

Variationsmethode zur Berechnung der Grundzustandsenergie

A. Freudenhammer

Institut A für Theoretische Physik der Technischen Universität Braunschweig

(Z. Naturforsch, **30 a**, 721–727 [1975]; eingegangen am 23. Januar 1975)

Variational Method for Calculations of the Groundstate Energy

For Hamiltonians without any symmetry properties, a variational method for the calculation of the groundstate energy is proposed. The numerical computation for the case of the few-electron-problem is based on the evaluation of functional integrals.

Die Berechnung der Grundzustandsenergie mit Hilfe von Funktionalintegralen wurde in den letzten Jahren in mehreren Arbeiten^{1–3} durchgeführt. Ge- genüber anderen Verfahren hat man zunächst den Vorteil, daß die Lösung für die Dichte geschlossen als Funktionalintegral angegeben werden kann⁴. Die Problematik des Verfahrens besteht in der Lösung des Funktionalintegrals mit statistischen Methoden. Es kommt kein anderes Integrationsverfahren in Frage, da die Dimension des zu lösenden Vielfachintegrals z. B. bei Helium etwa 600 beträgt.

Die Symmetrie des äußeren Potentials ist bei der vorgeschlagenen Methode unwesentlich. Aus diesem Grunde erscheint das Verfahren geeignet, die Grundzustandsenergie von mehreren Elektronen in äußeren Potentialen von zwei oder drei Kernen zu ermitteln.

In Abschnitt A ist zunächst die Methode, die im wesentlichen auf der Norm der Resolvente des Hamilton-Operators begründet ist, beschrieben. Der Abschnitt B zeigt wesentliche Eigenschaften der Variationsfunktion $F(E) + E$, die den Verlauf der Funktion qualitativ festlegen, was für eine numerische Rechnung sehr nützlich ist. Punkt C bringt dann den Anschluß der abstrakten Formulierung an den Funktionenraum und in Abschnitt D schließlich werden einfache Beispiele für die Variationsfunktion $F(E) + E$ angegeben.

A) Die Variationsfunktion $F(E)$

Die Resolvente $R(Z, \mathcal{H})$ eines selbstadjungierten Hamilton-Operators \mathcal{H} , dessen Spektralschar $\sigma(\mathcal{H})$ nach unten beschränkt sei, werde bezüglich des Parameters $Z \in \varrho(\mathcal{H})$ betrachtet. Die Resolventenmenge $\varrho(\mathcal{H})$ ist das Komplement der Spektralschar $\sigma(\mathcal{H})$ auf dem Körper der komplexen Zahlen. Es

Sonderdruckanforderungen an Dr. A. Freudenhammer, Fachbereich 6 der Gesamthochschule Duisburg, D-4100 Duisburg, Lotharstraße 65.

muß vorausgesetzt werden, daß das Potential nach unten beschränkt ist⁴; notwendig für das folgende ist dagegen nicht, daß der tiefste Zustand des Hamilton-Operators diskret ist.

Die Resolvente $R(Z, \mathcal{H})$ ist der reziproke Operator zu $(\mathcal{H} - Z)$, also

$$R(Z, \mathcal{H}) = (\mathcal{H} - Z)^{-1}. \quad (1)$$

Für die Norm der Resolvente gilt nach einem Satz aus der Funktionalanalysis^{5, 6} die Beziehung

$$\|R(Z, \mathcal{H})\| = 1/d[Z, \sigma(\mathcal{H})]. \quad (2)$$

$d(Z, \sigma(\mathcal{H}))$ ist der kleinste Abstand des Punktes Z von der Spektralschar $\sigma(\mathcal{H})$. Betrachten wir nun $d(Z, \sigma(\mathcal{H}))$ für reelle Werte von Z , also $Z = E$ und definieren

$$F_0(E) \equiv d[E, \sigma(\mathcal{H})] \equiv 1/\|R(E, \mathcal{H})\|, \quad (3)$$

dann erhalten wir, wenn wir das Spektrum so verschieben, daß der tiefste Eigenwert λ_1 mit dem Koordinatenursprung zusammenfällt, folgende Beziehung

$$F_0(E) = -E, \quad (4)$$

für $E < 0$ und $\lambda_1 = 0$. Für Werte E oberhalb der unteren Schranke λ_1 des Spektrums soll F_0 nicht diskutiert werden, da diese Werte innerhalb der Methode ausgeschlossen werden. Der Hamilton-Operator \mathcal{H} und damit die Resolvente, sollen auf einem abstrakten Hilbert-Raum \mathfrak{H} definiert sein; die Norm eines Hilbert-Raumelements werde wie üblich als das Skalarprodukt

$$\|\Phi\| = \langle \Phi | \Phi \rangle^{1/2}, \quad |\Phi\rangle \in \mathfrak{H} \quad (5)$$

definiert. Ebenso wird die Operatornorm durch

$$\|R(E, \mathcal{H})\| = \sup_{|\Phi\rangle \in \mathfrak{H}} \frac{\langle R(E, \mathcal{H}) \Phi | R(E, \mathcal{H}) \Phi \rangle^{1/2}}{\langle \Phi | \Phi \rangle^{1/2}} \quad (5)$$

beziehungsweise für auf Eins normierte Zustände durch



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

$$\|R(R, \mathcal{H})\| = \sup_{|\Phi\rangle \in \tilde{\Phi}} \langle \Phi | R^+(E, \mathcal{H}) \cdot R(E, \mathcal{H}) \Phi \rangle^{1/2} \quad (6)$$

festgelegt. Für reelle $Z = E$ ist aber R selbstadjungiert ($R^+ = R$), so daß die Ungleichung

$$\|R(E, \mathcal{H})\| \geq \langle \Phi | R^2(E, \mathcal{H}) \Phi \rangle^{1/2} \quad (7)$$

gilt. Führen wir eine weitere Funktion

$$F(E) = \langle \Phi | R^2(E, \mathcal{H}) \Phi \rangle^{-1/2} \quad (8)$$

ein, dann folgt mit Ungleichung (7) die Beziehung

$$F(E) \geq F_0(E) = -E, \quad E < 0. \quad (9)$$

Das Gleichheitszeichen in (9) gilt

- a) falls $|\Phi\rangle$ den Grundzustand darstellt und dieser diskret ist und im anderen Fall
- b) für den Grenzwert einer Folge $|\Phi_n\rangle$, die nach Gl. (6) die Norm ergibt.

Damit drückt (9) eine Variationsmethode aus, in der E ein zusätzlicher Parameter ist.

B) Eigenschaften der Funktion $F(E)$

Der qualitative Verlauf der Funktion $F(E)$ soll im folgenden angegeben werden. Er ist für eine numerische Rechnung sehr hilfreich.

$F_0(E)$ ist eine untere Schranke für $F(E)$. Es soll zunächst eine obere Schranke von $F(E)$ angegeben werden.

B.1. Eine obere Schranke für $F(E) + E$

Auch in den folgenden Betrachtungen soll die untere Schranke des Spektrums λ_1 in den Koordinatenursprung gelegt werden. Mit dieser Festlegung gilt für alle $E < 0$ bei einer Integration über $\lambda \in \sigma(\mathcal{H})$ nach dem Spektralsatz⁵⁻⁷

$$(\mathcal{H} - E)^{1/2} = \int_{\sigma(\mathcal{H})} (\lambda - E)^{1/2} d\mathcal{E}(\lambda), \quad (10)$$

mit der Definition der Projektoren

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\lambda) \mathcal{E}(\lambda') &= \mathcal{E}[\min(\lambda, \lambda')], \\ \mathcal{E}(-\infty) &= 0, \quad \mathcal{E}(+\infty) = 1. \end{aligned}$$

D. h. $(\mathcal{H} - E)^{1/2}$ ist definiert und existiert für alle $E < 0$, ebenso $R^{1/2}(E, \mathcal{H})$.

Wir setzen im folgenden weiterhin voraus, daß die Zustände $|\Phi\rangle$ normiert sind, d. h.

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = 1. \quad (11)$$

Die Operatoren $R^{1/2}(E, \mathcal{H})$ und $(\mathcal{H} - E)^{1/2}$ sind reziprok, so daß wir mit der Schwarzschen Ungleichung

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \Phi | (\mathcal{H} - E)^{1/2} R^{1/2}(E, \mathcal{H}) \Phi \rangle \\ &\leq \langle \Phi | (\mathcal{H} - E) \Phi \rangle^{1/2} \langle \Phi | R(E, \mathcal{H}) \Phi \rangle^{1/2} \end{aligned} \quad (12)$$

erhalten und nach einer weiteren Anwendung der Schwarzschen Ungleichung unter Berücksichtigung von (11) die Ungleichung (12) in

$$1 \leq \langle \Phi | (\mathcal{H} - E) \Phi \rangle^{1/2} \langle \Phi | R^2(E, \mathcal{H}) \Phi \rangle^{1/4} \quad (13)$$

umformen können. Damit erhalten wir wegen (8) eine weitere Ungleichung für $F(E)$, nämlich

$$-E \leq F(E) \leq \langle \Phi | \mathcal{H} \Phi \rangle - E \quad (14)$$

oder

$$0 \leq F(E) + E \leq \langle \Phi | \mathcal{H} \Phi \rangle. \quad (15)$$

Die Energie $\langle \Phi | \mathcal{H} \Phi \rangle$ aus der herkömmlichen Variationsrechnung liegt also über der Energie, die wir aus $F(E)$ erhalten.

B.2. Monotonie von $F(E) + E$

Wir werden im folgenden zeigen, daß

$$-\partial F / \partial E \geq 1 \quad (16)$$

für $E < 0$ ist.

Mit Hilfe des Spektralsatzes kann man für $E < 0$ folgende Darstellung begründen:

$$F(E) = \langle \Phi | (\mathcal{H} - E)^{-2} \Phi \rangle^{-1/2} \quad (17)$$

und

$$-\frac{\partial F}{\partial E} = \frac{\langle \Phi | (\mathcal{H} - E)^{-3} \Phi \rangle}{\langle \Phi | (\mathcal{H} - E)^{-2} \Phi \rangle^{3/2}}. \quad (18)$$

Wenden wir auf $\langle \Phi | R^2(E, \mathcal{H}) \Phi \rangle$ nach der Umformung $R^2 = R^{3/2} \cdot R^{1/2}$ zweimal die Schwarzsche Ungleichung an und benutzen die Normierungsbedingung (11), so folgt

$$\langle \Phi | R^2(E, \mathcal{H}) \Phi \rangle^{1/2} \leq \langle \Phi | R^3(E, \mathcal{H}) \Phi \rangle \quad (19)$$

und damit die Behauptung (16). – Weiterhin ist zu zeigen, daß

$$\partial^2 F / \partial E^2 \leq 0 \quad (20)$$

gilt. Dazu berechnet man

$$\begin{aligned} \partial^2 F / \partial E^2 &= 3 \{ \langle \Phi | R^3 \Phi \rangle^2 - \langle \Phi | R^4 \Phi \rangle \langle \Phi | R^2 \Phi \rangle \} \\ &\quad \cdot \langle \Phi | R^3 \Phi \rangle^{-5/2}. \end{aligned} \quad (21)$$

In Gl. (21) wird R^3 im ersten Summanden in $R^2 \cdot R$ zerlegt und darauf die Schwarzsche Ungleichung angewandt. Es folgt

$$\langle \Phi | R^3 \Phi \rangle^2 \leq \langle \Phi | R^4 \Phi \rangle \langle \Phi | R^2 \Phi \rangle$$

und damit die Behauptung (20).

B.3. Das Verhalten von $F(E)$ für $E \rightarrow -\infty$

Wird ein verallgemeinerter Eigenzustand, z. B. nach Großmann⁸ oder Gelfand und Schilow⁹ durch

$|\lambda\rangle$ mit der spektralen Dichte $\mu(\lambda)$ eingeführt, so ist der Einheitsoperator als Riemann-Stieltjes-Integral

$$1 = \int_{\sigma(\mathcal{H})} |\lambda\rangle \langle \lambda| d\mu(\lambda) \quad (22)$$

gegeben. Ein normierter Zustand $|\Phi\rangle$ und die Resolvente sind damit darstellbar als

$$|\Phi\rangle = \int_{\sigma(\mathcal{H})} |\lambda\rangle \langle \lambda| \Phi \rangle d\mu(\lambda) \quad (23)$$

und

$$R(E, \mathcal{H}) = \int_{\sigma(\mathcal{H})} \frac{|\lambda\rangle \langle \lambda|}{(\lambda - E)} d\mu(\lambda). \quad (24)$$

Unter Beachtung der Orthogonalität der verallgemeinerten Zustände erhalten wir

$$\langle \Phi | R^2(E, \mathcal{H}) \Phi \rangle^{1/2} = \left\{ \int_{\sigma(\mathcal{H})} d\mu(\lambda) \frac{|\langle \Phi | \lambda \rangle|^2}{(\lambda - E)^2} \right\}^{1/2}. \quad (25)$$

Mit der Definition

$$C(\lambda) = \langle \lambda | \Phi \rangle \quad (26)$$

folgt für $F(E)$,

$$F(E) = |E| \left\{ \int_{\sigma(\mathcal{H})} d\mu(\lambda) |C(\lambda)|^2 (1 - \lambda/E)^{-2} \right\}^{-1/2}. \quad (27)$$

Die Entwicklung von $|E|^{-1} \cdot F(E)$ nach $1/E$ ergibt die Reihe

$$F(E) + E = \langle \Phi | \mathcal{H} \Phi \rangle + 3 \frac{\langle \Phi | (\mathcal{H} - \langle \mathcal{H} \rangle)^2 \Phi \rangle}{E} \pm \dots \quad (28)$$

für $E < 0$. Hierbei ist die Existenz von

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \langle \Phi | \mathcal{H} \Phi \rangle \quad (29)$$

vorausgesetzt. Aus Gl. (28) und der Monotonie folgt, daß die obere Schranke der Ungleichung (15) für abnehmendes E stetig genähert wird, d. h. das Gleichheitszeichen gilt für $E \rightarrow -\infty$.

B.4. Das Verhalten von $F(E)$ für $E \rightarrow -0$

Mit Hilfe der Darstellung (25) für $F(E)$ erhalten wir für einen diskreten Grundzustand

$$F(E) = \{E^{-2} + \delta(E)\}^{-1/2}, \quad (30)$$

wobei $\delta(0)$ beschränkt ist, d. h.

$$\lim_{E \rightarrow -0} F(E) = 0. \quad (31)$$

Aus (25) kann man für den „kontinuierlichen“ Grundzustand entnehmen, daß das Integral für $E \rightarrow -0$, abhängig von der spektralen Verteilung der Zustände $\mu(\lambda)$ und den Amplituden $\langle \Phi | \lambda \rangle$, existieren kann, wie auch ein folgendes Beispiel zeigen wird, so daß i. a. nach Gl. (8) $F(0) \neq 0$ ist.

Für die Ableitung von $F(E)$ erhalten wir mittels Gl. (25)

$$-\frac{\partial F}{\partial E} = \left(\int_{\sigma(\mathcal{H})} d\mu(\lambda) \frac{|C(\lambda)|^2}{(E - \lambda)^3} \right) \left(\int_{\sigma(\mathcal{H})} d\mu(\lambda) \frac{|C(\lambda)|^2}{(E - \lambda)^2} \right)^{-1/2}, \quad (32)$$

so daß wir im Falle eines diskreten Grundzustandes

$$\lim_{E \rightarrow -0} -\frac{\partial F}{\partial E} = \frac{1}{|C(0)|} \quad (33)$$

bekommen.

Die Ableitung (32) ist im kontinuierlichen Fall für $E \rightarrow -0$ von den spektralen Verteilungen abhängig; sie ist ebenfalls im allgemeinen endlich.

Die behandelten Punkte B.1 – B.4 ergeben den in Abb. 3 dargestellten qualitativen Verlauf von $F(E) + E$ für $E < \lambda_1$. Das Prinzip liefert zunächst eine obere Schranke λ_0 für den Grundzustand; da der Parameter $E < \lambda_1$ den Abstand von unten zum Grundzustand darstellt, existiert damit auch eine untere Schranke λ_u für den Grundzustand, allerdings unter der Bedingung, daß die Funktion $F(E)$ für $E > \lambda_1$ verschwindet. Im kontinuierlichen Fall können wir diese Eigenschaft aus (25) entnehmen, im Falle eines diskreten Grundzustandes folgt sie nur für die Darstellung von $F(E)$ durch Halbgruppenoperatoren, wie wir sie im folgenden Abschnitt angeben werden.

C) Darstellung von $F(E)$ durch Halbgruppenoperatoren

Für $E < 0$ kann das Quadrat der Resolvente in (8) mittels des Spektralsatzes als

$$R^2(E, \mathcal{H}) = \int_{\sigma(\mathcal{H})} \frac{1}{(\lambda - E)^2} d\mathcal{E}(\lambda), \quad (34)$$

bzw.

$$R^2(E, \mathcal{H}) = \frac{\partial}{\partial E} \int_{\sigma(\mathcal{H})} \frac{1}{(\lambda - E)} d\mathcal{E}(\lambda) \quad (35)$$

dargestellt werden. Der Faktor $(\lambda - E)^{-1}$ in (35) wird durch

$$(\lambda - E)^{-1} = \int_0^\infty e^{-(\lambda - E)\tau} d\tau \quad (36)$$

ersetzt (diese Darstellung der Resolvente ist nur für den Fall $E < \lambda_1 = 0$ konvergent!) und ergibt in Gl. (35) nach einer Vertauschung der Integrationen

$$R^2(E, \mathcal{H}) = \int_0^\infty d\tau \tau e^{-(\mathcal{H} - E)\tau} = \int_0^\infty d\tau \tau e^{E\tau} G^R(\tau), \quad (37)$$

wobei

$$G^R(\tau) = e^{-H\tau} = \int_{\sigma(H)} e^{-\lambda\tau} d\mathcal{E}(\lambda) \quad (38)$$

gesetzt wurde. Die Operatoren $G^R(\tau)$, $\tau \geq 0$ sind Elemente einer Halbgruppe (siehe z. B. Butzer und Behrens¹⁰ oder Yosida⁶). Aus Gl. (8) und (37) erhalten wir für $F(E)$ die Beziehung

$$F(E) = \left\{ \int_0^\infty d\tau \cdot \tau \cdot e^{E\tau} \langle \Phi | G^R(\tau) \Phi \rangle \right\}^{-1/2}. \quad (39)$$

D) Darstellung von $G^R(\tau)$ im Funktionenraum der quadratintegrbaren Funktionen $L_2(R_n)$

Sei $|x\rangle$ ein verallgemeinertes Eigenwert nach Gelfand und Schilow⁹ zum Operator der n -dimensionalen Koordinate x , dann ist die Abbildung eines Zustandes $|\Phi\rangle$ auf die Wellenfunktion des Zustandes $|\Phi\rangle$ durch

$$\Phi(x) = \langle x | \Phi \rangle \quad (40)$$

gegeben. Verwenden wir die Vollständigkeitsrelation der verallgemeinerten Eigenwerte zu \hat{x}

$$1 = \int d^n x |x\rangle \langle x|, \quad (41)$$

so erhalten wir

$$\begin{aligned} \langle \Phi | G^R(\tau) \Phi \rangle &= \int d^n x d^n y \langle \Phi | x \rangle \\ &\cdot \langle x | G^R(\tau) | y \rangle \langle y | \Phi \rangle. \end{aligned} \quad (42)$$

Damit ist die Darstellung von $G^R(\tau)$ im Funktionenraum $L_2(R_n)$

$$G^R(x, y; \tau) = \langle x | G^R(\tau) | y \rangle \quad (43)$$

eingeführt und Gl. (39) wird zu

$$\begin{aligned} F(E) &= \left\{ \int_0^\infty d\tau \tau e^{E\tau} \iint d^n x d^n y \Phi^*(x) \right. \\ &\cdot \left. G^R(x, y; \tau) \Phi(y) \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (44)$$

für $E < \lambda_1$.

Der Halbgruppenoperator $G^R(x, y; \tau)$ im $L_2(R_n)$ ist durch die partielle Differentialgleichung

$$H G^R(x, y; \tau) = \hbar \frac{\partial G^R(x, y; \tau)}{\partial \tau} \quad (45)$$

mit der Anfangsbedingung

$$\lim_{\tau \rightarrow +0} G^R(x, y; \tau) = \delta(x - y) \quad (46)$$

und Randbedingungen z. B. z. B. nach Meixner¹¹ bestimmt.

E) Beispiele

Beispiel 1

Zunächst werde ein Beispiel für die Funktion

$$\langle \Phi | G^R(\tau) | \Phi \rangle = A(\alpha \sqrt{\tau/2}) \quad (47)$$

angegeben. Der Zustand $|\Phi\rangle$ sei so gewählt, daß er bei der Variation des Heliumproblems mit Wechselwirkung zwischen den Elektronen und

$$\Phi(x) = e^{-\alpha(r_1 + r_2)} \quad (48)$$

in der Nähe des optimalen Werts für α , $\alpha = 1,7$, liegt. Der Hamilton-Operator dagegen sei der für zwei freie Elektronen, also

$$H = \frac{1}{2}(\mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2). \quad (49)$$

Dieses Beispiel soll demonstrieren, daß das Variationsverfahren auch für kontinuierliche „Grundzustände“ anwendbar ist. Die Wahl (48) für die Testfunktion wurde getroffen, weil $A(\alpha \sqrt{\tau/2})$ in einer folgenden Arbeit¹² als Normierung einer Dichte verwendet wird.

Damit erhalten wir für die Funktion $A(\alpha \sqrt{\tau/2})$ nach Gl. (47) und (42) die Beziehung

$$A(S) = \left\{ \exp(S^2) \cdot \text{erfc}(S) (4S^4 + 8S^6/3 - 2S^2 + 1) - 2(4S^4 + 4S^2 - 3) S / (3\sqrt{\pi}) \right\}^2, \quad (50)$$

wobei

$$S = \alpha \sqrt{\tau/2} \quad (51)$$

ist. Die Funktion $A(S)$ ist in Abb. 1 dargestellt.

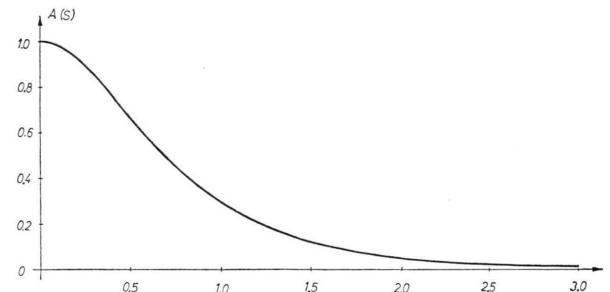


Abb. 1. Nörmierung $A(S)$ der Dichte nach Gl. (50) für zwei Elektronen in Abhängigkeit vom Parameter $S = \alpha(\tau/2)^{1/2}$.

Beispiel 2

Für das Beispiel 1 kann nun die Variationsfunktion $F(E)$ angegeben werden. Die numerische Berechnung nach Gl. (39) ist in Abb. 2 dargestellt. Im Gegensatz zum Fall des diskreten Grundzustandes ist hier $F(0)$ endlich, d. h. die Funktion $\tau \cdot A(\alpha \sqrt{\tau/2})$ ist integrierbar. Für positive E divergiert das Integral über τ , so daß $F(E)$ für $E > 0$ identisch verschwindet.

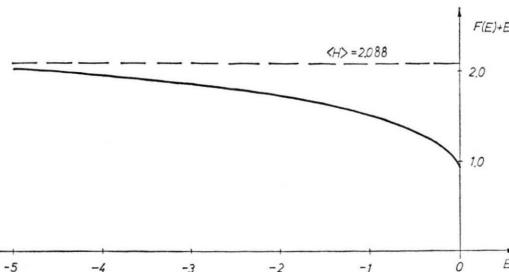


Abb. 2. $F(E) + E$ für zwei Elektronen mit wasserstoffähnlichen Testfunktionen $\Phi = (\alpha^3/\pi)^{1/2} e^{-\alpha r}$; $\alpha = 1,7$.

Beispiel 3

Als einfaches Beispiel für ein System mit einem diskreten Grundzustand wird ein System mit zwei Eigenwerten $\lambda_1 = 0$ und $\lambda_2 = 1$ gewählt. Die Zustände seien orthonormal,

$$\langle 1 | 1 \rangle = \langle 2 | 2 \rangle = 1, \quad \langle 1 | 2 \rangle = 0. \quad (52)$$

Dieses einfache System kann man als vereinfachte Darstellung eines Systems mit unendlich vielen Eigenzuständen ansehen, wobei der obere Zustand im Sinne einer Mittelung die angeregten Zustände repräsentiert.

Das Quadrat der Resolvente ist dann

$$R(E, \mathcal{H}) = \frac{|1\rangle\langle 1|}{E^2} + \frac{|2\rangle\langle 2|}{(1-E)^2}; \quad (53)$$

wählen wir im Falle a) als Testfunktion

$$|\Phi_a\rangle = \sqrt{0,5} |1\rangle + \sqrt{0,5} |2\rangle, \quad (54)$$

dann ist

$$F_a(E) = \sqrt{2} \cdot \left\{ \frac{1}{E^2} + \frac{1}{(1-E)^2} \right\}^{-1/2}.$$

Die obere Schranke für $F_a(E) + E$ ist

$$\langle \Phi_a | \mathcal{H} \Phi_a \rangle = \langle \Phi_a | \{0 \cdot |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| \} \Phi_a \rangle = 0,5. \quad (56)$$

In Abb. 3 ist die Funktion $F_a(E) + E$ dargestellt; ein ähnlicher Verlauf der Funktion $F(E) + E$ ist für jedes System mit einem diskreten Grundzustand zu erwarten.

Für den Fall b) wählen wir die Testfunktion $|\Phi\rangle$ so, daß $\langle \Phi | \Phi \rangle$ 90% vom Grundzustand enthält.

$$|\Phi_b\rangle = \sqrt{0,9} |1\rangle + \sqrt{0,1} |2\rangle. \quad (57)$$

Wir erhalten für die Variationsfunktion

$$F_b(E) = \left\{ \frac{0,9}{E^2} + \frac{0,1}{(1-E)^2} \right\}^{-1/2}. \quad (58)$$

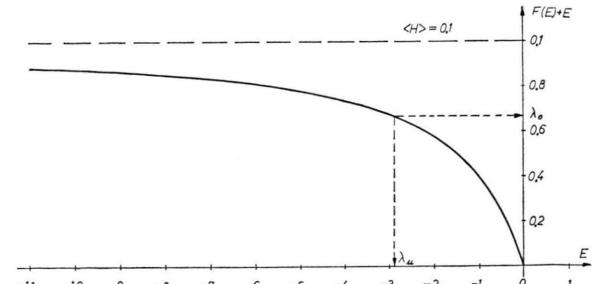


Abb. 3. Abhängigkeit der Funktion $F(E) + E$ vom Parameter E für ein System mit zwei Zuständen $\lambda_1 = 0$ und $\lambda_2 = 1$ mit der Testfunktion $|\Phi\rangle = (0,9)^{1/2} |1\rangle + (0,1)^{1/2} |2\rangle$. Berechnet man $F(\lambda_u) + \lambda_u = \lambda_0$, dann ist λ_u eine untere und λ_d eine obere Schranke für den Grundzustand $\lambda_1 = 0$.

Hier ist die obere Schranke für $F_b(E) + E$

$$\langle \Phi_b | \mathcal{H} \Phi_b \rangle = 0,1. \quad (59)$$

Um einen relativen Vergleich für den Verlauf von $F(E) + E$ in den beiden Fällen a) und b) zu erhalten, sind in Abb. 4 die Funktionen

$$\frac{F_a(E) + E - \lambda_1}{\langle \Phi_a | \mathcal{H} \Phi_a \rangle - \lambda_1}, \quad \frac{F_b(E) + E - \lambda_1}{\langle \Phi_b | \mathcal{H} \Phi_b \rangle - \lambda_1} \quad (60)$$

aufgetragen (hier ist ebenso wie oben $\lambda_1 = 0$ gesetzt). Mit einer Verbesserung der Testfunktion wird also nicht nur die obere Schranke herabgesetzt, sondern der Verlauf der Kurve ist darüber hinaus flacher, so daß man in günstigen Fällen eine Verbesserung der Variationsenergie gegenüber dem Ritzschen Verfahren von 50% erreichen könnte.

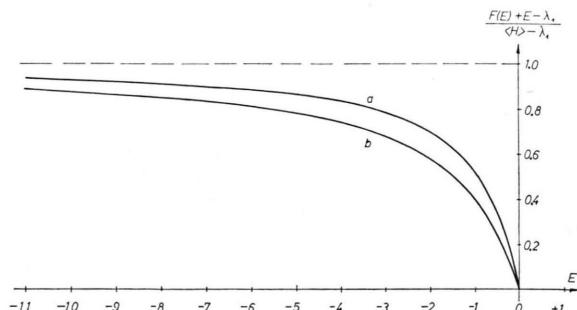


Abb. 4. Vergleich der Funktionen $(F_a(E) + E) / \langle \Phi_a | \mathcal{H} \Phi_a \rangle$ und $(F_b(E) + E) / \langle \Phi_b | \mathcal{H} \Phi_b \rangle$ für ein System mit zwei Zuständen $\lambda_1 = 0$ und $\lambda_2 = 1$ und den Testfunktionen a) $|\Phi_a\rangle = \sqrt{0,5} |1\rangle + \sqrt{0,5} |2\rangle$ und b) $|\Phi_b\rangle = \sqrt{0,9} |1\rangle + \sqrt{0,1} |2\rangle$.

F) Diskussion des Variationsverfahrens

Wir haben eine Variationsfunktion $F(E) + E$ zur Berechnung des tiefsten Zustandes eines Hamilton-Operators angegeben. Die Variationsfunktion ist in

Abb. 3 qualitativ abgebildet. Das Verfahren erfordert die Berechnung der retardierten Green-Funktion im Funktionsraum, was zunächst eine Verschlechterung gegenüber der Ritzschen Variationsmethode bedeutet, da die Berechnung von $G^R(x, y; \tau)$ nach (45) die Lösung einer partiellen Differentialgleichung oder die Berechnung eines Funktionalintegrals erfordert. Die Bestimmung des Funktionalintegrals ist eine Integration über dem Funktionsraum mit dem Wiener-Maß⁴. Wir werden die Integration als ein Vielfachintegral mit einer Dimension von z. B. 600 im speziellen Fall des Heliums auffassen (die Zahl 600 erhält man aus der Zahl der Dimensionen für ein Zweiteilchensystem; bei Helium ist sie sechs, multipliziert mit dem Wert $k=100$, für den Gl. (62) eine genügend gute Konvergenz aufweist). Das Wiener-Maß wird dann als eine Dichte interpretiert. Die Hinzunahme eines weiteren Elektrons zum Heliumproblem erhöht die Dimension der Vielfachintegration von 600 auf 900. Da die Berechnung des Funktionalintegrals ohnehin mit statistischen Verfahren vorgenommen wird (Monte-Carlo-Methode), ist diese Erhöhung der Integrationsdimension unwesentlich. Außerdem bringt eine Symmetrie des äußeren Potentials keine Vorteile bei der numerischen Rechnung, so daß die Verringerung der Symmetrie eines Potentials, das durch mehrere Kerne gegeben ist, gegenüber dem einfachen Coulomb-Potential keine Nachteile mit sich bringt. Es ist also zu erwarten, daß dieses Verfahren bei einem äußeren Potential ohne Symmetrie und mit mehreren Elektronen gegenüber z. B. der Hartree-Fock-Methode Vorteile bringt.

Nehmen wir nun die Wellenfunktion nach Hartree-Fock als Testfunktion für dieses Variationsverfahren, dann können wir aus Abb. 3 entnehmen, daß, je nach dem Abstand des Parameters E vom Grundzustand, beliebig große Anteile der Korrelationsenergie erfaßt werden. Die Annäherung an den exakten Grundzustand wird bei festgehaltener Testfunktion Φ nur durch die Rechenzeit begrenzt, weil mit abnehmendem E das Integrationsintervall über τ in Gl. (44) wächst und daher $G^R(x, y; \tau)$ für große τ benötigt wird.

Ein erster Test des Variationsverfahrens wurde am Helium durchgeführt. Die Funktionalintegraldarstellung von $G^R(x, y; \tau)$ ist gegeben durch:

$$G^R(r_b, r_a; \tau) = \lim_{k \rightarrow \infty} G_k(r_b, r_a; \tau). \quad (61)$$

Dabei ist

$$G_k^R(r_b, r_a; \tau) = \int \dots \int G_0^R(r_b, r_1; \delta) \exp \left[-\frac{\delta}{\hbar} V(r_1) \right] * G_0(r_1, r_2; \delta) \exp \left[-\frac{\delta}{\hbar} V(r_2) \right] \dots \cdot \exp \left[-\frac{\delta}{\hbar} V(r_k) \right] G_0(r_k, r_a; \delta) dr_1 \dots dr_k \quad (62)$$

mit $\delta = \tau/k$, $k = 1, 2, 3, \dots$, bez. V siehe *

und

$$G_0^R(r_i, r_j; \delta) = \left(\frac{2 \pi \hbar \delta}{m} \right)^{-k/2} \exp \left\{ \frac{m}{2 \hbar \delta} (r_i - r_j)^2 \right\} \quad (63)$$

Das Produkt der retardierten Green-Funktionen $G_0^R(x, y; \delta)$ für freie Elektronen wird zusammen mit einer der beiden Testfunktionen Φ in Gl. (44) als Dichte interpretiert. Nach einer Koordinatentransformation

$$\eta_j = (r_j - r_{j-1}) / V\delta \quad (64)$$

erhielten wir eine 3 n -dimensionale Gaußsche Dichte, die von einem Zufallszahlengenerator erzeugt wurde. Die Ausführung des Integrals in (44) erfolgte dann als eine Mittelung des restlichen Faktors des Integranden in (44)

$$\exp \left\{ - \sum_{i=1}^n V_i(\eta) \right\} \Phi(\eta). \quad (65)$$

Die Ergebnisse lieferten den zu erwartenden Wert, mit der statistischen Fehlerabhängigkeit

$$\lambda = \lambda_m + \sigma_0 / \sqrt{N} \quad (66)$$

mit einem $\sigma_0 \approx 20$, so daß bei $N = 100\,000$ Mittelungen ein statistischer Fehler von 1% mit einer Sicherheit von 95% erhalten werden kann.

Der Vorteil der Transformation (64) ist die Kontrollmöglichkeit der Güte der Zufallszahlen mit dem χ^2 -Test. Der Nachteil der Transformation ist die große Rechenzeit, weil für jeden Anteil der Mittelung die gesamte Summe (65) berechnet werden muß. Um die Rechenzeit herabzusetzen, wird in einer folgenden Arbeit¹² die Methode von Metropolis et al. (ebenso eine Monte-Carlo-Methode des „importance sampling“, d. h. bei der Mittelung werden höhere Beiträge stärker berücksichtigt) verwendet, die eine Verkürzung der Rechenzeit um einen Faktor von 30–40 bringt.

* Verwendet wurden Coulomb-Potentiale des Heliumproblems mit Wechselwirkung, die bei 0,1 atomaren Einheiten abgeschnitten wurden.

Lavande, Jensen und Sahlin haben bereits über die Methode nach Metropolis et al. die retardierte Green-Funktion $G^R(x, y; \tau)$ berechnet^{1, 2}. Ihre Rechnungen wurden für ein radialsymmetrisches Problem durchgeführt. Die Energie allerdings wurde über eine Reihenentwicklung von $G^R(x, y; \tau)$ für große τ erhalten, was nach der Arbeit von Freudenhammer und Simon¹³ Konvergenzschwierigkeiten bringt.

- ¹ S. V. Lawande, C. A. Jensen u. H. L. Sahlin, *J. Comp. Phys.* **3**, 416 [1969].
- ² S. V. Lawande, C. A. Jensen u. H. L. Sahlin, *J. Comp. Phys.* **4**, 451 [1969].
- ³ A. M. Evseev, *Sov. Phys. Dokl.* **14**, 1191 [1970].
- ⁴ A. Freudenhammer, Dissertation, Braunschweig 1972.
- ⁵ T. Kato, *Perturbation Theory for Linear Operators*, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- ⁶ K. Yosida, *Functional Analysis*, Springer-Verlag, Berlin 1965.
- ⁷ N. Dunford u. J. T. Schwartz, *Linear Operator*, Interscience Publishers, Inc., New York 1964.

Die Konvergenz der hier angegebenen Methode ist, bei der vorausgesetzten Existenz eines tiefsten Eigenwertes und einer Beschränkung des äußeren Potentials nach unten, gesichert.

Herrn Professor Dr. G. Simon danke ich für die Förderung dieser Arbeit und insbesondere für die Unterstützung zur Ausführung der numerischen Rechnung am Rechenzentrum der T.U. Braunschweig.

- ⁸ S. Großmann, *Funktionalanalysis II*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1970.
- ⁹ I. M. Gelfand u. G. E. Schilow, *Verallgemeinerte Funktionen*, Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1964.
- ¹⁰ P. L. Butzer u. H. Berens, *Semi-Groups of Operators and Approximation*, Springer-Verlag, Berlin 1967.
- ¹¹ J. Meixner, *Math. Z.* **36**, 677 [1933].
- ¹² A. Freudenhammer, in Vorbereitung.
- ¹³ A. Freudenhammer u. G. Simon, *Z. Naturforsch.* **29 a**, 1860 [1974].