

Störungstheoretische Berechnung von Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten mit Hilfe der Greenschen Zweipunktfunktion*

FRANZ ECKER** und GEORG HOHLNEICHER

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität München

Eingegangen am 30. März 1971

Calculations of Ionisation Energies and Electron Affinities by Means of the One Particle Green's Function

The values of ionization energy and electron affinity of a system of n electrons belonging to an atom or a molecule are related to the negative value of the real part of the poles of the one particle Green's function connected with this system. An approximate calculation of the position of the poles can be made via a perturbation treatment of the one particle Green's function. In zero order approximation one chooses as one particle wavefunctions the canonical Hartree-Fock orbitals. In this case the results coincide with Koopmans's theorem. Deviations from Koopmans's theorem, which are induced by reorganization and correlation effects, can be calculated in higher order via the Dyson equation, by means of the so-called self-energy operator.

In the present paper the self-energy operator is expanded up to the second order of the perturbation. The results are discussed qualitatively. They agree with the observations, which have been made, when experimentally determined ionization energies were compared to values, derived from *ab-initio* calculations via Koopmans's Theorem.

Der negative Realteil der Pole der dem N -Elektronensystem eines Atoms oder Moleküls zugeordneten Greenschen Zweipunktfunktion entspricht den Ionisierungsenergien bzw. Elektronenaffinitäten dieses Systems. Mit Hilfe einer störungstheoretischen Entwicklung der Greenschen Zweipunktfunktion kann die Lage dieser Pole näherungsweise berechnet werden. Die nullte Näherung kann dabei so gewählt werden, daß das Ergebnis mit dem Koopmansschen Theorem übereinstimmt. Abweichungen vom Koopmansschen Theorem, die durch Reorganisations- und Korrelationseffekte hervorgerufen werden, können in höherer Ordnung über die Dysongleichung mit Hilfe des sog. Massenoperators erfaßt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird der Massenoperator bis zur zweiten Ordnung störungstheoretisch entwickelt. Das erhaltene Resultat wird qualitativ diskutiert. Die Ergebnisse dieser Diskussion stehen in Einklang mit den Beobachtungen, die beim Vergleich experimenteller Ionisierungsenergien mit den unter Anwendung des Koopmansschen Theorems berechneten Werten gemacht werden.

La partie réelle négative du pôle de la fonction de Green à une particule du système électronique d'un atome ou d'une molécule fournit le potentiel d'ionisation ou l'affinité électronique d'un tel système. La position de ces pôles peut être obtenue d'une manière approchée par un développement de perturbation de la fonction de Green. On peut choisir l'approximation d'ordre zéro de manière à ce que le théorème de Koopmans soit vérifié. L'écart au théorème de Koopmans provoqué par les effets de réorganisation et de corrélation peut être évalué aux ordres supérieurs à l'aide de l'équation de Dyson faisant intervenir opérateur de self energy.

* Auszugsweise vorgetragen auf der "Conference on Photoionization Phenomena and Photoelectrospectroscopy", Oxford, 14.–16. September 1970.

** Auszug aus der von der Fakultät für allgemeine Wissenschaften der Technischen Universität München genehmigten Dissertation des Dipl. Phys. Franz Ecker. Dissertation eingereicht am 27. 1. 1970. Neue Anschrift: Siemens AG, München 2, Wittelsbacherplatz .

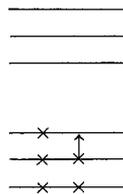
Dans ce travail l'opérateur de self energy est développé par perturbation jusqu'au second ordre. Le résultat obtenu est discuté d'une manière qualitative. Le résultat de cette discussion est en accord avec les observations que l'on peut faire par comparaison du potentiel d'ionisation expérimental avec les termes calculés par application du théorème de Koopmans.

1. Einleitung

Nach dem Theorem von Koopmans [1] sind die Energieeigenwerte des Hartree-Fock-Operators je nach Besetzung des entsprechenden Eigenzustandes gleich den negativen Ionisierungsenergien bzw. Elektronenaffinitäten des betrachteten N -Elektronensystems.

Die Näherungen unter denen das Koopmanssche Theorem abgeleitet ist, wurden bereits mehrfach – zuletzt von Richards [2] – diskutiert. In diesen Diskussionen wird immer wieder darauf hingewiesen, daß die neben den relativistischen Effekten vernachlässigten Reorganisations- und Korrelationseffekte durchaus merkliche Beiträge liefern können.

Das große Interesse, das in jüngster Zeit der theoretischen Behandlung von Ionisierungsprozessen entgegengebracht wird und auf das auch die neuen Diskussionen um das Koopmanssche Theorem zurückzuführen sind, hängt mit der Entwicklung der Photoelektronenspektroskopie zusammen [3, 4]. Mit dieser neuen Art von Spektroskopie ist es möglich, auch höhere Ionisierungsenergien, bei denen das $(N - 1)$ -Elektronensystem in einem mehr oder minder hoch angeregten Zustand zurück bleibt, mit großer Genauigkeit zu messen. Dabei werden in erster Linie solche Ionisierungen beobachtet, die im Einteilchenbild der Entfernung eines Elektrons aus einem der besetzten Hartree-Fock-Orbitale entsprechen. Die zugehörigen angeregten Zustände des $(N - 1)$ -Teilchensystems können im Einteilchenbild durch folgenden Anregungstyp charakterisiert werden.



Die bisher mit der Photoelektronenspektroskopie gewonnenen Ergebnisse haben gezeigt, daß das Koopmanssche Theorem im allgemeinen gut dazu geeignet ist, um Photoelektronenspektren mit den Ergebnissen von Rechnungen zu korrelieren. Quantitativ treten jedoch merkliche – und zwar nichtsystematische – Abweichungen auf. Tabelle 1 gibt für einige Beispiele einen Vergleich zwischen den im PE-Spektrum gemessenen vertikalen Ionisierungsenergien und den mit *ab-initio*-Rechnungen erhaltenen Orbitalenergien.

Die wesentliche Alternative zur Anwendung des Koopmanschen Theorems bildet die direkte Berechnung von Ionisierungsenergien (I_k) und Elektronenaffinitäten (A_k) als Differenz der Gesamtenergien der beteiligten Zustände:

$$I_k = E_k^{(N-1)} - E_0^{(N)},$$

$$A_k = E_0^{(N)} - E_k^{(N+1)}.$$

Tabelle 1. Vergleich von berechneten (Koopmansches Theorem) und vertikalen experimentellen Ionisierungsenergien

| | Acetylen | | N ₂ | | | Formaldehyd | | |
|-----------------|-----------|-------|-----------------|-----------|-------|-----------------|-------|---------|
| | ber. [22] | exp. | | ber. [23] | exp. | ber. [22] | exp. | |
| 1π _u | 11.26 | 11.40 | 3σ _g | 17.36 | 15.58 | 2b ₂ | 11.98 | 10.88 |
| 3σ _g | 18.62 | 16.6 | 1π _u | 17.10 | 16.92 | 1b ₁ | 14.47 | 14.39 |
| 2σ _u | 20.88 | 18.62 | 2σ _u | 20.92 | 18.76 | 3a ₁ | 17.38 | 16.01 |
| | | | | | | 1b ₂ | 19.13 | ca 16.8 |
| | | | | | | 2a ₁ | 23.60 | 20 |

Da sich die gesuchten Größen in diesem Fall als Differenz zweier großer Zahlen ergeben, muß die Energie der beteiligten Zustände mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Berechnet man die Energie der beiden Zustände auf dem Hartree-Fock-Niveau, so erfaßt man im Prinzip den Einfluß der Reorganisation, aber nicht den der Korrelation. Bei der Bildung der Differenz zwischen den Hartree-Fock-Energien des (N)- und des ($N - 1$)- bzw. ($N + 1$)-Elektronensystems tritt jedoch folgende Schwierigkeit auf: Mindestens eines der beiden Systeme – Ausgangsmolekül oder Ion – ist immer ein open-shell-System. Behandelt man das open-shell-System im Rahmen eines restricted-Hartree-Fock-Verfahrens, so vernachlässigt man einen Teil der Wechselwirkungen, die man im closed-shell-Fall berücksichtigt. Verwendet man dagegen ein unrestricted-Hartree-Fock-Verfahren, bei dem man entweder zuerst minimisiert und dann projiziert oder besser zuerst projiziert und dann minimisiert, so erfaßt man bereits einen Teil der Korrelation. In jedem Fall bildet man also die Differenz zwischen zwei Gesamtenergien, die mit unterschiedlichen Näherungsannahmen berechnet wurden.

Aufgrund dieser Situation haben wir uns die Frage gestellt, ob es nicht möglich ist, die bei Anwendung des Koopmanschen Theorems vernachlässigten Einflüsse von Reorganisation und Korrelation im Rahmen einer störungstheoretischen Entwicklung zu erfassen. Eine ähnliche Fragestellung wurde bereits von Brailsford [5] aufgegriffen, der versucht hat, mit Hilfe eines elektrostatischen Modells den Einfluß der Reorganisation abzuschätzen.

Das Ergebnis unserer Überlegungen ist ein störungstheoretisches Verfahren zur Berechnung von Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten, bei dem das Theorem von Koopmans die nullte Näherung darstellt. In der vorliegenden Arbeit wird die Herleitung des Verfahrens, das auf der Anwendung Greenscher Funktionen basiert, erläutert und das Ergebnis diskutiert, das man erhält, wenn der sog. Massenoperator bis zur zweiten Ordnung entwickelt wird. In zwei weiteren Arbeiten werden wir über Möglichkeiten zur Verallgemeinerung der störungstheoretischen Entwicklung [6] sowie über numerische Resultate [7] berichten.

2. Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten als Pole der Greenschen Zweipunktfunktion

Die *Greensche Zweipunktfunktion* ist definiert als Erwartungswert eines zeitgeordneten Produkts von Operatoren im Grundzustand $|E_0(N)\rangle$ eines N -Teilchensystems [8]:

$$G_{ij}(t, t') = -i \langle E_0(N) | T \{ a_i(t) a_j^\dagger(t') \} | E_0(N) \rangle . \quad (1)$$

Die $a_i^+(t)$ bzw. $a_i(t)$ bezeichneten *Erzeugungs-* bzw. *Vernichtungsoperatoren* von Fermiteilchen in der Heisenberg-Darstellung:

$$\begin{aligned} a_i^+(t) &= e^{iHt} a_i^+ e^{-iHt}; & a_i(t) &= e^{iHt} a_i e^{-iHt}; \\ a_i^+ &\equiv a_i^+(0); & a_i &\equiv a_i(0). \end{aligned}$$

Für $t = t'$ erfüllen diese Operatoren die Antivertauschungsrelationen:

$$\begin{aligned} \{a_i, a_j^+\}_+ &\equiv a_i a_j^+ + a_j^+ a_i = \delta_{ij}, \\ \{a_i^+, a_j^+\}_+ &\equiv \{a_i, a_j\}_+ = 0. \end{aligned}$$

Das *Wicksche Zeitordnungssymbol* T ist für Fermionen folgendermaßen definiert:

$$T\{a_i(t) a_j^+(t')\} = \begin{cases} a_i(t) a_j^+(t') & t > t' \\ -a_j^+(t') a_i(t) & t \leq t'. \end{cases}$$

Im Fall zeitlicher Translationsinvarianz des betrachteten Systems hängt $G_{ij}(t, t')$ nur von der Zeitdifferenz $(t - t')$ ab, d. h. man erhält alle Informationen bereits aus der Funktion $G_{ij}(t) \equiv G_{ij}(t, 0)$.

Schiebt man in (1) für $t > 0$ die Zustände $|E_k(N+1)\rangle$ des $(N+1)$ -Teilchensystems und für $t \leq 0$ die Zustände $|E_k(N-1)\rangle$ des $(N-1)$ -Teilchensystems als Zwischenzustände ein, so ergibt sich

$$G_{ij}(t) = \begin{cases} -i \sum_k e^{i(E_0^{(N)} - E_k^{(N+1)})t} \langle E_0(N) | a_i | E_k(N+1) \rangle \langle E_k(N+1) | a_j^+ | E_0(N) \rangle & t > 0 \\ i \sum_k e^{-i(E_0^{(N)} - E_k^{(N-1)})t} \langle E_0(N) | a_j^+ | E_k(N-1) \rangle \langle E_k(N-1) | a_i | E_0(N) \rangle & t \leq 0. \end{cases} \quad (2)$$

Geht man mit

$$G_{ij}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{ij}(t) e^{i\omega t} dt \quad (3)$$

zur *Spektraldarstellung* über, so folgt für $G_{ij}(\omega)$ aus (2)

$$\begin{aligned} G_{ij}(\omega) &= \sum_k \frac{\langle E_0(N) | a_i | E_k(N+1) \rangle \langle E_k(N+1) | a_j^+ | E_0(N) \rangle}{\omega - (E_k^{(N+1)} - E_0^{(N)}) + i\eta} \\ &+ \sum_k \frac{\langle E_0(N) | a_j^+ | E_k(N-1) \rangle \langle E_k(N-1) | a_i | E_0(N) \rangle}{\omega - (E_0^{(N)} - E_k^{(N-1)}) - i\eta}. \end{aligned} \quad (4)$$

η ist hierbei eine reelle, positive, infinitesimale Größe, die bei der Fourier-Rücktransformation gewährleistet, daß sich die richtige Zeitabhängigkeit von $G_{ij}(t)$ ergibt.

Ist $|E_0(N)\rangle$ im speziellen Fall der Grundzustand eines N -Elektronensystems, so sind die Zwischenzustände $|E_k(N+1)\rangle$ bzw. $|E_k(N-1)\rangle$ Elektronenzustände eines Systems mit $N+1$ bzw. $N-1$ Elektronen. Ist insbesondere $|E_0(N)\rangle$ der Singulett-Grundzustand eines closed-shell-Systems, so liefern nur die reinen Spin-Dublett-Zustände $|E_k(N+1)\rangle$ und $|E_k(N-1)\rangle$ der open-shell-Systeme mit $(N+1)$ und $(N-1)$ Elektronen einen Beitrag zu $G_{ij}(\omega)$.

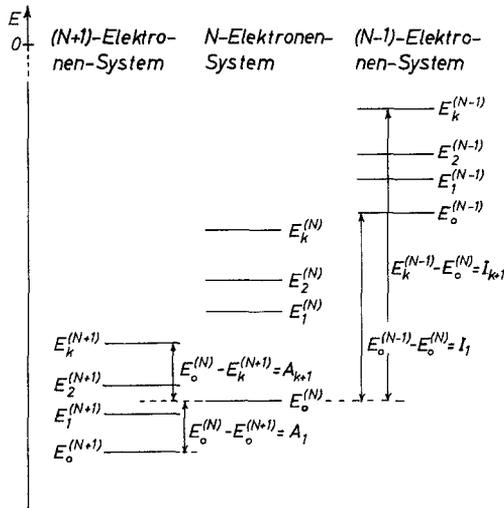


Fig. 1. Zusammenhang zwischen den Ionisierungsenergien (I) und Elektronenaffinitäten (A) eines N -Elektronensystems und den Energiezuständen des $(N + 1)$ -, N - und $(N - 1)$ -Elektronensystems

Die im Nenner von $G_{ij}(\omega)$ auftretenden Energiedifferenzen

$$I_k = E_k^{(N-1)} - E_0^{(N)}, \tag{5a}$$

$$A_k = E_0^{(N)} - E_k^{(N+1)} \tag{5b}$$

sind definitionsgemäß die Ionisierungsenergien (I_k) und die Elektronenaffinitäten (A_k) des N -Elektronensystems (Fig. 1). Vorausgesetzt, daß nicht zufälligerweise der Zähler verschwindet, folgt damit aus (4):

Die infinitesimal oberhalb der reellen Achse der komplexen ω -Ebene bei

$$\omega = -I_k + i\eta \quad \text{mit} \quad \text{Re}(\omega) \leq -I_0 \tag{6a}$$

liegenden Pole der Greenschen Zweipunktfunktion $G_{ij}(\omega)$ entsprechen gerade den Ionisierungsenergien, während die bei

$$\omega = -A_k - i\eta \quad \text{mit} \quad \text{Re}(\omega) \geq -A_0 \tag{6b}$$

infinitesimal unterhalb der reellen Achse liegenden Pole die Elektronenaffinitäten liefern.

Das Problem, die Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten eines Moleküls zu berechnen, geht folglich im Rahmen des hier verwendeten Formalismus in das Problem über, die entlang der reellen Achse der komplexen ω -Ebene liegenden Pole der dem N -Elektronensystem des Moleküls zugeordneten Greenschen Zweipunktfunktion $G_{ij}(\omega)$ zu ermitteln. Da die Funktion $G_{ij}(\omega)$ für ein System wechselwirkender Teilchen ebensowenig exakt angegeben werden kann, wie die Wellenfunktion selbst, ist man auf eine näherungsweise Behandlung des Problems angewiesen. Hierfür bieten sich zwei Möglichkeiten an:

1) Stellt man die Bewegungsgleichung der Greenschen *Zweipunktfunktion* auf, so ergibt sich eine Verknüpfung mit der *Vierpunktfunktion*. Diese wiederum wird

durch die Bewegungsgleichung mit der *Sechspunktfunktion* verknüpft usw. [9]. Man erhält ein System von gekoppelten Gleichungen, das sich durch geeignete *Entkopplung* näherungsweise lösen läßt. Diese Art des Vorgehens wird z.B. in den Arbeiten von Linderberg und Öhrn [10–13] verwendet.

2) Ausgehend von einem ungestörten Problem, beschrieben durch einen Hamiltonoperator H_0 , für das die Greensche Zweipunktfunktion exakt angegeben werden kann, wird mit Hilfe einer *störungstheoretischen Entwicklung* die Greensche Funktion des vollständigen Systems näherungsweise berechnet.

In der vorliegenden Arbeit verwenden wir das zweite Verfahren, da es in einfacher Weise die Möglichkeit bietet, vom Koopmansschen Theorem als nullter Näherung auszugehen. In [6] werden wir jedoch zeigen, daß bei störungstheoretischer Entkopplung des Gleichungssystems der Ansatz 1) zum gleichen Ergebnis führt.

3. Störungstheoretische Berechnung der Greenschen Zweipunktfunktion

3.1. Allgemeiner Formalismus

In diesem Abschnitt wird kurz der Formalismus erläutert, auf dem eine störungstheoretische Berechnung der Greenschen Zweipunktfunktion basiert. Eine eingehende Darstellung des hier nur andeutungsweise skizzierten Vorgehens findet sich z.B. in [14].

Voraussetzung für eine störungstheoretische Berechnung der Greenschen Zweipunktfunktion ist, daß sich der Hamiltonoperator

$$H = H_0 + H_w \quad (7)$$

so in zwei Teile zerlegen läßt, daß die Greensche Zweipunktfunktion für das sog. ungestörte Problem ($G_{ij}^0(t)$), das durch H_0 charakterisiert ist, exakt angegeben werden kann. Die freie Greensche Funktion $G_{ij}^0(t)$ beschreibt ein System nicht wechselwirkender Quasiteilchen. Bei entsprechender Wahl von H_0 können an die Stelle dieser Quasiteilchen auch die freien Teilchen treten.

Um die Greensche Funktion $G_{ij}(t)$ des vollen Problems durch $G_{ij}^0(t)$ auszudrücken, geht man zunächst von der Schrödingerdarstellung, in der das System durch den Grundzustand $|\Phi(t)\rangle$ und die Wechselwirkung H_w beschrieben wird, in das Wechselwirkungsbild über

$$H_w \rightarrow H_w(t) = e^{iH_0 t} H_w e^{-iH_0 t}, \quad (8)$$

$$|\Phi(t)\rangle \rightarrow |\Phi_w(t)\rangle = e^{iH_0 t} |\Phi(t)\rangle. \quad (9)$$

Die Bewegungsgleichung für $|\Phi_w(t)\rangle$

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\Phi_w(t)\rangle = H_w(t) |\Phi_w(t)\rangle \quad (10)$$

oder

$$|\Phi_w(t > t_1)\rangle = |\Phi_w(t_1)\rangle + \frac{1}{i} \int_{t_1}^t H_w(t') |\Phi_w(t')\rangle dt' \quad (11)$$

hat die formale Lösung

$$|\Phi_w(t)\rangle = S(t, t') |\Phi_w(t')\rangle \quad (12)$$

mit

$$S(t, t') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t'}^t \dots \int_{t'}^t T\{H_w(t_1) \dots H_w(t_n)\} dt_1 \dots dt_n, \quad (13)$$

$$S(t, t') \cdot S(t', t'') = S(t, t''), \quad (14)$$

$$S(t, t')^{-1} = S(t', t). \quad (15)$$

Um nun die Zustände des Wechselwirkungsbildes in die Zustände des Heisenbergbildes überführen zu können, nimmt man an, daß die Störwechselwirkung H_w hinreichend langsam eingeschaltet wird (adiabatisches Einschalten)

$$H_w(t) \rightarrow H_w(t) e^{-\eta|t|} \quad \eta \text{ hinreichend klein.} \quad (16)$$

Zur Zeit $t = -\infty$ setzt man den Wechselwirkungszustand gleich dem Heisenbergzustand des ungestörten Systems $|\Phi_H^0\rangle$, d.h. man tut so, als existiere zu diesem Zeitpunkt das durch $G_{ij}^0(t)$ beschriebene System nichtwechselwirkender Quasiteilchen

$$|\Phi_w(-\infty)\rangle = |\Phi_H^0\rangle. \quad (17)$$

Überträgt man jetzt noch die Zeitabhängigkeit auf die Operatoren

$$F(t) \rightarrow S^{-1}(t) \cdot F(t) \cdot S(t) \quad \text{mit} \quad S(t) = S(t, -\infty), \quad (18)$$

so wird:

$$\begin{aligned} G_{ij}(t) &= -i \langle \Phi_H(N) | T\{a_i(t) a_j^+\} | \Phi_H(N) \rangle \\ &= \begin{cases} -i \langle \Phi_H^0(N) | S^{-1}(t) a_i(t) S(t) S^{-1}(0) a_j^+ S(0) | \Phi_H^0(N) \rangle & t > 0 \\ +i \langle \Phi_H^0(N) | S^{-1}(0) a_j^+ S(0) S^{-1}(t) a_i(t) S(t) | \Phi_H^0(N) \rangle & t \leq 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (19)$$

Da der Grundzustand nicht entartet ist, erfolgt bei hinreichend langsamem Einschalten eine Grundzustandsänderung ohne Beteiligung von angeregten Zuständen, d. h.

$$|\Phi_w(\infty)\rangle = |\Phi_H^0\rangle \langle \Phi_H^0 | \Phi_w(\infty)\rangle = |\Phi_H^0\rangle \langle \Phi_H^0 | S(\infty) | \Phi_H^0\rangle. \quad (20)$$

Nach Einsetzen von (20) ergibt sich unter Berücksichtigung von (14) und (15)

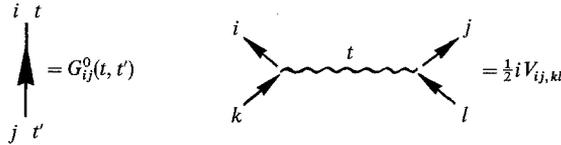
$$G_{ij}(t) = -i \frac{\langle \Phi_H^0(N) | T\{a_i(t) a_j^+ S(\infty)\} | \Phi_H^0(N) \rangle}{\langle \Phi_H^0(N) | S(\infty) | \Phi_H^0(N) \rangle} \quad (21)$$

mit

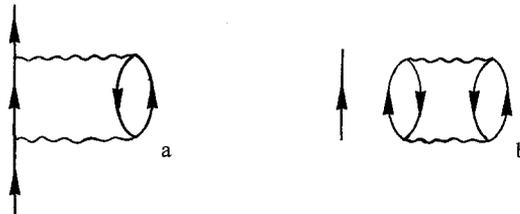
$$T\{a_i(t) a_j^+ S(\infty)\} = \begin{cases} S(\infty, t) a_i(t) S(t, 0) a_j^+ S(0) & t > 0 \\ -S(\infty, 0) a_j^+ S(0, t) a_i(t) S(t) & t \leq 0. \end{cases}$$

Zur expliziten Behandlung dieses Ausdruckes wird die Entwicklung von $S(\infty)$ bis zu einer bestimmten Ordnung eingesetzt. Die auftretenden Terme werden unter

Anwendung des *Wick'schen Theorems* [15] mit Hilfe von *Feynmangraphen* ausgewertet. Den in den Graphen vorkommenden Symbolen ist folgende Bedeutung zugeordnet:



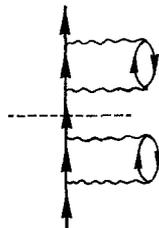
Die bei der Auswertung von (21) auftretenden Graphen lassen sich in zwei Kategorien einteilen, nämlich in *verkettete* (z.B. a) und *unverkettete* (z.B. b) Graphen.



Man kann zeigen, daß sich bei Fortsetzung der störungstheoretischen Entwicklung bis zu unendlicher Ordnung alle in der Entwicklung des Zählers von (21) auftretenden unverketteten Graphen gerade gegen die Gesamtheit der bei der Entwicklung des Nenners vorkommenden Graphen wegheben (*linked cluster theorem* [16]). Demzufolge kann man schreiben

$$G_{ij}(t) = -i \langle \Phi_H^0(N) | T \{ a_i(t) a_j^+ S(\infty) \} | \Phi_H^0(N) \rangle \text{ verkettet.} \tag{23}$$

Bei den in höherer Ordnung auftretenden Graphen läßt sich eine weitere Klassifizierung vornehmen. Man findet Graphen folgender Struktur:



Diese Graphen zerfallen beim Durchschneiden einer einzigen G_0 -Linie (angedeutet durch -----) in zwei miteinander nicht verbundene Teile. Solche Graphen bezeichnet man als *reduzibel*; Graphen, die sich auf diese Weise nicht in zwei Teile zerlegen lassen als *irreduzibel*. Die Gesamtheit der irreduziblen Graphen, bei denen die beiden äußeren G_0 -Linien entfernt wurden, bezeichnet man als *Massenoperator* \mathbb{M} .

Den Beitrag aller Graphen zu $G_{ij}(t)$, die man bei Fortsetzung der Störungstheorie bis zu unendlicher Ordnung erhält, findet man, indem man den Massenoperator unendlich oft in eine G_0 -Linie einsetzt [8]:

$$\begin{aligned} \mathbb{G} &= \mathbb{G}^0 + \mathbb{G}^0 \mathbb{M} \mathbb{G}^0 + \mathbb{G}^0 \mathbb{M} \mathbb{G}^0 \mathbb{M} \mathbb{G}^0 + \dots \\ &= \mathbb{G}^0 + \mathbb{G}^0 \underbrace{\mathbb{M}(\mathbb{G}^0 + \mathbb{G}^0 \mathbb{M} \mathbb{G}^0 + \dots)}_{\mathbb{G}}. \end{aligned} \quad (24)$$

Man erhält die Dysongleichung

$$\mathbb{G} = \mathbb{G}^0 + \mathbb{G}^0 \mathbb{M} \mathbb{G}$$

oder

$$G_{ij}(t) = G_{ij}^0(t) + \sum_{kl} \iint G_{ik}^0(t, t') M_{kl}(t', t'') G_{lj}(t'') dt' dt''.$$

In der ω -Darstellung lautet die Dysongleichung

$$G_{ij}(\omega) = G_{ij}^0(\omega) + \sum G_{ik}^0(\omega) M_{kl}(\omega) G_{lj}(\omega) \quad (25)$$

oder

$$G_{ij}^{-1}(\omega) = G_{ij}^{0-1}(\omega) - M_{ij}(\omega).$$

Gleichung (25) bildet den Ausgangspunkt unserer weiteren Überlegungen: Wenn es möglich ist eine Zerlegung des Hamiltonoperators zu finden, die es gestattet, die freie Greensche Funktion exakt anzugeben, so besteht die wesentliche Aufgabe darin, den Massenoperator bis zu einer bestimmten Ordnung der störungstheoretischen Entwicklung zu berechnen. Das Aufsuchen derjenigen ω -Werte, für die $G_{ij}^{-1}(\omega)$ nach Einsetzen des so gewonnenen Massenoperators Eigenwerte vom Betrag Null besitzt, liefert neue, bis zur entsprechenden Ordnung verbesserte Werte für die Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten. Obwohl der Massenoperator nur in endlicher Ordnung berechnet wird, werden bei dieser Art des Vorgehens bestimmte Graphen, d.h. bestimmte störungstheoretische Terme bis zu unendlicher Ordnung berücksichtigt.

3.2. Wahl des ungestörten Problems

Für ein closed-shell System mit $N = 2n$ Elektronen kann man immer einen Ansatz wählen, bei dem die Einteilchenfunktionen den Hartree-Fock-Operator

$$F = \sum_{ij} \left[h_{ij} + \sum_{j'=1}^N (V_{ij', j'j} - V_{ij', jj'}) \right] \tilde{a}_i^+ \tilde{a}_j \quad (26)$$

diagonalisieren, so daß gilt

$$F = \sum_i \varepsilon_i \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_i. \quad (27)$$

Die Indices i, j usw. sollen auch die Spinindices σ_i und σ_j enthalten. Für die Matrixelemente gilt dann folgende Vereinbarung

$$h_{ij} = \int d\tau \varphi_i^*(\mathbf{r}) (T + V(\mathbf{r})) \varphi_j(\mathbf{r}) \delta \sigma_i \sigma_j, \quad (28)$$

$$V_{ij, ik} = \iint d\tau d\tau' \varphi_i^*(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}') \delta \sigma_i \sigma_i \delta \sigma_j \sigma_k. \quad (29)$$

Die Eigenzustände φ_i von F werden als *kanonische Hartree-Fock-Orbitale* bezeichnet.

Da nach dem Theorem von Koopmans die Orbitalenergien ε_i der kanonischen Hartree-Fock-Orbitale nullte Näherungen für Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten darstellen, liegt es nahe, bei einer störungstheoretischen Entwicklung von eben diesen Orbitalen auszugehen, d.h. wir setzen

$$\mathbf{H}_0 = \mathbf{F} = \sum_i \varepsilon_i \mathbf{a}_i^\dagger \mathbf{a}_i. \quad (30)$$

Für die zugehörige freie Greensche Funktion $G_{ij}^0(t)$ erhalten wir

$$\begin{aligned} G_{ij}^0(t) &= -i \langle E_0^0(N) | \mathbf{T} \{ \mathbf{a}_i(t) \mathbf{a}_j^\dagger \} | E_0^0(N) \rangle \\ &= \begin{cases} -i \langle E_0^0(N) | e^{iH_0 t} \mathbf{a}_i e^{-iH_0 t} \mathbf{a}_j^\dagger | E_0^0(N) \rangle & t > 0 \\ i \langle E_0^0(N) | \mathbf{a}_j^\dagger e^{iH_0 t} \mathbf{a}_i e^{-iH_0 t} | E_0^0(N) \rangle & t \leq 0 \end{cases} \\ &= \begin{cases} -i e^{-i\varepsilon_j t} \delta_{ij} & j \notin \{\text{bes.}\}, t > 0 \\ +i e^{-i\varepsilon_j t} \delta_{ij} & j \in \{\text{bes.}\}, t \leq 0. \end{cases} \end{aligned} \quad (31)$$

{bes} ist die Menge der im Grundzustand zweifach besetzten Orbitale. In der ω -Darstellung wird

$$G_{ij}^0(\omega) = \frac{\delta_{ij}}{\omega - \varepsilon_j + i\eta} + \frac{\delta_{ij}}{\omega - \varepsilon_j - i\eta} \cdot \quad (32)$$

$$j \notin \{\text{bes}\} \qquad j \in \{\text{bes}\}$$

Die freie Greensche Funktion reproduziert das mit der speziellen Wahl von \mathbf{H}_0 implizierte Ergebnis: Die Orbitalenergien der besetzten kanonischen Hartree-Fock-Orbitale sind nullte Näherungen für die Ionisierungsenergien und die der unbesetzten kanonischen Hartree-Fock-Orbitale nullte Näherungen für die Elektronenaffinitäten.

Um die bei Anwendung des Koopmansschen Theorems vernachlässigten Reorganisations- und Korrelationseffekte wenigstens teilweise zu berücksichtigen, müssen wir den Massenoperator näherungsweise berechnen. Dazu formen wir den Hamiltonoperator des vollen Problems

$$\mathbf{H} = \sum_{ij} h_{ij} \tilde{\mathbf{a}}_i^\dagger \tilde{\mathbf{a}}_j + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ k,l}} V_{ij,kl} \tilde{\mathbf{a}}_i^\dagger \tilde{\mathbf{a}}_j^\dagger \tilde{\mathbf{a}}_l \tilde{\mathbf{a}}_k \quad (33)$$

in folgender Weise um

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= \sum_{ij} \left[h_{ij} + \sum_{j'=1}^N (V_{ij',jj'} - V_{ij',jj}) - \sum_{j'=1}^N (V_{ij',jj'} - V_{ij',jj}) \right] \tilde{\mathbf{a}}_i^\dagger \tilde{\mathbf{a}}_j \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ij,kl} \tilde{\mathbf{a}}_i^\dagger \tilde{\mathbf{a}}_j^\dagger \tilde{\mathbf{a}}_l \tilde{\mathbf{a}}_k. \end{aligned}$$

Mit der Abkürzung

$$v_{ij} = \sum_{j'=1}^N (V_{ij',jj'} - V_{ij',jj}) \quad (34)$$

und unter Berücksichtigung von (27) wird

$$\mathbf{H} = \sum_i \varepsilon_i \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_i - \sum_{ij} v_{ij} \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} V_{ij,kl} \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j^+ \mathbf{a}_l \mathbf{a}_k. \quad (35)$$

Aus (7), (35) und (30) erhalten wir schließlich

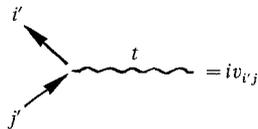
$$\mathbf{H}_w = - \sum_{i,j} v_{ij} \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ k,l}} V_{ij,kl} \mathbf{a}_i^+ \mathbf{a}_j^+ \mathbf{a}_l \mathbf{a}_k. \quad (36)$$

3.3. Berechnung des Massenoperators bis zur zweiten Ordnung

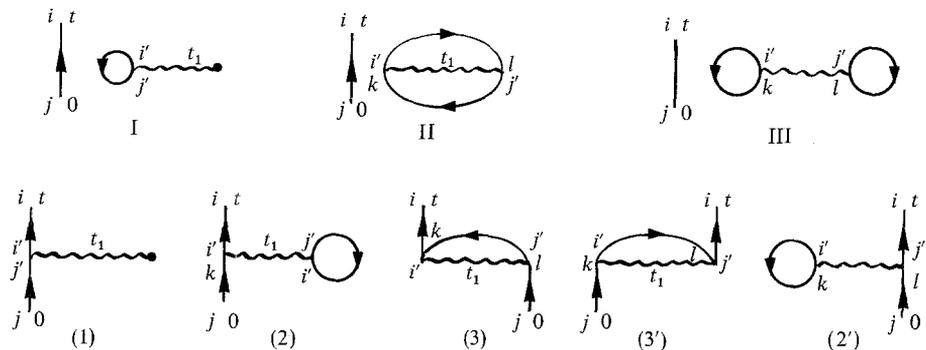
Um den Massenoperator in einer bestimmten Ordnung zu berechnen hat man die Entwicklung von $\mathbf{S}(\infty)$ aus (23) bis zur entsprechenden Ordnung in (21) einzusetzen und alle bei der Auswertung des Zählers auftretenden irreduziblen Graphen zu ermitteln. Geht man bei der Entwicklung von $\mathbf{S}(\infty)$ bis zu den Gliedern zweiter Ordnung in \mathbf{H}_w , so erhält man folgende Terme:

$$\begin{aligned} & -i \langle \Phi_H^0(N) | \mathbf{T} \{ \mathbf{a}_i(t) \mathbf{a}_j^+ \mathbf{S}(\infty) \} | \Phi_H^0(N) \rangle \\ &= -i \langle \Phi_H^0(N) | \mathbf{T} \{ \mathbf{a}_i(t) \mathbf{a}_j^+ \} | \Phi_H^0(N) \rangle - \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \Phi_H^0(N) | \mathbf{T} \{ \mathbf{a}_i(t) \mathbf{a}_j^+ \mathbf{H}_w(t_1) \} | \Phi_H^0(N) \rangle dt_1 \\ &+ \frac{i}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \Phi_H^0(N) | \mathbf{T} \{ \mathbf{a}_i(t) \mathbf{a}_j^+ \mathbf{H}_w(t_1) \mathbf{H}_w(t_2) \} | \Phi_H^0(N) \rangle dt_1 dt_2. \end{aligned} \quad (37)$$

Zur Auswertung dieser Terme ordnen wir der in \mathbf{H}_w auftretenden Wechselwirkung v_{ij} folgendes Symbol zu:



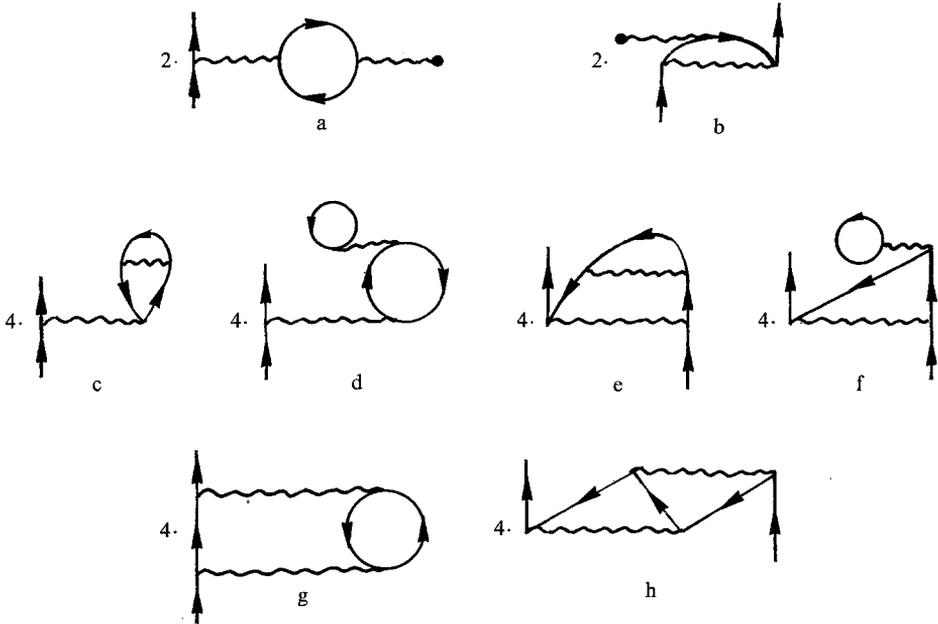
Damit und mit den in (22) definierten Symbolen lassen sich diejenigen Beiträge der störungstheoretischen Entwicklung, die in \mathbf{H}_w von erster Ordnung sind, folgendermaßen darstellen:



Da nach (23) die unverketteten Graphen I, II und III für die störungstheoretische Entwicklung von $G_{ij}(t)$ nicht in Betracht zu ziehen sind, haben wir im weiteren nur die verketteten Graphen zu diskutieren. Durch Umbenennung des Summationsindizes läßt sich zeigen, daß die Graphen 2 und 2' sowie 3 und 3' den gleichen Beitrag liefern. Zwischen den verbleibenden Graphen besteht aber wegen der Definition von v_{ij} aus (34) folgende Beziehung:

$$2 \cdot \begin{array}{c} i \quad t \\ | \\ i' \\ | \\ k \\ | \\ j \quad 0 \end{array} \begin{array}{c} t_1 \\ \text{---} \\ j' \\ \text{---} \\ l \end{array} \begin{array}{c} \circ \\ \text{---} \\ \circ \end{array} + 2 \cdot \begin{array}{c} i \quad t \\ | \\ i' \\ \text{---} \\ k \\ \text{---} \\ t_1 \\ \text{---} \\ l \\ | \\ j \quad 0 \end{array} \begin{array}{c} \circ \\ \text{---} \\ \circ \end{array} = - \begin{array}{c} i \quad t \\ | \\ i' \\ | \\ k \\ | \\ j \quad 0 \end{array} \begin{array}{c} t_1 \\ \text{---} \\ \bullet \end{array}$$

d.h. die Terme erster Ordnung liefern keinen Beitrag zur Entwicklung von $G_{ij}(t)$. In zweiter Ordnung treten folgende irreduzible Graphen auf:



Wegen der Gültigkeit von (39) heben sich die Graphen a gegen die Graphen c und d, und die Graphen b gegen e und f weg. Folglich liefern in zweiter Ordnung nur die Graphen g und h einen Beitrag zur störungstheoretischen Entwicklung von $G_{ij}(t)$. Nach Entfernung der beiden äußeren G^0 -Linien erhalten wir als Beiträge zum Massenoperator zweiter Ordnung:



Nach Ausführung der Fouriertransformation wird:

$$\begin{aligned}
 M_{ij}^{(2)}(\omega) = & \sum_{j' \in \{\text{bes}\}} \sum_{k, l \notin \{\text{bes}\}} (V_{ij', kl} - V_{ij', lk}) V_{lk, j'j} \frac{1}{\varepsilon_{j'} - \varepsilon_k - \varepsilon_l + \omega + i\eta} \\
 & + \sum_{j' \notin \{\text{bes}\}} \sum_{k, l \in \{\text{bes}\}} (V_{ij', kl} - V_{ij', lk}) V_{lk, j'j} \frac{1}{\varepsilon_{j'} - \varepsilon_k - \varepsilon_l + \omega - i\eta}.
 \end{aligned}
 \tag{40}$$

Durch Einsetzen von $M_{ij}^{(2)}(\omega)$ aus (40) und von $G_{ij}^0(\omega)$ aus (32) in die Dysongleichung (25) erhalten wir schließlich:

$$G_{ij}^{(2)-1}(\omega) = (\omega - \varepsilon_i) \delta_{ij} - M_{ij}^{(2)}(\omega).
 \tag{41}$$

Sind die kanonischen Lösungen des Hartree-Fock-Problems in einer bestimmten Näherung bekannt, so läßt sich $M_{ij}^{(2)}(\omega)$ auf dem Niveau dieser Näherung berechnen. Das Aufsuchen der Nullstellen von $G_{ij}^{(2)-1}$, d.h. die Ermittlung derjenigen ω -Werte, für die die Matrix der $G_{ij}^{(2)-1}$ Eigenwerte vom Betrag Null besitzt, liefert dann die gesuchten neuen Werte für Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten. Wegen der ω -Abhängigkeit von $M_{ij}^{(2)}$ führt das Aufsuchen der Nullstellen allerdings auf ein nichtlineares Problem. Auf die Behandlung dieses Problems werden wir im Zusammenhang mit numerischen Rechnungen in [7] eingehen. In der vorliegenden Arbeit wollen wir uns darauf beschränken, einige qualitative Folgerungen zu diskutieren, die sich aus den Gln.(32), (40) und (41) ableiten lassen.

4. Diskussion

Ziel unserer Untersuchungen war es, die Pole der Greenschen Zweipunktfunktion mit Hilfe einer störungstheoretischen Entwicklung zu berechnen. In nullter Ordnung entsprechen die Pole den Energien derjenigen Quasiteilchen, die durch die freie Greensche Funktion G_{ij}^0 beschrieben werden. Das Verschwinden des Massenoperators erster Ordnung, das dazu führt, daß auch die Pole von $G_{ij}^{(1)}$ durch die gleichen Quasiteilchenenergien bestimmt werden, ist eine Folge der speziellen Wahl der für die störungstheoretische Entwicklung verwendeten Basis: Wären wir nicht von den kanonischen Lösungen des Hartree-Fock-Problems ausgegangen, sondern z.B. von den nicht wechselwirkenden Teilchen mit

$$H_0 = \sum_{ij} h_{ij} a_i^+ a_j,$$

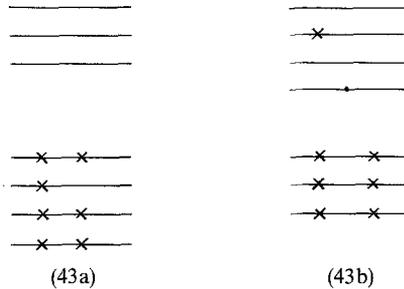
so hätte eine selbstkonsistente Entwicklung in erster Ordnung gerade auf die Quasiteilchen geführt, die durch die Hartree-Fock-Gleichungen beschrieben werden [17].

Verallgemeinert heißt das, daß eine selbstkonsistente Entwicklung in erster Ordnung das gleiche Ergebnis liefert, wie das Koopmanssche Theorem:

$$\begin{aligned}
 I_i^{(1)} &= -\varepsilon_i & i \in \{\text{bes}\}, \\
 A_i^{(1)} &= -\varepsilon_i & i \notin \{\text{bes}\}.
 \end{aligned}
 \tag{42}$$

Berücksichtigt man, daß den Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten Übergänge vom Grundzustand des N -Teilchensystems in Zustände des $(N - 1)$ -

bzw. $(N + 1)$ -Teilchensystems entsprechen, so bedeutet das, daß in erster Ordnung über die Greensche Zweipunktfunktion nur solche angeregte Zustände des $(N - 1)$ - bzw. $(N + 1)$ -Teilchensystems erfaßt werden, die im Hartree-Fock-Bild durch Einloch- (43a) bzw. Einteilchenanregungen (43b) beschrieben werden.



Alle anderen angeregten Zustände des $(N - 1)$ - bzw. $(N + 1)$ -Teilchensystems müssen folglich bei Fortsetzung der störungstheoretischen Entwicklung über den Massenoperator erfaßt werden.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde darauf hingewiesen, daß in der Photoelektronenspektroskopie in erster Linie die Ionisierungen beobachtet werden, die zu angeregten Zuständen des $(N - 1)$ -Teilchensystems führen, welche gerade den *Einloch-anregungen* vom Typ (43a) entsprechen. Für die Interpretation der Photoelektronenspektren und für das theoretische Verständnis der gegenüber dem Koopmansschen Theorem auftretenden Abweichungen ist es demzufolge von besonderem Interesse zu untersuchen, inwieweit die Pole von $G_{ij}^{(2)}$ mit denen von $G_{ij}^{(1)}$ korreliert und inwieweit allgemeine Aussagen über eventuell auftretende Verschiebungen gemacht werden können.

4.1. Einfluß des Massenoperators in 2. Ordnung

Aus (40) ist ersichtlich, daß der Massenoperator selbst Pole besitzt. Diese liegen oberhalb bzw. unterhalb der reellen Achse der komplexen ω -Ebene bei

$$\omega = \varepsilon_l + \varepsilon_k - \varepsilon_j \pm i\eta. \quad (44)$$

Bezeichnen wir das höchste besetzte Orbital des N -Elektronensystems mit φ_m und die Energielücke zwischen φ_m und dem niedrigsten unbesetzten Orbital φ_{m+1} mit

$$\Delta = \varepsilon_{m+1} - \varepsilon_m, \quad (45)$$

so folgt für die aus dem ersten Term von (40) resultierenden Pole, die wir mit M^+ bezeichnen wollen,

$$\operatorname{Re} M^+ \geq \varepsilon_{m+1} + \varepsilon_{m+1} - \varepsilon_m = \varepsilon_{m+1} + \Delta, \quad (46a)$$

d.h. der energetisch niedrigste Pol dieser Art liegt gerade um Δ oberhalb von $-\varepsilon_{m+1}$ (vgl. Fig. 2). Entsprechend gilt für die aus dem zweiten Term von (40) hervorgehenden Pole

$$\operatorname{Re} M^- \leq \varepsilon_m + \varepsilon_m - \varepsilon_{m+1} = \varepsilon_m - \Delta. \quad (46b)$$

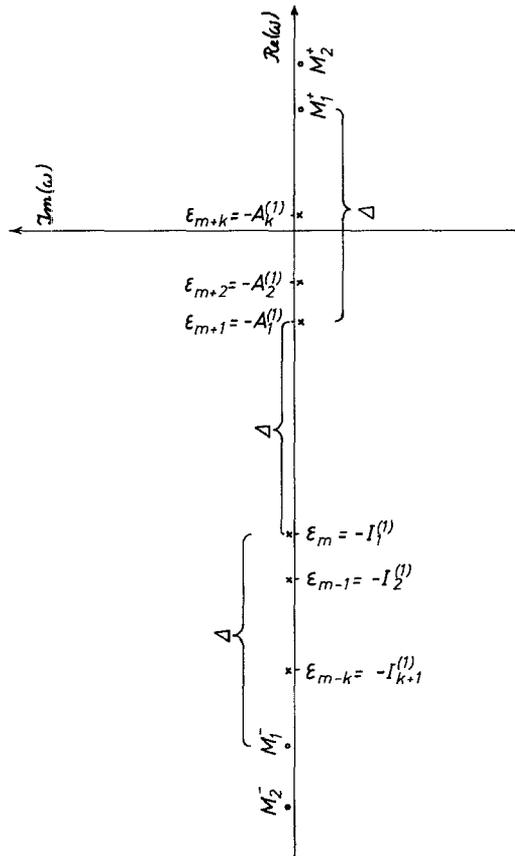
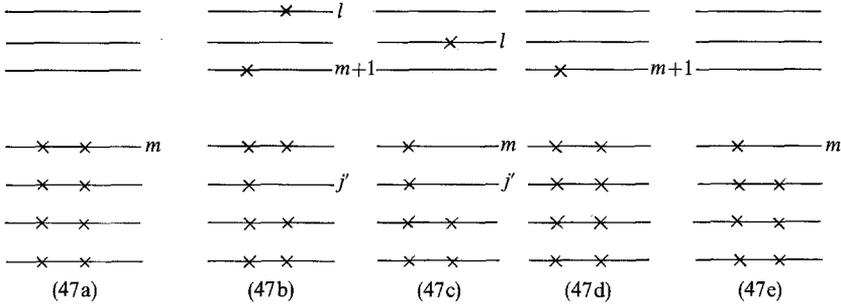


Fig. 2. Lage der Pole der freien Greenschen Funktion G^0 und des Massenoperators zweiter Ordnung $M^{(2)}$ in der komplexen ω -Ebene

Diese Pole liegen mindestens um Δ unterhalb von $-I_1^{(1)}$. Da der energetische Abstand zwischen φ_m und φ_{m+1} bei neutralen Molekülen mit abgeschlossener Schale in den meisten Fällen erheblich größer ist, als der Abstand zwischen den obersten der besetzten und zwischen den niedrigsten der unbesetzten Orbitale, liegen bei diesen Systemen im allgemeinen mehrere Nullstellen von G_{ij}^{0-1} , d.h. mehrere $-I^{(1)}$ und $-A^{(1)}$ zwischen M_1^+ und M_1^- (Fig. 2).

Im Hartree-Fock-Bild stehen die Pole M^+ mit Einteilchenzuständen in Beziehung, bei denen sich relativ zum Grundzustand des N -Teilchensystems (47a) ein zusätzliches Teilchen im Orbital φ_k befindet und gleichzeitig ein Teilchen aus dem Orbital φ_j in das Orbital φ_l überführt ist. Umgekehrt entsprechen die Pole M^- solchen Zuständen, bei denen ein Teilchen aus dem Orbital φ_k entfernt und ein anderes aus dem Orbital φ_j in das Orbital φ_l gebracht ist. Ist insbesondere k gleich $m+1$ (47b) bzw. $m-1$ (47c) so entspricht ein Übergang aus dem Grundzustand des $(N+1)$ - bzw. $(N-1)$ -Teilchensystems (47d und 47e) in einen der Zustände (47b) bzw. (47c) einer Einteilchenanregung. Es ist bekannt, daß diese

Einteilchenanregungen sehr wesentlich zu energetisch niedrig liegenden elektronisch angeregten Zuständen von Radikationen beitragen. Übergänge, die in diese Zustände führen, sind in vielen Fällen optisch erlaubt und dementsprechend in den Elektronenspektren gut zu beobachten [18]. Geht man dagegen vom Grundzustand des N -Teilchensystems (47a) aus, so entspricht der in der Photoelektronenspektroskopie im allgemeinen nicht zu beobachtende Übergang in einen der Zustände (47b) oder (47c) einem Zweiteilchenprozess.



Untersuchen wir jetzt den Einfluß des Massenoperators (40) auf diejenigen Pole der freien Greenschen Funktion (32), die zwischen M_1^- und M_1^+ liegen. Wir gehen dabei von der Voraussetzung aus, daß die Nichtdiagonalelemente $M_{ij}^{(2)}$ von $\mathbb{M}^{(2)}$ klein sind gegenüber der Differenz zwischen den Orbitalenergien ε_i und ε_j . Wie sich zeigt [7] ist diese Voraussetzung fast immer erfüllt, wenn es sich nicht um entartete oder fast entartete Orbitale handelt. $G_{ij}^{(2)-1}$ ist dann in der Umgebung von $\omega = \varepsilon_i$ im wesentlichen durch den Diagonalterm $M_{ii}^{(2)}(\omega)$ von $\mathbb{M}^{(2)}$ bestimmt:

$$G_{ij}^{(2)-1}(\omega \approx \varepsilon_i) \approx \omega - \varepsilon_i - M_{ii}^{(2)} \cdot \delta_{ij} = -M_{ii}^{(2)} \cdot \delta_{ij}. \quad (48)$$

Durch Ausführung der Spinsummation und Umformung erhält man für die beiden formal äquivalenten Terme von $M_{ii}^{(2)}$

$$\begin{aligned} & \sum_{j'} \sum_{k,l} (V_{ij',kl} - V_{ij',lk}) V_{lk,j'i} \frac{1}{\varepsilon_{j'} - \varepsilon_k - \varepsilon_l + \omega} \rightarrow \\ & \sum_{j'} \sum_k V_{ij',kk}^2 \frac{1}{\varepsilon_{j'} - 2\varepsilon_k + \omega} \\ & + \sum_{j'} \sum_{k < l} \frac{1}{\varepsilon_{j'} - \varepsilon_k - \varepsilon_l + \omega} (V_{ij',kl}^2 + V_{ij',lk}^2 + (V_{ij',kl} - V_{ij',lk})^2). \end{aligned} \quad (49)$$

Aus (49) folgt, daß das Vorzeichen der beiden Terme von $M_{ii}^{(2)}$ nur durch den Resonanznenner bestimmt wird. Für den rechtsseitigen Grenzwert von M_1^- erhält man

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \operatorname{Re} M_{ii}^{(2)}(M_1^- + \eta) = +\infty$$

und für den linksseitigen Grenzwert von M_1^+

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \operatorname{Re} M_{ii}^{(2)}(M_1^+ - \eta) = -\infty.$$

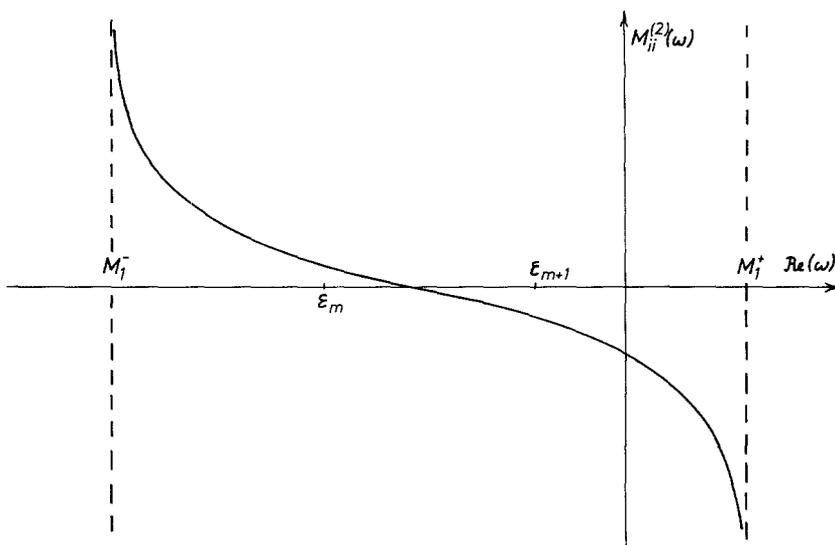


Fig. 3. Qualitatives Verhalten eines Diagonalterms von $\mathbb{M}^{(2)}$ im Bereich zwischen M_1^- und M_1^+

Da die V -Terme selbst nicht von ω abhängen, ist $M_{ii}^{(2)}(\omega)$ im Bereich zwischen M_1^- und M_1^+ außerdem eine monotone Funktion von ω . Für das qualitative Verhalten von $M_{ii}^{(2)}(\omega)$ ergibt sich damit im untersuchten Bereich das in Fig. 3 dargestellte Bild. Ist der Beitrag der beiden Summen in (40) von gleicher Größenordnung, so liegt der Nulldurchgang von $M_{ii}^{(2)}$ zwischen $\omega = \epsilon_m$ und $\omega = \epsilon_{m+1}$.

Zusammen mit (48) lassen sich aus Fig. 3 folgende Konsequenzen ziehen:

a) Solange der Betrag von $M_{ii}^{(2)}$ kleiner ist als der Betrag des Abstandes von ϵ_i zum Pol M_1^+ oder M_1^- , kann der Pol von $G_{ij}^{(2)}$ als ein Pol betrachtet werden, der durch Verschiebung aus einem Pol von G_{ij}^0 hervorgeht.

b) Erfolgt der Nulldurchgang von $M_{ii}^{(2)}(\omega)$ zwischen $\omega = \epsilon_m$ und $\omega = \epsilon_{m+1}$, so wird der entsprechende Pol von G^0 zu größeren ω -Werten hin verschoben, wenn ϵ_i zwischen M_1^- und ϵ_m liegt. Liegt der Pol von G^0 dagegen zwischen ϵ_{m-1} und M_1^+ , so erfolgt eine Verschiebung in Richtung kleinerer ω -Werte. Die durch den Massenoperator 2. Ordnung hervorgerufenen Verschiebungen wirken sich in diesem Bereich so aus, daß die Ionisierungsenergien gegenüber dem Koopmansschen Theorem verkleinert und die Elektronenaffinitäten vergrößert werden.

c) $M_{ii}^{(2)}(\omega)$ hängt über die V -Terme vom gerade betrachteten ϵ_i ab. Sind die V -Terme für verschiedene ϵ_i von gleicher Größenordnung, so ist die Verschiebung gegenüber der nullten Ordnung wegen der ω -Abhängigkeit von $M_{ii}^{(2)}$ umso größer, je näher das betrachtete ϵ_i an den Polen M_1^- oder M_1^+ liegt. Es ist jedoch durchaus denkbar, daß sich die Größenordnung der V -Terme für verschiedene Orbitale, insbesondere z.B. für π - und σ -Orbitale, deutlich unterscheidet. Es ist deshalb nicht generell damit zu rechnen, daß – wie in den von Basch *et al.* untersuchten Beispielen [18] – die Abweichung vom Koopmansschen Theorem umso größer wird, je höher die Ionisierungsenergie ist. Man vergleiche als Gegenbeispiel die in Tabelle 1 für Formaldehyd angegebenen Daten.

d) Für Orbitale, deren Energie im Bereich $\varepsilon_i < M_1^-$ oder $\varepsilon_i > M_1^+$ liegt, gelten die hier durchgeführten Betrachtungen nicht. In diesem Bereich sind durchaus gegenläufige Verschiebungen möglich. Eine eingehende Analyse dieses Bereichs erfolgt in [21].

Die Aussagen b) und c) stimmen qualitativ mit dem überein, was man beim Vergleich experimenteller Ionisierungsenergien mit den unter Anwendung des Koopmansschen Theorems berechneten Werten beobachtet. Inwieweit die auftretenden Abweichungen mit den hier entwickelten Näherungen auch quantitativ erfaßt werden können, d.h. welcher Teil der Reorganisations- und Korrelations-effekte bei Entwicklung des Massenoperators bis zur zweiten Ordnung tatsächlich erfaßt wird, läßt sich erst abschätzen, wenn eine größere Zahl von numerischen Rechnungen vorliegt.

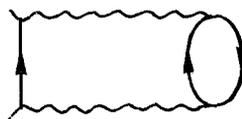
4.2. Gültigkeitsbereich

Prinzipiell ist der verwendete Formalismus sowohl auf closed-shell- als auch auf open-shell-Systeme anwendbar. Zur Ableitung der speziellen Näherungen wurde jedoch in (27) vorausgesetzt, daß die verwendete Basis den Hartree-Fock-Operator diagonalisiert. Diese Voraussetzung ist in voller Allgemeinheit nur für closed-shell-Systeme erfüllt. Demzufolge ist die Beziehung (40) nur dann anwendbar, wenn das N -Elektronensystem, dessen Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten berechnet werden sollen, ein closed-shell-System ist.

Beim Vergleich mit experimentellen Daten ist außerdem zu beachten, daß das Hartree-Fock-Problem parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt. Wird es für einen bestimmten Satz von Kernkoordinaten gelöst, so werden die über H_w erfaßten Wechselwirkungen für die gleichen Kernkoordinaten berechnet. Sind diese Koordinaten die Gleichgewichtskoordinaten des Grundzustands des N -Elektronensystems, so heißt das, daß die in höherer Ordnung berechneten Pole analog zur Anwendung des Koopmanschen Theorems mit *vertikalen* Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten zu identifizieren sind.

4.3. Konvergenz der störungstheoretischen Entwicklung

Konvergenzprobleme treten ganz allgemein deshalb auf, weil man die störungstheoretische Entwicklung notgedrungenmaßen an irgend einer Stelle abbrechen muß. Ein solcher Abbruch bedeutet, daß man in der Entwicklung nur bestimmte Graphen berücksichtigt. Jeder Graph entspricht aber im Prinzip – bei wirklich vollständiger Basis – einer unendlichen Summe und man kann nicht davon ausgehen, daß jede dieser Summen für sich konvergiert. So divergiert z.B. beim dreidimensionalen Elektronengas der Beitrag, den das *Ringdiagramm* zweiter Ordnung (50) liefert [19]. Um Konvergenz zu erhalten, muß man in diesem Fall die Beiträge aller Ringdiagramme bis zu unendlicher Ordnung aufsummieren (RPA-Näherung).



Mit dieser Näherung werden allerdings nur im *high-density-Fall* wesentliche Beiträge der störungstheoretischen Entwicklung erfaßt [20]. Von high density spricht man, wenn der mittlere Abstand zwischen den Teilchen klein ist gegenüber der mittleren Reichweite der Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen. Ist umgekehrt der mittlere Abstand der Teilchen groß gegenüber der mittleren Reichweite der Wechselwirkung, (*low-density-Fall*), so liefern die Ringdiagramme keinen entscheidenden Beitrag. Hier spielen die sogenannten Leitergraphen die wesentliche Rolle.

Für den Fall der *intermediate-density*, der bei Molekülen realisiert ist, ist kein allgemeines Lösungsschema wie bei den beiden oben genannten Grenzfällen bekannt. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß der Beitrag, den der Ringgraph zweiter Ordnung zum Massenoperator liefert, in diesem Fall divergiert. Sollten dennoch Schwierigkeiten auftreten, so lassen sich diese dadurch umgehen, daß man ausgehend vom Massenoperator zweiter Ordnung das Problem in selbstkonsistenter Weise löst [21].

5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein störungstheoretisches Verfahren entwickelt, das es ermöglicht, die durch Reorganisations- und Korrelationseffekte hervorgerufenen Abweichungen vom Koopmansschen Theorem direkt zu erfassen. Gegenüber der Berechnung von Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten als Differenz von Gesamtenergien hat ein solches Verfahren den Vorteil, daß nur eine relativ kleine Korrekturgröße berechnet werden muß. Darüberhinaus bleibt das Einteilchenbild, das einen Zusammenhang mit Molekülorbitalen herstellt und dadurch eine anschauliche Interpretation von Ionisierungsenergien ermöglicht, weitgehend erhalten. Sollte es sich zeigen, daß die hier vorgeschlagene Näherung – oder eine eventuelle Erweiterung – die beobachteten Abweichungen auch quantitativ ausreichend beschreibt, so ist es durchaus denkbar, daß dieses Verfahren auch bei semiempirischen Rechnungen, wie man sie heute in großem Umfang zur Interpretation von Photoelektronenspektren größerer Moleküle heranzieht, angewandt werden kann.

Wir danken den Herren F. Metz und L. Cederbaum für ihre intensive Mitarbeit; Frau Dr. Liselotte Becker für viele anregende Diskussionen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die gewährte finanzielle Unterstützung.

Literatur

1. Koopmans, T.: *Physica* **1**, 104 (1933).
2. Richards, W. G.: *J. Mass spectrom. Ion Physics* **2**, 419 (1969).
3. Turner, D. W., Baker, C., Baker, A.-D., Brundle, C. R.: *Molecular photoelectron spectroscopy*. London: Wiley Interscience 1970.
4. Siegbahn, K., *et al.*: *ESCA – atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy*. Uppsala: Almqvist & Wiksells 1967.
5. Brailsford, B. F., Ford, B., Hall, G. G.: *Lecture given at the conference on Photoionization Phenomena and Photoelectron Spectroscopy held at the University of Oxford, 14.–16. September 1970*. In diesem Vortrag wurde von B. F. Brailsford ebenfalls auf die Möglichkeit hingewiesen, Greensche Funktionen für die Berechnung von Ionisierungsenergien zu verwenden.

6. Metz, F., Cederbaum, L., Hohlneicher, G.: In Vorbereitung; Metz, F.: Dissertation TU München, 1971.
7. Cederbaum, L., Peyerimhoff, S., Hohlneicher, G.: Chem. Physics Letters **11**, 421 (1971).
8. Nozières, P.: Theory of interacting fermi systems, S. 190. New York-Amsterdam: W. A. Benjamin 1964.
9. Puff, R. D.: Ann. Physik **13**, 317 (1961).
10. Linderberg, J., Öhrn, Y.: Proc. Roy. Soc. (London) **A 285**, 445 (1965).
11. Öhrn, Y., Linderberg, J.: Physic. Rev. **139**, A1065 (1965).
12. Linderberg, J., Öhrn, Y.: J. chem. Physics **49**, 710, 716 (1968).
13. — — Chem. Physics Letters **1**, 295 (1967).
14. Abrikosov, A., Gor'kov, L., Dzyaloshinskii, J.: Quantum field theoretical methods in statistical physics. Oxford: Pergamon Press 1965.
15. Wick, G. C.: Physic. Rev. **80**, 268 (1950).
16. Thouless, D. J.: Quantenmechanik der Vielteilchensysteme. Mannheim: Bibliographisches Institut, 1964.
17. — Quantenmechanik der Vielteilchensysteme, S. 64. Mannheim: Bibliographisches Institut 1964.
18. Basch, H., Robin, M. B., Kuebler, N. A., Baker, C., Turner, D. W.: J. chem. Physics **51**, 52 (1969).
19. Mattuck, R. D.: A guide to feynman diagrams in the many-body problem. London: McGraw-Hill 1967.
20. Gell-Mann, M., Brueckner, K. A.: Physic. Rev. **106**, 364 (1957).
21. Cederbaum, L.: Dissertation TU München (in Vorbereitung).
22. Peyerimhoff, S. D., Buenker, R. J.: Private Mitteilung.
23. Cade, P. E., Sales, K., Wahl, A. C.: J. chem. Physics **44**, 1973 (1966).

Dr. G. Hohlneicher
Institut für Physikalische Chemie
und Elektrochemie der TH München
D-8000 München 2, Arcisstr. 21
Deutschland