

Störungstheorie und Koordinatenstreckung

GÜNTER GLIEMANN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 10. Juni 1966

Gegeben sei ein quantenmechanisches N -Teilchen-System mit dem Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{T} + \mathcal{V} ,$$

worin \mathcal{T} und \mathcal{V} die Operatoren der kinetischen bzw. der potentiellen Energie sind. Die Schrödingergleichung mit \mathcal{H}_0 liefere die Grundzustandsenergie E_0 mit der Eigenfunktion $\psi(\mathbf{r})$. \mathbf{r} steht repräsentativ für die Ortskoordinaten der N Teilchen. Für den mit $\psi(\mathbf{r})$ gebildeten Erwartungswert von \mathcal{H}_0 gilt dann

$$\langle \mathcal{H}_0 \rangle = \langle \mathcal{T} \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle = E_0 .$$

Wird das System einer Störung \mathcal{O} unterworfen,

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{O} ,$$

so läßt sich die Grundzustandsenergie des gestörten Systems unter Verwendung der Funktion $\psi(\mathbf{r})$ näherungsweise angeben,

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \langle \mathcal{H}_0 \rangle + \langle \mathcal{O} \rangle = \langle \mathcal{T} \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle + \langle \mathcal{O} \rangle .$$

Die auf diesem Wege gewonnenen Energieausdrücke sind jedoch im allgemeinen nicht in Übereinstimmung mit dem Virialsatz [4]:

$$2 \langle \mathcal{T} \rangle \neq \langle \mathbf{r} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} (\mathcal{V} + \mathcal{O}) \rangle .$$

Übereinstimmung mit dem Virialsatz — bei gleichzeitiger Verbesserung der berechneten Grundzustandsenergie — kann man jedoch durch eine optimale Koordinatenstreckung erreichen, indem man den Erwartungswert von \mathcal{H} nicht mit

$\psi(\mathbf{r})$ sondern mit einer Funktion $\psi_\eta \equiv \eta^{\frac{3N}{2}} \psi(\eta\mathbf{r})$ bestimmt,

$$\langle \mathcal{H} \rangle_\eta \equiv (\psi_\eta, \mathcal{H} \psi_\eta) ,$$

und $\langle \mathcal{H} \rangle_\eta$ bezüglich η minimisiert [1],

$$\delta \langle \mathcal{H} \rangle_\eta = 0 .$$

Es soll hier der allgemeine Fall betrachtet werden, daß \mathcal{V} eine homogene Funktion vom Grade $-i$ in den Abständen der Teilchen von einem gemeinsamen Zentrum ist,

$$\mathcal{V} = \sum_N \frac{A}{r_N^i} ,$$

und der Störoperator \mathcal{O} sich darstellen läßt durch

$$\mathcal{O} = \sum_n \sum_k \mathcal{O}_{n,k}$$

mit
$$\mathcal{O}_{n,k} = \sum \frac{B_{n,k}}{|\mathbf{r}_N - \mathfrak{R}_k|^n}.$$

\mathfrak{R}_k bedeutet darin den Abstand zwischen dem Zentrum des ungestörten Systems und der k -ten Potentialquelle. In diesem Falle wird der Erwartungswert von \mathcal{H} , gebildet mit $\psi(\mathbf{r})$,

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \langle \mathcal{T} \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle + \sum_n \sum_k \langle \mathcal{O}_{n,k}(\mathfrak{R}_k) \rangle.$$

Unter Verwendung von $\psi_\eta \equiv \eta^{-\frac{3N}{2}} \psi(r\eta)$ hingegen erhält man

$$\langle \mathcal{H} \rangle_\eta = \eta^2 \langle \mathcal{T} \rangle + \eta^i \langle \mathcal{V} \rangle + \sum_n \sum_k \eta^n \langle \mathcal{O}_{n,k}(\varrho_k) \rangle$$

mit

$$\varrho_k = \mathfrak{R}_k \cdot \eta.$$

Dabei ist zu beachten, daß in $\langle \mathcal{O}_{n,k}(\varrho_k) \rangle$ als Folge der Koordinatenstreckung \mathfrak{R}_k nur in der Kombination $\mathfrak{R}_k \cdot \eta$ auftritt.

Minimierung von $\langle \mathcal{H} \rangle_\eta$ bezüglich η führt auf die Bedingungsgleichung*

$$2\eta_0 \langle \mathcal{T} \rangle + i\eta_0^{i-1} \langle \mathcal{V} \rangle + \sum_n \sum_k \eta_0^{n-1} \left[n \langle \mathcal{O}_{n,k}(\varrho_k) \rangle + \varrho_k \frac{\partial \langle \mathcal{O}_{n,k}(\varrho_k) \rangle}{\partial \varrho_k} \right] = 0.$$

Mit Rücksicht auf

$$\langle \mathcal{T} \rangle = \frac{i \cdot E_0}{i-2}, \quad \langle \mathcal{V} \rangle = \frac{2E_0}{2-i}$$

ergibt sich daraus für den Fall, daß die Störenergie klein gegenüber der Energie des ungestörten Systems ist,

$$\eta_0 = 1 + \frac{1}{i \cdot 2 E_0} \sum_n \sum_k \left[n \langle \mathcal{O}_{n,k}(\varrho_k) \rangle + \varrho_k \frac{\partial \langle \mathcal{O}_{n,k}(\varrho_k) \rangle}{\partial \varrho_k} \right] + \dots$$

Bei Entwicklung bis zu Gliedern ersten Grades in $1/E_0$ erhält man damit schließlich

$$\langle \mathcal{H} \rangle_{\eta_0} = E_0 + \sum_n \sum_k \langle \mathcal{O}_{n,k}(\varrho_k) \rangle + \frac{1}{i \cdot 4 E_0} \left\{ \left[\sum_n \sum_k n \langle \mathcal{O}_{n,k}(\varrho_k) \rangle \right]^2 - \left[\sum_n \sum_k \varrho_k \frac{\partial \langle \mathcal{O}_{n,k}(\varrho_k) \rangle}{\partial \varrho_k} \right]^2 \right\}.$$

In diesem allgemeinen Ausdruck sind die von LÖWDIN [2] sowie von PREUSS und SCHMIDTKE [3] angegebenen Formeln als Spezialfälle ($\varrho = 0$ bzw. $i = n = 1$) enthalten.

* Unter Beachtung von

$$\mathbf{r} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathfrak{R}|^n} = \left[-n - \mathfrak{R} \cdot \text{grad}_{\mathfrak{R}} \right] \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathfrak{R}|^n}$$

erkennt man leicht, daß diese Bedingungsgleichung den Virialsatz des gestörten Systems erfüllt.

Literatur

- [1] HYLLEAAS, E. A.: Z. Physik **54**, 347 (1929);
 FOCK, V.: Z. Physik **63**, 855 (1930);
 SLATER, J. C.: J. chem. Physics **1**, 687 (1933); u. a. Arbeiten.
 [2] LÖWDIN, P.-O.: J. mol. Spectroscopy **3**, 46 (1959).
 [3] PREUSS, H., and H.-H. SCHMIDTKE: J. chem. Physics **42**, 1847 (1965).
 [4] Vgl. z. B. SCHIFF, L. I.: Quantum mechanics, 2. Aufl., S. 140. New York - Toronto - London: McGraw Hill 1955.

Dr. G. GLIEMANN
 Institut für Physikalische Chemie, Universität
 6 Frankfurt am Main