

Das Kastenmodell als Grundlage für ein *ab initio* Verfahren*

I. Skizzierung

ERNST-ALBRECHT REINSCH

Institut für theoretische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main

Eingegangen am 20. Juni 1971

The Box Model as a Basis for an ab initio Procedure

I. Outline of the Method

The extent of the computational work connected with the usual SCF-LCAO-procedure (i) increases enormously with the size of the molecule and (ii) has to be completely redone upon every change of the positions of the nuclei. Starting from this fact it is suggested to work with a procedure which can be based on the standard set of free electron functions. A number of electrons without interaction, enclosed in a box with constant potential, is regarded as an unperturbed system and the perturbation is the potential of the nuclei as well as the electron interaction. In order to make actual calculations possible it is necessary to perform the transition to a system which consists of a large number of molecules under consideration forming a lattice with each other. One can then use the formalism of the Brückner-Goldstone series, this procedure now being roughly independent of the number of electrons of the single molecule. The expressions for the graphs up to the third order are given.

Es wird ein auf der Störungsrechnung basierendes *ab initio* Verfahren skizziert. Die nullte Näherung ist ein System von Elektronen in einem Kasten bestimmter Größe und ohne Wechselwirkung. Die Störungsrechnung wird mittels der Brückner-Goldstone-Reihe durchgeführt, wobei noch die Glieder dritter Ordnung miteinbezogen werden.

1. Einleitung

Das SCF-LCAO-Verfahren darf zur Zeit als Standardverfahren für die Berechnung des Energieinhaltes von Molekülen angesprochen werden. Seine Stärke liegt darin, daß die Basis für die Einteilchenfunktionen den Kernlagen und ihren Veränderungen angepaßt werden kann. Es ist seit der Einführung von Gaußfunktionen auch für mittelgroße Moleküle praktikabel und in diesem Sinne konkurrenzlos.

Ein weiterer Vorteil liegt in seiner Interpretationsfähigkeit. Man kann eine Populationsanalyse durchführen, die es gestattet, die Elektronenstruktur des Moleküls mit derjenigen der es konstituierenden Atome zu vergleichen und so die Umgruppierung der Elektronen infolge Molekülbildung zu erfassen. Auch läßt sich die Gesamtenergie in Anteile aufspalten, die einer physikalischen Interpretation zugänglich sind (vgl. z. B. [1]). Dadurch bewahrt sich dieses Verfahren eine gewisse Instruktivität.

* Diese Arbeit ist Teil einer im Februar 1971 der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität eingereichten Habilitationsschrift.

Eine empfindliche Schwäche dieser Methode hängt damit zusammen, daß mit zunehmender Größe des behandelten Systems entweder die relative Größe der Basis immer stärker beschränkt werden muß, was dann die Verläßlichkeit der Resultate sehr einschränkt, oder aber der Rechenaufwand rasch ins Ungemessene steigt. Darüber hinaus hat eine Basis vom LCAO-Typ den Nachteil, daß alle Zwischendaten, im wesentlichen die Integrale der Elektronenwechselwirkung, bei jeder Abänderung der Kernlage neu berechnet werden müssen. Die außerordentlich umfangreiche numerische Rechnung muß in jedem Fall ganz von vorn beginnen. Die sehr zahlreichen semiempirischen Verfahren, die sich an dem SCF-LCAO-Formalismus orientieren, werden allgemein nur als eine Notlösung empfunden.

In dieser Situation ist die Suche nach Wegen, bei denen diese Nachteile vermieden werden können, naheliegend und man fühlt sich gedrängt, auch dann Versuche in einer solchen Richtung zu unternehmen, wenn die Aussichten auf einen Erfolg nicht allzu günstig scheinen.

2. Das Kastenmodell als Grundlage für ein *ab initio* Verfahren

a) Das Kastenmodell

Man wird deshalb die Frage aufwerfen, ob man auf die Problem-adaptierte Basis nicht verzichten und statt dessen ein Verfahren auf eine Standard-Basis gründen kann. Es ist offensichtlich, daß dann zunächst der Nachteil geringerer Interpretationsmöglichkeiten in Kauf zu nehmen wäre. Die Hauptfrage gälte aber der Qualität der Ergebnisse. Für einen derartigen Versuch bieten sich auf den ersten Blick zwei bereits entwickelte Modelle an: das Einzentrummodell und das Kastenmodell.

Dem Einzentrummodell für Moleküle [2, 3] liegt der Versuch zugrunde, Nichtorthogonalität und Mehrzentrenintegrale, beides eine Folge von Einzelchenbasen vom LCAO-Typ, zu vermeiden. Diese Methode hat inzwischen vielfältige Anwendungen erfahren und es zeigte sich dabei, daß sie nur für kleinere, hochsymmetrische Moleküle befriedigende Resultate liefert. Dieser Weg wurde hier nicht verfolgt, weil kaum anzunehmen ist, daß weitere Untersuchungen zu wesentlich neuen Gesichtspunkten führen.

Das Kastenmodell ist schon sehr frühzeitig in Anlehnung an das Sommerfeldsche Modell für Metallelektronen (vgl. z. B. [4]) von O. Schmidt zur Behandlung von π -Elektronensystemen entwickelt und mit gutem Erfolg angewendet worden [5–8]. Es besteht darin, daß man die Elektronen des Moleküls sich in einem Kasten zweckmäßiger Form mit konstantem Potential bewegen läßt; außerhalb dieses Kastens ist das Potential unendlich. Die Rechnungen von Schmidt wurden zunächst für Potentiale eines dreidimensionalen Kastens mit unterschiedlicher Form durchgeführt.

Die Domäne der Anwendung dieses Modells ist die π -Elektronentheorie geblieben, für die eine ganze Reihe von Modifikationen entwickelt wurden (vgl. z. B. [9, 10]). Außerdem sind Versuche mit Kugelkasten-Potentiale für die Zentralatome anorganischer Komplexe [11], bzw. Zylinderkasten-Potentiale für zwei- und (lineare) dreiatomige Moleküle [12–14] zu nennen.

In praktisch allen Fällen dient das Verfahren in erster Linie zur Klassifizierung der Einteilchenfunktionen mittels ihrer Knotenflächen und man kann eine große Anzahl qualitativer Aussagen aus diesem sonst sehr primitiven Modell herleiten. Dagegen sind *ab initio* Rechnungen mit seiner Hilfe noch nicht durchgeführt worden.

b) Anwendung der Störungsrechnung auf das Kastenmodell

Will man ein solches Modell zum Ausgangspunkt eines *ab initio* Verfahrens machen, so kann man es als nullte Näherung eines ungestörten Problems auffassen und eine Störungsrechnung anschließen. Das ungestörte Problem ist dann ein System von m Elektronen ohne Wechselwirkung, die sich in einem Kasten zweckmäßiger Form mit konstantem Potential befinden. Das entspricht einer gleichförmig verteilten „Kern“-Ladung innerhalb des Kastens und undurchdringlichen Kastenwänden. Der Störoperator besteht dann aus zwei Anteilen: erstens der Differenz zwischen dem wahren Potential der Kerne und dem konstanten Hilfspotential der positiven Hintergrundladung – beide innerhalb des Kastens – und zweitens der Elektronenwechselwirkung.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in den relativ einfachen Basisfunktionen, die überdies einen vollständigen Satz bilden. Sein Nachteil ist die verhältnismäßig große Störung, sodaß der Fehler infolge Abbruchs der Stör-Reihe beträchtlich sein kann. Außerdem liegt noch ein prinzipieller Fehler in der räumlichen Beschränkung der Elektronenbewegung, denn das Potential außerhalb des Kastens ist nach wie vor unendlich.

c) Die Größe des Kastens

Als nächstes stellt sich das Problem, welche Form und Ausdehnung für den Kasten zu wählen sind. Einerseits kann man ihn nicht zu klein machen, weil die Wellenfunktion sonst einer zu starken räumlichen Beschränkung unterworfen ist und damit der prinzipielle Fehler des Verfahrens zu groß wird. Andererseits darf man ihn auch nicht zu groß wählen, weil sich dann die nullte Näherung, in der wegen der uniformen positiven Ladung ja auch die Elektronen gleichmäßig über den Bereich des Kastens verteilt sind, zu weit von der Lösung des eigentlichen Problems entfernt, was zu einer rapiden Verschlechterung der Konvergenz der Stör-Reihe führen muß.

Man wird also hinsichtlich dieser Frage einen Kompromiß schließen müssen, bzw. das Verhalten der Lösungen für Testfälle in Abhängigkeit von der Kastengröße als (nicht-empirischem) Parameter prüfen müssen.

d) Eine Modifikation des Verfahrens

Wenn man die Störungsrechnung durchführen will, benötigt man die Kern- und Elektronenwechselwirkungsintegrale, die aber für endliche Kastengröße Schwierigkeiten machen. Für den Fall eines unendlich großen Kastens führen die Integrale dagegen auf recht einfache analytische Ausdrücke. Wollte man den Kasten aber unendlich groß machen, so käme man mit dem Modell in Schwierigkeiten, weil für endliche Teilchenzahlen normierbare Einteilchenfunktionen vorliegen müssen.

In dieser Lage kann man sich durch einen Kunstgriff weiterhelfen. Man denkt sich unendlich viele Kästen mit dem Kerngerüst des Moleküls derart aneinander gelegt, daß ein räumliches Gitter aus Einheiten von lauter gleichen, sich ständig wiederholenden Kerngerüsten entsteht. Die Kastenwände kann man auf dieser Stufe wegfällen lassen. Erweitert man das System auf diese Weise, so muß man statt einer endlichen Anzahl von Elektronen mit einem Elektronengas endlicher Dichte operieren. Diese Dichte ist durch die Bedingung gegeben, daß die Zahl der Elektronen je Elementarzelle, das ist Gesamtvolumen pro molekulare Einheit, gleich der Zahl der Elektronen des Moleküls ist. Die Dichte des Elektronengases bleibt beim Übergang des Gesamtvolumens aller Zellen gegen Unendlich selbst endlich, sodaß die oben erwähnte Schwierigkeit entfällt.

Anstelle des Problems der Kastengröße tritt nun das der Größe der Gitterkonstanten und der prinzipielle Fehler des Verfahrens beruht nun nicht mehr auf dem „Abschneiden“ der Zustandsfunktionen sondern auf dem zwangsläufigen Einschluß der Wechselwirkung der Gitterbausteine untereinander. Auch jetzt ist wieder ein Kompromiß notwendig: Zu kleine Gitterabstände äußern sich im Einschließen unerwünschter intermolekularer Wechselwirkungen; zu großer Gitterabstand bewirkt schlechte Konvergenz, denn die Störung nimmt mit zunehmender Inhomogenität des Gesamtsystems stark zu.

Die nullte Näherung ist jetzt durch ein Fermigas von Teilchen ohne Wechselwirkung in konstantem äußeren Potential gegeben. Als Störung wird das Differenzpotential von Kernladungsanordnung und uniformer Hintergrund-Ladung sowie die Coulomb-Abstoßung der Elektronen eingeführt.

Ein solches Verfahren scheint einen entscheidenden Vorteil zu bieten: Der Rechenaufwand sollte nur noch in untergeordnetem Maße von der Größe des betrachteten Moleküls abhängen. Das ist ein gar nicht zu überschätzendes Plus, weil es im allgemeinen gerade die Tatsache ist, daß der Umfang der Rechnungen so stark von der Molekülgröße abhängt, die zu empfindlichen Einschränkungen der Anwendbarkeit eines Verfahrens führt.

e) *Fermigase von Teilchen mit Wechselwirkung*

Die Behandlung eines Fermigases von Teilchen, zwischen denen Wechselwirkungen bestehen, ist in der Physik schon lange, z. B. für die Theorie der Metalle, von großem Interesse. Es stellt die Grundlage der Sommerfeldschen Theorie für Elektronen in Metallen [4] dar. Die Wechselwirkung bei solchen Vielteilchensystemen kann man mit den Methoden der Störungsrechnung behandeln, und für diesen Zweck ist ein umfangreicher Formalismus, basierend auf der sog. zweiten Quantisierung, entwickelt worden, den man für das hier entwickelte Programm nur zu übernehmen braucht [15–21].

Rechnungen für Metalle beschränken sich in der Regel auf die Elektronenwechselwirkung als einzige Störung. Die Erweiterung für den Fall, daß zwei Störterme vorliegen – ein Einteilchen- und ein Zweiteilchen-Operator – ist jedoch unbedeutend. So haben Bellman und de Seener [22] bei ihren Rechnungen für Metalle eine zusätzliche Störung auf Grund von Punktladungen berücksichtigt. Dort wurden die Störglieder allerdings nur bis einschließlich der zweiten Ordnung einbezogen.

Bei Störoperatoren bestimmter Symmetrie können Zusatzterme auftreten [23–29]. Von derartigen Erweiterungen wurde in der vorliegenden Arbeit abgesehen, weil es zunächst festzustellen galt, in welchem Ausmaß sich das Modell überhaupt als tauglich erweist.

3. Die Matrixelemente der Störoperatoren

Da über den Formalismus der Störungsrechnung bei Vielteilchensystemen bereits ausführliche Monographien vorliegen [30, 31], ist es ausreichend, die hier benützte Nomenklatur zu erklären: Sie schließt sich an die von Nozière verwendete [31] an. Es werden lediglich jene Überlegungen ausführlicher erörtert, die in diesem speziellen Zusammenhang von Bedeutung sind.

Wir nehmen zunächst an, daß das Gitter aus einer sehr großen, aber endlichen Anzahl von Zellen mit dem Volumen a bestehe; das Gesamtvolumen sei Ω . Die Zahl der Elektronen je Molekül, bzw. je Elementarzelle, sei m .

a) Die Elektronenwechselwirkung

Der Operator der Coulomb-Wechselwirkung lautet

$$V_E = \frac{1}{4} \sum_{k_1 \dots k_4} V_E(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ a_{k_3} a_{k_4}.$$

Dabei bedeuten die \mathbf{k}_i die Kombination von Wellenzahl k_i und Spinquantenzahl σ_i . Die $V_E(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4)$ sind die Matrixelemente

$$\langle \{ \psi_{k_1} \psi_{k_2} \} | \frac{1}{r_{12}} | \{ \psi_{k_3} \psi_{k_4} \} \rangle,$$

wobei der Ortsanteil von ψ_{k_i}

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i k_i \cdot r}$$

ist und

$$\{ \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) - \psi_{k_2}(1) \psi_{k_1}(2))$$

gilt.

Für sehr große Ω gehen die Matrixelemente über in

$$V_E(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) = \frac{4\pi}{\Omega} U_E(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) \quad (1)$$

mit

$$U_E(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) = \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4} \left[\frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_4}}{(k_1 - k_4)^2} - \frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_3}}{(k_1 - k_3)^2} \right], \quad (2)$$

wenn man – wie im folgenden stets – atomare Einheiten ($\hbar = 1$, $e = 1$, $a_H = 1$) verwendet.

b) *Das Punktladungsgitter*

Die Elementarzelle, die ein Molekül, oder – besser gesagt – dessen Kerngerüst, enthält, werden von den Basisvektoren a_1, a_2, a_3 aufgespannt. Ihr Volumen a ist $a_1 \cdot (a_2 \times a_3)$.

Die Anordnung der Punktladungen $i (i=1, 2, \dots, n)$ in der Basiszelle werde durch die Ortsvektoren s_i gekennzeichnet und sei mit der Z_i -fachen (positiven) Elementarladung behaftet. Somit besteht das gesamte Punktladungssystem aus den Ladungen $Z_i e$ am Ort

$$r_{i,j} = s_i + m_{j,1} a_1 + m_{j,2} a_2 + m_{j,3} a_3 \quad (3)$$

wobei die $m_{j,\mu}$ beliebige ganze positive oder negative Zahlen sein können (j ist Laufindex für die Zellen).

c) *Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen*

Der Operator für die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern-Gitter lautet

$$V_K = \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2} V_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_2}$$

mit

$$V_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \langle \psi_{\mathbf{k}_1} | \sum_{(ij)} \frac{-Z_i}{|r - r_{ij}|} | \psi_{\mathbf{k}_2} \rangle. \quad (4)$$

Dabei wird (ij) immer als Laufindex verwendet, wenn die Summe über *alle* Punktladungen des Gitters geht [vgl. Gl. (3)]. $V_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ läßt sich als Summe der Beiträge der einzelnen Kerne auffassen, sodaß

$$V_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \sum_{(ij)} V_K^{(ij)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$$

gilt, wobei für sehr große Ω

$$V_K^{(ij)}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \frac{-Z_i \delta_{\sigma_1 \sigma_2}}{\Omega} e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot r_{ij}} \cdot \frac{4\pi}{(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)^2} \quad (5)$$

wird.

Nun existieren infolge der Translationssymmetrie des Gitters noch Nichtkombinations-Regeln, mit deren Hilfe man sich von der Summe über alle Punktladungen (ij) des Gitters freimachen kann. Der Operator V_K ist totalsymmetrisch bezüglich aller Translationen und der Zustand $\psi_{\mathbf{k}_i}$ transformiert sich nach einer Darstellung der Translationsgruppe, die sich durch den äquivalenten k -Vektor in der ersten Brillouin-Zone des reziproken Gitters charakterisieren läßt (vgl. z. B. [34]). Der Satz, daß Matrixelemente nur dann von Null verschieden sind, wenn das Produkt von $\psi_{\mathbf{k}_i}^*$ und $\psi_{\mathbf{k}_2}$ die totalsymmetrische Darstellung enthält, besagt dann direkt, daß $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ Gittervektor im reziproken Gitter sein muß.

Die Summen

$$- \sum_{(ij)} Z_i e^{-i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot r_{ij}},$$

die bei Summation von Gl. (5) auftreten, lassen sich nun vereinfachen, wenn man r_{ij} als Summe des Ortsvektors in der Basiszelle s_i und eines Vektors m_j

mit den Komponenten $m_{j,1}, m_{j,2}, m_{j,3}$ schreibt, der Gittervektor im Punktladungsgitter ist [vgl. Gl. (3)]. Der obige Ausdruck nimmt dann die Form

$$- \sum_{(ij)} Z_i e^{-i(k_1 - k_2) \cdot (s_i + m_j)}$$

an, wobei i über die Punktladungen in der Basiszelle und j über alle Gittervektoren läuft. Nun gilt infolge der Definition des reziproken Gitters

$$n \cdot m = \text{Vielfaches von } 2\pi,$$

wenn m Gittervektor im ursprünglichen und n Gittervektor im reziproken Gitter ist. Da wegen der Nichtkombinationsregeln $k_1 - k_2$ Gittervektor im reziproken Gitter sein muß, wird die obige Summe

$$- \frac{\Omega}{a} \sum_i Z_i e^{-i(k_1 - k_2) \cdot s_i}$$

(Ω/a ist die Anzahl der Elementarzellen). Kürzt man die Summe auf der rechten Seite mit $S(k_1 - k_2)$ ab, so ergibt sich für das Matrixelement $V_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ schließlich

$$V_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \frac{4\pi}{a} U_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \tag{6}$$

mit

$$U_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = - \frac{S(k_1 - k_2) \delta_{\sigma_1 \sigma_2}}{(k_1 - k_2)^2} \tag{7}$$

und

$$S(k_1 - k_2) = \sum_i Z_i e^{-i(k_1 - k_2) \cdot s_i}. \tag{8}$$

d) Die Matrixelemente $V_K(\mathbf{k}, \mathbf{k})$

Es ist gezeigt worden, daß $V_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ nur dann von Null verschieden ist, wenn $k_1 - k_2$ reziproker Gittervektor ist. Diese Bedingung ist auch für $k_1 = k_2$ erfüllt, aber hier entstehen Schwierigkeiten wegen des Faktors $\frac{1}{(k_1 - k_2)^2}$. Man kann sie dadurch beheben, daß man V_K in die zwei Anteile V'_K und $V_K^{(0)}$ aufspaltet:

$$V'_K = \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2} V_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) a_{\mathbf{k}_1}^+ a_{\mathbf{k}_2}$$

$$V_K^{(0)} = \sum_{\mathbf{k}} V_K(\mathbf{k}, \mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}$$

Man kann dann $V_K(\mathbf{k}, \mathbf{k})$ in V'_K per definitionem gleich Null setzen und dafür die Bedingung $\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2$ für die Summenbildung weglassen, sodaß die übliche Form des Operators wieder entsteht. Der so modifizierte Operator macht keine Schwierigkeiten mehr¹. Um die Bedeutung des abgespaltenen Anteils zu erfassen, muß man auf die ursprüngliche Definition von $V_K(\mathbf{k}, \mathbf{k})$ [Gl. (4)] zurückgehen:

$$V_K(\mathbf{k}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \delta_{\sigma_1 \sigma_2} \cdot \int_{\Omega} - \sum_{(ij)} \frac{Z_i}{|r - r_{ij}|} dv.$$

¹ In Zukunft wird einfach weiter V_K statt V'_K geschrieben werden, wobei die vorgenommene Modifikation im Auge zu behalten ist.

Man erhält damit

$$V_K^{(0)} = - \frac{1}{\Omega} \left(\sum_{(ij)} Z_i \int \frac{1}{|r - r_{ij}|} dv \right) \cdot \left(2 \sum_k a_k^+ a_k \right).$$

Die zweite Klammer ist gleich Zahl der Elektronen $m \frac{\Omega}{a}$ mal Einheitsoperator und man hat

$$V_K^{(0)} = - \frac{m}{a} \sum_{(ij)} Z_i \int_{\Omega} \frac{1}{|r - r_{ij}|} dv.$$

Dies ist die elektrostatische Wechselwirkungsenergie pro Elementarzelle zwischen dem Elektronengas und dem Punktladungsgitter.

4. Die Berechnung der Energie des Grundzustandes

a) Nullte Näherung

Der Fermi-Impuls k_F ergibt sich gemäß seiner Definition aus der Forderung, daß die Zahl der Zustände innerhalb der Fermi-Oberfläche, einer Kugel mit dem Radius k_F im k -Raum, gleich der Anzahl der vorhandenen Elektronen ist. Erstere ist, nach Berücksichtigung des Spins $\frac{4\pi}{3} k_F^3 \cdot 2 \frac{\Omega}{(2\pi)^3}$, und die Gleichsetzung dieses Ausdrucks mit $m \frac{\Omega}{a}$ führt auf

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi^2 \frac{m}{a}}. \quad (9)$$

Die kinetische Energie des Systems pro Elementarzelle ist dann

$$\frac{E_{\text{kin}}^{(0)}}{\Omega/a} = \frac{a}{10\pi^2} k_F^5 = \frac{3m}{10} k_F^2. \quad (10)$$

Bezeichnet man die elektrostatische Energie einer uniformen Raumladung der Dichte unseres Elektronengases mit $P/2$, so läßt sich die potentielle Energie in nullter Näherung als $P/2 - P$ angeben. Der erste Term resultiert aus der Selbstwechselwirkung der positiven Hintergrundladung, die (bei neutralen Molekülen) die gleiche Ladungsdichte wie das Elektronengas aufweist und der zweite Term aus der elektrostatischen Energie zwischen Hintergrundladung und Elektronengas.

Nun ist es zweckmäßig, aus der ersten Näherung noch einige Terme herauszuziehen:

1. Die Differenz der Selbstwechselwirkung der beiden positiven Ladungssysteme. Sie ist eine additive Konstante, die beim „Einschalten“ von V_K in den Ausdruck für die Energie aufzunehmen ist:

$$\frac{1}{2} \sum_{(ij) \neq (i'j')} \frac{Z_i Z_{i'}}{|r_{ij} - r_{i'j'}|} - \frac{P}{2}.$$

2. Die Terme, die von $V_K^{(0)}$ und $-V_{\text{Hintergrundladung}}$ herrühren. Sie sind gleich P bzw. $-P$.

3. $P/2$ für den Coulomb-Anteil der Elektronenwechselwirkung, die bei „Einschalten“ von V_E auftritt.

Die potentielle Energie pro Elementarzelle lautet dann, nach Einschluß der angeführten Terme,

$$\frac{E_{\text{pot}}^{(0)}}{\Omega/a} = \frac{1}{2} \sum_i Z_i \left(\sum_{\substack{i'j' \\ i \neq i', \text{ wenn } j' \\ \text{die Basiszelle ist}}} \frac{Z_{i'}}{|r_i - r_{i'j'}|} - \frac{m}{a} \int \frac{dv'}{|r - r'|} \right). \quad (11)$$

b) Die Beiträge der Graphen

Es sei p_1 die Anzahl der V_K -Vertices und p_2 die der V_E -Vertices eines Graphen. Dann ergibt sich der jeweilige Beitrag – in einer ersten Form – als Summe bzw. Integral über eine Reihe von Faktoren:

1. p_1 Faktoren $V_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = 4\pi/a \cdot U_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ für die p_1 Kern-Elektronenwechselwirkungsverices.

2. p_2 Faktoren $V_E(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4) = 4\pi/\Omega \cdot U_E(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4)$ für die p_2 Elektronenwechselwirkungsverices,

3. $2p_2 + p_1$ Faktoren $-iG_{kk}^0(t_{\text{end}} - t_{\text{anf}})$ für die $2p_2 + p_1$ Verknüpfungslinien. Dabei ist

$$-iG_{kk}^0(t_{\text{end}} - t_{\text{anf}}) = \begin{cases} -ie^{-ik_F t} \theta(-t) & \text{falls } |k| < k_F \\ +ie^{-ik_F t} \theta(+t) & \text{falls } |k| > k_F \end{cases} \quad (12)$$

und

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } t > 0 \\ 0 & \text{für } t < 0. \end{cases} \quad (13)$$

4. Der k -unabhängige Faktor

$$\frac{i^{p_2+1} (-1)^{l+p_1}}{2^{\tilde{m}} r} \cdot \frac{1}{\Omega/a}, \quad (14)$$

der sich wie folgt ergibt:

a) Der Faktor $(-1)^l$, wobei l die Anzahl der geschlossen verlaufenden Linien ist.

b) Der Faktor $1/2$ für jedes der \tilde{m} Linienpaare, die zwei gleiche V_E -Vertices gleichlaufend miteinander verbinden.

c) Der Faktor $p_1! p_2! / r$ dadurch, daß vereinbarungsgemäß von all den Diagrammen, die durch Vertauschen zweier Vertices gleichen Typs ineinander übergehen, nur ein repräsentatives einbezogen wird. r ist dabei die Anzahl der Vertexvertauschungen, die das Diagramm in sich selbst überführen.

d) Der Faktor $(-i)^{p_2+1} / (p_1! p_2!)$, wobei $p = p_1 + p_2$.

e) Der Faktor $\frac{1}{\Omega/a}$, weil die Energie pro Elementarzelle gesucht ist.

Anschließend ist zunächst über alle Vertexzeit-Differenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ zu integrieren und schließlich über alle \mathbf{k}_i zu summieren.

Die t_i -Integrationen löst man am besten durch eine Fouriertransformation der Variablen t_i , weil sich die Integrationen über die ω_i leichter durchführen lassen. Dazu ersetzt man alle $G_{kk}^0(t)$ durch den Ausdruck

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_k(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \tag{15}$$

$G_k(\omega)$ hat die Form

$$G_k(\omega) = \frac{1}{\frac{1}{2}k^2 - \omega - i\eta A} \tag{16}$$

wobei

$$A_i = \begin{cases} +1 & \text{falls } |k_i| \leq k_F \\ -1 & \text{falls } |k_i| > k_F \end{cases} \tag{17}$$

und η positiv infinitesimal ist. Die $p-1$ Integrationen über die Vertexzeitdifferenzen lassen sich dann leicht ausführen und ergeben einen Faktor $\delta(\omega_1 - \omega_2)$ für jeden V_K -Vertex und einen Faktor $\delta(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 - \omega_4)$ für jeden (außer einem) V_E -Vertex. Die Fouriertransformierten $G_k(\omega)$ brachten laut (15) jeweils den Faktor $1/2\pi$, also insgesamt $\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{2p_2+p_1}$ ein und die t_i -Integrationen ergeben außer den δ -Funktionen noch den Faktor $(2\pi)^{p_2+p_1-1}$, was zusammen schließlich zu dem Faktor

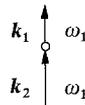
$$\left(\frac{1}{2\pi}\right)^{p_2+1} \tag{18}$$

führt.

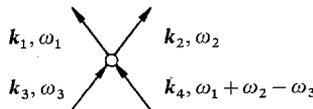
Als nächstes sind die Integrationen von Ausdruck (15) über die p_1+2p_2 Variablen ω_i auszuführen. Bei einem Teil von ihnen ist das wegen des Auftretens der δ -Funktionen leicht möglich. Mit dem V_K -Vertex



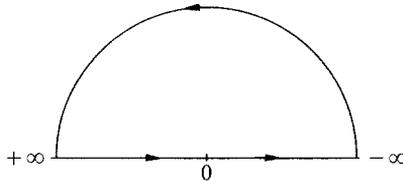
ist – wie eben ausgeführt – der Faktor $\delta(\omega_1 - \omega_2)$ verbunden. Integration über ω_2 läßt die δ -Funktion wegfallen und führt zum Ersetzen von ω_2 durch ω_1 im Rest des Integranden. Auf diese Weise lassen sich $p_1 \omega_i$'s eliminieren und es gilt für jeden V_K -Vertex



Ähnlich kann man mit den p_2-1 δ -Funktionen, die mit den V_E -Vertices verbunden sind, verfahren und auf diese Weise weitere p_2-1 ω_i 's eliminieren. Es gilt dann an allen V_E -Vertices

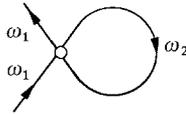


Die $p_2 + 1$ Integrationen über die restlichen ω_i 's lassen sich auf dem Wege über den Residuensatz ausführen. Ein ω_i steht – bis auf eine, gleich zu erörternde Ausnahme – in mindestens zwei G_k -Faktoren. G_k verhält sich für $\omega \rightarrow \infty$ wie $1/\omega$, sodaß der Integrand für ω_i sich wie $1/\omega_i^n$ mit $n \geq 2$ verhält. Das Wegintegral über Wege im Unendlichen verschwindet dann, und die Integration von $-\infty$ bis $+\infty$ kann durch das Kreisintegral über folgenden Weg



ersetzt werden. Dieses wiederum ist gleich der Summe der Residuen in der oberen Hälfte der Zahlenebene für komplexe ω_i , multipliziert mit $2\pi i$. Die Ausrechnung führt je nach Zusammenhangverhältnissen im Graphen zu verschiedenen Resultaten, die im nächsten Abschnitt für die in diesem Zusammenhang auftretenden Fälle explizit angegeben werden.

Der einzige Umstand, unter dem ein ω_i in nur *einer* $G_k(\omega)$ -Funktion auftritt und der Integrand sich wie $1/\omega_i$ verhält, ist das Vorliegen eines Diagrammteils



Man führt in diesem Fall $G_k(\omega_2)$ nicht erst ein, sondern beläßt $G_{kk}(t_{\text{end}} - t_{\text{anf}})$, also $G_{kk}(t = -0)$. Man kann sich dann leicht davon überzeugen, daß auch jetzt die Residuen-Regel in gleicher Weise wie vorher gilt und also keine Ausnahmestruktur notwendig ist.

Die Regeln für die Auswertung von Graphen stellen sich nach dieser Weiterentwicklung in einer neuen, einfacheren Form dar:

1. Die p_1 Faktoren $U_K(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ und p_2 Faktoren $U_E(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4)$ treten wie früher auf. Je nach den Zusammenhangverhältnissen des Diagramms sind $p_2 + 1$ ω_i 's so festzulegen, daß an jedem der Kreuzungspunkte V_E gilt:

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 + \omega_4 .$$

2. Für die $2p_2 + p_1$ Linien ist je ein Faktor $\frac{1}{\frac{1}{2}k_i^2 - \omega_i - i\eta A_i}$, der von dem Ausdruck (16) herrührt, anzusetzen. (Die Bedeutung von η und A ist durch (17) gegeben.) Nun müssen Schritt für Schritt für jedes der $p_2 + 1$ unabhängigen ω_i die Summe der Residuen in der oberen Halbebene von ω_i gebildet werden (Einzelheiten siehe nächster Abschnitt).

3. Das Ganze ist mit dem Faktor

$$\frac{(-1)^{p+l+1}}{2^m r} \left(\frac{4\pi}{a}\right)^{p_1} \left(\frac{4\pi}{\Omega}\right)^{p_2} \frac{1}{\Omega/a} \tag{19}$$

zu multiplizieren, der sich als Produkt des ursprünglichen Faktors (14), des Faktors (18), der $2p_2 + 1$ Faktoren $2\pi i$, mit denen die Residuen zu multiplizieren waren, und den Faktoren vor den U_K und U_E ergibt.

Der so gefundene Ausdruck ist anschließend für alle k_i -Werte zu summieren.

c) ω_i -Integrationen mittels des Residuen-Satzes

Es werden nun die Beiträge einfacher Diagrammteile, soweit sie später benötigt werden, ausgearbeitet. Dabei erweist sich die Einführung von

$$B_i = \begin{cases} +1, & \text{wenn } k_i \text{ besetzt ist, d. h. } |k_i| \leq k_F \\ 0, & \text{wenn } k_i \text{ unbesetzt ist, d. h. } |k_i| > k_F \end{cases}$$

als zweckmäßig.

(i) ω_1 gehört zu nur einer Linie, und zwar von der Art der in Fig. 1 gezeigten. Dann enthält auch nur ein Faktor des Integranden ω_1 ; er lautet

$$\frac{1}{\frac{1}{2}k_1^2 - \omega_1 - i\eta A_1}. \quad (20)$$

Das Residuum ist Null, wenn $A_1 = -1$, also k_1 unbesetzt ist; es ist aber -1 , wenn $A_1 = +1$, d. h. k_1 besetzt ist. Das Resultat ist also

$$-B_1;$$

es ersetzt den Faktor (20) und ω_1 ist aus dem Integranden verschwunden.

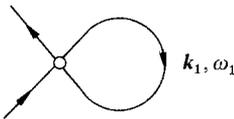


Fig. 1



Fig. 2

(ii) Ein etwas komplizierterer Fall liegt vor, wenn ω_1 zu zwei Linien wie den in Fig. 2 gezeigten gehört und dann in zwei Faktoren des Integranden auftaucht, wobei $k_1 \neq k_2$ gelten soll. Die beiden Faktoren, die ω_1 enthalten, sind

$$\frac{1}{\frac{1}{2}k_1^2 - \omega_1 - i\eta A_1} \cdot \frac{1}{\frac{1}{2}k_2^2 - \omega_1 - i\eta A_2}. \quad (21)$$

Die Summe der Residuen ist hier

$$\frac{-B_1}{\frac{1}{2}k_2^2 - \frac{1}{2}k_1^2} + \frac{-B_2}{\frac{1}{2}k_1^2 - \frac{1}{2}k_2^2} \quad (22)$$

und dieser Ausdruck ersetzt den Faktor (21) im Integranden des Graphen.

(iii) Ganz analog verhält es sich mit einem Diagrammteil wie in Fig. 3, wobei $k_1 \neq k_2 \neq k_3$. Die drei Faktoren, die ω_1 enthalten, ergeben als Summe der Residuen

$$\frac{-B_1}{(\frac{1}{2}k_2^2 - \frac{1}{2}k_1^2)(\frac{1}{2}k_3^2 - \frac{1}{2}k_1^2)} + \frac{-B_2}{(\frac{1}{2}k_1^2 - \frac{1}{2}k_2^2)(\frac{1}{2}k_3^2 - \frac{1}{2}k_2^2)} + \frac{-B_3}{(\frac{1}{2}k_1^2 - \frac{1}{2}k_2^2)(\frac{1}{2}k_2^2 - \frac{1}{2}k_3^2)}, \tag{23}$$

wobei $k_1 \neq k_2 \neq k_3$.

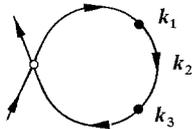


Fig. 3

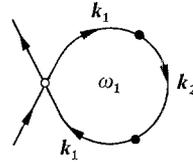


Fig. 4

(iv) Die Residuenbildung verläuft etwas anders, wenn einige k_i 's einander gleich sind. Im folgenden wird nur ein einziger derartiger Fall benötigt werden; nur er wird hier explizit behandelt. Es ist der in Fig. 4 gezeigte Typ. Die ω_1 -enthaltenden Faktoren sind

$$\left(\frac{1}{\frac{1}{2}k_1^2 - \omega_1 - i\eta A_1} \right)^2 \cdot \frac{1}{\frac{1}{2}k_2^2 - \omega_1 - i\eta A_2}$$

mit $k_1 \neq k_2$.

In diesem Fall ist die Summe der Residuen einfach

$$\frac{B_1 - B_2}{(\frac{1}{2}k_1^2 - \frac{1}{2}k_2^2)^2}. \tag{24}$$

Weitere Bausteine für die Graphen werden in dieser Arbeitsreihe nicht benötigt oder sind in der Literatur behandelt.

d) Die Beiträge der Graphen nach Ausführung der ω_i -Integration

Um die Beiträge der Graphen in eine endgültige Form zu bringen, sind noch zwei Schritte auszuführen.

Ersetzt man beim Grenzübergang $\Omega \rightarrow \infty$ die Summationen über die k_i durch Integrationen, so tritt als Faktor jedesmal die Zustandsdichte im k -Raum $\Omega/(2\pi)^3$ auf. Es gibt $2p_2 + p_1$ Diagrammlinien mit einem zugehörigen k_i . Davon sind allerdings wegen der δ -Funktionen in Gl. (2) nur $p_2 + p_1 + 1$ unabhängig. Von diesen sind p_1 Paare durch die Bedingung, daß ihre Differenz Gittervektoren im reziproken Gitter sein müssen, diskontinuierlich miteinander verknüpft, so daß $p_1 k_i$'s für die Integration wegfallen und $p_2 + 1 k_i$'s verbleiben. Es ergibt sich also dann der zusätzliche Faktor

$$\left[\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \right]^{p_2+1}. \tag{25}$$

Außerdem ist die Transformation $k_i \rightarrow k_i/k_F$ sehr bequem und führt noch zum Auftreten einer Potenz von k_F . Und zwar müssen einerseits die Volumenelemente dk_i transformiert werden; sie liefern $(k_F^3)^{p_2+1}$. Andererseits ist der Nenner jedes Integranden homogen in den k_i und enthält sie in Potenzen von $2 \cdot (2p-1)$, was einen Faktor

$$\left(\frac{1}{k_F^2}\right)^{2p-1}$$

ergibt.

In den Regeln für den Beitrag eines Graphen am Ende von Abschnitt 4b treten also noch folgende Änderungen ein:

1. Alle k_i 's werden in Einheiten von k_F ausgedrückt.
2. An Stelle der Summation über alle k_i tritt die Integration.
3. Der Faktor (19) wird mit Faktor (25) und $k_F^{3(p_2+1)-2(2p-1)}$ multipliziert,

was zu

$$\frac{1}{2^{\tilde{m}_r}} \cdot \left(\frac{8\pi}{3m}\right)^{p_1-1} \frac{(-1)^{p+l+1}}{(2\pi^2)^p} k_F^{2-p} \quad (26)$$

führt.

Damit sind die formalen Regeln für die Beiträge der Graphen auf die übersichtlichste Form gebracht. Mit ihrer Hilfe sind die Terme der Stör-Reihe auf Summen und Integrale in den k -Räumen reduziert worden.

e) Abbruch der Stör-Reihe

Bei Anwendung der Störungsrechnung muß immer die Frage, wo die Reihe abgebrochen werden soll, beantwortet werden.

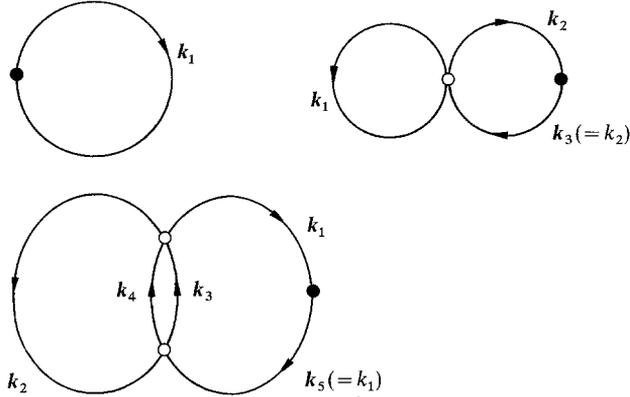
Bricht man in dem hier behandelten Fall nach der 1. Ordnung ab, so entspricht das der Berechnung der Gesamtenergie als $\langle \Psi^{(0)} | H | \Psi^{(0)} \rangle$. Es ist klar, daß es dann zu keiner brauchbaren Näherung kommen kann, da $\Psi^{(0)}$ der Lösung für freie Teilchen, also einer gleichförmigen Verteilung der Elektronen über den Kasten entspricht. Da aber gerade die Abhängigkeit der Energie von der Kernkonfiguration von größtem Interesse ist, sollte man, wenn möglich, wenigstens mit einer Wellenfunktion 1. Ordnung bezüglich V_K operieren. Das würde Graphen vom Typ $V_K^2, V_K^3, V_K^2 V_E^1$ involvieren.

Generell wurde aber angestrebt, alle Graphen bis einschließlich 3. Ordnung einzubeziehen, was auf die Berechnung von E aus $\langle \Psi^{(1)} | H | \Psi^{(1)} \rangle$ herauskommt². Man stößt bei dieser Zielsetzung lediglich für die Graphen vom Typ V_E^3 auf kaum mehr lösbare Schwierigkeiten. Ungenauigkeiten in diesem Term wiegen allerdings nicht allzu schwer, wenn man die Änderungen der Kernkonfiguration stets so durchführt, daß die Ladungsdichte nullter Näherung – und damit der Fermi-Impuls – konstant bleibt. Da alle V_E^n -Diagramme nur von k_F abhängen, ändern sich ihre Beiträge unter diesen Umständen nicht, sodaß der Fehler aus der Vernachlässigung eines Anteils von V_E^3 konstant bleibt und damit herausfällt. Nun betreffen gerade die für die Chemie wichtigen Aussagen nur Kernlagenänderungen und so ist der Beitrag aller reinen Elektronenwechselwirkungsgraphen V_E^n überhaupt von sekundärem Interesse. Eine Beschränkung in dieser Richtung ist bei dem angestrebten Zweck nicht allzu gravierend.

² Dies gilt nicht streng, da der Graphenformalismus auch Glieder höherer Ordnung einbezieht (unverbundene Graphen).

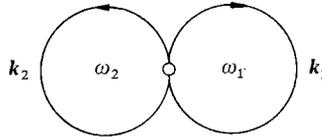
5. Die Beiträge der einbezogenen Graphen

a) Graphen $V_K^1, V_K^1 V_E^1, V_K^1 V_E^2$



Diese Graphen enthalten, von dem V_K -Vertex herrührend, den Faktor $V_K(\mathbf{k}, \mathbf{k})$. Er ist infolge des Herausziehens der Diagonalelemente von V_K als $V_K^{(0)}$ (vgl. Abschn. 3d) Null. Das Gleiche gilt dann für die Beiträge dieser Graphen.

b) Graph V_E^1



Der Störoperator V_E trägt nach Abspaltung des Coulomb-Anteils (vgl. Abschn. 4a) noch den Faktor

$$\delta_{\sigma_1+\sigma_2, \sigma_1+\sigma_2} \frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_2}}{(k_1 - k_2)^2} = \frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_2}}{(k_1 - k_2)^2}$$

bei. Die Summierung über die σ_i , die neben der Integration über die k_i vorzunehmen ist, läßt sich gleich ausführen und es ergibt sich

$$\frac{2}{(k_1 - k_2)^2}.$$

Aus der ω -Integration resultiert der Faktor $B_1 B_2$ und der k -unabhängige Faktor des Graphen ist

$$-\frac{3mk_F}{32\pi^3}.$$

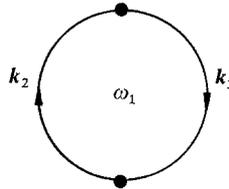
Der Beitrag des Diagramms ist somit

$$-\frac{3mk_F}{32\pi^3} \cdot 2 \int \frac{dk_1 dk_2}{(k_1 - k_2)^2} \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} |k_1| \leq 1 \\ |k_2| \leq 1. \end{array}$$

Das Integral hat den Wert $4\pi^2$ und man erhält den bekannten Ausdruck

$$-\frac{3mk_F}{4\pi}. \quad (27)$$

c) Graph V_K^2



Es muß gelten

$$k_2 = k_1 + n \quad (28)$$

(Im folgenden werden mit n Gittervektoren im reziproken Gitter bezeichnet.)
Die Matrixelemente von V_K liefern den Faktor

$$S(n) \frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_2}}{n^2} S(-n) \frac{\delta_{\sigma_2 \sigma_1}}{n^2},$$

was nach Ausführen der σ -Summe zu

$$S(n) S(-n) \cdot \frac{2}{n^4}$$

wird.

Der ω -Anteil ist

$$\frac{B_1 - B_2}{\frac{1}{2}k_1^2 - \frac{1}{2}k_2^2}$$

und der k -unabhängige Faktor

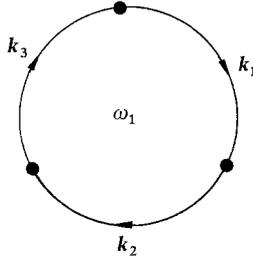
$$\frac{1}{3m\pi^3},$$

so daß das Ergebnis

$$\frac{4}{3m\pi^3} \sum_n S(n) S(-n) \frac{1}{n^4} \int_{k_1} \frac{B_1 - B_2}{k_1^2 - k_2^2} dk_1 \quad (29)$$

wobei k_2 durch Gl. (28) gegeben ist.

d) Graph V_K^3



Die Bedingungen, die aus der Gittersymmetrie resultieren, lauten

$$\begin{aligned} k_1 &= k \\ k_2 &= k + n_1 \\ k_3 &= k + n_2. \end{aligned} \tag{30}$$

Der Faktor aus den drei V_K -Vertices ist nach Ausführung der Summe über die σ_i

$$- 2S(-n_1)S(n_1 - n_2)S(n_2) \frac{1}{n_1^2} \frac{1}{n_2^2} \frac{1}{(n_1 - n_2)^2}.$$

Der Faktor aus der ω -Integration lautet

$$- \frac{B_1}{\frac{1}{4}(k_2^2 - k_1^2)(k_3^2 - k_1^2)} - \frac{B_2}{\frac{1}{4}(k_1^2 - k_2^2)(k_3^2 - k_2^2)} - \frac{B_3}{\frac{1}{4}(k_1^2 - k_3^2)(k_2^2 - k_3^2)} \tag{31}$$

und der k -unabhängige Faktor ist

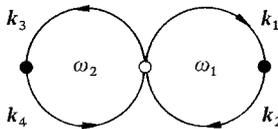
$$- \frac{8}{27m^2 \pi^4 k_F}.$$

Das Endergebnis ist damit

$$\begin{aligned} & - \frac{64}{27m^2 \pi^4 k_F} \sum_{n_1, n_2} S(-n_1)S(n_1 - n_2)S(n_2) \frac{1}{n_1^2 n_2^2 (n_1 - n_2)^2} \\ & \cdot \int \left[\frac{B_1}{(k_2^2 - k_1^2)(k_3^2 - k_1^2)} + \frac{B_2}{(k_1^2 - k_2^2)(k_3^2 - k_2^2)} + \frac{B_3}{(k_1^2 - k_3^2)(k_2^2 - k_3^2)} \right] dk \end{aligned} \tag{32}$$

wobei k_1, k_2, k_3 durch Gln. (30) gegeben sind.

e) Graph $V_K^2 V_E^1(a)$



Aus den Gittersymmetrie-Bedingungen und dem Faktor $\delta_{k_1+k_3, k_2+k_4}$ aus V_E folgen die Beziehungen

$$\begin{aligned} k_2 &= k_1 + n \\ k_3 &= k_4 + n. \end{aligned} \tag{33}$$

Der aus den beiden Vertices für $-V_K$ resultierende Faktor ist

$$S(-n) \frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_2}}{n^2} S(n) \frac{\delta_{\sigma_3 \sigma_4}}{n^2}$$

und der aus V_E resultierende

$$\delta_{\sigma_1 + \sigma_3, \sigma_2 + \sigma_4} \left(\frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_4}}{(k_1 - k_4)^2} - \frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_2}}{(k_1 - k_2)^2} \right) = \frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_4} \delta_{\sigma_2 \sigma_3}}{(k_1 - k_4)^2} - \frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_2} \delta_{\sigma_3 \sigma_4}}{n^2}.$$

Das Produkt ergibt nach Ausführung der Summe über die σ_i

$$S(n) S(-n) \frac{1}{n^4} \left[\frac{2}{(k_1 - k_4)^2} - \frac{4}{n^2} \right].$$

Die ω -Integration liefert den Faktor

$$\frac{B_1 - B_2}{\frac{1}{2}(k_1^2 - k_2^2)} \cdot \frac{B_3 - B_4}{\frac{1}{2}(k_3^2 - k_4^2)}.$$

Der k -unabhängige Faktor ist

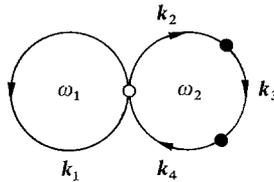
$$-\frac{1}{6m\pi^5 k_F},$$

sodaß der Beitrag des Graphen

$$-\frac{4}{3m\pi^5 k_F} \sum_n S(n) S(-n) \frac{1}{n^4} \int_{k_1, k_4} \left[\frac{1}{(k_1 - k_4)^2} - \frac{2}{n^2} \right] \frac{B_1 - B_2}{k_1^2 - k_2^2} \cdot \frac{B_3 - B_4}{k_3^2 - k_4^2} dk_1 dk_4 \quad (34)$$

– mit k_2 und k_3 durch Gl. (33) gegeben – ist.

f) Graph $V_K^2 V_E^1(b)$



Die Gittersymmetrie-Bedingung lautet hier

$$k_3 - k_2 = n, \quad (35)$$

wozu von V_E her die Bedingung

$$k_2 = k_4 \quad (36)$$

tritt.

Der Faktor aus V_K ist

$$S(n) \delta_{\sigma_2 \sigma_3} \frac{1}{n^2} \cdot S(-n) \delta_{\sigma_3 \sigma_2} \frac{1}{n^2}$$

und der aus V_E

$$\frac{\delta_{\sigma_1 \sigma_2}}{(k_1 - k_2)^2},$$

und deren Produkt geht nach Ausführung der σ_i -Summe in

$$S(n)S(-n) \frac{1}{n^4} \frac{2}{(k_1 - k_2)^2}$$

über. Die ω -Integration bringt

$$\frac{B_1(B_2 - B_3)}{[\frac{1}{2}(k_2^2 - k_3^2)]^2}$$

und der k -unabhängige Faktor ist der gleiche wie im vorigen Graphen. Das Resultat lautet mithin

$$\frac{8}{3m\pi^5 k_F} \sum_n S(n)S(-n) \frac{1}{n^4} \int \frac{1}{(k_1 - k_2)^2} \frac{B_1(B_2 - B_3)}{(k_2^2 - k_3^2)^2} dk_1 dk_2, \quad (37)$$

mit k_3 durch Gl. (35) gegeben.

g) Die reine V_E -Graphen

Der Graph V_E^2 und die beiden Graphen von Typ V_E^3 sind in der Literatur bereits behandelt [32, 33], wenn auch letztere nicht in vollständiger Form. Ihre Fehler sind – wie schon erwähnt – nicht gravierend, da sich ihr Beitrag nicht verändert, solange nur Änderungen der Kernlagen bei konstant gehaltenem Fermiimpuls betrachtet werden.

Die weitere Auswertung der Ausdrücke (27), (29), (32), (34) und (37) für die Beiträge der einzelnen Graphen ist teilweise recht umständlich und soll in einer weiteren Arbeit vorgenommen werden.

Literatur

1. Rüdberg, K.: Rev. mod. Physics **34**, 326 (1962).
2. Hartmann, H.: Zeitschr. physik. Chem. N. F. **15**, 108 (1958).
3. Joy, H. W., Parr, R. G.: J. chem. Physics **28**, 448 (1958).
4. Sommerfeld, A.: Zeitschr. Physik **47**, 1 (1928). Eine Zusammenfassung findet sich z. B. in Mott, N. F., Jones, H.: The Theory of Metals and Alloys, Oxford Press, Oxford 1936.
5. Schmidt, O.: Zeitschr. physik. Chem. B **39**, 59 (1938).
6. — Zeitschr. physik. Chem. B **42**, 83 (1938).
7. — Zeitschr. physik. Chem. B **44**, 185, 194 (1939).
8. — Zeitschr. physik. Chem. B **47**, 1 (1940).
9. Platt, J. R.: Free Electron Theory of Conjugated Molecules. New York: Wiley 1964.
10. Kuhn, H.: Die Methode des Elektronengases. Vorträge am Internat. Ferienkurs für die Theorie der π -Elektronen in Konstanz Sept. 1963.
11. Zeeck, E.: Private Mitteilung.
12. Matlow, S. L.: J. chem. Physics **34**, 1187 (1961).
13. Müller, H., Dunken, H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **3**, 97 (1965).
14. — Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 445 (1966).

15. Brueckner, K. A.: *Physic. Rev.* **100**, 37 (1955).
16. — *Physic. Rev.* **109**, 1023 (1958).
17. Goldstone, J.: *Proc. Roy. Soc. A* **239**, 269 (1957).
18. — van Hove, L.: *Physica* **23**, 363 (1957).
19. Hugenholtz, N.: *Physica* **23**, 481 (1957).
20. Hubbard, J.: *Proc. Roy. Soc. A* **240**, 539 (1957).
21. — *Proc. Roy. Soc. A* **243**, 336 (1958).
22. Bellemans, A., de Leener, M.: *Adv. chem. Physics* **VI**, 85 (1964).
23. Bloch, C.: *Nuclear Physics* **7**, 451 (1958).
24. — de Domenicis, C.: *Nuclear Physics* **7**, 459 (1958).
25. — — *Nuclear Physics* **10**, 181 (1959).
26. — — *Nuclear Physics* **10**, 509 (1959).
27. Kohn, W., Luttinger, J. M.: *Physic. Rev.* **118**, 41 (1960).
28. Luttinger, J. M., Ward, J. C.: *Physic. Rev.* **118**, 1417 (1960).
29. Katz, A.: *Nuclear Physics* **43**, 128 (1963).
30. Thouless, D. J.: *The Quantum Mechanics of Many Body Systems*, Kap. IV. New York: Academic Press 1961.
31. Nozières, P.: *Theory of Interacting Fermi Systems*. New York: Benjamin 1964.
32. Gell-Mann, M., Brueckner, K. A.: *Physic. Rev.* **106**, 364 (1957).
33. Carr, W. J., Maradudin, A. A.: *Physic. Rev.* **133 A**, 371 (1964).
34. Heine, V.: *Group Theory in Quantum Mechanics*, Abschn. VI. London: Pergamon Press 1960.

Dr. Ernst-Albrecht Reinsch
Institut für theoretische Chemie
Universität Frankfurt am Main
D-6000 Frankfurt am Main 1
Robert-Mayer-Straße 11
Deutschland