

NOTIZEN

Zur Theorie der N -Elektronen-Schrödinger-Gleichung

FRIEDRICH FRANZ SEELIG

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg
(Z. Naturforsch. **21 a**, 1500–1502 [1966]; eingegangen am 29. April 1966)

Introducing a specific variable ϱ that is a linear combination of all electron-nucleus and electron-electron distances, the SCHRÖDINGER-equation for N electrons can be rewritten in the form $\mathcal{H}\Psi = [-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\nabla_i^2 + \nabla_i^2 \varrho)] \Psi = E \Psi$ (in atomic units), where $-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \varrho$ is the operator of the potential energy of the electrons with the well-known singularities. Setting $\Psi = e^{-\varrho} \cdot F$, however, yields a differential equation

$$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N [\nabla_i^2 F - 2(\nabla_i \varrho \cdot \nabla_i F) + (\nabla_i \varrho)^2 F] = E F$$

in which the term $-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\nabla_i \varrho)^2$ is now a pseudo-potential that is discontinuous, but finite. The expectation value of the energy W for a real trial function $\Phi = e^{-\varrho} \cdot F$ becomes

$$W = \frac{1}{2} \int e^{-2\varrho} [(\nabla_i F)^2 - F^2 (\nabla_i \varrho)^2] d\tau / \int e^{-2\varrho} F^2 d\tau.$$

Applied to the "corresponding two-particle-problem" of BOPP, F can be determined numerically, in principle at least. In the few cases, where separation is possible, ϱ appears to be a linear combination of separation coordinates.

Die SCHRÖDINGER-Gleichung für N Elektronen mit den Koordinaten x_i, y_i, z_i ($i=1, 2, \dots, N$) im Feld von M Kernen der Koordinaten x_K, y_K, z_K und der Kernladungszahlen Z_K ($K=1, 2, \dots, M$) lautet bekanntlich in der BORN-OPPENHEIMER-Näherung und in atomaren Einheiten

$$\mathcal{H}\Psi = \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{Ki}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi = E \Psi \quad (1)$$

$$\text{mit} \quad \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}, \quad (2)$$

$$r_{Ki} = \sqrt{(x_i - x_K)^2 + (y_i - y_K)^2 + (z_i - z_K)^2} \quad (3)$$

(r_{ij} entsprechend).

E ist die Elektronenenergie und ist von den Koordinaten der Kerne abhängig (Energiehyperfläche).

Die beiden Doppelsummen in (1) stellen das Potential V dar, in dem sich die N Elektronen bewegen. Dieses besitzt Pole im $3N$ -dimensionalen Konfigurationsraum überall dort, wo sich ein Elektron am Ort eines

Kerns befindet ($V \rightarrow -\infty$ für $r_{Ki} \rightarrow 0$) und wo zwei Elektronen gleichzeitig sind ($V \rightarrow +\infty$ für $r_{ij} \rightarrow 0$). In vorangegangenen Arbeiten^{1,2} wurde im 3-dimensionalen Fall eine Transformation des Potentials in ein überall endliches Pseudopotential vorgenommen, in dem die Pole an den Kernen beseitigt waren. Es zeigt sich, daß sich eine solche Transformation auch im allgemeineren, $3N$ -dimensionalen Fall vornehmen läßt, wobei nun auch noch die Pole an Orten mit gleichzeitig 2 oder mehr Elektronen beseitigt werden. Zunächst führen wir analog zu dem Vorgehen in jenen Arbeiten eine neue Größe

$$\varrho = \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M Z_K r_{Ki} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{ij} \quad (4)$$

ein, durch die sich das Potential V in besonders einfacher Weise exakt ausdrücken läßt.

Zweimaliges partielles Differenzieren von (4) nach x_1 liefert

$$\frac{\partial^2 \varrho}{\partial x_1^2} = \sum_{K=1}^M Z_K \frac{r_{K1}^2 - (x_1 - x_K)^2}{r_{K1}^3} - \frac{1}{2} \sum_{j=2}^N \frac{r_{1j}^2 - (x_1 - x_j)^2}{r_{1j}^3} \quad (5)$$

und da sich für $\partial^2 \varrho / \partial y_1^2$ und $\partial^2 \varrho / \partial z_1^2$ die analogen Ausdrücke ergeben, erhält man

$$\nabla_1^2 \varrho = 2 \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{K1}} - \sum_{j=2}^N \frac{1}{r_{1j}}. \quad (6)$$

Damit ergibt sich schließlich für

$$\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \varrho = 2 \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{Ki}} - 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

$$\text{d. h.} \quad V = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \varrho. \quad (8)$$

Die Ausgangsgleichung (1) läßt sich hierdurch mit der Größe ϱ kompakter schreiben

$$\mathcal{H}\Psi = [-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\nabla_i^2 + \nabla_i^2 \varrho)] \Psi = E \Psi \quad (9)$$

oder wenn wir für die $3N$ Koordinaten $x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, x_N, y_N, z_N$, die in (9) in völlig äquivalenter Weise eingehen, ganz allgemein die Koordinate q_l ($l=1, 2, \dots, 3N$) schreiben,

$$\mathcal{H}\Psi = \left[-\frac{1}{2} \sum_{l=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_l^2} + \frac{\partial^2 \varrho}{\partial q_l^2} \right) \right] \Psi = E \Psi. \quad (10)$$

Mit Hilfe der Größe ϱ läßt sich also der HAMILTON-Operator \mathcal{H} im $3N$ -dimensionalen Konfigurationsraum

¹ F. F. SEELIG, Z. Naturforsch. **21 a**, 1358 [1966].

² F. F. SEELIG, Z. Naturforsch. **21 a**, 1368 [1966].



als Summe von 3 N Operatoren

$$\mathcal{H}_l = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_l^2} + \frac{\partial^2 \varrho}{\partial q_l^2} \right) \quad (11)$$

darstellen, in denen die Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie große Ähnlichkeit haben. Diese Aufspaltung führt aber nicht zur Separation von (1), da ϱ ja noch eine Funktion von allen q_l ist.

Die oben erwähnten Pole im Potential V lassen sich nun beseitigen, wenn man für Ψ den Ansatz macht

$$\Psi = e^{-\varrho} \cdot F. \quad (12)$$

Einsetzen von (12) in (10) liefert nämlich mit (6)

$$\mathcal{H}\Psi = -\frac{1}{2} e^{-\varrho} \sum_{l=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial q_l^2} - 2 \frac{\partial \varrho}{\partial q_l} \frac{\partial F}{\partial q_l} + \left(\frac{\partial \varrho}{\partial q_l} \right)^2 F \right) = e^{-\varrho} E F \quad (13)$$

$$\text{oder } -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 F + \sum_{i=1}^N (\nabla_i \varrho \cdot \nabla_i F) + V' F = E F, \quad (14)$$

wenn in Analogie zum Potential V gemäß (8) ein Pseudopotential

$$V' = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\nabla_i \varrho)^2 \quad (15)$$

eingeführt wird, das nunmehr im Gegensatz zu V überall endlich ist, jedoch an den Orten, wo bei V Pole vorlagen, nicht definiert ist, da Brüche auftreten, bei denen Zähler und Nenner Null sind. Die Grenzwerte von verschiedenen Seiten sind dort im allgemeinen nicht identisch.

Der Erwartungswert der Energie \bar{W} ist für eine 3 N -dimensionale reelle Testfunktion Φ bei Integration über den ganzen 3 N -dimensionalen Konfigurationsraum bekanntlich

$$\bar{W} = \frac{\int \Phi \mathcal{H} \Phi \, d\tau}{\int \Phi^2 \, d\tau} = \frac{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int [\Phi \nabla_i^2 \Phi + \Phi^2 \nabla_i^2 \varrho] \, d\tau}{\int \Phi^2 \, d\tau} + \frac{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int [(\nabla_i \Phi)^2 - \Phi^2 \nabla_i^2 \varrho] \, d\tau}{\int \Phi^2 \, d\tau}, \quad (16)$$

wobei sich der letzte Schritt durch partielle Integration ergibt unter Beachtung der Tatsache, daß Φ im Unendlichen verschwinden muß. Durch Minimierung von \bar{W} erlangt man nach dem Variationsprinzip die zum untersten Zustand gehörende Funktion Ψ_1 . Höhere Funktionen Ψ_p erhält man nach demselben Prinzip unter gleichzeitiger Beachtung der Orthogonalitätsrelation

$$\int \Psi_p \Psi_q \, d\tau = 0 \quad \text{für alle } q < p. \quad (17)$$

Setzt man jedoch die Testfunktion Φ gemäß (12) an, so erhält man für \bar{W}

$$\bar{W} = \frac{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int e^{-2\varrho} [F \nabla_i^2 F - 2 F (\nabla_i \varrho \cdot \nabla_i F) + F^2 (\nabla_i \varrho)^2] \, d\tau}{\int e^{-2\varrho} F^2 \, d\tau} + \frac{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int e^{-2\varrho} [(\nabla_i F)^2 - F^2 (\nabla_i \varrho)^2] \, d\tau}{\int e^{-2\varrho} F^2 \, d\tau} \quad (18)$$

mit der Orthogonalitätsrelation

$$\int e^{-2\varrho} F_p F_q \, d\tau = 0 \quad \text{für alle } q < p. \quad (19)$$

Eine Schwierigkeit liegt darin, daß die Gesamtfunktion immer antisymmetrisch hinsichtlich der Permutation von 2 beliebigen Elektronen sein muß (PAULI-Prinzip) und in den Fällen $N > 2$ keine Aufspaltung in Gesamtorts- und Gesamtspinfunktion möglich ist. Während also Ψ für $N=1$ und $N=2$ in allen Gleichungen als reine Ortsfunktion interpretiert werden kann, ist sie bei $N > 2$ von den Spins abhängig; es muß deshalb in diesen Fällen in den Gln. (16), (17), (18) und (19) auch noch eine (formale) Integration über die Spinvariablen durchgeführt werden.

Besonderes Interesse findet der Fall $N=2$, da nach BOPP³ sich alle Vielteilchenprobleme auf ein „zugeordnetes Zweiteilchenproblem“ zurückführen lassen derart, daß die Energie E sich exakt darstellen läßt gemäß

$$E = \frac{N}{2} \sum_n p_n \varepsilon_n \quad (20)$$

wobei p_n das n -te Diagonalelement der reduzierten Dichtematrix 2. Ordnung und ε_n der n -te Eigenwert zum 2-Teilchen-Operator

$$b = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + (N-1) \mathcal{H}_{12} \\ = -\frac{1}{2} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \sum_K \frac{Z_K}{r_{K1}} - \sum_K \frac{Z_K}{r_{K2}} + \frac{N-1}{r_{12}} \quad (21)$$

$$\text{gemäß} \quad b \varphi_n(1, 2) = \varepsilon_n \varphi_n(1, 2) \quad (22)$$

ist. Wie BOPP gezeigt hat, kann man mit sehr einfachen Annahmen über die p_n [$p_n = 2/N(N-1)$ für die $N(N-1)/2$ tiefsten und $p_n = 0$ für alle übrigen Diagonalelemente] recht gute Werte für die Energie des Grundzustands bekommen, wenn man die Eigenwerte ε_n kennt. BOPP konnte diese aber nur für einige Atome erlangen, wenn er von experimentell bekannten Termen solcher zweielektroniger Atome ausging, deren Ladungszahl gerade $Z/(N-1)$ ist.

Die Gl. (22) läßt sich aber nach dem Variationsprinzip in der Form (18) und dem Orthogonalitätsprinzip (19) für beliebige Moleküle numerisch in einer Weise lösen, die dem 3-dimensionalen Fall¹ völlig analog ist. Für die Größe ϱ hat man im 6-dimensionalen Fall in (18) und (19) zu setzen

$$\varrho^{(6)} = \sum_K Z_K (r_{K1} + r_{K2}) - \frac{N-1}{2} r_{12}. \quad (23)$$

Allerdings reicht die Speicherkapazität und Rechengeschwindigkeit der heutigen Digitalrechner noch nicht für die praktische Bearbeitung aus. Der Rechenaufwand wird jedoch gegenüber den heute üblichen Methoden zur Behandlung von Vielelektronenproblemen wieder dadurch reduziert, daß der Operator b nicht (wie der HARTREE-FOCK-Operator) die gesuchten Funktionen enthält, der Begriff des „self-consistent-field“ also hier nicht auftritt, dementsprechend also auch keine Iterationen hinsichtlich der Selbstkonsistenz benötigt werden.

³ F. BOPP, Z. Phys. **156**, 348 [1959].

Wie man leicht zeigen kann, bleibt die Form der zu (10) analogen Gleichung

$$h\varphi = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \left(\frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{\partial^2 \varrho^{(6)}}{\partial q_i^2} \right) \varphi = \varepsilon \varphi \quad (24)$$

erhalten, wenn man statt der Koordinaten $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ die Koordinaten

$$\begin{aligned} x_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2), & x_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2), \\ y_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 + y_2), & y_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (y_1 - y_2), \\ z_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (z_1 + z_2), & z_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (z_1 - z_2) \end{aligned} \quad (25)$$

verwendet. [Der Übergang von

$$r_1 = (x_1, y_1, z_1) \quad \text{und} \quad r_2 = (x_2, y_2, z_2)$$

zu

$$r_+ = (x_+, y_+, z_+) \quad \text{und} \quad r_- = (x_-, y_-, z_-)$$

stellt eine Drehung im 6-dimensionalen Konfigurationsraum R_6 dar, gegen die (24) invariant ist.] Die Zweielektronen-Ortsfunktionen φ müssen hinsichtlich der Vertauschung der Elektronen 1 und 2 symmetrisch (Singulettfunktionen) oder antisymmetrisch (Triplettfunktionen) sein. Der Vorteil der Koordinaten r_+, r_- gegenüber r_1, r_2 besteht nun darin, daß φ im ersten Falle eine gerade, im zweiten eine ungerade Funktion von allen Komponenten von r_- ist. Die Funktion φ braucht also nur in 1/8 des gesamten R_6 betrachtet zu werden; sind noch ein bzw. zwei bzw. drei Spiegelebenen vorhanden, welche die x -, y - oder z -Achse des geometrischen Raums bei geeigneter Wahl des Koordinatensystems und damit auch entsprechend die x_+ -, y_+ - oder z_+ -Achse rechtwinklig im Koordinaten-

ursprung schneiden, so reduziert sich die Betrachtung auf 1/16 bzw. 1/32 bzw. 1/64 des R_6 .

Die bei weitem einfachste Behandlung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist dann möglich, wenn sich die partielle Differentialgleichung, in entsprechenden Separationskoordinaten ausgedrückt, in mehrere gewöhnliche Differentialgleichungen separieren läßt. Leider ist eine solche Separation aber bisher nur bei Eielektronensystemen und auch dort nur bei Atomen (wasserstoffähnliche Atome) und zweiatomigen Molekülen (H_2^+ , HHe^{++} usw.) gelungen. Daß die Größe ϱ ein Schritt hin zu den vielleicht existierenden, aber noch unbekannten Separationskoordinaten bei anderen Systemen sein könnte, läßt die folgende Überlegung vermuten. Bei wasserstoffähnlichen Atomen (Atome mit der Kernladungszahl Z und $N=1$) sind die Separationskoordinaten bekanntlich die sphärischen Koordinaten r, ϑ, φ ; wie man sieht, ist aber dort $\varrho = Zr$.

Im Falle der zweiatomigen Moleküle AB mit $N=1$ gelingt die Separation in elliptischen Koordinaten

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{R}, \quad \varphi'$$

(R = Kernabstand A—B). Es ist aber dort

$$\varrho = Z_A r_A + Z_B r_B = \frac{1}{2} R (Z_A + Z_B) \xi + \frac{1}{2} R (Z_A - Z_B) \eta,$$

d. h. ϱ ist eine Linearkombination von Separationskoordinaten! Im Falle der Atome und symmetrischen zweiatomigen Moleküle ($Z_A = Z_B$) ist es sogar bis auf einen konstanten Faktor eine Separationskoordinate selbst. Im Falle der Atome ist dieser konstante Faktor die Kernladungszahl Z , im Falle der symmetrischen zweiatomigen Moleküle hat er den Wert

$$\frac{1}{2} R (Z_A + Z_B) = R Z,$$

da hier $Z_A = Z_B = Z$ ist.

Untersuchung frischer Fallout-Proben mit dem Ge(Li)-Halbleiterzähler

H. KLÖS, R. MAY und H. SCHNEIDER

I. Physikalisches Institut und Strahlencentrum der Justus Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 21 a, 1502—1504 [1966]; eingegangen am 18. Juli 1966)

Mit dem Ge(Li)-Halbleiterzähler wurde das γ -Spektrum frischer Fallout-Proben vom dritten chinesischen Kernwaffentest aufgenommen. Das Verhältnis der ^{95}Zr -Linien bei 723 keV und 757 keV wurde bestimmt. Aus dem Zirkon-Niob-Aktivitätsverhältnis kann das Alter der Probe errechnet werden.

Bei früheren Messungen wurde das γ -Spektrum langlebiger Radionuklide untersucht, die bei Kernwaffentests entstanden sind¹. Die dritte Explosion einer chinesischen Atombombe am 9. 5. 1966 ermöglichte es, auch kurzlebige γ -Strahler im Fallout nachzuweisen.

Zwar stieg bei uns die abgelagerte Gesamt- β -Aktivität während weniger Tage nur auf den Maximalwert 0,8 nCi/m² Tag am 23. 5. 1966 an (Jahresmittelwert 1963: 1 nCi/m² Tag), jedoch gelang es trotzdem, bei Meßzeiten bis zu 50 Stunden γ -Spektren mit ausreichender Genauigkeit aufzunehmen. Insgesamt wurden 8 Meßreihen durchgeführt, wobei die Ergebnisse stets reproduzierbar waren, abgesehen von Änderungen des Spektrums, die auf den radioaktiven Zerfall kurzlebiger Nuklide zurückzuführen sind. Verwendet wurde ein Ge(Li)-Halbleiterzähler 100-LDG-4000-310/Kryostat (Solid State Radiation, Inc.) mit 4 mm dicker Feldzone und 1 cm² Zählfläche. Angeschlossen war das Verstärkersystem 101 XL/201 (ORTEC). Die verstärkten Impulse wurden einem 1024-Kanal-Impulshöhen-Analysator ND-150 (Nuclear Data) zugeführt. Der Detektor war mit Bleiziegeln und Betonsteinen gegen die Umgebungstrahlung abgeschirmt.

Meßergebnisse

Wie die Abb. 1 bis 3 zeigen, konnten neben den bereits mit dem Ge(Li)-Detektor¹ gefundenen Radio-

¹ H. Klös, R. May u. H. Schneider, Z. Naturforsch. 21 a, 363 [1966].