

## 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  $\eta$  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  $\eta$  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