in Kapitel 4 Abschnitt 4.7 angegebenen Lösungsformeln (4.24) für den Bereich $r \geq r_0$ berechnet. Da man die asymptotische Entwicklung der Whittaker-Funktion kennt, ist es möglich, diese Routine ebenfalls auf das asymptotische Verhalten hin zu überprüfen. Es wurde zusätzlich getestet, ob sich im Grenzfall eines reinen Coulomb-Potentials wieder die Lösungen von Bethe reproduzieren. Da zur Berechnung der (komplexwertigen) Whittakerfunktion $W_{km}(z)$ eine eigenständige FORTRAN-Routine programmiert worden ist, stellen die Rekursionsbeziehungen aus dem "Handbook of Mathematical Functions" (Ref.[16]) eine weitere Möglichkeit zur Kontrolle der FORTRAN-Routine dar.

Anschließend kann das Thomas-Fermi-Potential in die radiale Dirac-Gleichung eingesetzt werden. Die Wellenfunktionen, die sich durch numerische Integration der radialen Dirac-Gleichung ergeben, wurden dann im Bereich $r \geq r_0$ mit den Lösungsformeln (4.24) verglichen.

Als nächstes müssen die Wellenfunktionen für den Bereich $r < r_0$ gefunden werden. Eine numerische Integration vom Ionenrand nach innen ist in diesem Fall nicht möglich, da die Außenlösung eine Linearkombination aus regulärer und irregulärer Komponente ist und somit am Ursprung divergieren würde. Aus diesem Grund ist nur eine Integration vom Ursprung hin zum Ionenrand möglich. Dazu benötigt man Startwerte für die Integration, die man z.B. über einen Potenzreihenansatz für $F(r)$ und $G(r)$ erhalten kann. Die Startwerte $F(0) = 0$ und $G(0) = 0$ sind unzulässig, da die radiale Dirac-Gleichung am Ursprung eine Singularität aufweist. Die vollständige Rechnung zum Potenzreihenansatz findet sich im Anhang A.1.

Nachdem die Integration vom Ursprung bis zum Ionenrand erfolgt ist, müssen die Funktionswerte $F_{\text{innen}}(r_0)$ und $G_{\text{innen}}(r_0)$ mit den über die Lösungsformeln berechneten Werten $F_{\text{außen}}(r_0)$ und $G_{\text{außen}}(r_0)$ verglichen werden. Da, wie schon in Kapitel 2 Abschnitt 2.2 erwähnt, der experimentelle Energiewert E_{nl}^{exp} nicht unbedingt ein Eigenwert der auf diese Art und Weise integrierten radialen Dirac-Gleichung sein muß, passen die Innen- und die Außenlösung i.a. auch nicht zusammen. Um einen Hamilton-Operator zu erhalten, der als Eigenwert das experimentelle Energieniveau hat, muß der bisher verwendete Hamilton-Operator – also die radiale Dirac-Gleichung – modifiziert werden. Diese Modifikation erfolgt über eine Stauchung bzw. Streckung der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ entlang der r -Achse. Die Stauchung bzw. Streckung wird durch die Einführung eines sogenannten Skalenfaktors erzielt: Die effektive Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ wird entlang der r -Achse umskaliert. Somit erhält man einen etwas abgeänderten Potentialverlauf.

Die Berechnung der Innenlösung und die Umskalierung der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ geschieht nun so lange, bis die Innen- und die Außenlösung zusammenpassen.

Die Bedingung hierfür lautet:

$$\begin{array}{l} F_{\text{innen}} \stackrel{!}{=} N F_{\text{außen}} \\ G_{\text{innen}} \stackrel{!}{=} N G_{\text{außen}} \end{array} \Leftrightarrow W := F_{\text{innen}} G_{\text{außen}} - G_{\text{innen}} F_{\text{außen}} \stackrel{!}{=} 0$$

Um bei dieser Iteration jeweils einen neuen Wert für den Skalenfaktor zu erhalten, betrachtet man W – die Wronski-Determinante – als eine Funktion des Skalenfaktors, deren Nullstelle es zu bestimmen gilt.

5.4 Das Computerprogramm

Es soll jetzt eine kurze Beschreibung des Computerprogramms angegeben werden.

- Nach der Eingabe der Kernladung Z_{kern} , der Restladung Z_{rest} und der Anzahl der Neutronen berechnet das Programm die effektive Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$.
- Es wird abgefragt, ob man Oszillatorenstärken berechnen möchte.
- Danach kann man wählen, in welcher Form man das Energieniveau eingeben will. Es besteht die Möglichkeit, es direkt oder aber mit Hilfe der effektiven Hauptquantenzahl einzugeben.
- Als nächstes wird der Endradius der Berechnung von den Wellenfunktionen eingegeben.
- Dann folgen die für das Energieniveau charakteristischen Größen:
 1. der experimentelle Energiewert,
 2. die Hauptquantenzahl n bzw. für ungebundene Zustände der extrapolierte Quantendefekt $\mu(E)$,
 3. die Bahndrehimpuls-Quantenzahl l ,
 4. der Gesamtdrehimpuls j .
- Es werden jetzt die exakten Lösungen am Ionenrand r_0 mit Hilfe der Formeln aus Kapitel 4 Abschnitt 4.7 berechnet und der Skalenfaktor für den ersten Durchlauf der Iteration auf Eins gesetzt.
- Die Lösungen $F(r)$ und $G(r)$ werden über die Potenzreihen für einige Punkte nahe des Ursprungs berechnet.
- Es startet die numerische Integration vom Ursprung bis hin zum Ionenrand, wobei in der radialen Dirac-Gleichung das skalierte Thomas-Fermi-Potential auftritt.
- Die Innenlösung wird mit der Außenlösung verglichen. Stimmen beide nicht überein, so wird der Skalenfaktor nach o.a. Art und Weise modifiziert, und es startet eine neue Berechnung der Innenlösung.

- Wenn Innen- und Außenlösung übereinstimmen, wird die Außenlösung bis zum Endradius berechnet. Im Falle gebundener Zustände geschieht dies mit Hilfe der Lösungsformel (4.24). Für ungebundene Zustände erfolgt die Berechnung ebenfalls durch numerische Integration der radialen Dirac-Gleichung.
- Die Lösungen werden normiert und zur Berechnung der Oszillatorenstärken verwendet.

5.5 Diskussion der Scaled Thomas-Fermi-Methode

Die Scaled Thomas-Fermi-Methode bedient sich der Idee des Thomas-Fermi-Atommodells (bzw. des Thomas-Fermi-Dirac-Modells). Im Gegensatz zu der Arbeit von Stewart und Rotenberg (Ref.[3]) werden zur Berechnung der Wellenfunktionen weiterhin die Ergebnisse der relativistischen Quantendefekt-Theorie benutzt. Der Hamilton-Operator, also die radiale Dirac-Gleichung, wird dabei mit Hilfe eines Skalenfaktors in der effektiven Kernladung an die experimentellen Energie-Eigenwerte angepaßt. Auf diesem Wege gewinnt man Wellenfunktionen, die erstens alle relativistischen Effekte beinhalten und zweitens Gültigkeit für alle r besitzen. Die Berechnung von z.B. Oszillatorenstärken unterscheidet sich dann von den anderen Methoden (z.B. Bates und Damgaard, Seaton) dadurch, daß auch die Bereiche $r < r_0$ den korrekten Beitrag zum radialen Matrixelement liefern. Inwieweit dieser Beitrag wirklich relevant ist, wird die Auswertung der Ergebnisse in Kapitel 6 zeigen.

Die Scaled Thomas-Fermi-Methode ist durch all die Faktoren eingeschränkt, die schon bei der Behandlung der anderen Methoden auftraten. Somit eignet sich diese Methode am besten zur Behandlung von Atomen, bei denen sich das Leuchtelektron außerhalb geschlossener Schalen bewegt.

Wie schon in Kapitel 3 erwähnt, eignen sich zur Berechnung schwerer Atome, die im Falle hoher Ionisationsgrade mit Hilfe der relativistischen Quantenmechanik berechnet werden müssen, besonders gut für das Thomas-Fermi-Atommodell. Somit sollte das relativistische Scaled Thomas-Fermi-Verfahren gerade für diese Systeme die korrekten Wellenfunktionen liefern.

Die beiden Abbildungen 10 und 11 zeigen, daß die Skalenfaktoren ein ähnliches Verhalten wie die Quantendefekte aufweisen. Auch sie lassen sich zu Energien $E \geq 0$ extrapolieren, wobei ebenfalls der unsichere Bereich $E \rightarrow 0$ unberücksichtigt bleibt (vgl. Abb.19).

Ebenso verdeutlicht Abb.11, daß sich die Skalenfaktoren der beiden Serien für $j = l \pm \frac{1}{2}$ genau wie die Quantendefekte kaum unterscheiden.

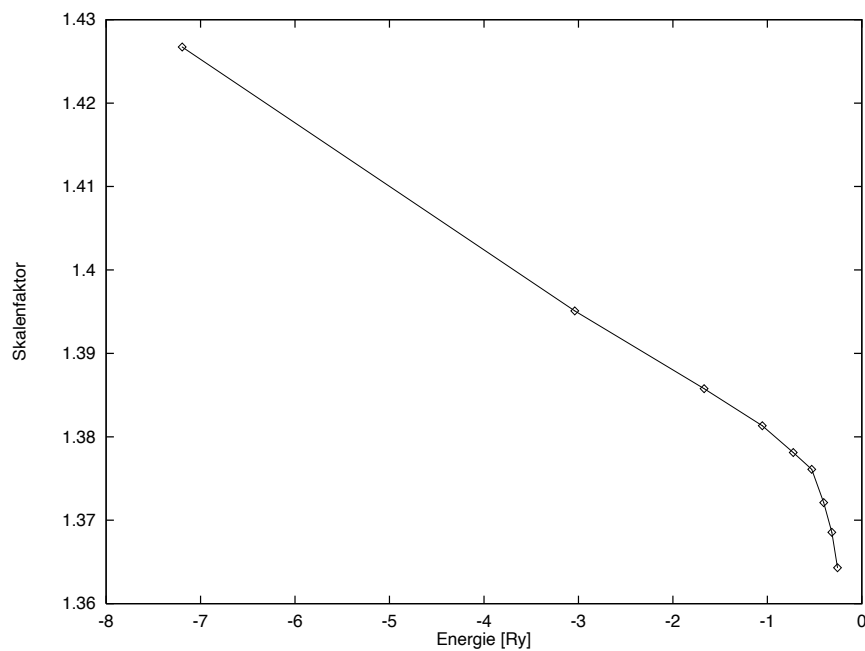


Abbildung 10: Skalenfaktoren für die $s_{1/2}$ -Serie von Nv .

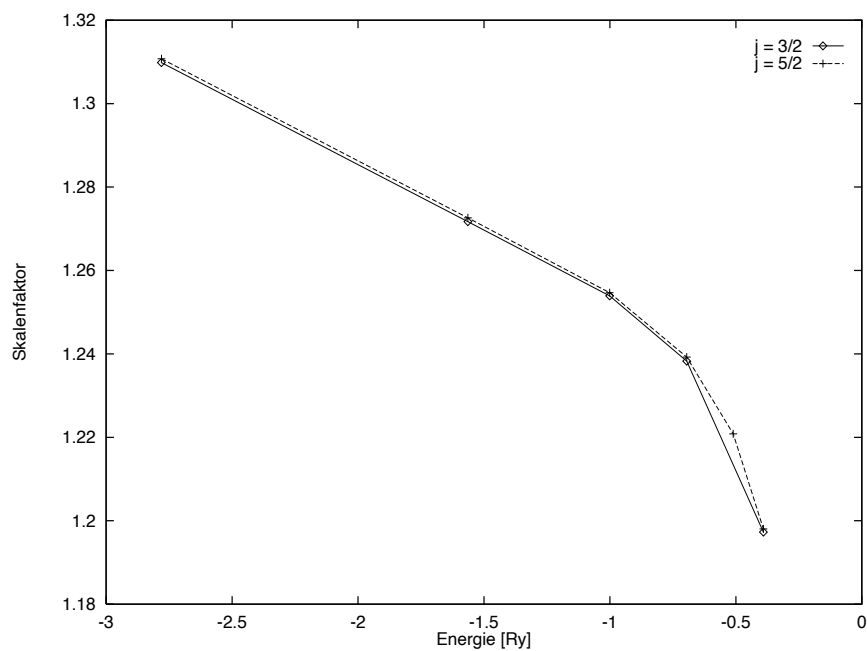


Abbildung 11: Skalenfaktoren für die d -Serien von Nv .

Kapitel 6

Ergebnisse

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse, welche mit dem neuentwickelten Computerprogramm erzielt worden sind, vorgestellt werden. Dazu findet ein direkter Vergleich mit den entsprechenden nicht-relativistischen Größen und den Berechnungen aus anderen Arbeiten statt.

6.1 Gebundene Zustände

Für gebundene Zustände gab es die Möglichkeit, die mit Hilfe der relativistischen Wellenfunktionen berechneten Oszillatorenstärken mit den Ergebnissen anderer Arbeiten (Ref. [10] - [15]) zu vergleichen. Diese Arbeiten basieren größtenteils ebenfalls auf der relativistischen Quantenmechanik und bedienen sich der Idee der Coulomb-Approximation. Der Vergleich zeigt eine vollständige Übereinstimmung der selbstberechneten Werte mit den Literaturwerten. Das kann als eine erneute Bestätigung der Quantendefekt-Methode bzw. der Coulomb-Approximation angesehen werden. Die Betrachtung unterschiedlicher semiempirischer Potentiale hat keine Auswirkungen auf die Berechnung der Wellenfunktionen; sie sind relativ stabil gegenüber Änderungen des Potentials. Gerade hier liegt der große Vorteil dieser Methode: Die Größen, die man mit den Wellenfunktionen berechnen will (z.B. Übergangswahrscheinlichkeiten), reagieren empfindlich auf Änderungen der Wellenfunktionen in den Außenbereichen. Andere, nicht semiempirische Verfahren zur Lösung der Schrödinger- bzw. Dirac-Gleichung (z.B. das Hartree-Fock-Verfahren) liefern zwar sehr gute Energie-Eigenwerte, aber die Wellenfunktionen zeigen nicht unbedingt das korrekte Verhalten. Zusätzlich zur höheren Genauigkeit sind semiempirische Verfahren auch erheblich schneller.

Zum direkten Vergleich beliebiger, selbstberechneter Werte mit den entsprechenden nicht-relativistischen Größen stand ein Computerprogramm zur Verfügung, welches auf der Idee der nicht-relativistischen Scaled-Thomas-Fermi-Methode basiert. Es wurden für mehrere isoelektronische Sequenzen von Atomen mit Alkalikonfiguration die Quantendefekte, die Skalenfaktoren und die radialen Matrixelemente berechnet.

Eine denkbare Sequenz ist z.B. LiI, BeII, BIII, CIV, NV usw. An dieser Stelle sollen die bei dem Vergleich erzielten Ergebnissen exemplarisch an NV vorgestellt werden, da für dieses System die Ergebnisse besonders deutlich hervortreten.

6.1.1 Quantendefekte

Die beiden Abb. 12 und 13 zeigen, daß sich relativistische und nicht-relativistische Quantendefekte unterscheiden. Zwar zeigen beide entlang einer Spektralserie dasselbe Verhalten, jedoch sind die relativistischen Quantendefekte immer kleiner als die entsprechenden nicht-relativistischen. Das erklärt sich dadurch, daß die Definition des relativistischen Quantendefektes auf der Formel für die relativistischen Coulomb-Niveaus (4.18) basiert. Diese Formel beschreibt die experimentellen Energieniveaus besser als die entsprechende nicht-relativistische Formel (2.9). Folglich kann der Quantendefekt im relativistischen Fall nicht größer sein, da die Formel (4.18) nicht so stark wie im nicht-relativistischen Fall modifiziert werden muß, um den experimentellen Energiewert zu liefern.

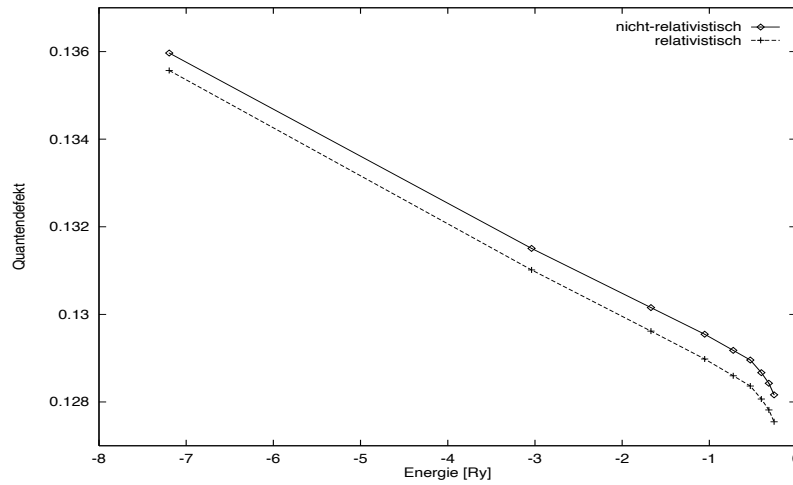


Abbildung 12: *Relativistische und nicht-relativistische Quantendefekte der $s_{\frac{1}{2}}$ -Serie von NV.*

Ebenso erkennt man in Abb. 13, daß sich – wie schon erwähnt – die relativistischen Quantendefekte der Feinstrukturkomponenten $j = l \pm \frac{1}{2}$ im Gegensatz zu den nicht-relativistischen Größen nicht unterscheiden, was wieder auf die Definition des relativistischen Quantendefektes zurückgeführt werden kann.

Betrachtet man die Änderung der Quantendefekte mit steigender Drehimpulsquantenzahl, so zeigt sich, daß in diesem Fall die Quantendefekte abnehmen (vgl. Abb.14). Das läßt sich dadurch verstehen, daß der Innenbereich, in dem die Abweichung vom reinen Coulomb-Potential wichtig ist, mit steigender Bahndrehimpulsquantenzahl immer mehr vom repulsiven Zentrifugalpotential dominiert wird.

In Abb.14 erkennt man außerdem, daß man das Abknicken der Quantendefekte für $E \rightarrow 0$ bei der Extrapolation vernachlässigen kann, wie es schon in Kapitel 2 und 4 erwähnt wurde.

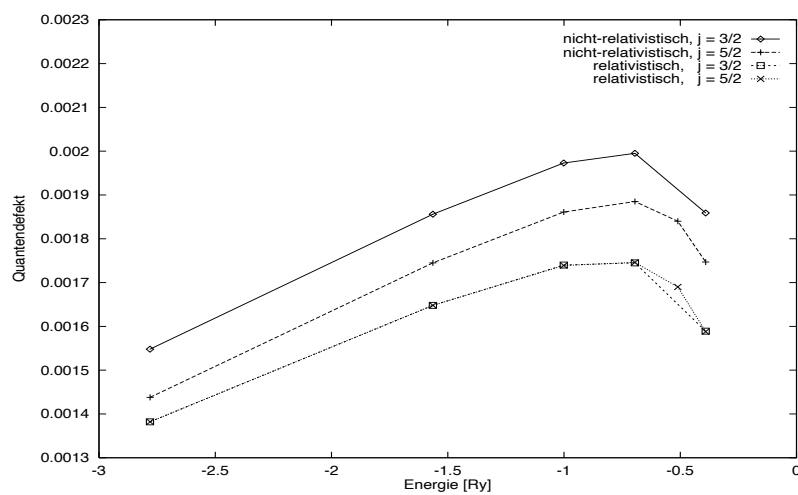


Abbildung 13: *Relativistische und nicht-relativistische Quantendefekte der d-Serien von NV.*

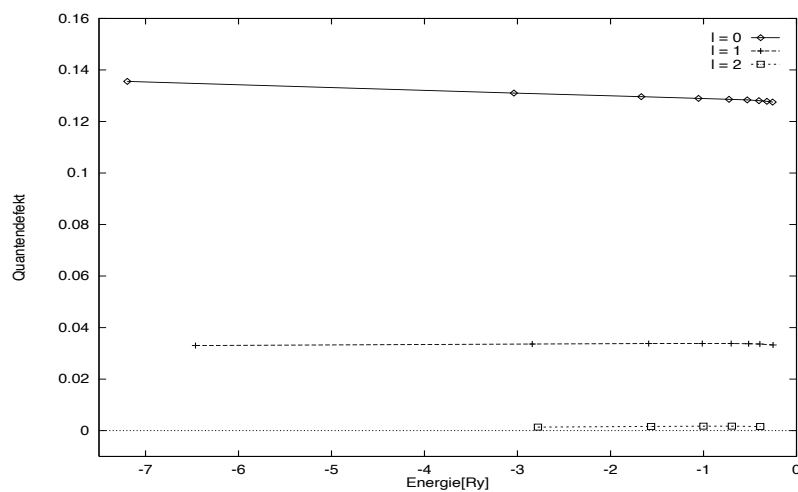


Abbildung 14: *Relativistische Quantendefekte von NV.*

6.1.2 Skalenfaktoren

Der Vergleich der Skalenfaktoren der relativistischen und der nicht-relativistischen Scaled-Thomas-Fermi-Methode zeigt, daß beide entlang einer Spektralserie ein ähnliches Verhalten wie die Quantendefekte aufweisen und sich somit in den Bereich $E \geq 0$ extrapolieren lassen.

In Abb.15 erkennt man ebenfalls, daß die relativistischen Skalenfaktoren größer als die entsprechenden nicht-relativistischen Werte sind. Diese Tatsache steht im Widerspruch zu dem erwarteten Ergebnis, zeigt aber gleichzeitig, daß man die Skalenfaktoren als nichts anderes als Parameter ansehen sollte, welche die semiempirische Berechnung der Wellenfunktionen ermöglichen.

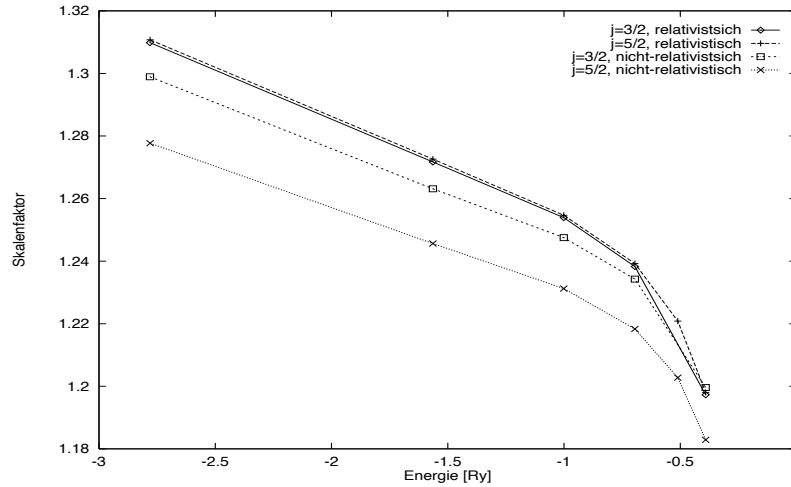


Abbildung 15: *Skalenfaktoren der d-Serie von Nv.*

Es wurde erwartet, daß die relativistischen Skalenfaktoren näher an Eins liegen als die nicht-relativistischen, da die Dirac-Gleichung im Gegensatz zu der Schrödinger-Gleichung u.a. schon die Spin-Bahn-Wechselwirkungseffekte berücksichtigt. Somit sollte die Modifikation des Potentials bzw. des Hamilton-Operators durch den Skalenfaktor zumindest nicht größer sein als im nicht-relativistischen Fall. Man beobachtet aber genau das Gegenteil. In Abschnitt 6.3 wird nochmals auf die Skalenfaktoren eingegangen. Dort zeigt sich, daß – egal ob relativistische oder nicht-relativistische Rechnung – Skalenfaktoren, die größer als Eins sind, den Ergebnissen der Thomas-Fermi-Dirac-Theorie widersprechen. Folglich muß die Austausch-Wechselwirkung durch andere Effekte überschattet werden, die dafür verantwortlich sind, daß die effektive Kernladung über den Skalenfaktor nach außen gedrückt wird.

6.1.3 Wellenfunktionen

Vergleicht man die relativistischen und nicht-relativistischen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten miteinander, so findet man keine Unterschiede. Abb.16 zeigt zum einen die relativistischen Wellenfunktionen $F(r)$ und $G(r)$ und zum anderen die nicht-

relativistische $P_{nl}(r)$. $G(r)$, die große Komponente, und $P_{nl}(r)$ sind dabei nicht zu unterscheiden. Abb.17 zeigt die relativistische Aufenthaltswahrscheinlichkeit $F^2(r) + G^2(r)$ sowie die entsprechende nicht-relativistische $P_{nl}^2(r)$. Die Funktion $F(r)$ ist in diesem Fall zu klein, als daß man einen Unterschied erkennen könnte.

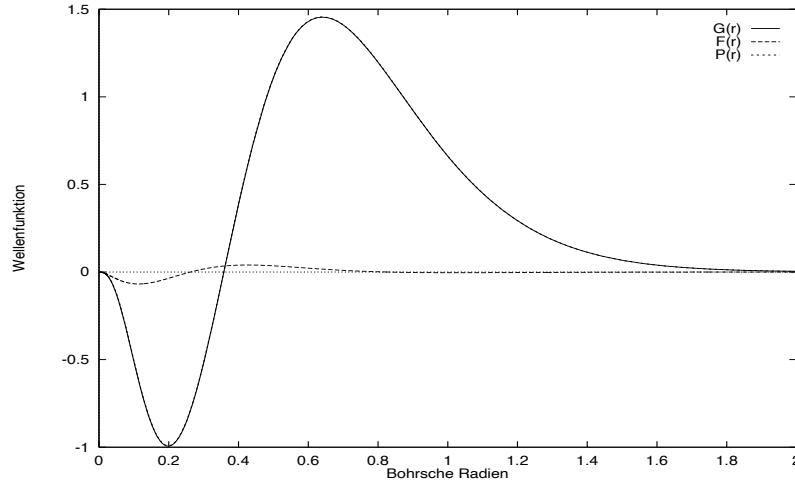


Abbildung 16: Wellenfunktionen $F(r)$, $G(r)$ und $P(r)$ des $4d_{\frac{3}{2}}$ -Zustandes von Nv.

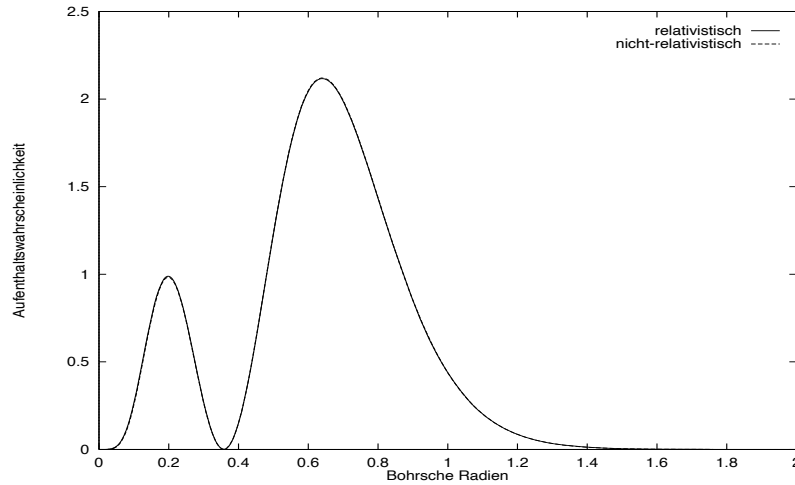


Abbildung 17: Relativistische und nicht-relativistische Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des $4d_{\frac{3}{2}}$ -Zustandes von Nv.

Folglich stimmen die radialen Matrixelemente relativistischer und nicht-relativistischer Rechnung überein.

Diese Beobachtung wurde für alle Systeme gemacht, die mit Hilfe der vorgestellten Computerprogramme berechnet wurden. Eines der dabei aufgetauchten Probleme ist die Tatsache, daß für hochionisierte Atome, die einer relativistischen Berechnung bedürfen, sehr wenig experimentell bestimmte Energieniveaus vorliegen.

6.2 Ungebundene Zustände

Dieser Abschnitt befaßt sich mit den Ergebnissen der Berechnung von Wellenfunktionen ungebundener Teilchen. Da man bei gebundenen Zuständen für die betrachteten Atome keine Unterschiede zwischen relativistischer und nicht-relativistischer Rechnung feststellen konnte, sollte man vermuten, daß sich dies auch für niedrige Energien ungebundener Teilchen so verhält.

6.2.1 Quantendefekte und Skalenfaktoren

Zur Berechnung der exakten Lösungsformeln für den Bereich $r \geq r_0$ ist es notwendig, den Quantendefekt aus dem Bereich $E < 0$ in den Bereich $E \geq 0$ zu extrapolieren. Dabei werden Unregelmäßigkeiten, wie sie z.B. durch Resonanzen oder falsch bestimmte Ionisationsgrenzen entstehen, nicht berücksichtigt. Somit erhält man Quantendefekte, die sich wie eine direkte Fortsetzung der Quantendefekte der gebundenen Zustände verhalten. Zur Veranschaulichung dient Abb.18.

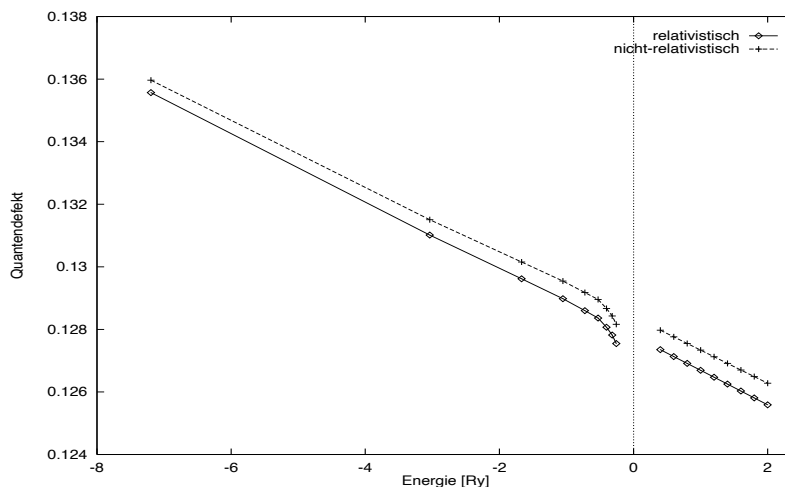


Abbildung 18: *Quantendefekte der $s_{\frac{1}{2}}$ -Serie von Nv.*

Vergleicht man nun die Skalenfaktoren der ungebundenen Zustände $E \geq 0$ mit den Skalenfaktoren der gebundenen Zustände $E < 0$, so zeigt sich, daß auch sie sich ihrem Verhalten für $E < 0$ entsprechend in den Bereich der ungebundenen Zustände fortsetzen. In Abb.19 erkennt man diese Abhängigkeit der Skalenfaktoren von der Energie.

6.2.2 Wellenfunktionen

Testrechnungen für die unterschiedlichsten Atome mit Alkalikonfiguration haben gezeigt, daß sich für niedrige Energien die relativistischen Wellenfunktionen nicht von den nicht-relativistischen Wellenfunktionen unterscheiden. Erreichen die freien Elektronen jedoch Geschwindigkeiten, die in die Nähe der Lichtgeschwindigkeit kommen, so stellt man eine Phasenverschiebung der relativistischen Wellenfunktionen gegenüber den

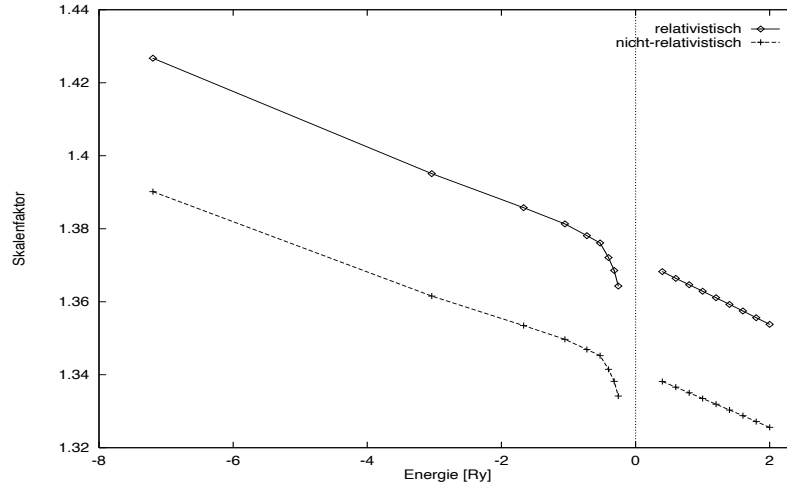


Abbildung 19: Skalenfaktoren der $s_{\frac{1}{2}}$ -Serie von NV.

nicht-relativistischen fest. Diese Rechnungen bedürfen allerdings noch einiger Testverfahren, da im Falle ungebundener Zustände numerische Probleme bei der Berechnung der komplexwertigen Whittaker-Funktion aufgetreten sind. Außerdem ist es fraglich, ob man den Quantendefekt zu solch hohen Energien, die mit Elektronengeschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit korrespondieren, extrapolieren darf.

6.3 Die Austausch-Wechselwirkung

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse vorgestellt werden, die durch die Berücksichtigung der Austausch-Wechselwirkung bei der Berechnung der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ gewonnen worden sind.

6.3.1 Die effektive Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$

Benutzt man zur Berechnung der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ die Ergebnisse aus Kapitel 3 Abschnitt 3.4, so erkennt man, daß die Ladungsverteilung durch den Austausch-Effekt nach innen gezogen wird. Abb.20 zeigt zum einen die effektive Kernladung, wie man sie nach der reinen Thomas-Fermi-Theorie erhält, und zum anderen die Verteilung der Kernladung im Thomas-Fermi-Dirac-Fall für NV.

Die senkrechten Linien markieren jeweils den Ionenrand des Atoms. Für höhere Ionisationsgrade wird die Ladungsverteilung immer mehr ins Innere des Atoms gezogen. Der Ionenrand wird dabei selbstverständlich ebenfalls immer kleiner.

6.3.2 Die Skalenfaktoren

Benutzt man zur Berechnung der Wellenfunktionen nun die Scaled-Thomas-Fermi-Dirac-Methode, so stellt man fest, daß die Skalenfaktoren größer als bei der bisher verwendeten

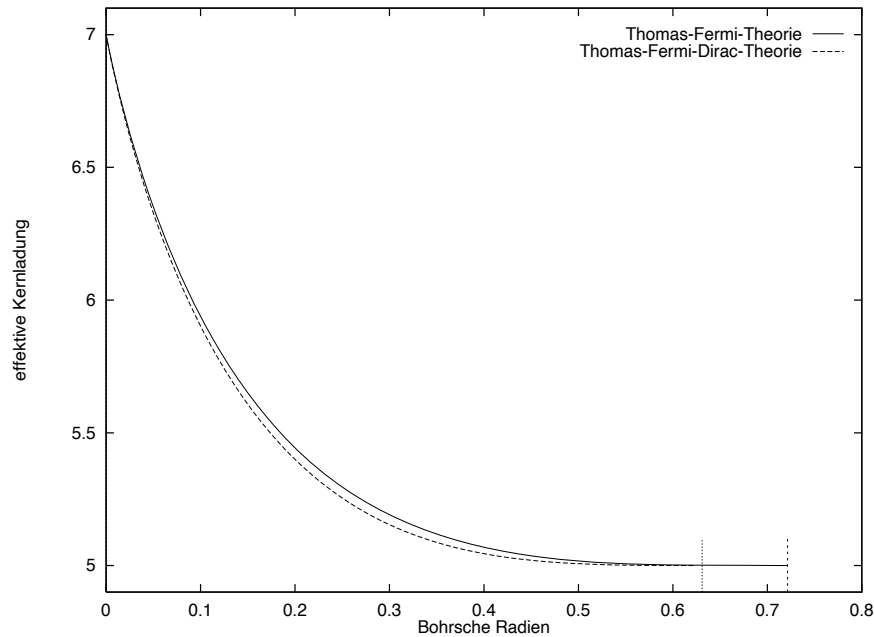


Abbildung 20: *Effektive Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ von Nv.*

Scaled-Thomas-Fermi-Methode sind. Das erklärt sich dadurch, daß durch die Berücksichtigung der Austausch-Wechselwirkung die Ladungsverteilung nach innen gezogen wird. Dieser Effekt wird nun durch einen größeren Skalenfaktor rückgängig gemacht, und im Endeffekt erhält man wieder annähernd dieselbe effektive Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu der Arbeit von Warner (Ref. [19]). Er behauptet, daß die Skalenfaktoren bei Berücksichtigung der Austausch-Wechselwirkung näher an Eins liegen. Das ist aber nur der Fall, falls der Skalenfaktor, den man ohne Austausch-Wechselwirkung erhält, kleiner als Eins ist. Und selbst dann beobachtet man lediglich eine Vergrößerung des Skalenfaktors. Es wurde nicht beobachtet, daß der Skalenfaktor näher an Eins rückt, weil eine Berücksichtigung der Austausch-Wechselwirkung eine bessere effektive Kernladung liefert.

An dieser Tatsache erkennt man, daß die Skalenfaktoren eine reine Hilfsgröße sind, um einen Hamilton-Operator zu erhalten, der als Eigenwert das experimentell beobachtete Energieniveau besitzt.

6.3.3 Die Wellenfunktionen

Wie schon erwähnt, zeigen geringfügige Änderungen des semiempirischen Potentials keine Auswirkungen auf die Wellenfunktionen. Und genau das wurde auch durch die Berechnung der Wellenfunktionen über eine Scaled-Thomas-Fermi-Dirac-Methode bestätigt. Da die Austausch-Effekte durch einen größeren Skalenfaktor wieder rückgängig gemacht werden, stimmen die Hamilton-Operatoren der Scaled Thomas-Fermi- und der Scaled Thomas-Fermi-Dirac-Methode überein. Folglich erhält man vollständig identische Wellenfunktionen, wenn man die Austausch-Wechselwirkung in die Rechnung miteinbezieht.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde ein FORTRAN-Computerprogramm entwickelt, mit dem sich (prinzipiell) für beliebige Atome bzw. Ionen die Wellenfunktionen gebundener und ungebundener Zustände über ein semiempirisches Verfahren bestimmen lassen. Solch ein Programm lag schon vor; jedoch beruht dies auf der nicht-relativistischen Quantenmechanik. Für schwere, hochionisierte Atome ist jedoch die Berechnung der Wellenfunktionen über die Dirac-Gleichung unumgänglich. Folgt man dabei den Arbeiten von Bates und Damgaard, Seaton u.a., die auf der Idee der Coulomb-Approximation beruhen, so empfiehlt sich zur Berechnung des Potentials die Einführung einer effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$. Für das Potential soll dann die folgende Gleichung gelten:

$$V(r) = \frac{Z_{\text{eff}}(r)e_0}{r}$$

Die effektive Kernladung selbst wird mit Hilfe des Thomas-Fermi- bzw. Thomas-Fermi-Dirac-Atommodells bestimmt, und man erhält den folgenden Zusammenhang mit der Thomas-Fermi-Funktion $\phi_{\text{TF}}(u)$:

$$Z_{\text{eff}}(r) = Z_{\text{kern}}\phi_{\text{TF}}(u) + Z_{\text{rest}}\frac{r}{r_0}$$

Bei der Berücksichtigung der Austausch-Wechselwirkung erhält man einen Zusammenhang mit der Thomas-Fermi-Dirac-Funktion $\phi_{\text{TFD}}(u)$, der wie folgt lautet:

$$Z_{\text{eff}}(r) = Z_{\text{kern}}\phi_{\text{TFD}}(u) + Z_{\text{rest}}\frac{r}{r_0} - \frac{\tau_0^2}{16e_0}r$$

Da es sich bei der Berechnung der Wellenfunktionen um eine semiempirische Methode handelt, sind die experimentellen Energieniveaus der Ausgangspunkt dieses Verfahrens, an den die restliche Rechnung angepaßt werden muß. Somit muß der Hamilton-Operator – in diesem Fall die radiale Dirac-Gleichung mit dem o.a. Potentialverlauf – dahingehend modifiziert werden, daß er als Energie-Eigenwert das experimentelle Niveau liefert. Diese Modifikation erfolgt durch die Einführung eines Skalenfaktors in der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$: Die effektive Kernladung wird entlang der r -Achse so lange umskaliert,

bis der Eigenwert der Dirac-Gleichung dem experimentellen Energieniveau entspricht. Auf diesem Wege gewinnt man gleichzeitig die gesuchten Wellenfunktionen, die dann zur Berechnung von z.B. Oszillatorenstärken herangezogen werden können.

Die so erzielten Ergebnisse wurden zum einen mit den entsprechenden nicht-relativistischen Werten und zum anderen mit den Berechnungen aus anderen Arbeiten verglichen.

Der Vergleich mit den Ergebnissen anderer relativistischer Arbeiten zeigt keine wesentlichen Unterschiede. Diese Tatsache kann als eine Bestätigung der Coulomb-Approximation verstanden werden: Der exakte Potentialverlauf im Inneren des Atoms ist nicht wesentlich für die Berechnung der Wellenfunktionen; entscheidend für z.B. Oszillatorenstärken ist lediglich das korrekte asymptotische Verhalten. Das erklärt sich auch dadurch, daß die Oszillatorenstärken in erster Linie vom Drehimpuls des am Übergang beteiligten Elektrons sowie der Energiedifferenz und nicht so sehr von den Details des Potentials im Inneren des Atoms abhängen.

Der Vergleich mit den nicht-relativistischen Werten zeigt ebenfalls keine Unterschiede. Das mag daran liegen, daß die Leuchtelektronen der betrachteten Systeme noch keine ausgeprägt hohen Geschwindigkeiten besitzen. Dabei stößt man auf ein Problem: Es liegen zu wenig experimentell bestimmte Energieniveaus für schwere, hochionisierte Atome vor (vgl. Ref.[20] und [21]).

Der einzige Unterschied, der sich bei der relativistischen Rechnung zeigt, liegt bei den Skalenfaktoren. Entgegen der Erwartung sind die relativistischen Skalenfaktoren größer als die entsprechenden nicht-relativistischen Werte. Dieses Ergebnis widerspricht dem Ergebnis der Thomas-Fermi-Dirac-Theorie, die besagt, daß die Ladungsverteilung bei Berücksichtigung der Austausch-Wechselwirkung nach innen gezogen wird. Das deutet darauf hin, daß die Austausch-Wechselwirkung, sowie die Spin-Bahn-Wechselwirkung, durch andere Effekte überschattet werden, die gerade bei einer relativistischen Betrachtung deutlich hervortreten. Dieses Ergebnis widerspricht der Arbeit von Warner (Ref.[19]), in der behauptet wird, daß die Skalenfaktoren bei Berücksichtigung der Austausch-Wechselwirkung näher bei Eins liegen. Es wird aber gerade genau das Gegenteil beobachtet.

Diesselben Beobachtungen wiederholen sich bei den ungebundenen Zuständen. Der Quantendefekt läßt sich problemlos zu Energien extrapolieren, bei denen noch keine relativistischen Effekte in Erscheinung treten. Somit stimmen relativistische und nicht-relativistische Wellenfunktionen wieder überein. Die Skalenfaktoren, die man dann bei der Berechnung gewinnt, entsprechen dabei den Werten, die man über eine Extrapolation der Skalenfaktoren der gebundenen Zustände erhalten würde; sie weisen also das korrekte Verhalten auf und sind bei relativistischer Rechnung wieder größer als die nicht-relativistischen Vergleichswerte.

Kapitel 8

Probleme und Ausblick

Während der Entwicklung und Benutzung des Computerprogramms sind natürlicherweise einige Probleme aufgetreten. Die wichtigsten davon sollen an dieser Stelle kurz vorgestellt werden.

Wie schon erwähnt, eignen sich zur Berechnung der Wellenfunktionen mit der STF-Methode am besten solche Systeme, die eine Alkali-Konfiguration bzw. abgeschlossene Unterschalen aufweisen. Bei der relativistischen Rechnung ist man aus einem weiteren Grund auf solche Atome beschränkt: In die Dirac-Gleichung geht im Falle einer Ein-elektronennäherung der Gesamtdrehimpuls des Leuchtelektrons ein. Für Atome mit abgeschlossenen Unterschalen entspricht er gerade dem Gesamtdrehimpuls des Atoms, da abgeschlossene Schalen keinen Beitrag zum Drehimpuls liefern. Hat man es jedoch mit einem komplizierteren System zu tun, so ist die Bestimmung des Gesamtdrehimpulses des Leuchtelektrons ein nicht-triviales Problem. Aus diesem Grunde wurden die Berechnungen bis jetzt auf solche Systeme beschränkt, welche die folgenden Bedingungen erfüllen:

- Das Thomas-Fermi(-Dirac)-Atommodell ist anwendbar.
- Es läßt sich für das Leuchtelektron ein eindeutiger Gesamtdrehimpuls bestimmen.

Ein weiteres Problem besteht darin, daß die Skalenfaktoren für die beiden Energieniveaus, die in die Bestimmung der Oszillatorenstärke eingehen, unterschiedliche Werte besitzen. Man betrachtet somit Übergänge zwischen Zuständen, die zu unterschiedlichen Hamilton-Operatoren gehören. Da die Skalenfaktoren jedoch alle sehr nahe bei Eins liegen, bereitet dieses Problem keine größeren Schwierigkeiten.

Eine mögliche Fortsetzung dieser Arbeit wäre es, die relativistische Scaled Thomas-Fermi-Methode auf Atome in einem äußeren Feld anzuwenden.

Kapitel 9

Anhang

9.1 Lösung der Dirac-Gleichung durch Potenzreihen

In diesem Abschnitt soll das System der beiden gekoppelten Dirac-Gleichungen mit Hilfe eines Potenzreihenansatzes gelöst werden. Auf diese Art und Weise erhält man direkt die gesuchten Wellenfunktionen $F(r)$ und $G(r)$, allerdings für einen Bereich nahe des Ursprungs.

Die erste Gleichung des Systems lautet:

$$0 = \frac{dF}{dr}(r) - \frac{\kappa}{r}F(r) - \left(\frac{mc}{\hbar}(1 - \epsilon) - \frac{\alpha Z_{\text{eff}}(r)}{r} \right) G(r)$$

Die zweite Gleichung erhält man durch die Ersetzungen:

$$\alpha \leftrightarrow -\alpha, \quad \kappa \leftrightarrow -\kappa, \quad \epsilon \leftrightarrow -\epsilon, \quad F(r) \leftrightarrow G(r)$$

Wir gehen nun zu der Variablen $y^2 = r$ über:

$$(r = y^2, \quad dr = 2 y \, dy)$$

$$0 = \frac{1}{2y} \frac{dF}{dy}(y) - \frac{\kappa}{y^2} F(y) - \left(\frac{mc}{\hbar}(1 - \epsilon) - \alpha \frac{Z_{\text{eff}}(r)}{y^2} \right) G(y)$$

Multiplikation dieser Gleichung mit y^2 liefert:

$$0 = \frac{y}{2} \frac{dF}{dy}(y) - \kappa F(y) - \left(\frac{mc}{\hbar}(1 - \epsilon) y^2 - \alpha Z_{\text{eff}}(y) \right) G(y)$$

Untersucht man das Verhalten von $F(y)$ und $G(y)$ am Ursprung, so findet man:

$$\begin{aligned} F(y) &\sim y^{2\gamma} \\ G(y) &\sim y^{2\gamma} \end{aligned}$$

Somit empfiehlt sich der folgende Ansatz:

$$\begin{aligned} F(y) &= y^{2\gamma} \mathcal{F}(y) \\ G(y) &= y^{2\gamma} \mathcal{G}(y) \end{aligned}$$

Das Einsetzen dieses Ansatzes liefert dann die Gleichung:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{y}{2} \left(2\gamma y^{2\gamma-1} \mathcal{F}(y) + y^{2\gamma} \frac{d\mathcal{F}}{dy}(y) \right) - \kappa y^{2\gamma} \mathcal{F}(y) - \left(\frac{mc}{\hbar} (1 - \epsilon) y^2 - \alpha Z_{\text{eff}}(y) \right) y^{2\gamma} \mathcal{G}(y) \\ &= \left((\gamma - \kappa) \mathcal{F}(y) + y \frac{d\mathcal{F}}{dy}(y) - \left(\frac{mc}{\hbar} (1 - \epsilon) y^2 - \alpha Z_{\text{eff}}(y) \right) \mathcal{G}(y) \right) \end{aligned}$$

Für $\mathcal{F}(y), \mathcal{G}(y)$ und $Z_{\text{eff}}(y)$ wird jetzt ein Potenzreihenansatz gemacht:

$$\mathcal{F}(y) = \sum_{n=0}^{\infty} f_n y^n, \quad \mathcal{G}(y) = \sum_{n=0}^{\infty} g_n y^n, \quad Z_{\text{eff}}(y) = \sum_{n=0}^{\infty} z_n y^n$$

Setzt man diese Reihenentwicklungen in die Gleichung ein, so erhält man:

$$0 = (\gamma - \kappa) \sum_{n=0}^{\infty} f_n y^n + \sum_{n=0}^{\infty} n f_n y^n - \frac{mc}{\hbar} (1 - \epsilon) \sum_{n=0}^{\infty} g_n y^{n+2} + \alpha \left(\sum_{k=0}^{\infty} z_k y^k \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} g_n y^n \right)$$

Das Produkt der beiden Summen läßt sich wie folgt schreiben:

$$\left(\sum_{k=0}^{\infty} z_k y^k \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} g_n y^n \right) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\sum_{k=0}^n g_{n-k} z_k \right) y^n$$

Damit erhält man schließlich die Gleichung, aus der die Rekursionsformeln für f_n und g_n gewonnen werden können:

$$0 = \sum_{n=0}^{\infty} y^n \left((\gamma - \kappa + n) f_n + \alpha \sum_{k=0}^n g_{n-k} z_k \right) - y^{n+2} \left(\frac{mc}{\hbar} (1 - \epsilon) g_n \right)$$

Auf Grund der linearen Unabhängigkeit von y^n und y^{2n} erhält man nun die folgenden Rekursionsformeln für die Koeffizienten f_n und g_n :

$$\begin{aligned} n = 0 : \quad 0 &= (\gamma - \kappa) f_0 + \alpha z_0 g_0 \\ 0 &= (\gamma + \kappa) g_0 - \alpha z_0 f_0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n = 1 : \quad 0 &= \left(\gamma - \kappa + \frac{1}{2} \right) f_1 + \alpha (z_0 g_1 + z_1 g_0) \\ 0 &= \left(\gamma + \kappa + \frac{1}{2} \right) g_1 - \alpha (z_0 f_1 + z_1 f_0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n \geq 2 : \quad 0 &= \left(\gamma - \kappa + \frac{n}{2} \right) f_n + \alpha \sum_{k=0}^n g_{n-k} z_k + \frac{\epsilon - 1}{\alpha} g_{n-2} \\ 0 &= \left(\gamma + \kappa + \frac{n}{2} \right) g_n - \alpha \sum_{k=0}^n f_{n-k} z_k - \frac{\epsilon + 1}{\alpha} f_{n-2} \end{aligned}$$

Dabei wurde benutzt, daß $\frac{mc}{\hbar} = \frac{1}{\alpha}$ gilt.

Diese Rekursionsformeln sind allerdings noch nicht zur Berechnung der gesuchten Koeffizienten geeignet. Sie müssen noch in eine andere Form gebracht werden; und zwar so, daß man die Koeffizienten f_n und g_n direkt durch Rückführung auf die Koeffizienten $f_{n-1}, f_{n-2}, \dots, g_{n-1}, g_{n-2}, \dots$ berechnen kann.

$$\begin{aligned} r &= - \left(\alpha \sum_{k=1}^n g_{n-k} z_k + \frac{\epsilon - 1}{\alpha} f_{n-2} \right) \\ s &= \alpha \sum_{k=1}^n f_{n-k} z_k + \frac{\epsilon + 1}{\alpha} g_{n-2} \\ f_n &= \frac{1}{n(\gamma + \frac{n}{4})} \left((\gamma + \kappa + \frac{n}{2}) r - \alpha z_0 s \right) \\ g_n &= \frac{1}{n(\gamma + \frac{n}{4})} \left((\gamma - \kappa + \frac{n}{2}) s + \alpha z_0 r \right) \end{aligned}$$

Diese Formeln wurden im Computerprogramm realisiert.

Da in die Rekursionsformeln die Koeffizienten der Reihenentwicklung von $Z_{\text{eff}}(y)$ eingehen, müssen diese vor der Berechnung der f_n und g_n bestimmt werden; das geschieht im nächsten Abschnitt.

9.2 Potenzreihenansatz für $Z_{\text{eff}}(y)$

In Kapitel 3 wurde in Abschnitt 3.3.1 der Zusammenhang der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ mit der Thomas-Fermi-Funktion $\phi(u)$ gezeigt:

$$Z_{\text{eff}}(r) = Z_{\text{kern}} \phi(u) + Z_{\text{rest}} \frac{r}{r_0}, \quad \text{mit } u = \frac{r}{s a_0 b} \quad (9.1)$$

s ist dabei der Skalenfaktor, mit dem die effektive Kernladung skaliert wird.

Die FORTRAN-Routine zur Berechnung dieser effektiven Kernladung liefert, wie in Kapitel 3 Abschnitt 3.3 erwähnt, für $\phi(u)$ ebenfalls die Koeffizienten a_n einer Reihenentwicklung:

$$\phi(u) = f(v) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n v^n, \quad \text{mit } v^2 = u \quad (9.2)$$

Für $Z_{\text{eff}}(r)$ wird nun auch ein Potenzreihenansatz gemacht:

$$Z_{\text{eff}}(y) \stackrel{!}{=} \sum_{n=0}^{\infty} z_n y^n, \quad \text{mit } y^2 = \frac{r}{s} \quad (9.3)$$

Im folgenden sollen die Koeffizienten z_n auf die Koeffizienten a_n zurückgeführt werden.

$$Z_{\text{eff}}(u) = Z_{\text{kern}} \phi(u) + Z_{\text{rest}} \frac{u}{u_0}$$

$$\begin{aligned} Z_{\text{eff}}(v) &= Z_{\text{kern}} f(v) + Z_{\text{rest}} \left(\frac{v}{v_0} \right) \\ &= Z_{\text{kern}} \sum_{n=1}^{\infty} a_n v^n + Z_{\text{rest}} \left(\frac{v}{v_0} \right) \quad , \quad y^2 = r = s \ a_0 \ b \ u = s \ a_0 \ b \ v^2 \end{aligned}$$

$$Z_{\text{eff}}(y) = Z_{\text{kern}} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{1}{(\text{scale } a_0 \ b)^{\frac{n}{2}}} y^n$$

Für die Koeffizienten z_n gilt dann also:

$$z_n = \frac{Z_{\text{kern}}}{(\text{scale } a_0 \ b)^{\frac{n}{2}}} a_n + \frac{Z_{\text{rest}}}{y_0^2} \delta_{n2} \quad (9.4)$$

9.3 Die Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung

In Kapitel 3 wurde die Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung hergeleitet:

$$\phi''(u) = u \left(\sqrt{\frac{\phi(u)}{u}} + \beta \right)^3$$

Da die FORTRAN-Routine zur Berechnung der Funktion $\phi(u)$ ein System von zwei Differentialgleichungen 1.Ordnung für die Funktion $f(v) = \phi(u)$ (mit $u = v^2$) numerisch integriert, muß im Thomas-Fermi-Dirac-Fall solch ein System programmiert werden, das der Thomas-Fermi-Dirac-Gleichung entspricht. Dazu wird zuerst die Transformation auf die Funktion $f(v)$ durchgeführt. Man erhält dann die Differentialgleichung:

$$v \frac{d^2 f}{dv^2} - \frac{df}{dv} - 4v^5 \left(\frac{\sqrt{f(v)}}{v} + \beta \right)^3 = 0 \quad (9.5)$$

mit den Randbedingungen:

$$\begin{aligned} 1. \quad f(0) &= 0 \\ 2. \quad f(v_0) &= \left(\frac{\beta}{4} \right)^2 v_0^2 \\ 3. \quad v_0 f'(v_0) &= 2v_0^2 \left(\frac{\beta}{4} \right)^2 - 2q \end{aligned}$$

Diese Differentialgleichung 2.Ordnung läßt sich wie folgt in ein System aus zwei Differentialgleichungen 1.Ordnung zerlegen:

$$\begin{aligned} f_1 &= f & \implies & f_1' = v f_2 \\ f_2 &= \frac{1}{v} f_1' & & f_2' = 4(\sqrt{f_1} + v\beta)^3 \end{aligned}$$

mit den Randbedingungen:

$$\begin{aligned} 1. \quad f_1(0) &= 1 \\ 2. \quad f_1(v_0) &= \left(\frac{\beta}{4}\right)^2 v_0^2 \\ 3. \quad f_2(v_0) &= 2\left(\frac{\beta}{4}\right)^2 - \frac{2q}{v_0^2} \end{aligned}$$

Die FORTRAN-Routine arbeitet nun mit diesem System nach genau demselben Schema wie im reinen Thomas-Fermi-Fall.

Da die FORTRAN-Routine zusätzlich zu den Funktionswerten von $f(v)$ auch die Koeffizienten der Reihenentwicklung von $f(v) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n v^n$ mit Hilfe von Rekursionsformeln liefert, müssen diese ebenfalls neu berechnet werden. Dazu wird zur Lösung der Gl. (9.5) wieder ein Potenzreihenansatz gemacht:

$$f(v) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n v^n$$

Da die effektive Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ nur für kleine Kernabstände mit einer Reihenentwicklung berechnet werden soll, kann man in der Differentialgleichung Terme höherer Ordnung vernachlässigen.

Die genäherte Differentialgleichung lautet in diesem Fall:

$$0 = v \frac{d^2 f}{dv^2} - \frac{df}{dv} - 4v^2 f^{\frac{3}{2}} - 12\beta v^3 f \quad (9.6)$$

$f^{\frac{3}{2}}$ wird ebenfalls in eine Potenzreihe entwickelt:

$$f^{\frac{3}{2}} \stackrel{!}{=} \sum_{n=0}^{\infty} c_n v^n$$

Setzt man diese Ansätze in die genäherte Differentialgleichung (9.6) ein, so erhält man:

$$0 = \sum_{n=0}^{\infty} \left[n(n-1)v^{n-1} - na_n v^{n-1} - 4c_n v^{n+2} - 12\beta a_n v^{n+3} \right]$$

Die Rekursionsformeln lauten dann:

$$\begin{aligned} 1. \quad a_0 &= (\text{frei wählbar}) \\ 2. \quad a_1 &= 0 \\ 3. \quad a_2 &= (\text{frei wählbar}) \\ 4. \quad a_{n+3} &= \frac{4c_n + 12\beta a_{n-1}}{(n+1)(n+3)} \end{aligned}$$

Vergleicht man die über diese (näherungsweise korrekten) Rekursionsformeln berechnete Funktion $f_{\text{TFD}}(v)$ mit der Funktion $f_{\text{TF}}(v)$ aus der Thomas-Fermi-Theorie, so erkennt

man in den Bereichen für r , die bei der Berechnung der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff}}(r)$ mit der Potenzreihe entscheidend sind, keinen Unterschied. Deshalb ist eine Unterscheidung bei der Berechnung der Koeffizienten a_n im Thomas-Fermi- bzw. im Thomas-Fermi-Dirac-Fall nicht notwendig.

9.4 Rückführung von $W_{k,m}(z)$ auf $M(a, b, z)$

Die komplexwertige Funktion $W_{k,m}(z)$ läßt sich auf die Funktion $M(a, b, z)$ zurückführen (Ref.[16]).

$$W_{k,m}(z) = \frac{\Gamma(-2m)}{\Gamma(\frac{1}{2} - m - k)} M_{k,m}(z) + \frac{\Gamma(2m)}{\Gamma(\frac{1}{2} + m - k)} M_{k,m}(z)$$

mit:

$$M_{k,m}(z) = e^{-\frac{1}{2}z} z^{\frac{1}{2}+m} M\left(\frac{1}{2} + m - k, 2m + 1, z\right)$$

$M(a, b, z)$ wird dabei mit Hilfe einer Reihenentwicklung berechnet:

$$M(a, b, z) = 1 + \frac{a}{b}z + \frac{a(a+1)}{b(b+1)} \frac{z^2}{2!} + \frac{a(a+1)(a+2)}{b(b+1)(b+2)} \frac{z^3}{3!} + \dots$$

Diese Formeln gelten für alle $a, b, z \in C$. Die Berechnung der Lösungen (4.25) erfolgt über diese Formeln.

Literaturverzeichnis

- [1] D.R.Bates und Agnete Damgaard
The Calculation of the absolute Strenghts of Spectral Lines
 Phil.Trans.Roy.Soc.London A **242**, 101 (1949)
- [2] M.J.Seaton
The Quantum Defect Method
 Mon.Not.Roy.Astr.Soc. **118**, 504 (1958)
- [3] J.C.Stewart and M.Rotenberg
Wave Functions and Transistion Probabilities in Scaled Thomas-Fermi Ion Potential
 Phys.Rev. **140**, 1508 (1965)
- [4] V.A.Zilitis
Relationship between quantum defects and phase shift in relativistic theory
 Opt.Spektrosc. **43**, 1017 (1977)
- [5] V.A.Zilitis
Relativistic single-channel quantum-defect theory
 Opt.Spektrosc. **50**, 419 (1981)
- [6] W.R.Johnson and K.T.Cheng
Quantum defects for highly stripped ions
 J.Phys.B **12**, 863 (1979)
- [7] H.Bethe
Relativistische Theorie
 Handb.d.Physik **XXIV/1**, 301
 Springer-Verlag, Berlin (1933)
- [8] H.Bethe and E.Salpeter
Quantum mechanics of one and two electron systems
 Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1957)

- [9] I.Sobelmann
Atomic spectra and radiative transitions
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979)
- [10] E.M.Anderson, E.K.Anderson and V.F.Trusov
A semiempirical calculation of oscillator strenghts for the thallium atom
Opt.Spektrosc. **22**, 471 (1967)
- [11] P.F.Gruzdev and A.I.Sherstyuk
Relativistic generalization of the effective orbital quantum number method
Opt.Spektrosc. **46**, 353 (1979)
- [12] E.M.Anderson and V.A.Zilitis
Oscillator strenghts for sodium and potassium atoms calculated by semiempirical method
Opt.Spektrosc. **16**, 99 (1964)
- [13] R.P.McEachran and M.Cohen
The polarised frozen-core approximation: Oscillator strenghts for the boron isoelectronic sequence
J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer **27**, 111 (1982)
- [14] R.P.McEachran and M.Cohen
The polarised frozen-core approximation: Oscillator strenghts of C(I) and N(II)
J.Quant.Spectrosc.Radiat.Transfer **27**, 119 (1982)
- [15] V.A.Zilitis
Semiempirical calculation of oscillator strenghts for cadmium atom
Opt.Spektrosc. **31**, 86 (1971)
- [16] M.Abramowitz and I.Stegun
Handbook of Mathematical Functions
Dover Publications, New York (1970)
- [17] J.J. Chang
Relativistic quantum-defect theory. General formulation
Phys.Rev. A **28**, 592 (1983)
- [18] J.J.Chang
General form of the Dirac quantum-defect theory
Phys.Rev. A **48**, 1769 (1993)

-
- [19] B.Warner
Atomic oscillator strenghts – I
Mon.Not.Roy.Astr.Soc. **139**, 1 (1968)
- [20] S.Bashkin and J.O.Stoner,jr.
Atomic energy levels & grotian diagrams, Vol.1
North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Oxford (1975)
- [21] Ch.Moore
Atomic Energy Levels
National Bureau of Standards, Washington D.C., Vol.1 (1949); Vol.3 (1958)
- [22] H.Friedrich
Theoretische Atomphysik
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1994)
- [23] P.Gombas
Die statistische Theorie des Atoms
Springer-Verlag, Wien (1949)
- [24] M.Stein
Pseudo-potenital approach to the relativistic treatment of alkali atoma
J.Phys.B **26**, 2087 (1993)
- [25] A.Burgess and M.J.Seaton
A general formula for the calculation of atomic photo-ionisation cross sections
Mon.Not.Roy.Astr.Soc. **120**, 121 (1959)

Danksagung

Für die Vergabe des Themas und die intensive Betreuung möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. D. Schlüter bedanken. Er stand mir jederzeit mit Ratschlägen und Anregungen zur Seite.

Gleichzeitig möchte ich meinen Eltern für die ideelle sowie finanzielle Unterstützung danken, ohne die mir die Anfertigung dieser Diplomarbeit nicht möglich gewesen wäre.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig angefertigt und keine weiteren Hilfsmittel als die angegebenen verwendet habe.

Kiel im