

Zur approximativen Lösung der Einelektronen-Schrödinger-Gleichung mit Hilfe eines Differenzen-Hamilton-Operators demonstriert am Beispiel des H-Atoms in einer sphärischen Box

Jörg Fleischhauer *

Lehrgebiet Theoretische Chemie

und Eckard Gerlach

I. Physikalisches Institut der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **35a**, 1285–1288 (1980); eingegangen am 18. Juli 1980

On the Approximate Solution of the One-Electron Schrödinger Equation with a Difference-Hamiltonian Operator Demonstrated for an H-Atom in a Spherical Box

For an H-atom in a spherical box with variable radii R it is shown that the energy and the ESR-splitting constant for the groundstate calculated with a difference-hamiltonian are in good agreement with the results obtained by other methods. The dependence of the energy on the number n of discrete points and their distance for a given radius R is considered.

1. Einleitung

Ein zentrales Problem der Quantenchemie ist die in vielen Fällen nach Abseparation der Winkelanteile entstehende eindimensionale Schrödinger-Gleichung. Außer in wenigen, bekannten Beispielen ist die Lösung dieser Gleichung nicht exakt durchführbar. Von den vielen vorgeschlagenen Näherungsverfahren wollen wir speziell ein Differenzenverfahren studieren, das unserer Meinung nach bisher nicht genügend Beachtung gefunden hat. Die Methode wird am Beispiel eines H-Atoms in einer sphärischen Potentialbox erläutert, ein wichtiges Modell für Wasserstoff unter Druck, das in der Literatur mit verschiedenen Verfahren behandelt worden ist [1–4].

Die numerische Lösung einer eindimensionalen Schrödinger-Gleichung mit einem Differenzen-Hamiltonoperator \hat{h} ist eine seit langem bekannte Methode [5, 6]. Man ersetzt dabei im Hamilton-Operator \hat{H} die zweite Ableitung der Wellenfunktion $\psi(x)$ durch eine zweite Differenz:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \triangleq \frac{\psi(x + \Delta) + \psi(x - \Delta) - 2\psi(x)}{\Delta^2}. \quad (1)$$

* Auszugsweise vorgetragen auf dem 8. und 14. Symposium für Theoretische Chemie 1972 in Genf (Schweiz) und 1978 in Innsbruck (Österreich).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fleischhauer, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen.

Δ ist der konstante Abstand zweier Punkte (Stützstellen) auf der x -Achse. Die entsprechende Schrödinger-Gleichung lautet dann:

$$\hat{h}\psi(x) = -\frac{1}{2} \frac{\psi(x + \Delta) + \psi(x - \Delta) - 2\psi(x)}{\Delta^2} + V(x)\psi(x) = \varepsilon\psi(x). \quad (2)$$

Wir wählen speziell die Randbedingung $\psi(0) = \psi(\infty) = 0$. Dann lässt sich ausgehend von einem beliebigen $\psi(1\Delta)$ für ein vorgegebenes ε die Größe $\psi(2\Delta)$ berechnen, usw. Geht $\psi((n+1)\Delta)$ für großes n gegen Null, so approximiert das gewählte ε einen Eigenwert.

2. Das Differenzenverfahren in Matrixschreibweise

Durch (2) werden, wie beschrieben, jeweils Wellenfunktionen an benachbarten Stützstellen verknüpft (insgesamt $(n+2)$ Stützstellen).

Die an den n inneren Stützpunkten geltenden Gln. (2) lassen sich dann wegen der Randbedingungen $\psi(0) = \psi((n+1)\Delta) = 0$ zu einer endlichen Matrixeigenwertgleichung zusammenfassen (siehe Formel 3).

Die Eigenwerte von (3) können z. B. durch direkte Diagonalisierung oder nach anderen Verfahren gefunden werden.

0340-4811 / 80 / 1200-1285 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

$$\begin{bmatrix} \psi(1\Delta) \\ \psi(2\Delta) \\ \vdots \\ \psi((n-1)\Delta) \\ \psi(n\Delta) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\Delta^2} + V(1\Delta), & -\frac{1}{2\Delta^2}, & 0, & 0 \dots & \dots 0 \\ -\frac{1}{2\Delta^2}, & \frac{1}{\Delta^2} + V(2\Delta), & -\frac{1}{2\Delta^2}, & 0 \dots & \dots \\ 0 \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots 0, & -\frac{1}{2\Delta^2}, & \frac{1}{\Delta^2} + V((n-1)\Delta), & -\frac{1}{2\Delta^2} & \dots 0 \\ \dots 0, & 0, & 0, & -\frac{1}{2\Delta^2}, & \frac{1}{\Delta^2} + V(n\Delta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi(1\Delta) \\ \psi(2\Delta) \\ \vdots \\ \psi((n-1)\Delta) \\ \psi(n\Delta) \end{bmatrix} = \varepsilon \begin{bmatrix} \psi(1\Delta) \\ \psi(2\Delta) \\ \vdots \\ \psi((n-1)\Delta) \\ \psi(n\Delta) \end{bmatrix} \quad (1)$$

Von den indirekten Verfahren sei insbesondere die Methode von v. Mises [7] genannt, die im Anhang beschrieben wird.

3. Anwendung auf ein H-Atom in einer sphärischen Box

In der vorliegenden Arbeit haben wir den tiefsten Eigenwert ε_1 und den dazu gehörigen Eigenvektor ψ_1 für das H-Atom ($V(m\Delta) = -1/m\Delta$) in einer sphärischen Box vom Radius $R = (n+1) \cdot \Delta$ mit dem direkten Diagonalisierungsverfahren bestimmt und mit den Ergebnissen anderer Autoren [1–4] verglichen (s. Tabelle 1). Die ESR-Aufspaltungs- konstante

$$a = \frac{8\pi}{3} g_N \cdot \beta_N |\varphi_1(0)|^2 \quad (7)$$

wurde berechnet, weil sie unmittelbar über die Güte der Wellenfunktion am Kernort Auskunft gibt.

In (7) bedeuten g_N und β_N das gyromagnetische Verhältnis und das magnetische Moment des Wasserstoffkerns und $\varphi_1(0)$ den Wert der Wellenfunktion am Kernort. Zwischen $\varphi_1(i\Delta)$ und $\varphi_1(i\Delta)$ besteht wegen

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{n+1} \psi_1^2(i\Delta) &= 1 \quad \text{und} \\ 4\pi \sum_{i=0}^{n+1} \varphi_1(i\Delta)^2 (i\Delta)^2 \Delta &= 1 \end{aligned}$$

der folgende Zusammenhang

$$\varphi_1(i\Delta) = \varphi_1(i\Delta) (i\Delta) \sqrt{\Delta} \sqrt{4\pi}. \quad (8)$$

Den Wert von $\varphi_1(0)$ haben wir durch Extrapolation gewonnen.

Bei gegebenen R hängen die Eigenwerte ε stark von der Wahl der Größen Δ und n ab.

Die Abhängigkeit von Δ ergibt sich sofort aus (3) mit Hilfe des Hellmann-Feymann-Theorems [10, 11]:

$$\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \Delta} = \tilde{\psi}_1 \frac{\partial h}{\partial \Delta} \psi_1 = -\frac{\tilde{T}_1 + \varepsilon_1}{\Delta} \quad (9)$$

(\tilde{T}_1 ist der Erwartungswert der kinetischen Energie im Zustand ψ_1).

Für $\partial \varepsilon_1 / \partial n$ erhält man bei gegebenem Boxradius R wegen

$$d\Delta = -\frac{R}{(n+1)^2} dn = -\frac{\Delta}{n+1} dn$$

und

$$\begin{aligned} d\varepsilon_1 &= \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \Delta} d\Delta + \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n} dn \\ &= \left(-\frac{\tilde{T}_1 + \varepsilon_1}{\Delta} \left(-\frac{\Delta}{n+1} \right) + \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n} \right) dn = 0, \\ \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n} &= -\frac{\tilde{T}_1 + \varepsilon_1}{n+1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Aus (9) oder (10) erhält man sehr leicht den Virialsatz

$$\tilde{T} = -R \frac{d\epsilon}{dR} - \epsilon \quad (11)$$

$$\text{aus (9)} \quad \frac{1}{n+1} \frac{\partial \epsilon}{\partial \Delta} = \frac{d\epsilon}{dR} \\ = -\frac{\tilde{T} + \epsilon}{(n+1)\Delta} \rightarrow (11),$$

$$\text{aus (10)} \quad \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \epsilon}{\partial n} = \frac{1}{\Delta} \frac{\epsilon}{(n+1)} = \frac{d\epsilon}{dR} \\ = -\frac{\tilde{T} + \epsilon}{\Delta(n+1)} \rightarrow (11).$$

Bei der Berechnung der Energiewerte in Tab. 1 haben wir uns stets davon überzeugt, daß galt

$$\frac{\partial \epsilon_1}{\partial n} \approx \frac{\epsilon_1(n+1, \Delta) - \epsilon_1(n, \Delta)}{1} \\ \approx -\frac{\tilde{T}_1(n, \Delta) + \epsilon_1(n, \Delta)}{n+1},$$

daß also ein feineres Raster (größeres n) den Energiewert nicht mehr ändert.

So ergibt sich z.B. für $R = 3.3242$ a.u. und $n = 200$ in atomaren Energieeinheiten

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \approx -0,0011 \text{ und} \\ -\frac{\tilde{T}(n, \Delta) + \epsilon(n, \Delta)}{n+1} = -0,0012$$

und für $R = 6,2253$ a.u. und $n = 200$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial n} \approx -0,00002 \text{ und} \\ -\frac{\tilde{T}(n, \Delta) + \epsilon(n, \Delta)}{n+1} = -0,00002.$$

Wie aus den Zahlen der Tabelle hervorgeht, stimmen unsere Ergebnisse sehr befriedigend mit denen anderer Autoren überein.

4. Ausblick

Das hier verwendete Verfahren, die Auffindung der Eigenwerte eines Differenzenoperators durch direkte Diagonalisierung und mit der im Anhang beschriebenen Methode von v. Mises sind natürlich prinzipiell auch auf zwei- bzw. dreidimensionale Probleme anwendbar. Das Verfahren von v. Mises könnte sogar bei mehrdimensionalen Problemen vorteilhaft sein, da es nicht der Abspeicherung und Manipulation von großen Matrizen, sondern „nur“ der Abspeicherung von zwei großen Vektoren $(h - A I)^N f$ und $(h - A I)^{N-1} f$ bedarf (s. Anhang). Eine Schwierigkeit, die bei diesem Verfahren auftaucht, ist, daß N sehr groß sein muß, wenn das Verhältnis $(\epsilon_2 - \epsilon_1)/A$ klein ist.

Eine weitere Untersuchung der Lösbarkeit von Eigenwertproblemen in Differenzen-Schreibweise wäre wünschenswert, da bei diesem Verfahren die Auswahl einer bestimmten Basis und die Berechnung von Matrixelementen durch Integration entfällt.

Tab. 1. Von verschiedenen Autoren [1–4] (Spalten 2–5) und von uns (Spalte 7) berechnete Grundzustandsenergien des H-Atoms in einer sphärischen Box für einige Radien R (Spalte 1). In der Spalte 8 ist die von uns gefundene kinetische Energie \tilde{T}_1 angegeben. Die Dimensionen der diagonalisierten h -Matrizen sind der Spalte 6 zu entnehmen. In den letzten drei Spalten sind die von den Autoren [3, 4] und uns (Spalte 11) gefundenen ESR-Aufspaltungskonstanten in Millitesla (mT) aufgeführt.

1 R a.u.	2 ϵ_1 a.u. [3]	3 ϵ_1 a.u. [1]	4 ϵ_1 a.u. [2]	5 ϵ_1 a.u. [4]	6 n	7 ϵ_1 a.u.	8 \tilde{T}_1 a.u.	9 α mT [3]	10 α mT [4]	11 α mT
0.8100	—	4.935	4.932	4.932	100	4.3913	7.6529	—	—	—
1.8350	0.0	0.0	0.0	0.0	200	0.0002	1.6350	139.38	139.41	138.37
2.0000	— 0.125	— 0.125	— 0.125	— 0.125	200	— 0.1250	1.4101	120.52	120.60	120.64
2.6000	— 0.359	—	—	— 0.359	200	— 0.3590	0.9338	82.48	83.15	82.25
3.0413	— 0.429	—	—	— 0.428	200	— 0.4286	0.7593	69.33	70.31	69.65
3.3242	— 0.453	—	—	— 0.453	200	— 0.4535	0.6870	64.01	65.15	64.11
4.7916	— 0.495	—	—	— 0.495	200	— 0.4950	0.5319	52.95	54.11	52.92
5.1157	— 0.497	—	—	— 0.497	200	— 0.4969	0.5209	52.19	53.24	52.20
6.2253	— 0.499	—	—	— 0.499	200	— 0.4994	0.5043	51.07	51.62	50.99
∞	— 0.5	— 0.5	— 0.5	— 0.5	—	—	—	50.77	50.77	—

Anhang

V. Mises-Verfahren [7] zum Auffinden des dominanten Eigenwertes einer Matrix

Wie aus bekannten Abschätzungsformeln für die Größe der Eigenwerte einer Matrix h mit den Elementen h_{ik} folgt [8, 9], gilt:

$$a < \varepsilon < A. \quad (4)$$

Dabei ist a der kleinste und A der größte der Ausdrücke

$$h_{kk} - \sum_{i \neq k} |h_{ik}| \quad \text{bzw.} \quad h_{kk} + \sum_{i \neq k} |h_{ik}|, \\ k = 1, 2, \dots, n.$$

Man ist daher in der Lage, die Eigenwerte von h , z. B. den kleinsten, unter Benutzung des Verfahrens von v. Mises zu finden [7]:

$$\frac{((h - A I)^N f)_k}{((h - A I)^{N-1} f)_k} \approx \varepsilon_1 - A, \quad (5) \\ \cdot (\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \dots < \varepsilon_n), \quad k = 1, 2, \dots, n;$$

f ist ein beliebiger n -dimensionaler Vektor und I ist die n -dimensionale Einheitsmatrix. N ist eine ganze Zahl und muß umso größer sein, je kleiner das Verhältnis $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/A$ ist.

Ein analoges Vorgehen ist bei dem „normalen“ Hamilton-Operator \hat{H} nicht möglich, da dieser kein nach oben beschränktes Eigenwertspektrum besitzt ($A = \infty$).

- [1] S. R. De Groot u. C. A. Ten Seldam, *Physica (Utrecht)* **12**, 669 (1946).
- [2] B. F. Gray u. I. Gonda, *J. Chem. Phys.* **36**, 1801 (1962).
- [3] D. Suryanarayana u. J. A. Weil, *J. Chem. Phys.* **64**, 510 (1976).
- [4] E. V. Ludeña, *J. Chem. Phys.* **66**, 468 (1977).
- [5] John C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, Band 1, S. 83, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1960.
- [6] J. Fleischhauer, *Habilitationsschrift*, RWTH Aachen 1973.
- [7] R. v. Mises u. H. Geiringer, *Z. angew. Math. Mech.* **9**, 58–77 u. 152–164 (1929).
- [8] S. Gershgorin, *Bull. Acad. Sci. Leningrad* **1931**, 749–754.
- [9] R. Zurmühl, *Matrizen und ihre technischen Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin 1964.
- [10] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Deuticke, Leipzig 1937.
- [11] R. P. Feynman, *Phys. Rev.* **56**, 340 (1939).