

# EINIGE BEMERKUNGEN ZUM KOMBINIERTEN NÄHERUNGSVERFAHREN UND ZUM EFFEKTIVEN POTENTIAL\* \*\*

Von

H. PREUSS

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PHYSIK UND ASTROPHYSIK, 8000 MÜNCHEN 23, BRD

(Eingegangen 3. II. 1969)

Nach einer kurzen Einführung in das kombinierte Näherungsverfahren werden damit die Bindungsenergien und Abstände der Alkalimolekülonen berechnet und die Frage nach der Existenz von Alkalihydridmolekülonen aufgeworfen. Bezüglich einer Verbesserung des Verfahrens wird ein Atomfunktionenansatz benutzt, der sich nur aus Exponentialausdrücken aufbaut. Weitere Verbesserungsmöglichkeiten werden diskutiert.

Ausgehend von diesen Untersuchungen wird die Rolle des effektiven Potentials im Rahmen von Mehrzentrenproblemen untersucht und ganz allgemein 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. Dabei wird eine Definition des Zusatzpotentials angegeben, die auf einem Variationsprinzip basiert und Möglichkeiten aufzeigt, wie das effektive Potential bestimmt werden kann. Ferner wird eine vor einiger Zeit vom Verfasser angegebene Güte- definition der Näherungslösungen der Schrödingergleichung mit einem schon bekannten Variationsverfahren in Zusammenhang gebracht, wobei der Begriff des effektiven Potentials notwendig ist.

## 1. Einführung

Das für die Valenzelektronen eines Atoms geltende Besetzungsverbot für die von den Rumpfelektronen voll besetzten Quantenzustände bewirkt, dass diese in höhere Zustände gedrängt werden. Mit Hilfe statistischer Betrachtungen lässt sich dieses Besetzungsverbot für den aus abgeschlossenen Schalen bestehenden Rumpf als eine nicht klassische Abstossungskraft formulieren, die zwischen Rumpf- und Valenzelektronen wirkt und die ein Zusatzpotential für die Valenzelektronen liefert, das die Erfüllung des Pauliprinzips zwischen Rumpf- und Valenzelektronen automatisch regelt [1]. Dieses Zusatzpotential ist, entsprechend unserer Voraussetzung abgeschlossener Schalen, kugelsymmetrisch und enthebt uns der Mühe, die Eigenfunktionen der einzelnen Valenzelektronen auf die der einzelnen Rumpfelektronen zu orthogonalisieren. Der dafür nötige Rechenaufwand ist bei grösseren Rümpfen sehr beträchtlich.

\* Herrn Prof. P. Gombás in Verehrung zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Die vorliegende Arbeit stellt eine Zusammenfassung der vom Verfasser in den letzten Jahren zu diesem Thema vorliegenden Publikationen und Diskussionen dar.

Man führt daher für das  $i$ -te Valenzelektron ein modifiziertes Potential  $\varphi$  ein, welches aus einem elektrostatischen Anteil und aus dem Zusatzpotential besteht

$$\Phi(i) = V(i) + V_z(i), \quad (1)$$

und hat im Ansatz für die Valenzelektronen die einzelnen Einelektronenfunktionen voneinander orthogonal zu machen und braucht bei der Berechnung der Energiewerte keine Rücksicht auf die Rumpfelektronen zu nehmen.

Das Vielelektronenproblem durch eine kombinierte Methode zu lösen, indem die Rumpfelektronen statistisch und die Valenzelektronen nach der Wellengleichung behandelt werden, hat zuerst HELLMANN [2] durchgeführt. Eine analytische Form des Zusatzpotentials wurde dann von GOMBÁS [1] [3] und FÉNYES [4] auf verschiedene Weise hergeleitet.

Für die praktische Anwendung setzte HELLMANN das Zusatzpotential analytisch an

$$V_z(r) = \frac{A}{r} e^{-2\mathcal{K}r}, \quad (2)$$

und bestimmte  $\mathcal{K}$  und  $A$  dadurch, dass die tiefsten Terme des freien Atoms möglichst gut übereinstimmen. Dieses Vorgehen ist oft mit Recht kritisiert worden, da das Zusatzpotential, wie GOMBÁS gezeigt hat [1], davon abhängt, in welchem Zustand sich das jeweilige Valenzelektron befindet. Mit anderen Worten, das Zusatzpotential, welches auf ein herausgegriffenes Valenzelektron wirkt, ist gleichzeitig auch eine Funktion des Quantenzustandes des Elektrons. Man muss daher dem Ansatz (2) die Bedeutung eines Mittelwertes beimessen und darf dann erwarten, dass auch die Ergebnisse nur in diesem Sinne verstanden werden können.

Andererseits geht dieses halbtheoretische Verfahren im Prinzip über die statistische Methode hinaus, da es auch der Polarisierung des Rumpfes durch das Valenzelektron und der Austauschwechselwirkung des Valenzelektrons mit den Rumpfelektronen Rechnung trägt. Man muss daher das kombinierte Näherungsverfahren als eine Modelrechnung ansehen, bei der man freilich schon ungefähr die gemachten Vernachlässigungen übersieht und darf diesen Rechnungen daher mehr orientierenden Charakter zumessen. Die Ergebnisse, auf die wir noch näher zu sprechen kommen werden, zeigen aber, dass in vielen Fällen auch eine quantitative Diskussion noch möglich ist.

Bei der Berechnung von Molekülproblemen treten weitere Schwierigkeiten auf, die besonders den Einsatz des Zusatzpotentials als Funktion der Elektronenzustände mit einem grossen rechnerischen Aufwand belasten. Zwar könnte man in erster Näherung die Wechselwirkungen der Rumpfe untereinander vernachlässigen, da es ohne weiteres möglich wäre, diese zum Beispiel nach der Störungsrechnung von LENZ [5] und JENSEN [6] ausreichend genau

zu berücksichtigen, doch treten Schwierigkeiten auf, Zusatzpotentiale der verschiedenen Zentren so aufeinander abzustimmen, dass sich die Valenzelektronen eines Moleküls noch in einem sinnvollen effektiven Potential befinden.

## 2. Bisherige Anwendungen

Nach Separation der Wellengleichung ergibt sich für den Radialanteil  $R(r)$  der  $\psi$ -Funktion die Differentialgleichung ( $Z$  bedeutet  $Z$ -fach geladener Rumpf) des Atomproblems zu

$$-\frac{1}{2} R''(r) - \frac{1}{r} R'(r) + \left[ \frac{A}{r} e^{-2\mathcal{H}r} + \frac{1}{2} l(l+1) \frac{1}{r^2} - \frac{z}{r} \right] R(r) = ER(r). \quad (3)$$

Die Bestimmung der  $\mathcal{H}$  und  $A$  (2) wurde mit Hilfe eines Variationsverfahrens durchgeführt [2] [7], in dem man für die ersten drei tiefsten Zustände des Atoms die Funktionen

$$\begin{aligned} R(1s) &= e^{-\varepsilon r}, \quad R(2p) = r e^{-\omega r}, \\ R(2s) &= \left( 1 - \frac{\varepsilon + \eta}{\varepsilon} r \right) e^{-\eta r} \end{aligned} \quad (4)$$

ansetzte und die Energien (5) bei festem  $A$  und  $\mathcal{H}$  zum Minimum machte:

$$\begin{aligned} E(1s) &= \frac{1}{2} \varepsilon^2 - Z\varepsilon + A\varepsilon \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon + \mathcal{H}} \right)^2, \\ E(2p) &= \frac{1}{2} \omega^2 - \frac{Z\omega}{2} + A \frac{\omega}{2} \left( \frac{\omega}{\omega + \mathcal{H}} \right)^4, \\ E(2s) &= \eta^2 \left( \frac{1}{6} + \frac{1}{1 - (\varepsilon/\eta) + (\varepsilon/\eta)^2} \right) - \\ &\quad - \frac{Z\eta}{2} \left( 1 + \frac{2 - (\varepsilon/\eta)}{1 - (\varepsilon/\eta) + (\varepsilon/\eta)^2} \right) + \\ &\quad + A\eta \frac{3 - 2 \frac{1 + \varepsilon/\eta}{1 + \mathcal{H}/\eta} + \frac{1}{2} \left( \frac{1 + \mathcal{H}/\eta}{1 + \varepsilon/\eta} \right)^2}{(1 + \mathcal{H}/\eta)^2 (1 - (\varepsilon/\eta) + (\varepsilon/\eta)^2)}. \end{aligned} \quad (5)$$

Dann wurden  $\mathcal{H}$  und  $A$  so gewählt, dass  $E(1s)$  mit dem empirischen tiefsten Term völlig übereinstimmte. Die folgende Tabelle I gibt die  $\mathcal{H}$  und  $A$ -Werte wieder sowie einen Vergleich der Energiewerte, wobei die höheren Terme möglichst gut zur Übereinstimmung mit den Experimentalwerten gebracht wurden.

Tabelle I

Die Konstanten  $\mathcal{H}$  und  $A$  sowie Energiewerte in eV für Alkaliatome und einige Erdalkali-Ionen

Atom	Konstanten		s-Grundterm		s-Term angeregt		p-Grundterm	
	$\times$	$A$	theor.	exp.	theor.	exp.	theor.	exp.
Na	0,536	1,826	5,12	5,12	1,85	1,94	2,92	3,02
K	0,449	1,989	4,32	4,32	1,63	1,73	2,73	2,71
Rb	0,358	1,640	4,16	4,16	1,69	1,68	2,56	2,58
Cs	0,333	1,672	3,87	3,87	1,53	1,59	2,45	2,46
Mg <sup>+</sup>	0,844	4,656	14,96	14,96	5,75	6,35	10,48	10,55
Ca <sup>+</sup>	0,506	3,653	11,81	11,81	4,91	5,37	8,80	8,69

Mit diesen justierten Zusatzpotentialen wurde u. a. in die Berechnung des metallischen Zustands eingegangen [7].

Für das K<sub>2</sub>-Molekül im Grundzustand wurden von HELLMANN [2] mit dem Heitler—Londonschen Funktionsansatz in einer groben und orientierenden Rechnung eine Bindungsenergie (BE) von  $-0,19$  eV bei einem Kernabstand ( $R$ ) von  $4,0$  Å erhalten. (Experimentelle Werte:  $R = 3,9$  Å, BE =  $-0,51$  eV.) Für die Eigenfunktionen der Valenzelektronen waren nur Exponentialfunktionen verwendet worden.

Ebenso wurde von HELLMANN [2] das KH-Molekül behandelt, wobei zum Heitler—Londonschen Ansatz ein Ionenterm hinzuaddiert wurde. Die prozentuale Beteiligung des Ionenzustandes wurde aus der Minimumsforderung der Energie gewonnen. Die Ergebnisse lauten:  $R = 2,1$  Å (Experiment  $2,2$  Å) und BE =  $-0,8$  eV ( $-2,06$  eV). Die zu kleinen Energien bei K<sub>2</sub> und KH beruhen auf der vernachlässigten Elektronenwechselwirkung, was HELLMANN durch eine Überlegung am K—H zeigen konnte.

Einen sehr ermutigenden Beweis für die Güte des kN-Verfahrens lieferte die Behandlung des Grundzustandes des Mg-Atoms. Mit den Werten von  $\mathcal{H}$  und  $A$  nach Tabelle I wurde das Mg-Atom als Zweielektronenproblem behandelt [2] und mit einem von HYLLEAAS [8] am He mit Erfolg benutzten Variationsansatz

$$\psi(1, 2) = e^{-\alpha(r_1+r_2)}(1 + \beta r_{12})$$

der die Elektronenwechselwirkung berücksichtigt, berechnet. Es ergab sich eine Energie von  $22,21$  eV, die vom experimentellen Wert um  $0,39$  eV nach oben abweicht.

Diese erwähnten Rechnungen gehören zu den frühesten dieser Art. In den letzten Jahren hat GOMBÁS mit seinen Mitarbeitern zahlreiche Rechnungen durchgeführt [1], besonders mit dem analytischen Zusatzpotential im Rahmen der statistischen Theorie, so dass wir heute die Möglichkeit solcher Verfahrenswege gut übersehen können. Danach kann festgestellt werden, dass

für Atomrechnungen die Anwendung des Zusatzpotentials nach der statistischen Theorie einem analytischen Ansatz nach HELLMANN vorgezogen werden muss, wenn es darum geht, die Diskussionen quantitativ zu führen. Es hat sich darüber hinaus gezeigt, dass sich mit Hilfe der statistischen Theorie eine grosse Anzahl von atomaren Eigenschaften in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ergeben und auch in vielen Fällen Voraussagen möglich sind [1].

Andererseits stösst, wie oben schon bemerkt, die Anwendung der statistischen Theorie auf Molekülprobleme auf eine Reihe von Schwierigkeiten, die heute noch nicht zufriedenstellend gelöst sind. Es empfiehlt sich daher, vorerst im Sinne des kombinierten Näherungsverfahrens wie oben besprochen die Werte  $A$  und  $\mathcal{H}$  an freien Atomen zu justieren und dann mit diesem Potential in die Molekülrechnungen einzugehen. Dabei beachtend, dass man auf diese Weise ein Näherungsverfahren vor sich hat, welches bestenfalls nur die wesentlichsten Züge der chemischen Bindung zu diskutieren gestattet. Dennoch bleiben auch in diesem Rahmen eine Reihe von Fragen offen, so dass es nützlich erscheint, an Hand einiger kleiner Rechnungen weitere Einblicke in die Möglichkeiten des kombinierten Verfahrens (kN-Verfahren) zu erhalten.

Dazu halten wir die Berechnung der Einelektronenbindung für besonders geeignet, weil die Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung wegfällt und somit der rechnerische Aufwand beschränkt bleibt.

Für die Alkalimolekülonen ergibt sich somit nach (1) und (2) der Hamiltonoperator zu (in atomaren Einheiten)

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} \Delta - \left( \frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) + A \left( \frac{1}{r_a} e^{-2\mathcal{H}r_a} + \frac{1}{r_b} e^{-2\mathcal{H}r_b} \right) + \frac{1}{R} \quad (6)$$

mit den Werten von  $A$  und  $\mathcal{H}$  nach Tabelle I, und es ist die Energie

$$\varepsilon = \int \psi^+ \mathcal{H} \psi d\tau / \int \psi^+ \psi d\tau \quad (7)$$

mit dem Variationsansatz  $\psi$  zum Minimum zu machen. Bezüglich des letzteren entscheiden wir uns für die Form ( $\alpha, \beta$  Variationsparameter)

$$\psi = e^{-\alpha(r_a+r_b)} \{1 + \gamma^2 (r_a - r_b)^2\}, \quad (8)$$

die im Falle des  $H_2^+$ -Ions ( $A = 0$  in (6)) praktisch die experimentellen Werte für  $R$  und BE ergab (BE-Abweichung etwa 7‰). Der Grund liegt zum Teil darin, dass (8) mit  $\gamma = 0$  schon kein schlechter Variationsansatz ist, denn der sich für diesen Fall ergebende Energieausdruck (7) nach  $R$ -Variation

$$\varepsilon = \left( \frac{10}{3} x^2 + x - \frac{1}{2} \right)^2 / \left[ 2x^2(2x+1) \left( 1 + 2x + \frac{4}{5} x^2 \right) \right] \quad (9)$$

mit

$$R = 2x^2(1 + 2x) / \left( \frac{10}{3}x^2 + x\frac{1}{2} \right),$$

hat sein Minimum von  $\varepsilon = 0,58135$  at.E. für  $x = \alpha R = 1,275$  und damit  $R = 0,98 \text{ \AA}$ , was einer BE von 2,20 eV entspricht. Die experimentellen Werte sind  $R = 1,06 \text{ \AA}$  (2,00 at.E.) und BE = 2,79 eV.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass der naheliegende Ansatz (10), der nicht so einfache Integrale ergibt wie der Ansatz (8)

$$\psi = e^{-ar_a} + e^{-ar_b} \quad (10)$$

im Minimum  $R = 1,06 \text{ \AA}$  und eine BE von 2,25 eV lieferte. Nach Einführen von elliptischen Koordinaten,

$$r_a + r_b = R\mu, \quad r_a - r_b = R\nu,$$

$$1 \leq \mu < -\infty, \quad -1 \leq \nu \leq +1, \quad \varphi \text{ um } R,$$

erhält (8) die Form

$$e^{-\alpha R\mu} (1 + \gamma^2 R^2 \nu^2), \quad (11)$$

und man kann das Ergebnis von (9) so interpretieren, dass die Annahme einer ellipsoidischen Ladungsverteilung ( $\mu = \text{const}$  sind Ellipsoide um die Kerne als Zentren) eine gute Näherung darstellt.

Mit (8) ergibt sich also für Alkalimolekülen

$$\varepsilon = (-H_A - H_1 + 2AH_A)/N + \frac{1}{R} \quad (12)$$

mit

$$H_A = \frac{R}{4} \left\{ -2\alpha A_1 + \left[ \frac{4}{3} A_0(0,5 + a) \right] c - \left[ \frac{2}{15} A_0(9,5 + a) \right] c^2 \right\},$$

$$H_1 = \frac{R^2}{2} \left\{ 2A_1 + \frac{4}{3} A_1 c + \frac{2}{5} A_1 c_2 \right\},$$

$$N = \frac{R^3}{8} \left\{ 2A_2 - \frac{2}{3} A_0 + 2c \left( \frac{2}{3} A_2 - \frac{2}{5} A_0 \right) + \right. \\ \left. + 2c^2 \left( \frac{1}{5} A_2 - \frac{1}{7} A_0 \right) \right\},$$

wobei  $A_n$  das Integral

$$A_n(1, 2a) = \int_1^{\infty} x^n e^{-2ax} dx \quad (13)$$

darstellt und  $a = \alpha R$  und  $c = \gamma^2 R^2$  bedeuten.

Für  $H_A$  erhält man dann

$$H_A = \frac{R^2}{4} \{(A_1 B_0 - A_0 B_1) + 2c(A_1 B_2 - A_0 B_3) + c^2(A_1 B_4 - A_0 B_5)\}$$

mit

$$A_n = A_n(1, 2a + \mathcal{H}R) \quad (14)$$

und

$$B_n = B_n(\mathcal{H}R) = \int_{-1}^{+1} n^n e^{-2\mathcal{H}Rx} dx.$$

Ein grosser Vorteil des kN-Verfahrens ergibt sich daraus, dass sich der Übergang zu einem anderen Molekül der Alkalireihe nur in einer geringfügigen numerischen Änderung in (12) zeigt. Denn um das Energieminimum zu erhalten, müssen für einige  $a$ -,  $c$ - und  $R$ -Werte die Integrale  $H_A$ ,  $H_1$ ,  $H_A$  und  $N$  berechnet werden, die auch, mit Ausnahme von  $H_A$ , für die anderen Moleküle verwendet werden können, da nach (12) und (14)  $\mathcal{H}$  nur in  $H_A$  eingeht und  $A$  als Faktor vor  $H_A$  steht.

Tabelle II gibt die im Minimum der Energie (für  $c = 0$ ) mit den Werten von  $A$  und  $\mathcal{H}$  nach Tabelle I erhaltenen Bindungsenergien (BE) an, sowie die in diesem Fall erhaltenen Kernabstände ( $R$ ) und  $a$ -Werte.

Tabelle II

Bindungsenergien von Alkaliionen und -molekülen

	BE [eV]	R [at. E.]	$a$		BE [eV]	R [at. E.]
$\text{Na}_2^+$	-1,06	6,82	1,88	$\text{Na}_2$	-0,77	5,80
$\text{K}_2^+$	-0,93	8,47	2,08	$\text{K}_2$	-0,51	7,39
$\text{Rb}_2^+$	-0,80	8,60	2,20	$\text{Rb}_2$	-0,49	8,00
$\text{Cs}_2^+$	-0,80	9,17	2,22	$\text{Cs}_2$	-0,45	8,60

Zum Vergleich sind in Tabelle II ebenfalls die entsprechenden Werte für die Alkalimoleküle aufgenommen worden [9]. Die Variation in  $c$  ergibt keinen wesentlichen Energiegewinn mehr; so erhält man für Na eine BE von -1,13 eV, für  $c = -0,35$ ,  $R = 6,53$  at.E. und  $a = 2,0$ . Die Verhältnisse für K, Rb und Cs liegen ähnlich. Der relativ geringe Energiegewinn für  $c \neq 0$  legt, unter der Annahme, dass die Verhältnisse ähnlich wie beim  $\text{H}_2^+$  liegen, die Vermutung

nahe, dass mit dem Ansatz (8) eine gute Näherung für die Einelektronenfunktionen gefunden worden ist und die erhaltenen BE-Werte nicht viel von den wirklichen Energiewerten von (7) und (7) abweichen können.

Da die Bestimmung der  $A$ - und  $\mathcal{N}$ -Werte noch sehr grob ist, ist von einer Variation von  $c$  für K, Rb und Cs abgesehen worden, zumal die Ergebnisse (Tabelle II) wie gesagt nur orientierenden Charakter haben sollen.

Leider liegen keine experimentellen Werte für die Alkalimolekülonen vor, doch wird man auf Grund der Rechnungen sagen können, dass die Bindungsenergien, im Gegensatz zum Verhältnis bei  $H_2$  und  $H_2^+$ , wo sich für BE ( $H_2$ ) =  $-4,72$  eV ( $R = 1,42$ ) und BE ( $H_2^+$ ) =  $2,79$  eV ( $R = 2,00$ ) ergibt, bei den Alkalimolekülonen grösser (höchstens gleich) als die der entsprechenden Alkalimoleküle sein werden. Dagegen ist die Vergrößerung des Kernabstandes bei den Einelektronenbindungen durchgehend vorhanden, der wohl darauf beruht, dass sich im Falle der Zweielektronenbindung zwei neutrale Atome entgegenkommen, die ihre Elektronen austauschen, während bei Vorhandensein eines Valenzelektrons dieses schon bei grösseren Kernabständen ungestört von den »Potentialmulden« der beiden Kerne Gebrauch machen kann.

Das unterschiedliche Verhältnis der Bindungsenergien für Zwei- und Einelektronenbindung beim Wasserstoff und den Alkalien scheint seine Ursache in den verschiedenen Potentialen zu haben, in denen sich die Elektronen befinden. Während für  $H_2$  ( $H_2^+$ ) das Coulomb-Potential ( $V_Z = 0$ ) vorliegt, ist bei Na, K, Rb, Cs  $\Phi(r) = -1/r + V_Z(r)[(1), (2)]$  für  $r = 0$  positiv unendlich ( $A > 1,0$ ) und besitzt zwischen  $1,0 \leq r \leq 3,0$  ein endliches Minimum. Aus diesem Grunde kann der Energiegewinn bei Hinzukommen eines zweiten Elektrons geringer sein als beim Coulomb-Potential und die dann erhaltene Gesamtenergie nur wenig unter der zweifachen Ionisierungsenergie ( $R = \infty$ ) liegen.

Ganz ähnlich gestaltet sich die Behandlung der Alkalihydridionen. Statt (12) ergibt sich

$$\varepsilon = (-H_A - H_1 + AH_A)/N + 1/R, \quad (15)$$

wobei der Variationsansatz (8) wegen der fehlenden Symmetrie des Gebildes in der Form

$$\psi = e^{-(\alpha r_a + \beta r_b)} \{1 + \gamma^2 (r_a - r_b)^2\} \quad (16)$$

angesetzt wurde. Damit ergab sich für die einzelnen Integrale in (15)

$$N = \frac{R^3}{8} [(A_2 B_0 - A_0 B_2) + 2c(A_2 B_2 - A_0 B_4) + c^2(A_2 B_4 - A_0 B_6)],$$

$$H_1 = \frac{R^2}{4} [A_1 B_0 + 2cA_1 B_2 + c^2 A_1 B_4],$$

$$\begin{aligned}
 H_A = \frac{R}{4} [ & (bA_0 B_1 - aA_1 B_0) + A_0 (2cB_0 - 4bcB_1 + \\
 & + B_2 \{2b^2 c + 2c^2 - 6c\} + 4bc \{2 - c\} B_3 + \\
 & + \{b^2 c^2 - 2b^2 c - 6c^2\} B_4 + 6bc^2 B_5 - b^2 c^2 B_6) - \\
 & - aA_1 \{2cB_2 + c^2 B_4\}]
 \end{aligned} \tag{17}$$

mit

$$A_n = A_n(1, 2a), \quad B_n = B_n(2b)$$

und

$$a = \frac{R}{2} (\alpha + \beta), \quad b = \frac{R}{2} (\alpha - \beta), \quad c = (\gamma B)^2$$

sowie

$$H_A = \frac{R^2}{4} [(A_1 B_0 - A_0 B_1) + 2c(A_1 B_2 - A_0 B_3) + c^2(A_1 B_4 - A_0 B_5)]$$

mit

$$A_n = A_n(1, 2a + \mathcal{R}R), \quad B_n = B_n(2b + \mathcal{R}R).$$

Die Gleichungen (17) gehen für  $\alpha = \beta$  ( $b = 0$ ) in die von (12) über. Nach abwechselnder Variation von  $a$  und  $b$  bis zum absoluten Minimum der Energie bei vorgegebenen Kernabständen ergab sich mit den  $A$ - und  $\mathcal{R}$ -Werten des Natriums keine Bindungsenergie. Allerdings war bei  $R \geq 5$  at.E. (2.65 Å) schon die Ionisierungsenergie ( $-13,54$  eV) des H-Atoms erreicht [ $\varepsilon(\infty) = -13,54$  eV], wobei sich  $\alpha \approx 1$  und  $\beta \approx 0$  ergab (1s-Funktionen). Für  $R \leq 5$  at.E. stieg dann die  $E(R)$ -Kurve an.

Bemerkenswerterweise ergab die  $c$ -Variation keine wesentliche Verbesserung. Für  $R \geq 5$  at.E. würde für  $c = 0,00$  das Energieminimum gefunden, während sich z. B. bei  $R = 4,2$  at.E. für  $c = -0,1$  eine geringfügige Erniedrigung von  $-13,40$  eV auf  $-13,42$  eV für  $\varepsilon$  ergab.

Für die übrigen Alkalien wurden ähnliche Ergebnisse erhalten. Man wird auch hier vermuten können, dass (16) mit  $\gamma = 0$  schon ein befriedigender Variationsansatz ist. Dass keine Bindung auftritt, liegt ebenfalls an den Potentialverläufen der Alkalien und des Wasserstoffs, indem das Elektron des H-Atoms ( $\alpha \approx 1, \beta \approx 0$ ) zwar von der gebotenen endlichen tiefen Potentialmulde des Bindungspartners Gebrauch macht, aber der Energiegewinn ist gering, um gegen die bei Nähern des Alkaliions anwachsende Coulomb-Abstoßung aufzukommen. Dagegen kann jetzt ein zweites Elektron neben dem ausgeprägten 1s-Zustand des H-Atoms, wo es sich bevorzugt aufhält (heteropolarer Anteil), auch von der fast freien Potentialmulde des Alkaliions Gebrauch machen, so dass die Energie entgegen den Verhältnissen bei den Alkalimolekülen noch sehr abfallen kann. Man beobachtet auch dementsprechend bei den Alkalihydriden BE-Werte zwischen 1,0 und 2,0 eV [9].

Die Ergebnisse bezüglich der Bindungsenergien von Zwei- und Eielektronenbindungen lassen sich noch durch ein grobes quantitatives Verfahren herleiten, welches die vorliegenden Verhältnisse näher erläutern soll.

Befindet sich ein Elektron (1) im Potentialfeld  $V(1)$  der beiden gleichen Atomrümpfe  $a$  und  $b$ , so ergibt sich der Hamiltonoperator für das Molekül  $2\bar{n}$

$$H^+(1) = -\frac{1}{2} \Delta_1 - V_a(1) - V_b(1), \quad (18)$$

während er sich für den Fall zweier Elektronen in der Form

$$H(1,2) = H^+(1) + H^+(2) + \frac{1}{r_{12}} \quad (19)$$

schreiben lässt. Mit diesen Ausdrücken berechnen wir unter vereinfachenden Annahmen die Gesamtenergien  $E^+$  und  $E$ , indem wir den  $1/r_{12}$ -Term in (19) vernachlässigen und die  $\psi$ -Funktionen ( $\psi^+$ ,  $\psi$ ) in der üblichen Weise aus Atomfunktionen  $\varphi$  bestehend ansetzen:

$$\begin{aligned} \psi^+ &= \varphi_a(1) + \varphi_b(1) \\ \psi &= \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1) \end{aligned} \quad (20)$$

(Heitler—London-Ansatz).

Wir erhalten unter Berücksichtigung der Coulomb-Abstossung der Kerne die Ausdrücke

$$E^+ = (H_{aa} + H_{ab})/(1 + S) + 1/R, \quad (21)$$

$$E = 2(H_{aa} + SH_{ab})/(1 + S^2) + 1/R \quad (22)$$

mit

$$\begin{aligned} H_{aa} = H_{bb} &= \int \varphi_a^*(1) H^+(1) \varphi_a(1) d\tau_1 \\ &= \int \varphi_b^*(1) H^+(1) \varphi_b(1) d\tau_1, \\ H_{ab} = H_{ba} &= \int \varphi_a^*(1) H^+(1) \varphi_b(1) d\tau_1 \\ &= \int \varphi_b^*(1) H^+(1) \varphi_a(1) d\tau_1 \end{aligned} \quad (23)$$

und

$$\begin{aligned} S &= \int \varphi_a^*(1) \varphi_b(1) d\tau_1, \\ \int |\varphi_a|^2(1) d\tau_1 &= 1, \quad \int |\varphi_b|^2(1) d\tau_1 = 1. \end{aligned}$$

Nachdem (21) und (22) durch Variation von  $R$  zum Minimum gemacht worden sind, erhält man die Bindungsenergien ( $BE^+$ ,  $BE$ ) bekanntlich dadurch, dass man die ersten Ionisierungsenergien ( $-I_a = -I_b$ ) der freien Atome abzieht,\*

\* Dies gilt nur dann, wenn keine Anregungen in den Valenzzustand vorliegen und es sich um reine Zwei- oder Eielektronenbindungen handelt, wie dies hier der Fall ist.

und erhält somit, wenn die Werte von  $R$  und der Integrale (23) im Minimum für (21) und (22) mit den Zeichen  $+$  und  $0$  unterschieden werden, die Gleichungen

$$\text{BE}^+ = \frac{(H_{aa}^+ + H_{ab}^+)}{(1 + S^+)} + \frac{1}{R^+} + I_a, \quad (24)$$

$$\text{BE}^0 = \frac{2(H_{aa}^0 + S^0 H_{ab}^0)}{(1 + S^{02}) + 1} R^0 + 2I_a. \quad (25)$$

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die  $\varphi$ -Funktionen (20) Lösungen eines Atomproblems sind,

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta_1 - V_a(1) \right] \varphi_a(1) = -I_a \varphi_a \quad (26)$$

(entsprechend für  $\varphi_b$ ),

ergibt sich für die Integrale (23)

$$\begin{aligned} H_{aa} &= -I_a - \int \varphi_a^* V_b \varphi_a d\tau = -I_a - V_{aa}, \\ H_{ab} &= -SI_a = \int \varphi_a^+ V_b \varphi_b d\tau = -SI_a - V_{ab}, \end{aligned} \quad (27)$$

so dass sich die BE-Ausdrücke (24), (25) vereinfachen:

$$\text{BE}^+ = -(V_{aa}^+ + V_{ab}^+)/ (1 + S^+) + 1/R^+, \quad (28)$$

$$\text{BE}^0 = -2(V_{aa}^0 + S V_{ab}^0)/ (1 + S^{02}) + 1/R^0. \quad (29)$$

Zu weiteren Diskussionen bilden wir die Differenz der BE-Werte ( $\delta$ ) von Ein- und Zweielektronenbindung und erhalten

$$\begin{aligned} \delta &= |\text{BE}^+| - |\text{BE}^0| = \\ &= \frac{V_{aa}^+ + V_{ab}^+}{(1 + S^+)} - \frac{2(V_{aa}^0 + S^0 V_{ab}^0)}{1 + S^{02}} + \left( \frac{1}{R^0} - \frac{1}{R^+} \right). \end{aligned} \quad (30)$$

Im Falle des  $H_2$  und  $H_2^+$  lässt sich (30) streng durchrechnen und ergibt das bekannte Ergebnis. Man kann aber ganz grob schon einsehen, dass für Wasserstoff  $\delta < 0$  gilt, weil der grossen Verschiedenheit von  $R^0$  und  $R^+$  ( $1/R^0 - 1/R^+ = 0,2$ ) wegen in guter Näherung  $S^+ = S^{02}$  gilt und somit auch  $V_{aa}^+$  und  $V_{ab}^+$  viel kleiner als die Integrale  $V_{aa}^0$  und  $V_{ab}^0$  sein müssen.

Bei den Alkalien dagegen können wir in einer für unsere Zwecke ausreichenden Näherung  $S^0 = S^+$  annehmen\*\* ( $1/R^0 - 1/R^+ = 0,02$  für  $K_2$ ,

\*\* Für Na ergibt sich z.B. mit 3s-Slater-Funktionen  $S^+ = 0,54$ ,  $S^0 = 0,59$ . Für die anderen Alkalimoleküle wird die prozentuale Änderung von  $R^0$ ,  $R^+$  noch geringer (s. Tabelle II).

$K_2^+$ ), so dass auch  $V_{aa}^+ = V_{aa}^0$  und  $V_{ab}^0 = V_{ab}^+$  erfüllt sein wird. Führen wir noch das Verhältnis  $V_{ab}/V_{aa} = \omega$  ein, so erhält (30) die Form

$$(1 - S^2) \frac{\omega - 1}{\omega + 1} - 2S + \frac{R^+ - R^0}{(\omega + 1)R^+ R^0} (1 + S + S^2 + S^3) = \\ = (1 + S^2)(1 + S) \delta. \quad (31)$$

Zur Berechnung von  $\omega$  wurde für  $V_b$  das Potential

$$\frac{1}{r_b} - \frac{A}{r_b} e^{-2\mathcal{H}r_b}$$

nach (1), (2) benutzt und  $\varphi$  als Exponentialfunktion angenommen. Es ergibt sich damit für  $\omega$  ein Wert zwischen 1,0 und 2,0, mit dem aus (31) tatsächlich folgt, dass für kleine  $S$  ( $S \leq 0,2$ )  $\delta$  positiv ist.

Die erhaltenen Zahlenwerte haben nur orientierende Bedeutung, doch ist es bemerkenswert, dass in dieser groben Näherung die Verhältnisse qualitativ richtig wiedergegeben werden.

### 3. Verbesserung der Variationsansätze

Die bisherigen Ergebnisse ermutigen dazu, das kN-Verfahren zu verschärfen. Dies lässt sich nur in der Weise durchführen, dass die Parameter  $\mathcal{H}$ ,  $A$  im analytischen Ansatz für das Zusatzpotential  $V_z$  genauer bestimmt werden. Erst wenn dies möglich ist, könnte erwogen werden, einen verbesserten Ansatz für  $V_z$  zu verwenden, wofür wir beispielsweise

$$V_z = (A/r + B) e^{-2\mathcal{H}r}; \quad V = -1/r + V_z \quad (32)$$

vorschlagen. Prinzipiell wäre es damit möglich,  $A$ ,  $B$  und  $\mathcal{H}$  so zu bestimmen, dass die ersten drei Energiezustände des Atoms mit den empirischen übereinstimmen. Man geht kaum fehl in der Annahme, dass die weiteren Terme automatisch gut herauskommen werden, da dann, wo die höheren Atomfunktionen wesentlich von Null verschieden sind, nur noch das Coulomb-Potential vorliegt.

Bei allen Verbesserungen, die wir hier diskutieren, dürfen wir aber nicht vergessen, dass es sich doch nur um eine grobe Rechnung handelt und dass hier des guten nicht zuviel getan werden darf, zumal ja der analytische Ansatz für das Zusatzpotential eine Mittelwertbildung, wie oben besprochen, darstellt. Wir wollen uns daher vorerst nur auf zwei Parameter  $\mathcal{H}$  und  $A$  beschränken und uns die Frage vorlegen, wie gut die bisher berechneten  $\mathcal{H}$ -und

$A$ -Werte (Tabelle I) sind. Ohne Zweifel liegen die wirklichen Energiewerte für die  $\mathcal{H}$ - und  $A$ -Werte der Tabelle I tiefer, denn diese sind mittels des Ritzschen Verfahrens gewonnen worden, wobei wir die verwendeten Variationsfunktionen (4) noch einmal aufschreiben wollen:

$$s\text{-Grundterm: } \psi = e^{-\epsilon r}, \quad (33)$$

$$p\text{-Grundterm: } \psi = re^{-\omega r}, \quad (34)$$

$$s\text{-Term angeregt: } \psi = \left(1 - \frac{1}{3}(\epsilon + \eta)r\right) e^{-\eta r}. \quad (35)$$

Um diese zu verbessern, könnte daran gedacht werden, mit den von MORSE, YOUNG und HAURWITZ [10] angegebenen Funktionen

$$\psi(1s) = Ae^{-\alpha r}, \quad (36)$$

$$\psi(2p) = Bre^{-\beta r}, \quad (37)$$

$$\psi(2s) = C(re^{-\gamma r} - \varrho e^{-\delta r}) \quad (38)$$

mit

$$A = 2\sqrt{\alpha^3}, \quad B = 2\sqrt{\beta^5/3},$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{4\gamma^5} - \frac{12\varrho}{(\gamma + \delta)4} + \frac{\varrho^2}{4\delta^3}}} \quad \text{und} \quad \varrho = 3 \frac{(\alpha + \delta)^3}{(\alpha + \gamma)^4}$$

die Energie zu berechnen. Man muss aber bedenken dass im kN-Verfahren kein reines Coulomb-Potential vorliegt und dass zur Bestimmung von  $\mathcal{H}$  und  $A$  besonders die genaue Berechnung des Grundzustandes erforderlich ist. Aus diesem Grunde haben wir uns, entgegen den bisher verwendeten Funktionstypen, zu einer anderen Form des Variationsansatzes entschlossen, der ganz allgemein (normiert) als

$$\psi = (e^{-\alpha r} + \gamma e^{-\beta r}) A(\alpha, \beta, \gamma),$$

$$A(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{2}{\sqrt{\frac{1}{\alpha^3} + \frac{2\gamma}{(\alpha + \beta)^{3/8}} + \frac{\gamma^2}{\beta^3}}} \quad (39)$$

geschrieben werden kann [11]. Dieser Ansatz leistet ebenfalls alles, was man schon von vornherein analytisch von  $s$ - und  $p$ -Funktionen verlangt, und bietet darüber hinaus, neben einer Reihe noch später zu diskutierender Vor-

teile, die Möglichkeit, mehr Parameter zu variieren. Für die wasserstoffähnlichen Funktionsansätze ergibt sich aus (39):

$$\psi(1s) = e^{-\alpha_1 r} A(\alpha_1, 0, 0) \quad (40)$$

$$\psi(2p) = (e^{-\alpha_2 r} - e^{-\beta_2 r}) A(\alpha_2, \beta_2, -1), \quad (41)$$

$$\psi(2s) = (e^{-\alpha_3 r} - \gamma_3 e^{-\beta_3 r}) A(\alpha_3, \beta_3, -\gamma_3), \quad (42)$$

wobei die Orthogonalität von  $\psi(2s)$  auf  $\psi(1s)$

$$\gamma_3 = [(\alpha_1 + \beta_3)/(\alpha_1 + \alpha_3)]^3$$

ergibt. Wie gefordert, verschwindet  $\psi(2p)$  für  $r \rightarrow 0$  linear in  $r$ . Um ein Mass für die Güte dieser Funktionsansätze zu erhalten, sind mit (40), (41) und (42) zur Kontrolle die Energiewerte des H-Atoms berechnet worden. Die folgende Tabelle III gibt die Ergebnisse wieder.

**Tabelle III**  
Energierterme des H-Atoms

Zustand	Wirkliche Energie (at.E.)	$\alpha\beta$ -Werte im Energieminimum			Berechnete Energie in at. E.
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
1s	-0,5	1,0	0	0	-0,5
2s	-0,125	0,460	0,545	-1,185	-0,124998
2p	-0,125	0,414	0,618	-1,0	-0,124998

Die Energien zeigen völlige Übereinstimmung. Die Nullstelle von  $\psi(2s)$ ,  $r_0 = \ln|\gamma_3/(\beta_3 - \alpha_3)$  ergibt sich ebenfalls zu  $r_0 = 2,0$  (at.E.), wie dies auch für die strenge Lösung gilt.

Für die Rechnungen des kN-Verfahrens soll daher die Verwendung der Ansätze (43), (44), (45)

$$\text{s-Grundterm: } \psi = (e^{-\alpha_1 r} - \gamma_1 e^{-\beta_1 r}) A(\alpha_1, \beta_1, -\gamma_1), \quad (43)$$

$$\text{p-Grundterm: } \psi = (e^{-\alpha_2 r} - e^{-\beta_2 r}) A(\alpha_2, \beta_2, -1), \quad (44)$$

$$\text{s-Term angeregt: } \psi = (e^{-\alpha_3 r} - \gamma_3 e^{-\beta_3 r}) A(\alpha_3, \beta_3, -\gamma_3), \quad (45)$$

mit

$$\gamma_3 = \frac{1/(\alpha_1 + \alpha_3)^3 - \gamma_1/(\alpha_3 + \beta_1)^3}{1/(\alpha_1 + \beta_3)^2 - \gamma_1/(\beta_1 + \beta_3)^3} \quad (46)$$

vorgeschlagen werden. Die Anwendung dieser Funktionstypen empfiehlt sich noch aus einem anderen Grunde: da sie nur aus Exponentialfunktionen

bestehen, sind die mit ihnen berechneten Wechselwirkungsintegrale einfacher. Auf die in diesem Zusammenhang wichtigen Probleme der Integralberechnung ist in einer anderen Arbeit ausführlicher eingegangen worden [11]. Nur soviel soll gesagt werden, dass die Menge der erforderlichen Hilfsfunktionen zur Berechnung der Zweizentrenwechselwirkungsintegrale der  $K$ - und  $L$ -Schale gegenüber der Verwendung von Slater-Funktionen stark reduziert werden kann, und der allen Funktionen gleiche analytische Aufbau (39) eine Vereinfachung in der angewendeten Formel für die Energie bietet, indem diese für verschiedene Zustände nur in den Parametern geändert zu werden braucht. Ein Vorteil, der sich besonders bei den hier zugrunde liegenden elektronisch durchgeführten Rechnungen sehr bemerkbar gemacht hat.

Nachdem wir die Ansätze (43), (44), (45) am H-Atom geprüft haben, sollen diese zur Bestimmung der ersten drei Zustände am Na-Atom herangezogen werden, wenn für  $A$  und  $\mathcal{H}$  die Werte der Tabelle I gelten ( $A = 1,826$ ;  $\mathcal{H} = 0,536$ ). Diese Rechnungen werden zeigen, auf welche Weise die  $A$ - und  $\mathcal{H}$ -Werte abzuändern sind. Mit

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}A - \frac{1}{r} + \frac{A}{r}e^{-2\mathcal{H}R} \quad (47)$$

und dem Ansatz

$$\psi = \left[ \frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!} \right]^{1/2} A(\alpha, \beta, \gamma) \{e^{-\alpha r} + \gamma e^{-\beta r}\} P_l^{|m|}(w\vartheta) e^{im\varphi} \quad (48)$$

ergibt sich

$$E = (Z_0 + Z_1\gamma + \gamma^2)/(1 + N_1\gamma + N_2\gamma^2) \quad (49)$$

mit

$$\begin{aligned} Z_0 &= \frac{\alpha^2}{2} - \alpha + A\alpha \left( \frac{\alpha}{\alpha + \mathcal{H}} \right)^2 + l(l+1)\alpha^2, \\ Z_1 &= \left( \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \right)^3 [\alpha\beta - \alpha - \beta] + 2A\alpha \left( \frac{\alpha}{\frac{\alpha + \beta}{2} + \mathcal{H}} \right)^2 \\ &\quad + 2l(l+1) \frac{2\alpha^3}{\alpha + \beta}, \\ Z_2 &= \left( \frac{\alpha}{\beta} \right)^3 \left\{ \frac{\beta^2}{2} - \beta + A\beta \left( \frac{\beta}{\beta + \mathcal{H}} \right)^2 + \beta^2 l(l+1) \right\}, \\ N_1 &= 2 \left( \frac{2\alpha}{\alpha + \beta} \right)^3; \quad N_2 = \left( \frac{\alpha}{\beta} \right)^3. \end{aligned} \quad (50)$$

Die Energie (49) wurde dann für  $l = 0$  ( $s$ -Grundterm) in  $\alpha$ ,  $\beta$  und zum Minimum gemacht, dann wurde  $l = 1$  und  $\gamma = -1$  gesetzt und in  $\alpha$  und  $\beta$  variiert ( $p$ -Grundterm) und schliesslich für  $l = 0$  der angeregte  $s$ -Term berechnet, indem  $\gamma$  nach (46) eingesetzt wurde und wiederum in  $\alpha$  und  $\beta$  die Energie minimal gemacht wurde. Tabelle IV enthält die Ergebnisse im Vergleich zu den wirklichen Energiewerten sowie die im Minimum enthaltenen Parameterwerte.

**Tabelle IV**  
Energierterme des Na-Atoms

Zustand	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$E_{\text{ber}}$ [eV]	$E_{\text{emp}}$ [eV]
$s$ -Grundterm	0,491	1,093	-0,848	-5,55 (5,12)	-5,12
$p$ -Grundterm	0,424	0,380	-1,0	-2,93 (2,92)	-3,02
$s$ -Term angeregt	0,271	0,197	-0,734	-1,86 (1,85)	-1,94

Die in Klammern gesetzten Energiewerte wurden mit den wasserstoffähnlichen Funktionsansätzen (4) erhalten. Wie man sieht, liegt der jetzt sich ergebende Grundzustand wesentlich tiefer, während die höheren Terme keine grossen Abweichungen gegenüber den Energiewerten mit wasserstoffähnlichen Funktionen zeigen, da das Maximum der  $\psi$ -Funktionen der höheren Terme an Stellen liegen, wo das Coulomb-Potential schon stark überwiegt.

Auf Grund dieser Ergebnisse unter Hinzunahme der empirischen Werte und der Annahme, dass der Grundzustand besonders wesentlich in die Berechnung von  $A$  und  $\mathcal{H}$  eingeht, kann man, wie schon oben vermerkt, annehmen, dass die erhaltenen BE-Werte der Alkalimolekulationen und die Energiewerte der Systeme Alkaliion und Wasserstoff nach den  $A$ - und  $\mathcal{H}$ -Werten von Tabelle I untere Grenzen darstellen.

Darüber hinaus hat sich ergeben, dass die Funktionsansätze (43), (44), (45) für das kombinierte Näherungsverfahren geeigneter sind. Zusammen mit dem erweiterten Ansatz für das Zusatzpotential (32) können prinzipiell die Parameter  $A$ ,  $B$  und  $\mathcal{H}$  so bestimmt werden, dass die ersten drei Energierterme mit den empirischen übereinstimmen, was für die praktische Anwendung völlig ausreichen sollte.

Verzichtet man auf die Verwendung des Parameters  $B$ , so können jedenfalls mit Hilfe der verbesserten Funktionsansätze  $A$  und  $\mathcal{H}$  genauer als bisher bestimmt werden.

Ein weiteres Problem wirft die Verwendung neuer Funktionsbasen auf. In den letzten Jahren sind in verstärktem Masse Gaussfunktionen bei Molekülrechnungen verwendet worden [12], die folgendes Aussehen haben

$$\varphi_p = \left(\frac{2\eta}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\eta(x-r_p)^2}. \quad (51)$$

Diese Funktionen wurden auch zur Beschreibung von Atomzuständen herangezogen und haben sich ganz besonders bei allen wellenmechanischen Verfahren der Quantenchemie bewährt [13]. In diesem Falle wäre zu überlegen, ob auch der Ansatz für das Zusatzpotential entsprechend modifiziert werden sollte, damit die Integrationen so einfach bleiben, wie dies bei den Gaussfunktionen der Fall ist. Es könnte daher daran gedacht werden, in Abänderung von (32) den folgenden Ansatz für das Zusatzpotential

$$V_z = \left( \frac{A}{r} + B \right) e^{-2\mathcal{K}r^2} \quad (52)$$

zu verwenden. In diesem Falle sind bei der Energieberechnung keinerlei neue Integrale zu erwarten.

#### 4. Allgemeine Fragen in der Quantenchemie

In einer Reihe von Verfahren der quantentheoretischen Chemie wird ebenfalls mit dem Begriff des effektiven Potentials (Zusatzpotential) operiert, so z. B. 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 auch hier 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 z. B. 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.

$$H'\Phi_j = \varepsilon'_j \Phi_j, \quad (53)$$

$$H' = -\frac{1}{2} \Delta + U(\tau) \quad (H' \text{ in at. E.}). \quad (54)$$

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

$$U = - \sum_{\lambda=1}^N \frac{z_\lambda}{r_\lambda} + V(\mathbf{r}). \quad (55)$$

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

$$\tilde{\varepsilon}_s = \sum_j \varepsilon'_j, \quad (56)$$

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

$$\tilde{\psi}_s = \det \{ \Phi_j(i) \} \quad (\alpha, \beta: \text{Spinfunktionen}). \quad (57)$$

Gegebenenfalls treten Summen von Determinanten auf, wenn keine abgeschlossenen Schalen (im Sinne des Einteilchensbildes) vorliegen. Der Index  $s$  an  $\tilde{\varepsilon}$  in (56) 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

$$\mathcal{H} \psi_s = \varepsilon_s \psi_s; \quad \int \psi_s \psi_s d\tau = 1 \quad (58)$$

zu behandeln, mit

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda=1}^N \frac{z_\lambda}{r_{\lambda i}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{r}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n H(i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}, \quad (59)$$

wobei

$$H(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\lambda=1}^N \frac{z_\lambda}{r_{\lambda i}}. \quad (60)$$

Würde keine Elektronenwechselwirkung vorliegen, so ist  $V(\mathbf{r}) = 0$  und

$$H \equiv H', \quad (61)$$

so dass auch

$$\tilde{\psi}_s = \psi_s \quad (62)$$

und

$$\tilde{\varepsilon}_s = \varepsilon_s \quad (63)$$

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

Die primitive Vorstellung von einem Zusatzpotential besteht also darin,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n H'(i) \quad (64)$$

zu setzen, obwohl Elektronenwechselwirkung vorliegt. Damit wäre dann der Ausgangspunkt für Gl. (53) und die folgenden bis (57) gefunden. Gibt es nun ein  $H'$  (bzw.  $V$ ) von der Art, dass (58) mit (64) in Übereinstimmung gebracht werden kann? Offensichtlich nicht, denn die Besetzungsvorschrift, die sich in (56) zeigt, mit den Energien aus (53), 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 z. B. aus der Form (39) von  $H$ , wenn man im Rahmen einer Störungsrechnung mit

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^n H(i) \quad (65)$$

als nullte Näherung beginnt und dann die Rechnung mit dem »Störoperator«

$$H^{(0)} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (66)$$

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):

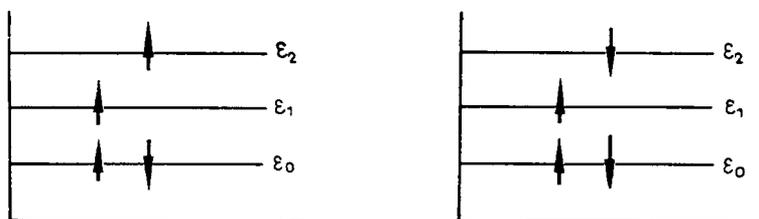


Fig. 1, 2

Im Einteilchenbild nach (53) können z.B. nach Fig. 1 und 2 Triplett- und Singulett-Zustände entsprechend der Vorschrift (56) nicht unterschieden werden, obwohl die  $\tilde{\psi}_S$  nach (57) verschieden sind.

Wir können daher vorerst die noch ziemlich triviale Feststellung treffen, dass ein effektives Potential nach (53) und (55) nicht in aller Strenge gefunden werden kann. Die primitive Darstellung (64) für  $\mathcal{H}$  lässt sich nicht exakt begründen. Mit anderen Worten: Zerlegt man  $\mathcal{H}$  in der Form [14]

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n H'(i) + \left\{ \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^n [H(i) - H'(i)] \right\} = \mathcal{H}^{(0)} + \mathcal{H}^{(1)}, \quad (67)$$

so lässt sich mit keinem Potential  $V$  der Operator  $\mathcal{H}^{(1)}$  annullieren, denn es gilt, wegen (54), (55), (59) und (60)

$$\mathcal{H}^{(1)} = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^n V(i). \quad (68)$$

Man sieht leicht, dass

$$\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} = \sum_{i=1}^n V(i) \quad (69)$$

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

$$\int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_l d\tau = 0; \quad (s, l = 0, 1, 2, \dots) \quad (70)$$

befriedigen, wenn alle Lösungen  $\psi_s$  nach (57) und (53) berücksichtigt werden. Wie kann man nun zu einer sinnvollen Definition eines Zusatzpotentials gelangen?

Offenbar ist die Forderung (70) zu weitgehend. Man wird daher als nächste Erleichterung an die Forderungen

$$\int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_l d\tau = 0; \quad (s, l = 0, 1, 2, \dots) \quad (71)$$

$(s \neq l)$

denken, so dass die Näherungen erster Ordnung

$$\int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_s d\tau \neq 0 \quad (72)$$

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 (62) noch erhalten bleibt, wie man aus der Störungsrechnung erkennt. Auch mit (71) kann daher kein Zusatzpotential definiert werden, was diesmal sogar schon nicht mehr in der primitivsten Form (63) enthalten ist, denn  $\mathcal{H}^{(1)}$  nach (68) braucht nach (72) nicht mehr zu verschwinden.

Wenn (72) beibehalten werden soll, so könnte ein Zusatzpotential noch durch

$$\int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_l d\tau = \min; \quad (s, l = 0, 1, 2, \dots) \quad (73)$$

$(s \neq l)$

definiert werden. Wir fassen eine Reihe von Bedingungen (73) zusammen und erhalten daraus die schwächeren Forderungen (gegebenenfalls Summierung in  $s$ )

$$\sum_{l \neq s} [\int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_l]^2 d\tau = \min; \quad (s = 0, 1, 2, \dots). \quad (74)$$

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 ( $\mathcal{H}^{(0)}$ )

$$\psi_s = \tilde{\psi}_s + \sum_l \frac{\int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_l d\tau}{\tilde{\epsilon}_s - \tilde{\epsilon}_l} \tilde{\psi}_l + \dots \quad (l \neq s), \quad (75)$$

so sehen wir, dass die Forderungen (73) auf ein Minimieren der einzelnen Terme der rechts stehenden Summen hinauslaufen, so dass auf diese Weise die Variationsgleichungen (73) mit den Forderungen

$$\int (\psi_s - \tilde{\psi}_s)^2 d\tau = \min; \quad (s = 0, 1, \dots) \quad (76)$$

zusammenhängen, wenn  $\psi_s$  nach (57) zu verstehen ist. Die Variation in (76) wird mit Hilfe des effektiven Potentials  $V$  durchgeführt, so dass (immer im Sinne der Forderungen (73) und schwächer nach (74)) die beste Determinantendarstellung nach (57) gesucht wird. Diese dürfte kaum mit der Hartree-Fock-Lösung identisch sein, da diese bekanntlich durch die Forderungen [15]

$$\int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_s d\tau = 0; \quad (s = 0, 1, \dots) \quad (77)$$

festgelegt wird und als effektives Potential das Hartree-Fock-Potential liefert. Man wird daher erwarten dürfen, dass die aus (76) sowie aus (73) bzw. (74) 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 [16]. Hier wären noch weitere Untersuchungen notwendig, besonders über den Zusammenhang von (73), (74) mit (76) und den daraus resultierenden Fragen nach der Güte von Näherungslösungen. Vorläufig lässt sich aus (74) mit Hilfe des Überganges

$$\sum_{l \neq s} \left[ \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_l d\tau \right]^2 = \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)2} \tilde{\psi}_s d\tau - \left( \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_s d\tau \right)^2 = \min \quad (78)$$

bei dem die Definitionsbereiche von  $\mathcal{H}^{(1)}$  und  $(\mathcal{H}^{(1)})^2$  beachtet werden müssen, zeigen, dass (74) in die Forderungen

$$\int \left[ \left( \mathcal{H} - \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H} \tilde{\psi}_s d\tau \right) \tilde{\psi}_s \right]^2 d\tau = \min (s = 0, 1, \dots) \quad (79)$$

übergeführt werden kann.

Dabei ist verwendet worden, dass die  $\tilde{\psi}_s$  Eigenfunktionen von  $\mathcal{H}^{(0)}$  sind. Das Variationsprinzip (79), und eine Erweiterung davon, sind in der Literatur schon bekannt [17, 18, 19].

Bezüglich einer praktischen Durchführung der Variation (78) könnte etwa daran gedacht werden,

$$V = \sum_{\alpha} C_{\alpha} V_{\alpha}(r) \quad (80)$$

für das Einteilchenpotential zu setzen (mit festgewählten  $V_{\alpha}$ ) und die Rechnungen mit einem bestimmten Satz von  $C_{\alpha}$  zu beginnen. Mit den dazugehörigen  $\tilde{\psi}_s$ -Funktionen (gegebenenfalls näherungsweise als Linearkombinationen angesetzt), wird dann in (78) oder (79) eingegangen und die  $C_{\alpha}$  variiert. Damit ist ein iteratives Verfahren gewonnen, in welchem nur solche  $V_{\alpha}$  verwendet werden dürfen, die die Existenz der Integrale in (78) garantieren. Auch hier müssen weitere Untersuchungen angeschlossen werden.

Die Überlegungen dieses Abschnitts unterscheiden sich in der Interpretation wesentlich von denjenigen der vorhergehenden Abschnitte. Während im Falle der Atome die Zusatzpotentiale so gewählt worden sind, dass Austausch und Pauliprinzip berücksichtigt wurden, ging es hier darum, ein Potential aufzubauen, welches in gewisser Weise so gut wie möglich einen Teil des Hamiltonoperators, nämlich die Elektronenwechselwirkung durch eine Summe von Einteilchenpotentialen ersetzt. Damit ist die Schwierigkeit eines jeweils vom Elektronenzustand abhängigen Zusatzpotentials beseitigt. Andererseits ist mit der Variation (78) ein Weg beschritten worden, der zu einer anderen Auffassung des Zusatzpotentials geführt hat. Man darf nicht vergessen, dass auch hier wieder die Tatsache zu beachten ist, dass sich in der GOMBÁS'schen Fassung des Zusatzpotentials völlig richtig eine Abhängigkeit von den Elektronenzuständen ergeben muss. Die Mittelwertbildung im kN-Verfahren dagegen zeigt Zusammenhänge mit der hier angegebenen Definition des effektiven Potentials, wobei in jedem Falle jedes Elektron unabhängig sich im gleichen effektiven Potential befindet.

## 5. Zusammenhänge zur Güte der Wellenfunktion

In einer früheren Arbeit des Verfassers [20] wurde auf die Möglichkeiten von Gütedefinitionen der Näherungslösungen  $\tilde{\psi}$  der Schrödingergleichung

$$(\mathcal{H} - \varepsilon) \psi_s = 0; \quad \int \varphi_s^* \psi_s d\tau = 1 \quad (81)$$

eingegangen und vorgeschlagen, diese in der Form

$$\int [f(\psi_s - \tilde{\psi}_s)]^2 d\tau = \eta^2(f, \tilde{\psi}_s) \quad (82)$$

einzuführen, indem die Grösse von  $\eta^2(f, \tilde{\psi}_s)$  ein Mass dafür ist, wie gut die mit  $\tilde{\psi}_s$  ( $s = 0, 1, \dots$ ) zu bildenden Erwartungswerte und Übergangselemente von

$f$  zu erwarten sind. Dabei ergab sich unter anderem, dass  $\eta^2(1, \tilde{\psi}_s)$  kein Mass für Integrale der Form  $\int \tilde{\psi}_s^* f \tilde{\psi}_s, d\tau$  ist.

Es wäre daher grundsätzlich möglich, ein Variationsverfahren

$$\eta^2(f, \tilde{\psi}_s) = \min \quad (83)$$

einzuführen, in welchem  $\tilde{\psi}_s$  variiert wird. Leider ist dies in dieser Form nicht ohne weiteres möglich, da in (82) auch die exakte Lösung  $\psi$  auftritt. Die Forderung (83) lässt sich aber, wenn man in ähnlicher Weise wie in einer früheren Arbeit des Verfassers [21] vorgeht, nur in schwächerer Fassung auf ein brauchbares Variationsprinzip zurückführen.

Zerlegen wir  $\mathcal{H}$  in (81) in der Form

$$\mathcal{H} = \tilde{\mathcal{H}} + \mathcal{H}^{(1)} \quad (84)$$

wobei  $\tilde{\mathcal{H}}$  so definiert sein soll, dass

$$\tilde{\mathcal{H}} \tilde{\psi}_s = \tilde{\epsilon}_s \tilde{\psi}_s; \quad \int \tilde{\psi}_s^* \tilde{\psi}_{s'} d\tau = \delta_{ss'} \quad (85)$$

gilt, so liefert die Störungsrechnung die Darstellung

$$\psi_s = \tilde{\psi}_s + \sum_{s'} \frac{\int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_{s'} d\tau}{\tilde{\epsilon}_s - \tilde{\epsilon}_{s'}} \psi_{s'} + \dots \quad (s \neq s'). \quad (86)$$

Wie oben gezeigt, kann in diesem Zusammenhang durch

$$\sum_{s \neq s'} \left[ \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_{s'} d\tau \right]^2 = \int \tilde{\psi}_s^+ \mathcal{H}^{(1)2} \tilde{\psi}_s d\tau - \left( \int \tilde{\psi}_s^+ \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_s d\tau \right)^2 = \min \quad (87)$$

ein effektives Potential definiert werden, wenn  $\tilde{\mathcal{H}}$  aus einer Summe von Eielektronenoperatoren besteht, wobei  $\tilde{\psi}$  aus einer Reihe von Determinanten (bestehend aus Eielektronenfunktionen) aufgebaut werden muss. Gl. (87) kann dann umgeformt werden in

$$\delta^2(1, \tilde{\psi}_s) = \int \left[ \left( \mathcal{H} - \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H} \tilde{\psi}_s d\tau \right) \tilde{\psi}_s \right]^2 d\tau = \min, \quad (88)$$

wenn von (85) Gebrauch gemacht wird.

Bei der ersten Ordnung der Störungsrechnung nach (86) sind auch in der Summe, wenn vorhanden, die Zustände des Kontinuums zu berücksichtigen. Dies ist praktisch undurchführbar. Aus diesem Grunde hat man versucht, die erste Näherung in (86) dadurch zu erfassen, dass man einen Mittelwert den »Energienenner« vor die Summe zog

$$\psi_s \cong \tilde{\psi}_s + \frac{1}{E'} \sum_{s'} \left( \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_{s'} d\tau \right) \tilde{\psi}_{s'} \quad (s \neq s'). \quad (89)$$

Diese Approximation ist, wie die Erfahrung gezeigt hat, recht gut [22], und kann unter Umständen noch einen Teil der zweiten Näherung mit erfassen [23]. Im Rahmen dieses Näherungsstandpunktes kann  $\eta^2(1, \tilde{\psi})$  mit (88) in Zusammenhang gebracht werden, denn aus (89) folgt.

$$\eta^2(1, \tilde{\psi}_s) = \int (\psi_s - \tilde{\psi}_s)^2 d\tau \approx \frac{1}{E'^2} \left[ \sum_s \left( \int \tilde{\psi}_s^+ \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_{s'} d\tau \right) \tilde{\psi}_{s'} + \dots \right]^2 d\tau. \quad (90)$$

Unter der Annahme, dass die  $\tilde{\psi}_s$ , ein orthonormiertes System darstellen, folgt bei alleiniger Berücksichtigung der ersten Näherung

$$\begin{aligned} \eta^2(1, \tilde{\psi}_s) &\approx \frac{1}{E'^2} \sum_{s' (s' \neq s)} \left( \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_{s'} d\tau \right)^2 = \\ &= \frac{1}{E'^2} \left[ \int \tilde{\psi}_s^+ \mathcal{H}^{(1)2} \tilde{\psi}_s d\tau - \left( \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_s d\tau \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (91)$$

wenn (87) beachtet wird. Die rechte Seite von (91) ist dann mit (88) identisch, wobei für jedes  $\tilde{\psi}_s$  der Hamiltonoperator  $\mathcal{H}$  nach (84) und (85) zerlegt gedacht wird. Die Approximation, die in (91) durch die beiden äusseren Seiten dargestellt wird, hat die bemerkenswerte Eigenschaft, dass (88), welches immer positiv ist, für die exakte Lösung von  $\mathcal{H}$  verschwindet, ebenso wie  $\eta^2(1, \tilde{\psi}_s)$ . Man wird daher daraus den Schluss ziehen können, dass man durch das Variationsverfahren (88) ein  $\tilde{\psi}_s$  erhält, was im wesentlichen durch einen kleinen Wert von  $\eta^2(1, \tilde{\psi}_s)$  charakterisiert ist. Anders ausgedrückt: Beim Ansetzen eines bestimmten  $\tilde{\psi}_s$  als Variationsansatz (mit bestimmten freien Parametern) wird das aus der Energievariation

$$\int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H} \tilde{\psi}_s d\tau = \min \quad (92)$$

resultierende  $\tilde{\psi}_s$  andere Parameterwerte enthalten, als das gleiche analytische  $\tilde{\psi}_s$ , welche aus (88) folgt. Einfache Testrechnungen bestätigen diesen Zusammenhang [24, 20]. Erst wenn  $\tilde{\psi}_s$  sehr gut in fast allen Raumbereichen mit  $\psi_s$  übereinstimmt, dürfte der Unterschied in den Parameterwerten nicht mehr gross sein. Für die exakte Lösung gilt  $\delta^2(1, \psi_s) = 0$ , danach verschwinden nach (91) alle Glieder in der mittleren Summe, es gilt also

$$\left( \int \psi_s | \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_{s'} d\tau \right)^2 = 0, \quad (s' = 0, 1, \dots). \quad (93)$$

Der Operator  $\mathcal{H}^{(1)}$  ist bezüglich  $\psi_s$  zu einem Nulloperator geworden. Es ist nach (84)

$$\mathcal{H} \equiv \tilde{\mathcal{H}}. \quad (94)$$

Diese Beziehungen können prinzipiell nur erfüllt werden, wenn vom Einteilchenbild abgegangen wird. Andernfalls kann durch

$$\left( \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_s \cdot d\tau \right)^2 = \min; \quad \begin{matrix} (s' = 0, 1, \dots) \\ (s' \neq s) \end{matrix} \quad (95)$$

mit  $\tilde{\mathcal{H}}$  nach (84) ein effektives Einteilchenpotential (effektives Potential) eingeführt werden, wie oben gezeigt. Die bisherigen Überlegungen können nun auch für den Ausdruck  $\eta^2(f, \tilde{\psi}_s)$  angewendet werden. Hier erhält man mit Hilfe von (89) die Beziehung

$$\eta^2(f, \tilde{\psi}_s) = \int f^2(\psi_s - \tilde{\psi}_s)^2 d\tau \simeq \frac{1}{E^2} \int \left[ \sum_{s'} \left( \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_s \cdot d\tau \right) f \tilde{\psi}_s + \dots \right]^2 d\tau \quad (96)$$

aus der weiter folgt

$$\eta^2(f, \tilde{\psi}_s) \approx \frac{1}{E^2} \sum_{s'} \sum_{s''} \left( \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_s \cdot d\tau \right) \left( \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H}^{(1)} \tilde{\psi}_s \cdot d\tau \right) \left( \int \tilde{\psi}_s^* f^2 \psi_s \cdot d\tau \right). \quad (97)$$

Analog des Überganges von (87) ist die rechte Seite von (97) mit

$$\delta^2(f, \tilde{\psi}_s) = \int f^2 \left[ \left( \mathcal{H} - \int \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H} \tilde{\psi}_s d\tau \right) \tilde{\psi}_s \right]^2 d\tau \quad (98)$$

identisch, wobei zwischendurch bei der Herleitung ein  $\tilde{\mathcal{H}}$  nach (84) und (85) eingeführt wird. Dabei ist noch zu beachten, dass in der Regel

$$\int f^2 \mathcal{H} \tilde{\psi}_s^* \mathcal{H} \tilde{\psi}_s d\tau \neq \int \tilde{\psi}_s^* f^2 \mathcal{H}^2 \tilde{\psi}_s d\tau \quad (99)$$

gilt. Der Zusammenhang zwischen (97) und (98) kann daher mit Hilfe von  $\tilde{\mathcal{H}}$  nach (84) und (85) erkannt werden. Das Potential in  $\tilde{\mathcal{H}}$  spielt hier die Rolle des bekannten Fehlerpotentials [25], welches im Falle der Einteilchennäherung, wenn damit die Forderungen  $\delta^2(f, \tilde{\psi}_s) = \min$  verknüpft werden, in das effektive Potential übergeht. Dieses kann somit als Funktion von  $f$  definiert werden. Wir wollen aber die in Abschnitt 4 angegebene Definition bevorzugen, weil damit auch in der Bestimmung der Energie die bekannten Gleichungen der Störungsrechnung 1. Ordnung erhalten bleiben, die zur Aufspaltung der ursprünglich entarteten Zustände führen können. Dagegen ist (98), im Hinblick auf die  $\psi$ -Berechnung, ein brauchbares Variationsverfahren, welches gerade im Hinblick auf die später zu berechnenden Erwartungswerte und Übergangselemente von  $f$  bessere Ergebnisse zu erwarten gestattet [20], da es mit (82) zusammenhängt. Die vor einigen Jahren gemachten Versuche, die Handhabung des Variationsverfahrens nach (98) und verwandter Formen (»gesteuerte Verbesserung«) zu erleichtern, zeigen schon hoffnungsvolle Ansätze [28].

Weiter zu untersuchen wäre noch der Einfluss der positiven Grösse  $E^{12}$  in (90). Erst dann ist es möglich, gegebenenfalls den vollen Zusammenhang zwischen  $\eta^2$  und  $\delta^2$  aufzuklären.

## 6. Ausblicke

Die Problematik des effektiven Potentials hat sich in einer umfangreichen Literatur niedergeschlagen, und solange man im Rahmen der Wellenmechanik versucht hat, möglichst alle Elektronen eines Systems zu berücksichtigen (ab-initio-Verfahren), ist auch parallel dazu immer die Frage aufgeworfen worden, ob diese Rechnungen nicht vereinfacht werden könnten, indem die Wirkungen einiger bestimmter Elektronenteilsysteme durch Potentiale ersetzt werden können, obwohl man sich immer darüber klar war, dass diese ein Näherungsstandpunkt ist, der zu einer Reihe recht diffiziler Fragen führen muss. Heute, nachdem die ab-initio-Verfahren so grosse Erfolge aufzuweisen haben, ist das Problem des Zusatzpotentials von gleicher Aktualität. Man kann nämlich aus den Absolutrechnungen ersehen, dass auch in den Molekülen ein grosser Teil der kernnahen Elektronen weitgehendst die gleiche Dichteverteilung haben wie in den freien Atomen, obwohl die Einteilchenenergien des SCF-Verfahrens von der chemischen Bindung abhängig sind. Mit anderen Worten, die ab-initio-Verfahren implizieren noch einmal die Berechtigung, näherungsweise die Anzahl der zu behandelnden Elektronen zu reduzieren, indem effektive Potentiale eingeführt werden. In diesem Zusammenhang sei auch an die Versionen des SCF-Verfahrens erinnert, die nur einen Teil der Elektronendichten iterativ behandeln [27].

In diesem Zusammenhang sollte abschliessend noch daran erinnert werden, dass es in der Quantenchemie zwei Aspekte gibt. Einmal kann versucht werden, die Resultate möglichst genau zu halten, wobei heute besonders die Fragen der Korrelationsenergie eine grosse Rolle spielen, zum andern genügt es manchmal nur, qualitative Ergebnisse zu haben, die für die Chemie (besonders was die Reaktivität betrifft) von grossem Nutzen sein können. Die Methoden, die mit effektiven Potentialen arbeiten, werden wohl immer auf seiten der qualitativen Diskussionen stehen, und sie werden sich immer dann behaupten können, wenn ihre Handhabung einfach und der Weg zu ihren Ergebnissen leicht zu übersehen ist. Ohne Zweifel aber wird man in den meisten Fällen wohl doch den Verfahren den Vorzug geben, die alle Elektronen berücksichtigen, wobei die Verwendung von Zusatzpotentialen eine Orientierung ermöglichen kann, bevor der Rechenaufwand aus diesen oder jenen Gründen vergrössert werden muss.

Für die hierzu durchgeführten Rechnungen sei besonders Frau I. FUNKE herzlich gedankt. Herrn Prof. W. A. BINGEL danke ich für Diskussionen zu einigen Punkten dieses Themas.

## LITERATUR

1. In diesem Zusammenhang sei auf das sehr lesenswerte Buch »Pseudo-Potentiale« von P. GOMBÁS hingewiesen (Springer-Verlag, 1967), welches eine Zusammenfassung aller damit verbundenen Fragen darstellt.
2. H. HELLMANN, C. R. Acad. Sci. URSS, **3**, 444, 1934; J. Chem. Phys., **3**, 61, 1935; Acta Physicochimica URSS, **1**, 913, 1935; **4**, 225, 1936; **4**, 324, 1936.
3. P. GOMBÁS, Z. Phys., **94**, 473, 1935.
4. I. FÉNYES, Csillagászati Lapok (Budapest), **6**, 49, 1943.
5. W. LENZ, Z. Phys., **77**, 713, 1932.
6. H. JENSEN, Z. Phys., **77**, 722, 1932.
7. H. HELLMANN und W. KASSATOTSCHKIN, Acta Physicochimica URSS, **5**, 23, 1936.
8. A. HYLLERAAS, Z. Phys., **48**, 469, 1928; **51**, 150, 1928; **54**, 347, 1929; **65**, 209, 1930; **60**, 624, 1930; **63**, 291, 1930.
9. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. 1, »Moleküle« (1951).
10. P. M. MORSE, L. A. YOUNG und E. S. HAURWITZ, Phys. Rev., **48**, 948, 1935.
11. H. PREUSS, Z. Naturforsch., **10a**, 365, 1955; **10a**, 267, 1955.
12. H. PREUSS, Z. Naturforsch., **11a**, 823, 1956.
13. Man vgl. z. B. preprint No. 199 der Quantum Chemistry Group, University of Uppsala (1967) oder Fortschritte d. Chemischen Forschung Bd. 9/3, 325 (1967).
14. Man vgl. etwa H. HARTMANN: »Theorie der chemischen Bindung auf quantentheoretischer Grundlage«, S. 88, Berlin—Göttingen—Heidelberg, Spinger-Verlag, 1954.
15. W. T. SIMPSON, Theory of electrons in molecules, p. 8, Prentice Hall, 1962.
16. H. PREUSS, Z. Naturforsch. **13a**, 439, 1958; **169**, 598, 1961; Fortschritte d. Physik, **10**, 271, 1962.  
T. SZONDY, Z. Naturforsch., **17a**, 552, 1962.
17. J. W. BARTLETT, Phys. Rev., **78**, 1067, 1955.
18. H. M. JAMES und A. S. COOLIDGE, Phys. Rev., **51**, 860, 1957.
19. R. E. WILLIAMSON, Phys. Rev., **62**, 538, 1942.
20. H. PREUSS, Z. Naturforsch., **16a**, 598, 1961; **13a**, 439, 1958.
21. H. PREUSS, Fortschritte d. Physik, **10**, 271, 1962.
22. P. GOMBÁS, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, S. 209, Birkhäuser, 1950.
23. W. HELLMANN, Einführung in die Quantenchemie, S. 70, Deuticke, 1936.
24. H. PREUSS und E. TREFFTZ, Phys. Rev., **107**, 1282, 1957.
25. A. LAFORGUE, C. R. Acad. Sci. Paris, **238**, 1033, 1954.
26. T. SZONDY, Z. Naturforsch., **17a**, 552, 1962;  
T. SZONDY und I. VAGLO, Z. Naturforsch., **18a**, 263, 1963; preprint 1963.
27. Man vgl. z. B. R. DAUDEL, R. LEFEBVRE, C. MOSER, Quantum Chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, S. 554, 1959.

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ К КОМБИНИРОВАННЫМ ПРИБЛИЖЕННЫМ  
МЕТОДАМ И ЭФФЕКТИВНЫМ ПОТЕНЦИАЛАМ

Г. ПРАЙС

Резюме

После короткого введения в комбинационные приближенные методы вычисляются энергии связи и равновесные расстояния ионов щелочных молекул и рассматривается вопрос существования ионов щелочно-гидридных молекул. По отношению усовершенствования методов предлагается одна исходящая атомная функция, состоящая только из экспоненциальных членов. Дискутируются дальнейшие возможности усовершенствования методов.

Исходя из данного исследования, рассматривается роль эффективных потенциалов в рамках проблемы многих центров и в самом общем случае показывается, что в рамках наивного одночастичного приближения нельзя определять эффективного потенциала, однако, имеется возможность для умного введения данного потенциала при отказе от определенной, характерной для одной частицы, картины. Далее дается одно определение добавочного потенциала, основанное на вариационном принципе, и показывается возможность определения эффективного потенциала. Наконец, приводится недавно сформулированное автором определение доброты приближенного решения уравнения Шредингера в связи с уже известным вариационным приемом, причем понятие эффективного потенциала оказалось лишним.