

Variations-Störungsrechnung bei Einzentren-Problemen*

KARL HEINZ HANSEN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 11. Juli 1966

Der Hamiltonoperator \mathbf{H} eines Einzentren-Problems sei derart in $\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}^1$ aufgeteilt, daß das Problem mit \mathbf{H}^0 exakt lösbar ist und \mathbf{H}^1 nur Anteile potentieller Energie enthält. Dann kann man zeigen, daß der Erwartungswert der Störung \mathbf{H}^1 im Minimum der Gesamtenergie exakt verschwindet.

Let the Hamiltonian \mathbf{H} of a one-center problem be so partitioned in $\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}^1$ that the problem with \mathbf{H}^0 is exactly soluble and \mathbf{H}^1 contains potential energy terms only. One, then, can show that the average value of the perturbation \mathbf{H}^1 vanishes identically if the total energy is minimized.

L'opérateur hamiltonien \mathbf{H} d'une probléme à un centre est séparé en deux parties: $\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}^1$, de manière à ce que le probléme relatif à \mathbf{H}^0 soit exactement soluble et à ce que \mathbf{H}^1 tienne compte d'une part seulement de l'énergie potentielle. On peut, alors montrer que l'espérance mathématique de la perturbation \mathbf{H}^1 au minimum de l'énergie totale s'annule exactement.

A. Einleitung

Der Hamiltonoperator eines Atomproblems

$$\mathbf{H} = \sum_i \left(t_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

(t_i sei der Operator für die kinetische Energie des i . Elektrons) sei im Sinne der Störungsrechnung aufgeteilt in einen Anteil \mathbf{H}^0 und die Störung \mathbf{H}^1 . Die Schrödingergleichung mit \mathbf{H}^0 sei separierbar, so daß $\mathbf{H}^0 = \sum_i h_i$ und $h_i = t_i + u_i$ gelten. Dann ist die Störung durch

$$V = \sum_i \left(- \frac{Z}{r_i} - u_i \right) + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (2)$$

gegeben. W. T. SIMPSON hat vor einiger Zeit gezeigt [3], daß es für Determinantenfunktionen voller Schalen $\Phi = |a\bar{a} b\bar{b} \dots\rangle$ stets möglich ist, mit Hilfe der Ein-Elektronenfunktionen a, b, \dots ein effektives Einelektronenpotential u_i anzugeben, so daß

$$\langle \Phi | V | \Phi \rangle = 0 \quad (3)$$

erfüllt ist.

Eine derartige Funktion Φ minimisiert nicht notwendig den Erwartungswert von \mathbf{H} . Sind die Funktionen a, b, \dots jedoch Eigenfunktionen der (repräsentativen) Schrödingergleichung mit h , dann ist Φ auch eine Eigenfunktion von \mathbf{H}^0 .

* Erstmals vor einem kleineren Kreis in Frankfurt am Main am 28. Juli 1962, zuletzt auszugsweise auf der 65. Hauptversammlung der Deutschen-Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie in Freudenstadt, 19. bis 22. Mai 1966, vorgetragen.

Daraus folgt, daß mit dieser Funktion der Erwartungswert von \mathbf{H}^0 und, wegen (3), auch der Erwartungswert von \mathbf{H} zum Minimum gemacht wird.

Wir wollen im folgenden zeigen, daß eine Gl. (3) entsprechende Beziehung auch dann für das Minimum des Erwartungswerts von \mathbf{H} gilt, wenn

1. Φ keine „closed-shell“-Funktion ist, also z. B. (bei ungefüllten Schalen) eine Termfunktion oder eine Linearkombination von Termfunktionen des freien Atoms ist und

2. V weitere Anteile potentieller Energie enthält, so daß an die Stelle des Atomproblems das Problem des durch ein äußeres Potential gestörten Atoms tritt.

B. Ein Satz für Einzentren-Probleme

Der Hamiltonoperator \mathbf{H} eines Einzentren-Problems sei, entsprechend dem Vorgehen bei einer Störungsrechnung, in einen Anteil \mathbf{H}^0 und eine Störung \mathbf{H}^1 aufgeteilt. Die Schrödingergleichung mit \mathbf{H}^0 zerfalle in wasserstoffähnliche Teilprobleme zur gleichen effektiven Kernladung Z^* und der Störoperator \mathbf{H}^1 enthalte nur Anteile potentieller Energie. Dann läßt sich mit Hilfe des Virialsatzes zeigen, daß für denjenigen Wert der effektiven Kernladung Z^* in $\Psi^0(Z^*)$, bei dem die Gesamtenergie im Minimum ist, die Energiekorrektur $\langle \Psi^0 | \mathbf{H}^1 | \Psi^0 \rangle$ exakt verschwindet.

Zum Beweis betrachten wir Probleme mit

$$\mathbf{H} = \sum_i \left(t_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} + V(q_k/R_k) \quad (4)$$

als Hamiltonoperator. Dabei sei $V(q_k/R_k)$ ein Potential, das durch Ladungen q_k im Abstand R_k vom Atom erzeugt wird. Die q_k und R_k können verschieden sein. R bzw. q stehe von jetzt ab repräsentativ für die R_k und q_k .

Wenn wir

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^0 + \mathbf{H}^1$$

mit

$$\mathbf{H}^0 = \sum_i \left(t_i - \frac{Z^*}{r_i} \right) \quad (5a)$$

und

$$\mathbf{H}^1 = - \sum_i \frac{Z - Z^*}{r_i} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} + V(q/R) \quad (5b)$$

unterteilen, dann sind die obigen Voraussetzungen erfüllt.

1. Die Schrödingergleichung $\mathbf{H}^0 \Phi^0 = E^0 \Phi^0$ ist separierbar, $h_i = t_i - Z^*/r_i$ ist das repräsentative Einelektronenproblem, dessen Lösungen die wasserstoffähnlichen Funktionen $a(Z^*)$, $b(Z^*)$, ... und dessen Eigenwerte $e_i = -\frac{1}{2}(Z^*/n)^2$ sind. \mathbf{H}^1 enthält nur Anteile potentieller Energie.

Im folgenden machen wir die unwesentliche Einschränkung, daß alle Schalen außer der mit (n, l) voll sein sollen. Die Schale (n, l) sei mit m Elektronen besetzt. Die besetzten Schalen seien zum Rumpf gerechnet, dann ist $Z = Z_{\text{Rumpf}}$ und i läuft über die m äquivalenten Elektronen der (n, l) -Schale. Es gilt

$$E^0 = \sum_{i=1}^m e_i = -\frac{m}{2} \left(\frac{Z^*}{n} \right)^2. \quad (6)$$

Insgesamt $N = \binom{2(l+1)}{m}$ Determinanten-Funktionen $\Phi_\lambda^0 = |a\bar{a} b c \dots\rangle$ gehören zu diesem Eigenwert. Mit den Φ_λ^0 sind auch alle (normierten) Linearkombinationen $\Psi^0 = \sum_\lambda c_\lambda \Phi_\lambda^0$ Eigenfunktionen von \mathbf{H}^0 zum selben Eigenwert, so daß

$$E^0 = \langle \Psi^0 | \mathbf{H}^0 | \Psi^0 \rangle$$

gilt. Nun ist einerseits

$$E^0 = \sum_{i=1}^m e_i = - \sum_{i=1}^m \bar{t}_i, \quad (7)$$

da für wasserstoffähnliche Probleme der Virialsatz gilt: $e_i = -\bar{t}_i$. Andererseits gilt für den Erwartungswert der kinetischen Energie

$$\bar{T}^0 = \langle \Psi^0 | \mathbf{T}^0 | \Psi^0 \rangle = \sum_{i=1}^m \bar{t}_i, \quad (8)$$

da die a, b, c, \dots untereinander orthogonal sind. Dann folgt aus Gln. (7) und (8), daß der Virialsatz auch für das Mehrelektronenproblem gilt

$$E^0(Z^*) = -\bar{T}^0(Z^*), \quad (9)$$

und zwar für beliebiges Z^* . Sobald \mathbf{H}^0 und damit auch die a, b, \dots verschiedene Kernladungszahlen enthalten, ist Gl. (6) und damit auch Gl. (9) nicht mehr erfüllt.

2. Wir betrachten den Erwartungswert der Gesamtenergie $E = \langle \Psi^0 | \mathbf{H} | \Psi^0 \rangle$. Sofern der Anteil der kinetischen Energie \mathbf{T} in \mathbf{H} homogen vom Grade -2 und die potentielle Energie homogen vom Grade -1 ist, kann man mit Hilfe einer Skalentransformation zeigen [2], daß für diejenigen Werte der Parameter, die zum Minimum E_M der Energie führen, ebenfalls der Virialsatz gilt, d. h.

$$E_M = -\bar{T}(Z_M^*). \quad (10)$$

Der Hamiltonoperator (4) erfüllt die obige Bedingung.

3. Da \mathbf{H}^1 laut Voraussetzung keine kinetische Energie enthält, gilt

$$\bar{T}(Z_M^*) = \bar{T}^0(Z_M^*), \quad (11)$$

und es folgt aus Gln. (9), (10) und (11):

$$E_M = E^0(Z_M^*), \quad (12)$$

$$\langle \Psi^0 | \mathbf{H} | \Psi^0 \rangle_M = -\frac{m}{2} \left(\frac{Z_M^*}{n} \right)^2, \quad (13)$$

$$\boxed{\langle \Psi^0 | \mathbf{H}^1 | \Psi^0 \rangle_M = 0} \quad (14)$$

für die Werte R_M und Z_M^* im Minimum der Energie E_M .

C. Diskussion

Wenn $V(q/R)$ in Gl. (5b) gleich Null ist, ist \mathbf{H} der Hamiltonoperator eines Atoms (Ions). $\langle \Psi^0 | \mathbf{H}^1 | \Psi^0 \rangle$ hängt dann nur von Z^* ab und die Gl. (14) legt den Wert für Z_M^* fest. Diese Gleichung tritt also an die Stelle der aus $\frac{dE}{dZ^*} = 0$ folgenden Gleichung.

Ist $V \neq 0$, dann hängt $\langle \Psi^0 | \mathbf{H}^1 | \Psi^0 \rangle$ außer von Z^* noch von R und q ab und man erhält aus Gl. (14) eine Kurve (bzw. Fläche) $Z^* = Z^*(q, R)$. Wegen Gln. (6)

und (12) erhält man das Minimum der Energie für den maximalen Wert von Z^* . Man sucht also auf der Fläche $Z^* = Z^*(q, R)$ das Maximum oder, was auf dasselbe hinausläuft, auf der Fläche $\sigma = Z - Z^* = f(q, R)$ das Minimum auf, wobei σ die Abschirmung bedeutet. Nur der Punkt (Z_M^*, R_M) ist auf der Fläche „realisiert“. Diese Bestimmung tritt an die Stelle der aus $\frac{\partial E}{\partial Z^*} = 0, \frac{\partial E}{\partial R} = 0$ folgenden Bestimmungsgleichungen, die häufig nur iterativ gelöst werden können.

Wesentlicher als diese Rechenvereinfachung erscheint jedoch ein methodischer Gewinn. Alle isoelektronischen Probleme besitzen formal dieselbe Energie [Gl. (13)]. Sie unterscheiden sich nur in H^1 und daher in Gl. (14). Der Gang der Energie in Abhängigkeit von den Parametern läßt sich nun bei diesen benachbarten Problemen anhand der Gl. (14) durchsichtiger diskutieren als durch bloßen Vergleich der nach der Minimierung für jede Verbindung einzeln erhaltenen Zahlenwerte E_M, Z_M^*, R_M . Bei diesem bislang üblichen Vorgehen ist jedes neue isoelektronische Problem eine neue Rechenaufgabe, bei der die Verwandtschaft zu den anderen isoelektronischen Problemen nicht sichtbar wird.

Einige der möglichen Anwendungen von Gl. (14) sollen in zwei folgenden Arbeiten besprochen werden [I].

Abschließend eine Bemerkung zur Ableitung von Gl. (14). Wesentlich für den Beweis ist Gl. (9), da die Bedingung Gl. (11) bei geeigneter Wahl von H^1 stets erfüllt werden kann und auch Gl. (10) im Energieminimum durchweg erfüllt ist, weil H im allgemeinen den unter B 2 genannten Bedingungen genügt. Man könnte den Beweis von Gl. (14) also abkürzen, indem man anstelle der oben gewählten Spezialisierung von H^0 einfach fordert, daß das Problem mit H^0 exakt lösbar sei. Dann folgt Gl. (9) sofort für alle Parameterwerte. Da aber das Problem des wasserstoffähnlichen Atoms (Ions) das einzige Problem ist, dessen exakte Eigenfunktionen wir in geschlossener Form kennen, haben wir es vorgezogen, auch im Hinblick auf die Anwendung von Gl. (14), den Beweis für den „Spezialfall“ des wasserstoffähnlichen Problems H^0 zu geben.

Die vorliegende Arbeit wurde überwiegend in den Jahren 1960 bis 1962 durchgeführt. Für das in dieser Zeit gewährte Stipendium danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Herrn Professor Dr. H. HARTMANN danke ich für die großzügige Förderung in der Folgezeit (und dafür, daß er mich vor dem „publish-or-perish“ bewahrt hat).

Literatur

- [I] HANSEN, K. H.: Theoret. chim. Acta (Berl.), demnächst.
 [2] LÖWDIN, P. O.: J. molecular Spectroscopy **3**, 46 (1959).
 [3] SIMPSON, W. T.: Theories of Electrons in Molecules. London: Prentice Hall 1962.

Dr. K. H. HANSEN
 Inst. f. physik. Chemie der Universität
 6 Frankfurt am Main 1
 Robert Mayer-Straße 11