

## Relationes

# Über die Hartreesche Methode

HERMANN HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main

Eingegangen am 10. Juni 1972

### *On the Hartree Method*

A certain exactly soluble two-particle problem is treated in which also the corresponding Hartree equation can be solved exactly. A comparison of the two solutions allows a judgement on the usefulness of the Hartree method.

Für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit von Näherungsmethoden ist es nützlich, Probleme zu studieren, die sich erstens exakt lösen lassen und auf die zweitens die in Rede stehende Näherungsmethode ohne zusätzliche Vernachlässigungen angewandt werden kann. Wir zeigen hier, daß für ein bestimmtes exakt lösbares Problem auch das System der Hartreeschen Gleichungen exakt gelöst werden kann. Anschließend vergleichen wir die auf beiden Wegen für die Energie des Grundzustandes erhaltenen Ergebnisse.

Es handelt sich um zwei gleiche lineare harmonische Oszillatoren, die durch ein zusätzliches Glied im Ausdruck für die potentielle Energie  $V$  gekoppelt sind. Es soll

$$V = \frac{c}{2}(x_1^2 + x_2^2) + K x_1 x_2, \quad 0 < c, \quad 0 \leq |K| < c \quad (1)$$

sein, wobei  $x_1$  und  $x_2$  die Koordinaten der beiden Körper sind. Die Lösung der entsprechenden Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} \right) + \left[ \frac{c}{2}(x_1^2 + x_2^2) + K x_1 x_2 \right] \psi = E \psi \quad (2)$$

ist trivial. Ihr niedrigster Eigenwert ist

$$E = h\nu f\left(\frac{K}{c}\right), \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m}}, \quad (3)$$
$$f\left(\frac{K}{c}\right) = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{1 + \frac{K}{c}} + \sqrt{1 - \frac{K}{c}} \right].$$

Da für

$$0 < |K| < c, \quad 1 > f\left(\frac{K}{c}\right) > 1/\sqrt{2} \quad (4)$$

gilt, ist  $E$  dann kleiner als  $h\nu$ , also kleiner als die Summe der Nullpunktsenergien zweier ungekoppelter Oszillatoren, deren Schrödingergleichung aus Gl. (2) da-

durch hergestellt werden kann, daß man  $K = 0$  setzt. Mit der durch

$$\psi(x_1, x_2) = u_1(x_1) u_2(x_2) \quad (5)$$

eingeführten Bezeichnungweise lauten die Hartreeschen Gleichungen für das untersuchte Problem

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_1}{dx_1^2} + \left[ \frac{c}{2} x_1^2 + K x_1 \int u_2(x_2) x_2 u_2(x_2) dx_2 \right] u_1 &= \varepsilon_1 u_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_2}{dx_2^2} + \left[ \frac{c}{2} x_2^2 + K x_2 \int u_1(x_1) x_1 u_1(x_1) dx_1 \right] u_2 &= \varepsilon_2 u_2. \end{aligned} \quad (6)$$

Für die Werte der beiden bestimmten Integrale setzen wir

$$\begin{aligned} a_1 &= \int u_2(x_2) x_2 u_2(x_2) dx_2 \\ a_2 &= \int u_1(x_1) x_1 u_1(x_1) dx_1. \end{aligned} \quad (7)$$

Damit nehmen die Gln. (6) folgende Form an:

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_1}{dx_1^2} + \left[ \frac{c}{2} x_1^2 + K a_1 x_1 \right] u_1 &= \varepsilon_1 u_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_2}{dx_2^2} + \left[ \frac{c}{2} x_2^2 + K a_2 x_2 \right] u_2 &= \varepsilon_2 u_2. \end{aligned} \quad (8)$$

Die Koordinatentransformationen

$$\eta_1 = x_1 + \frac{K a_1}{c}, \quad \eta_2 = x_2 + \frac{K a_2}{c} \quad (9)$$

führen diese Gleichungen schließlich in

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_1}{d\eta_1^2} + \frac{c}{2} \eta_1^2 u_1 &= \left[ \varepsilon_1 + \frac{K^2 a_1^2}{2c} \right] u_1 \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_2}{d\eta_2^2} + \frac{c}{2} \eta_2^2 u_2 &= \left[ \varepsilon_2 + \frac{K^2 a_2^2}{2c} \right] u_2 \end{aligned} \quad (10)$$

über. Das sind gewöhnliche Oszillatorgleichungen. Ihre niedrigsten Eigenwerte sind

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 + \frac{K^2 a_1^2}{2c} &= \frac{1}{2} h\nu \\ \varepsilon_2 + \frac{K^2 a_2^2}{2c} &= \frac{1}{2} h\nu \end{aligned} \quad (11)$$

und daraus folgt für die Energie des Grundzustandes in der Hartreeschen Näherung

$$E_{\text{Hartree}} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = h\nu - \frac{K^2}{2c} (a_1^2 + a_2^2). \quad (12)$$

Die zu den Eigenwerten (11) der Gln. (10) gehörenden Eigenfunktionen sind

$$\begin{aligned} u_1 &= u_1(\eta_1) = u_1 \left( x_1 + \frac{K a_1}{c} \right) = \varphi(\eta_1) \\ u_2 &= u_2(\eta_2) = u_2 \left( x_2 + \frac{K a_2}{c} \right) = \varphi(\eta_2). \end{aligned} \quad (13)$$

Dabei ist  $\varphi$  eine Gaussfunktion mit den Eigenschaften

$$\varphi(-z) = \varphi(z), \quad \int_{-\infty}^{\infty} \varphi^2(z) dz = 1. \quad (14)$$

Da  $u_1$  vom Parameter  $a_1$  und  $u_2$  vom Parameter  $a_2$  abhängen, sind die Definitionsgleichungen (7) Beziehungen zwischen  $a_1$  und  $a_2$ . Mit Gl. (13) folgen unter Berücksichtigung der Beziehungen (14) aus (7) die notwendig gültigen Gleichungen

$$\begin{aligned} a_1 &= \int_{-\infty}^{\infty} u_2(x_2) x_2 u_2(x_2) dx_2 = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\eta_2) \left( \eta_2 - \frac{K a_2}{c} \right) \varphi(\eta_2) d\eta_2 = -\frac{K a_2}{c} \\ a_2 &= \int_{-\infty}^{\infty} u_1(x_1) x_1 u_1(x_1) dx_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\eta_1) \left( \eta_1 - \frac{K a_1}{c} \right) \varphi(\eta_1) d\eta_1 = -\frac{K a_1}{c}. \end{aligned} \quad (15)$$

Diese Gleichungen werden aber nur durch das Wertepaar

$$a_1 = 0, \quad a_2 = 0 \quad (16)$$

erfüllt. Damit folgt aus (12)

$$E_{\text{Hartree}} = h\nu. \quad (17)$$

Die Anwendung der Hartree-Methode auf das Problem (2) hat also zu einem Resultat geführt, das mit demjenigen übereinstimmt, welches man erhalten hätte, wenn man das Kopplungsglied in der potentiellen Energie  $K x_1 x_2$  von vorneherein weggelassen haben würde. Der mit den Funktionen (13) berechnete Erwartungswert der Energie ist gleich der Hartreeenergie (17). Im hier behandelten Fall ist die Hartreesche Näherung eine sehr schlechte Näherung. Sie vermag gerade die Kopplungseffekte nicht zu erfassen.

Prof. Dr. Hermann Hartmann  
 Institut für Physikalische Chemie  
 der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
 D-6000 Frankfurt am Main  
 Robert-Mayer-Straße 11  
 Bundesrepublik Deutschland