

Aus der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt am Main

Zur Definition des effektiven Potentials I

Von

H. PREUSS*

Es wird gezeigt, daß sich im Rahmen einer naiven Einteilchennäherung kein effektives Potential definieren läßt, sondern die sinnvolle Einführung eines solchen nur dann möglich ist, wenn gewisse Züge des Einteilchenbildes fallen gelassen werden. In diesem Zusammenhang wird eine Definition des Zusatzpotentials angegeben, die auf einem Variationsprinzip basiert und Möglichkeiten aufzeigt, wie das effektive Potential bestimmt werden kann.

Within the frame of the simple one electron approximation it is not possible to define an effective potential. However, if one drops some peculiarities of this picture one is able to give a sensible definition of an additional potential based on the variation principle. Possibilities of its calculation are indicated.

On montre qu'un potentiel effectif ne peut pas être défini au cadre de l'approximation naïve des particules indépendantes. L'introduction rationnelle de ce potentiel est possible seulement, si l'on abandonne certaines propriétés de cette approximation. Ensuite on donne une définition du potentiel additionnel se basant sur le principe de variation et indiquant de possibilités pour le calcul du potentiel effectif.

In einer Reihe von Verfahren der quantentheoretischen Chemie wird mit dem Begriff des effektiven Potentials (Zusatzpotential) operiert, so zum Beispiel in der Methode von GÖPPERT-MAYER-SKLAR, im kombinierten Näherungsverfahren, oder besonders im Hückel-Verfahren mit seinen Erweiterungen und Varianten. Schließlich geht auch die Elektronengasmethode von einem effektiven Potential aus, in welchem sich die Elektronen befinden. Die Vorstellung des Zusatzpotentials, welche in irgendeiner Form die Elektronenwechselwirkung auf einfache Weise berücksichtigen helfen soll, ist also ganz verschiedenartigen Methoden gemeinsam. Aus diesem Grunde ist es notwendig, sich darüber klar zu werden, ob eine solche Konzeption überhaupt sinnvoll ist, oder ob diese nur mit gewissen Einschränkungen aufrecht erhalten werden kann.

Es ist bemerkenswert, daß solche Überlegungen bisher noch nicht durchgeführt worden sind, und die Meinung vorherrscht, daß ein effektives Potential durch kein Variationsprinzip erhalten werden kann, obwohl gerade das Hückel-Verfahren und die Elektronengasmethode ganz wesentlich von der Tatsache eines effektiven Potentials ausgehen. Der Grundgedanke ist dabei der, daß die Wirkungen der übrigen Elektronen auf ein herausgegriffenes durch ein Potential V dargestellt werden können, so daß es möglich ist, die Bewegungen eines jeden Elektrons in Form einer Einteilchen-Schrödingergleichung zu behandeln.

$$H' \Phi_j = \mathcal{E}'_j \Phi_j \quad (1)$$

* Anschrift: Max Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München 23, Föhringer Ring 6.

$$H' = -\frac{1}{2} \Delta + U(r). \quad (H' \text{ in at.E.}) \quad (1a)$$

Da das Potential U auch noch die Wechselwirkungen mit den Kernen enthält, so ist der Zusammenhang mit V , wenn N Zentren (Atome) der Ladungen Z_λ ($\lambda = 1 \dots N$) vorliegen, in der folgenden Form gegeben

$$U = -\sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_\lambda}{r_\lambda} + V(r). \quad (2)$$

$V(r)$ steht also repräsentativ für die Wirkungen von $n-1$ Elektronen auf das betrachtete. Dementsprechend ergibt sich die Gesamtenergie $\tilde{\mathcal{E}}$ des aus n Elektronen bestehenden Systems zu

$$\tilde{\mathcal{E}}_s = \sum_j \mathcal{E}'_j, \quad (3)$$

wenn entsprechend dem Pauliprinzip die Zustände Φ_j besetzt werden, wobei sich die Gesamtwellenfunktion als Determinante der Φ_j schreibt

$$\tilde{\Psi}_s = \det \{ \Phi_j(i) \}. \quad (\alpha, \beta: \text{Spinfunktionen}) \quad (4)$$

Gegebenenfalls treten Summen von Determinanten auf, wenn keine abgeschlossenen Schalen (im Sinne des Einteilchenbildes) vorliegen. Der Index s an $\tilde{\mathcal{E}}$ in (3) weist auf die verschiedenen Zustände des Gesamtsystems hin, die durch verschiedene Summierungen erhalten werden können (angeregte Zustände). —

In Wirklichkeit wäre für ein solches System die Schrödingergleichung

$$\mathcal{H} \Psi_s = \mathcal{E}_s \Psi_s ; \quad \langle \Psi_s | \Psi_s \rangle = 1 \quad (5)$$

zu behandeln, mit

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_\lambda}{r_{\lambda i}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \\ &= \sum_{i=1}^n H(i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}, \end{aligned} \quad (5a)$$

wobei

$$H(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_\lambda}{r_{\lambda i}}. \quad (5b)$$

Würde keine Elektronenwechselwirkung vorliegen, so ist $V(r) = 0$ und

$$H \equiv H', \quad (6)$$

so daß auch

$$\tilde{\Psi}_s = \Psi_s \quad (7a)$$

und

$$\tilde{\mathcal{E}}_s = \mathcal{E}_s \quad (7b)$$

gilt. In diesem Falle zerfällt \mathcal{H} in eine Summe von Einelektronenoperatoren $H(i)$.

Die primitivste Vorstellung von einem Zusatzpotential besteht also darin,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n H'(i) \quad (8)$$

zu setzen, obwohl Elektronenwechselwirkung vorliegt. Damit wäre dann der Ausgangspunkt für Gl. (1) und die folgenden bis (4) gefunden. Gibt es nun ein H' (bzw. V) von der Art, daß (5) mit (8) in Übereinstimmung gebracht werden kann? Offensichtlich nicht, denn die Besetzungsvorschrift, die sich in (3) zeigt, mit den

Energien aus (1), macht keinen Unterschied in den verschiedenen Spinstellungen der Elektronen, so daß, im Einklang mit dem Pauliprinzip, für Zustände mit verschiedener Spinmultiplizität die gleiche Energie erhalten wird, obwohl in Wirklichkeit die Elektronenwechselwirkung zu einer Aufspaltung der Energie geführt hat. Man ersieht das zum Beispiel aus der Form (5a) von H , wenn man im Rahmen einer Störungsrechnung mit

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^n H(i) \tag{9}$$

als nullte Näherung beginnt und dann die Rechnung mit dem „Störoperator“

$$H^{(1)} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \tag{9a}$$

verbessert, der dann eine Aufspaltung der Energie nullter Näherung liefert, wenn diese ursprünglich für verschiedene Spinzustände gleich war. Man pflegt das bildlich etwa so darzustellen (Fig. 1, 2):

Im Einteilchenbild nach (1) können zum Beispiel nach Fig. 1 und 2 Triplett- und Singulett-Zustände entsprechend der Vorschrift (3) nicht unterschieden werden, obwohl die $\tilde{\Psi}_s$ nach (4) verschieden sind.

Wir können daher vorerst die noch ziemlich triviale Feststellung treffen, daß ein effektives Potential nach (1) und (2) nicht in aller Strenge gefunden werden kann. Die primitive Darstellung (8) für \mathcal{H} läßt sich nicht exakt begründen. Mit anderen Worten: Zerlegt man \mathcal{H} in der Form [2]

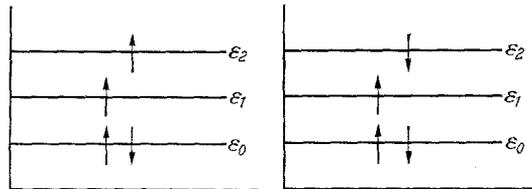


Fig. 1

Fig. 2

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n H'(i) + \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n [H(i) - H'(i)] \right\} \tag{10}$$

$$= \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)},$$

so läßt sich mit keinem Potential V der Operator $\mathcal{H}^{(1)}$ annullieren, denn es gilt, wegen (1a) (2) (5a) und (5b)

$$\mathcal{H}^{(1)} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n V(i). \tag{11}$$

Man sieht leicht, daß

$$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n V(i) \tag{12}$$

nicht gelten kann, wenn man zum Beispiel $r_i = r_j$ setzt. Oder auch anders ausgedrückt: Es lassen sich mit keinem Potential $V(i)$ die Gleichungen

$$\langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_l \rangle = 0; \quad (s, l = 0, 1, 2, \dots) \tag{13}$$

befriedigen, wenn alle Lösungen $\tilde{\Psi}_s$ nach (4) und (1) berücksichtigt werden. Wie kann man nun zu einer sinnvollen Definition eines Zusatzpotentials gelangen?

Offenbar ist die Forderung (13) zu weitgehend. Man wird daher als nächste Erleichterung an die Forderungen

$$\langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_l \rangle = 0; \quad (s, l = 0, 1, 2, \dots) \tag{14}$$

($s \neq l$)

denken, so daß die Näherungen erster Ordnung

$$\langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_s \rangle \neq 0 \quad (15)$$

der Störungsrechnung noch übrig bleiben und somit z. B. die in Fig. 1 und 2 gezeigte energetische Gleichheit aufgehoben werden kann. Leider ist auch diese Forderung zu stark, denn sie bedeutet, daß (7a) noch erhalten bleibt, wie man aus der Störungsrechnung erkennt. Auch mit (14) kann daher kein Zusatzpotential definiert werden, was diesmal sogar schon nicht mehr in der primitivsten Form (8) enthalten ist, denn $\mathcal{H}^{(1)}$ nach (11) braucht nach (15) nicht mehr verschwinden.

Wenn (15) beibehalten werden soll, so könnte ein Zusatzpotential noch durch

$$\langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_l \rangle^2 = \min; \quad (s, l = 0, 1, 2 \dots) \\ (s \neq l) \quad (16)$$

definiert werden. Wir fassen eine Reihe von Bedingungen (16) zusammen und erhalten daraus die schwächeren Forderungen (gegebenenfalls Summierung in s)

$$\sum_{(l \neq s)} \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_l \rangle^2 = \min; \quad (s = 0, 1, 2 \dots). \quad (17)$$

Diese sollen als Definitionsgleichungen für ein Zusatzpotential V verwendet werden. Sie sind in vielerlei Hinsicht sinnvoll. Entwickeln wir im Rahmen der Störungsrechnung die exakte Lösung der Schrödingergleichung (mit \mathcal{H}) nach den Lösungen des ungestörten Systems ($\mathcal{H}^{(0)}$)

$$\Psi_s = \tilde{\Psi}_s + \sum_l \frac{\langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_l \rangle}{\tilde{\mathcal{E}}_s - \tilde{\mathcal{E}}_l} \tilde{\Psi}_l + \dots; \quad (l \neq s), \quad (18)$$

so sehen wir, daß die Forderungen (16) auf ein Minimieren der einzelnen Terme der rechts stehenden Summen hinausläuft, so daß auf diese Weise die Variationsgleichungen (16) mit den Forderungen

$$\int (\Psi_s - \tilde{\Psi}_s)^2 d\tau = \min; \quad (s = 0, 1 \dots) \quad (19)$$

zusammenhängen, wenn $\tilde{\Psi}_s$ nach (4) zu verstehen ist. Die Variation in (19) wird mit Hilfe des effektiven Potentials V durchgeführt, so daß (immer im Sinne der Forderungen (16) und schwächer nach (17)) die beste Determinantendarstellung nach (4) gesucht wird. Diese dürfte kaum mit der Hartree-Fock-Lösung identisch sein, da diese bekanntlich auch durch die Forderungen [5]

$$\langle \Psi_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_s \rangle = 0; \quad (s = 0, 1 \dots) \quad (20)$$

festgelegt wird und als effektives Potential das Hartree-Fock-Potential liefert. Man wird daher erwarten dürfen, daß die aus (19), sowie aus (16) bzw. (17) erhaltenen $\tilde{\Psi}$ -Funktionen zwar nicht die Gesamtenergie im Sinne der Energievariation minimisieren, aber dafür Näherungen darstellen, die gegebenenfalls bezüglich gewisser Erwartungswerte und Übergangselemente zu besseren Ergebnissen führen können [4]. Hier wären noch weitere Untersuchungen notwendig, besonders über den Zusammenhang von (16) (17) mit (19) und den daraus resultierenden Fragen nach der Güte von Näherungslösungen. Vorläufig läßt sich aus (17) mit Hilfe des Überganges

$$\sum_{l \neq s} \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(l)} | \tilde{\Psi}_l \rangle^2 = \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(l)^2} | \tilde{\Psi}_s \rangle - \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(l)} | \tilde{\Psi}_s \rangle^2 = \min \quad (21)$$

bei dem die Definitionsbereiche von $\mathcal{H}^{(l)}$ und $(\mathcal{H}^{(l)})^2$ beachtet werden müssen, zeigen, daß (17) in die Forderungen

$$\int [(\mathcal{H} - \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H} | \tilde{\Psi}_s \rangle) \tilde{\Psi}_s]^2 d\tau = \min \quad (s = 0, 1, \dots) \quad (22)$$

übergeführt werden kann.

Dabei ist verwendet worden, daß die $\tilde{\Psi}_s$ Eigenfunktionen von $\mathcal{H}^{(0)}$ sind. Das Variationsprinzip (22), und eine Erweiterung davon, sind in der Literatur schon bekannt [1, 3, 6,].

Bezüglich einer praktischen Durchführung der Variation (21) könnte etwa daran gedacht werden,

$$V = \sum_{\alpha} C_{\alpha} V_{\alpha}(r) \quad (23)$$

für das Einteilchenpotential zu setzen (mit festgewählten V_{α}) und die Rechnungen mit einem bestimmten Satz von C_{α} zu beginnen. Mit den dazugehörigen $\tilde{\Psi}_s$ -Funktionen (gegebenenfalls näherungsweise als Linearkombinationen angesetzt), wird dann in (21) oder (22) eingegangen und die C_{α} variiert. Damit ist ein iteratives Verfahren gewonnen, in welchem nur solche V_{α} verwendet werden dürfen, die die Existenz der Integrale in (21) garantieren. Auch hier müssen weitere Untersuchungen angeschlossen werden.

Es sollte vorerst gezeigt werden, welche Möglichkeiten bestehen, um zu einer klareren Formulierung des effektiven Potentials zu gelangen.

Herrn Professor W. BINGEL (Göttingen) sei herzlich für Diskussionen und Hinweise gedankt.

Literatur

- [1] BARTLETT, J. W.: Physic. Rev. **78**, 1067 (1955).
- [2] Man vergleiche etwa HARTMANN, H.: Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage, S. 88. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954.
- [3] JAMES, H. M., and A. S. COOLIDGE: Physic. Rev. **51**, 860 (1957).
- [4] PREUSS, H.: Z. Naturforsch. **13a**, 439 (1958); **169**, 598 (1961). — Fortschritte der Physik **10**, 271 (1962). — SZONDY, T.: Z. Naturforsch. **17a**, 552 (1962).
- [5] SIMPSON, W. T.: Theorie of electrons in molecules, p. 8. Prentice Hall 1962.
- [6] WILLIAMSON, R. E.: Physic. Rev. **62**, 538 (1942).

(Eingegangen am 25. November 1963)