

Aus der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt/M.

Zur Definition des effektiven Potentials II

Von

H. PREUSS*

Es wird gezeigt, daß die vor einiger Zeit vom Verfasser angegebene Güte­definition der Näherungslösungen der Schrö­dinger­gleichung mit einem schon bekannten Variationsverfahren in Zusammenhang gebracht werden kann, wenn der Begriff des effektiven Potentials eingeführt wird.

There exists a relation between a definition for the quality of an approximate solution of the Schroedinger equation, earlier given by the auther, and a method of variation, already known, if one introduces the notion „effective potential“.

La définition de qualité donnée précédemment pour les solutions approximatives de l'équation de Schroedinger peut être liée à un procédé variationnel déjà connu, par introduction du „potentiel effectif“.

In einer früheren Arbeit des Verfassers [5] wurde auf die Möglichkeiten von Güte­definitionen der Näherungslösungen $\tilde{\Psi}$ der Schrö­dinger­gleichung

$$(\mathcal{H} - \mathcal{E})\Psi_s = 0; \quad \int \Psi_s^* \Psi_{s'} d\tau = \delta_{ss'} \quad (1)$$

eingegangen und vorgeschlagen, diese in der Form

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

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 $\langle \tilde{\Psi}_s | f | \tilde{\Psi}_{s'} \rangle$ ist.

Es wäre daher grundsätzlich möglich, ein Variationsverfahren

$$\eta^2(f, \tilde{\Psi}_s) = \min \quad (3)$$

einzuführen, in welchem $\tilde{\Psi}$ variiert wird. Leider ist dies in dieser Form nicht ohne weiteres möglich, da in (2) auch die exakte Lösung Ψ auftritt. Die Forderung (3) läßt sich aber, wenn man in ähnlicher Weise wie in einer früheren Arbeit des Verfassers, [6] vorgeht nur in schwächerer Fassung auf ein brauchbares Variationsprinzip zurückführen.

Zerlegen wir \mathcal{H} in (1) in der Form

$$\mathcal{H} = \tilde{\mathcal{H}} + \mathcal{H}^{(1)}, \quad (4)$$

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

$$\tilde{\mathcal{H}} \tilde{\Psi}_s = \tilde{\mathcal{E}}_s \tilde{\Psi}_s; \quad \int \tilde{\Psi}_s^* \tilde{\Psi}_{s'} d\tau = \delta_{ss'} \quad (5)$$

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

gilt, so liefert die Störungsrechnung die Darstellung

$$\Psi_s = \tilde{\Psi}_s + \sum_{s'} \frac{\langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_{s'} \rangle}{\tilde{\mathcal{E}}_s - \tilde{\mathcal{E}}_{s'}} \tilde{\Psi}_{s'} + \dots; \quad (s' \neq s). \quad (6)$$

Wie früher gezeigt [7], kann in diesem Zusammenhang durch

$$\sum_{\substack{s' \\ (s' \neq s)}} \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_{s'} \rangle^2 = \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)2} | \tilde{\Psi}_s \rangle - \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_s \rangle^2 = \min, \quad (7)$$

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. (7) kann dann umgeformt werden in

$$\delta^2(1, \tilde{\Psi}_s) = \int [(\mathcal{H} - \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H} | \tilde{\Psi}_s \rangle) \tilde{\Psi}_s]^2 d\tau = \min, \quad (8)$$

wenn von (5) Gebrauch gemacht wird.

Bei der ersten Ordnung der Störungsrechnung nach (6) 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 (6) dadurch zu erfassen, daß man einen Mittelwert der „Energienenner“ vor die Summe zog

$$\Psi_s \approx \tilde{\Psi}_s + \frac{1}{\bar{E}'} \sum_{s'} \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_{s'} \rangle \tilde{\Psi}_{s'} + \dots; \quad (s' \neq s). \quad (9)$$

Diese Approximation ist, wie die Erfahrung gezeigt hat, recht gut [1], und kann unter Umständen noch einen Teil der zweiten Näherung mit erfassen [2]. Im Rahmen dieses Näherungsstandpunktes kann $\eta^2(1, \tilde{\Psi})$ mit (8) in Zusammenhang gebracht werden, denn aus (9) folgt

$$\eta^2(1, \tilde{\Psi}_s) = \int (\Psi_s - \tilde{\Psi}_s)^2 d\tau \approx \frac{1}{\bar{E}'^2} \int \left[\sum_{s'} \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_{s'} \rangle \tilde{\Psi}_{s'} + \dots \right]^2 d\tau. \quad (10)$$

Unter der Annahme, daß die $\Psi_{s'}$ ein orthonormiertes System darstellen, folgt bei alleiniger Berücksichtigung der ersten Näherung

$$\begin{aligned} \eta^2(1, \tilde{\Psi}_s) &\approx \frac{1}{\bar{E}'^2} \sum_{\substack{s' \\ (s' \neq s)}} \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_{s'} \rangle^2 \\ &= \frac{1}{\bar{E}'^2} [\langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)2} | \tilde{\Psi}_s \rangle - \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_s \rangle^2], \end{aligned} \quad (11)$$

wenn (7) beachtet wird. Die rechte Seite von (11) ist dann mit (8) identisch, wobei für jedes $\tilde{\Psi}_s$ der Hamiltonoperator \mathcal{H} nach (4) und (5) zerlegt gedacht wird. Die Approximation, die in (11) durch die beiden äußeren Seiten dargestellt wird, hat die bemerkenswerte Eigenschaft, daß (8), 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 (8) 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

$$\langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H} | \tilde{\Psi}_s \rangle = \min \quad (12)$$

resultierende $\tilde{\Psi}_s$ andere Parameterwerte enthalten, als das gleiche analytische Ψ_s , welche aus (8) folgt. Einfache Testrechnungen bestätigen diesen Zusammenhang [4, 5]. Erst wenn $\tilde{\Psi}_s$ sehr gut in fast allen Raumbereichen mit Ψ_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 (11) alle Glieder in der mittleren Summe, es gilt also

$$\langle \Psi_s | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi_{s'} \rangle^2 = 0 \quad (s' = 0, 1 \dots). \quad (13)$$

Der Operator $\mathcal{H}^{(1)}$ ist bezüglich Ψ_s zu einem Nulloperator geworden. Es ist nach (4)

$$\mathcal{H} = \tilde{\mathcal{H}}. \quad (14)$$

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

$$\langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \Psi_{s'} \rangle^2 = \min_{(s' \neq s)} (s' = 0, 1 \dots) \quad (15)$$

mit $\tilde{\mathcal{H}}$ nach (4) ein effektives Einteilchenpotential (effektives Potential) eingeführt werden [7]. Die bisherigen Überlegungen können nun auch für den Ausdruck $\eta^2(f, \tilde{\Psi}_s)$ angewendet werden. Hier erhält man mit Hilfe von (9) die Beziehung

$$\eta^2(f, \tilde{\Psi}_s) = \int f^2 (\Psi_s - \tilde{\Psi}_s)^2 d\tau \simeq \frac{1}{E'^2} \int \left[\sum_{s'} \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_{s'} \rangle f \tilde{\Psi}_{s'} + \dots \right]^2 d\tau, \quad (16)$$

aus der weiter folgt

$$\eta^2(f, \tilde{\Psi}_s) \approx \frac{1}{E'^2} \sum_{s'} \sum_{s''} \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_{s'} \rangle \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H}^{(1)} | \tilde{\Psi}_{s''} \rangle \langle \tilde{\Psi}_{s'} | f^2 | \Psi_{s''} \rangle. \quad (17)$$

Analog des Überganges von (7) nach (8) ist die rechte Seite von (17) mit

$$\delta^2(f, \tilde{\Psi}_s) = \int f^2 [(\mathcal{H} - \langle \tilde{\Psi}_s | \mathcal{H} | \tilde{\Psi}_s \rangle) \tilde{\Psi}_s]^2 d\tau \quad (18)$$

identisch, wobei zwischendurch bei der Herleitung ein $\tilde{\mathcal{H}}$ nach (4) und (5) eingeführt wird. Dabei ist noch zu beachten, daß in der Regel

$$\int f^2 \mathcal{H} \tilde{\Psi}_s \mathcal{H} \tilde{\Psi}_s d\tau \neq \int \tilde{\Psi}_s f^2 \mathcal{H}^2 \tilde{\Psi}_s d\tau \quad (19)$$

gilt. Der Zusammenhang zwischen (17) und (18) kann daher mit Hilfe von $\tilde{\mathcal{H}}$ nach (4) und (5) erkannt werden. Das Potential in $\tilde{\mathcal{H}}$ spielt hier die Rolle des bekannten Fehlerpotentials [3], 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 im Teil I dieser Arbeit [7] 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 (18), im Hinblick auf die Ψ -Berechnung, ein brauchbares Variationsverfahren, welches gerade im Hinblick auf die später zu berechnenden Erwartungswerte und Übergangselemente von f bessere Ergebnisse zu erwarten gestattet [5], da es mit (2) zusammenhängt. Die in letzter Zeit gemachten Versuche, die Handhabung des Variationsverfahrens nach (18) und

verwandter Formen („gesteuerte Verbesserung“) zu erleichtern, zeigen schon hoffnungsvolle Ansätze [8].

Weiter zu untersuchen wäre noch der Einfluß der positiven Größe E'^2 in (10). Erst dann ist es möglich, gegebenenfalls den vollen Zusammenhang zwischen η^2 und δ^2 aufzuklären.

Literatur

- [1] GOMBAS, P.: Theorie u. Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, S. 209, Birkhäuser 1950.
- [2] HELLMANN, W.: Einführung in die Quantenchemie, S. 70, Deuticke 1936.
- [3] LAFORGUE, A.: C. R. Acad. Sci. Paris, **238**, 1033 (1954).
- [4] PREUSS, H., and E. TREFFTZ: Phys. Rev. **107**: 1282 (1957).
- [5] — Z. f. Naturforsch., **16a**, 598 (1961), **13a**, 439 (1958).
- [6] — Fortschritte d. Physik, **10**, 271 (1962).
- [7] — Theor. Chim. Acta (Teil I dieser Arbeit) **2**, 93 (1964).
- [8] SZONDY, T.: Z. f. Naturforsch., **17a**, 552 (1962),
—, u. I. VAGHO: Z. f. Naturforsch. **18a**, 263 (1963);
— preprint 1963.

(Eingegangen am 10. Januar 1964)