

Über die Güte von Näherungslösungen

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen
(Z. Naturforsch. 13 a, 439—442 [1958]; eingegangen am 10. März 1958)

Bei der Variation von $E = \int \tilde{\psi} H \tilde{\psi} d\tau = \text{Min}$ werden in erster Näherung besonders an den Stellen maximalem $\text{grad}^2 \tilde{\psi}$ (Kernnähe) die Näherungsfunktionen $\tilde{\psi}$ an die exakte Lösung ψ angeglichen, so daß sich im allgemeinen die aus $\tilde{\psi}$ durch Integration herzuleitenden Eigenschaften des Systems (z. B. Polarisation, Dipolmomente usw.) noch ungenau ergeben, da bei der Integration andere Bereiche von $\tilde{\psi}$ wesentlich sind. Es wird daher hier ein Variationsverfahren vorgeschlagen, bei dem wahlfreie die Bereiche bester Approximation bestimmt werden können, wobei in fortschreitender Näherung, ebenfalls wie bei $E = \text{Min}$, die Vergleichsfunktion gegen die exakte Lösung konvergiert. Die Methode wird am Beispiel des H-Atoms näher erläutert.

Bekanntlich ist die strenge Berechnung von Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$(H - E) \psi = 0, \quad (\psi^* \psi) = 1 \quad (1)$$

nur im Falle des H-Atoms und der wasserstoffähnlichen Ionen möglich. Man ist daher auf ein Näherungsverfahren angewiesen, das von der mathematischen Tatsache ausgeht, daß der mit einer beliebigen Vergleichsfunktion $\tilde{\psi}$ gebildete, sogen. RAYLEIGH-sche Quotient ($\tilde{\psi}$ reell)

$$R(\psi) = \frac{\int \tilde{\psi} H \tilde{\psi} d\tau}{\int \tilde{\psi}^2 d\tau} \quad (2)$$

unter Bedingungen, die für (1) erfüllt sind, stets größer oder gleich dem kleinsten Eigenwert E_1 von (1) ist.

$$R(\tilde{\psi}) \geq E_1. \quad (3)$$

Für $\tilde{\psi} = \psi_1$ (Eigenfunktion von (1)) ist

$$R(\psi_1) = E_1 \quad (3 \text{ a})$$

und ψ_1 löst somit die Variationsaufgabe, (2) zum absoluten Minimum zu machen, wenn $\tilde{\psi}$ den Bereich aller Vergleichsfunktionen durchläuft.

Sei f irgendein hermitischer Operator, so wird

$$\bar{f}(\tilde{\psi}) = \int \tilde{\psi} f \tilde{\psi} d\tau \quad (4)$$

als quantenmechanischer Mittelwert von f mit $\tilde{\psi}$ bezeichnet, wobei $\tilde{\psi}$ normiert vorausgesetzt werde. In diesem Sinne ist

$$R(\tilde{\psi}) = E(\tilde{\psi}), \quad (5)$$

* Eine solche Funktion erfüllt die Randbedingungen und ist ausreichend oft differenzierbar.

¹ D. R. HARTREE, The Calculation of Atomic Structure, Wiley, New York 1957.

und die Variation (3) läuft auf ein Minimieren der Gesamtenergie des Systems heraus. Die so erhaltenen Funktionen $\tilde{\psi}$ sind desto bessere Näherungen für ψ_1 , je kleiner $E - E_1$ ist, wobei diese Prüfung allerdings nur bei bekanntem Eigenwert vorgenommen werden kann.

Für die höheren Eigenwerte gilt dann bekanntlich, daß die Funktionen $\tilde{\psi}_k$ aufeinander orthogonal sein müssen, wenn

$$E(\tilde{\psi}_k) \geq E_k \quad (6)$$

sein soll.

In der Praxis werden in (3) entweder die Näherungsansätze mit freien Parametern versehen, in denen E minimal gemacht wird, oder durch eine allgemeine Variation von Funktionselementen φ aus denen sich $\tilde{\psi}$ zusammensetzt, die zur Bestimmung von φ auf Integro-Differentialgleichungen (HARTREE-FOCK-Gleichungen) führt¹.

Die Erfahrung hat nun gezeigt, daß Näherungsfunktionen, die nach (3) eine gute Übereinstimmung an die wirklichen Energieniveaus ergaben, noch schlechte Ergebnisse liefern, wenn mit diesen bestimmten Eigenschaften f nach (4) berechnet werden sollen.

Hauptsächlich handelt es sich dabei um die Übergangsintegrale

$$r_{ik} = \int \psi_i r \psi_k d\tau \quad (7)$$

die u. a. zur Berechnung von Oszillatorenstärken² erforderlich sind, aber auch die Integrale

$$r_k = \int \psi_k^2 r d\tau \quad (7 \text{ a})$$

² Vgl. dazu z. B. E. TREFFTTZ, A. SCHLÜTER, K. H. DETTMAR u. K. JÖRGENS, Z. Astrophys. 44, 1 [1957].



werden oft zur Beurteilung der vorliegenden Verhältnisse herangezogen.

Dies liegt daran, daß in den Integralen (7), (7 a) andere Teile der Wellenfunktionen stärker eingehen, als dies im Energieintegral der Fall ist. Dort werden nämlich die Stellen großer kinetischer Energie (kleine r) bevorzugt, so daß auch in der E -Variation gerade an diesen Stellen die Näherungsfunktionen besonders gut an die exakten Lösungen angeglichen werden. Erst beim Einbau vieler Parameter in den Variationssätzen, werden auch in den weniger wichtigen Bereichen bez. der Energie die Annäherungen immer besser vorgenommen. Es gibt also immer gewisse Schwerpunkte, an denen die Variationen der Vergleichsfunktionen bedeutungsvoll ist.

Bei den Integralen (7), (7 a) dagegen gehen die Bereiche größerer r mit dem größten Gewicht ein, und im Sinne einer fortschreitenden Vergrößerung der Parameteranzahl wird bei $E = \text{Min}$ erst später an diesen Stellen die Übereinstimmung mit der strengen Lösung versucht.

Aus diesen Gründen stimmen gerade die Übergangsintegrale zwischen Zuständen tieferer Energien an Atomen und Molekülen am wenigsten mit den wirklichen Werten überein, und die gute Übereinstimmung zwischen Minimalwert nach (6) und Eigenwert ist daher noch kein vollständiges Maß für die Güte einer Näherung. Vielmehr wird es bei der immer aus rechentechnischen Gründen erforderlichen Begrenzung der Parameteranzahl notwendig sein, näher auf die Zusammenhänge von Bereich und Approximation einzugehen. Das Gleiche gilt auch für die numerischen Methoden, wie sie z. B. im HARTREE-FOCK-Verfahren vorliegen.

Es ist daher nützlich, noch andere Variationsverfahren zur Diskussion über die Güte von Näherungslösungen heranzuziehen, bei denen andere Bereiche der Näherungsfunktionen bei der Variation bevorzugt werden.

Zuvor seien die Verhältnisse der Energievariation am einfachsten System des H-Atoms, bei dem die exakte Lösung bekannt ist, erläutert.

Als Variationsansatz für den Grundzustand soll die normierte Funktion

$$\psi(n) = \frac{1}{(a+r)^n} \sqrt{\frac{(2n-3)(2n-2)(2n-1)}{8\pi}} \quad (8)$$

verwendet werden, in der, bei vorgegebenem n , α variiert wird. Man erhält

$$E = \frac{1}{\alpha^2} \frac{n(2n-3)(n-1)}{2(2n+1)} - \frac{1}{2\alpha} (2n-3), \quad (\text{at. E.}) \quad (9)$$

$$\text{das für } \alpha = \alpha(n) = \frac{2n(n-1)}{2n+1} \quad (9 \text{ a})$$

seinen Minimalwert von

$$E_{\min} = -\frac{(2n-3)(2n+1)}{8n(n-1)} \quad (\text{at. E.}) \quad (9 \text{ b})$$

erreicht. Die Funktion (8) hat für die Diskussion den besonderen Vorteil, für große n in die strenge Lösung (10) überzugehen, denn es ist

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \psi(n) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}, \quad (10)$$

$$\text{wegen} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{r}{n}\right)^n = e^r. \quad (10 \text{ a})$$

Gleichzeitig geht E_{\min} in den genauen Wert $-0,5$ (at. E.) über.

In Tab. 1 sind für einige n die Werte für E_{\min} und $\alpha(n)$ sowie für einige Integrale angegeben. Es ist mit α nach (9 a)

$$\frac{2}{3} \bar{r}_{1s} = \int \psi^2(n) r \, d\tau = \frac{\alpha}{n-2} = \frac{2n(n-1)}{(n-2)(2n+1)}, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \bar{r}_{1s}^2 &= \int \psi^2(n) r^2 \, d\tau = \frac{6\alpha}{(n-2)(n-5)} \\ &= \frac{8n^2(n-1)^2}{(n-2)(2n-5)(2n+1)^2} \end{aligned} \quad (11 \text{ a})$$

$$\bar{r}_{1s}^{-1} = \int \psi^2(n) \frac{1}{r} \, d\tau = \frac{2n-3}{2\alpha} = \frac{(2n+1)(2n-3)}{4n(n-1)}. \quad (11 \text{ b})$$

n	3	4	5	6	7	8	9	exakte Lösung
$-E_{\min}$	0,4375	0,4687	0,4812	0,4875	0,4911	0,4933	0,4948	0,5
$\alpha(n)$	1,714	2,667	3,636	4,615	5,600	6,588	7,579	—
$\frac{2}{3} \bar{r}_{1s}$	1,714	1,333	1,212	1,154	1,120	1,098	1,083	1
$\frac{1}{3} \bar{r}_{1s}^2$	4,653	2,370	1,763	1,522	1,394	1,315	1,262	1
$\frac{243\sqrt{2}}{256} x_{1s,2p}$	2,318	2,002	1,699	1,554	1,457	1,389	1,301	1
\bar{r}_{1s}^{-1}	0,875	0,938	0,963	0,975	0,982	0,987	0,990	1

Tab. 1

Der Mittelwert $\bar{x}_{1s,2p}$ wurde mit der exakten 2 p-Funktion berechnet. Wie zu erwarten zeigt r^2 die größte Abweichung vom genauen Wert, während r^{-1} , entsprechend dem Vorgang der E -Variation, sehr nahe bei eins liegt. Für $n=9$ ist die Energie auf rund 1% genau, dagegen weicht r noch um mehr als 8% vom richtigen Wert ab, während r^{-1} etwa die Güte von E hat. Die Werte von \bar{x} würden vom exakten Wert noch stärker abweichen, wenn die 2 p-Funktion ebenfalls nach dem Prinzip $E = \text{Min}$ bestimmt wäre. Der Fehler beträgt hier bei $n=9$ noch 30%.

Vor längerer Zeit ist schon versucht worden, das Integral

$$\delta^2 = \int \{[H - \lambda] \psi\}^2 d\tau = \text{Min} ; \quad \lambda = E , \quad (12)$$

zu einer Diskussion über die Güte von Näherungslösungen heranzuziehen³. Es zeigte sich allerdings, daß das Auftreten von H^2 im Integranden bei einer Variation $\delta^2 = \text{Min}$ mehr noch als in $E = \text{Min}$ die Bevorzugung der Stellen großer kinetischer Energie fördert, so daß bei wenigen Variationsparametern, die Integrale (7), (7 a) noch stärker von den wirklichen Werten abwichen⁴.

Um nun nach einem ähnlichen Vorgang wie in (12) auch die Integrale (4) in besserer Übereinstimmung zu erhalten, sollten mit dem Variationsverfahren

$$\delta^2(f) = \int [f(H - \lambda) \psi]^2 d\tau = \text{Min} , \quad \lambda = E , \quad (13)$$

die Näherungslösungen bestimmt werden.

Hier liegt die Meinung zugrunde, daß das Fehlerquadrat $[(H - E) \psi]^2$ nach (1) dort besonders klein sein soll, wo f groß ist, wie es für eine gute Übereinstimmung mit den wirklichen Integralwerten nach (4) zu fordern ist. In diesem Falle ist es sinnvoll $\lambda = E$ wie in (12) auch in (13) zu setzen und f als eine Gewichtsfunktion im Sinne der kleinsten Summe der Fehlerquadrate aufzufassen.

Für die uns hier besonders interessierenden Integrale r und \bar{x} ist daher $f = r$ bzw. x zu setzen und es muß f quadratisch im Integral vorkommen, da auch in H^2 die Stellen maximaler kinetischer Energie mit $1/r^2$ eingehen. Andererseits sollte mit $f = \sqrt{r}$ in (13) die Näherung für ψ ein ähnliches Güteverhalten wie aus $E = \text{Min}$ gewonnen zeigen.

In Tab. 2 sind für $n=3$ mit (8) die α -Werte

für $f=1$, \sqrt{r} und r sowie für $E = \text{Min}$ angegeben worden.

f	1	\sqrt{r}	r	$E = \text{Min}$	
α - E	2,688 0,380	1,739 0,437	1,070 0,279	1,714 0,438	$\lambda = E$
α - E	2,688 0,380	1,901 0,431	1,571 0,434	1,714 0,438	$\lambda = \Omega$

Tab. 2.

Da für $n=3$ einfach

$$2/3 \bar{r} = \alpha \quad (\text{exakt } 2/3 \bar{r} = 1) \quad (14)$$

gilt, ist daher r mit $\delta^2(f) = \text{Min}$ schon auf 7% genau, während es nach Tab. 1 ($E = \text{Min}$) noch um 70% vom exakten Wert abweicht.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin $\delta^2(f)$ nach (13) in λ zum Minimum zu machen. Dies führt auf

$$\lambda = \frac{\int \tilde{\psi} f^2 H \tilde{\psi} d\tau}{\int f^2 \psi^2 d\tau} \equiv \Omega , \quad (15)$$

und es wäre jetzt

$$\delta^2(f) = \int [f(H - \Omega) \psi]^2 d\tau \quad (15 \text{ a})$$

in $\tilde{\psi}$ zu minimieren. Auch hier liefern die Eigenfunktionen das absolute Minimum $\delta^2(f) = 0$. Es ist aber zu bedenken, daß mit $\lambda = \Omega$ zwar eine vollständige Variation von $\delta^2(f)$ durchgeführt wird, aber nicht mehr im Sinne eines Minimums nach (12) mit der Gewichtsfunktion f , sondern diese geht selbst in λ ein.

Für $n=3$ sind für $f = \Omega$ die entsprechenden α -Werte ebenfalls in Tab. 2 aufgenommen worden, sowie die für beide Fälle sich ergebenden Energien. Der Gang von α mit $f=1$, \sqrt{r} und r ist in beiden Fällen ähnlich, das mit $\lambda = \Omega$ gerechnete r zeigt aber keine so gute Übereinstimmung mit dem wirklichen Wert.

Um die beiden Fälle $\lambda = E, \Omega$ näher zu erläutern sollen für einige n -Werte die Verhältnisse diskutiert werden. In der folgenden Tab. 3 sind alle für $\lambda = E$ bzw. Ω gerechneten Werte mit den Indizes E bzw. Ω versehen.

Man erkennt, daß die nach dem Variationsprinzip (13) bzw. (15) berechneten Werte für r und \bar{x} wesentlich besser sind, als die der Tab. 1 ($E = \text{Min}$), und daß die Fehler von r_Ω und \bar{x}_Ω für $n > 8$ kleiner

³ H. M. JAMES u. A. S. COOLIDGE, Phys. Rev. **51**, 860 [1937]. R. E. WILLIAMSON, Phys. Rev. **62**, 538 [1942]. J. H. BARTLETT, Phys. Rev. **98**, 1067 [1955].

⁴ E. TREFFFTZ u. H. PREUSS, Phys. Rev. **107**, 1282 [1957].

n	3	4	5	6	7	8	9	exakt
$-E_E$	0,279	0,429	0,458	0,474	0,482	0,487	0,490	0,5
$-E_\Omega$	0,434	0,446	0,457	0,467	0,474	0,479	0,484	0,5
α_E	1,071	2,015	2,979	3,952	4,931	5,914	6,899	—
α_Ω	1,571	2,186	2,976	3,834	4,729	5,649	6,584	—
δ_E^2	0,493	0,192	0,104	0,066	0,045	0,033	0,026	0
δ_Ω^2	0,454	0,190	0,103	0,065	0,045	0,033	0,026	0
$\frac{2}{3} r_E$	1,070	1,007	0,993	0,988	0,986	0,986	0,986	1
$\frac{2}{3} \bar{r}_\Omega$	1,571	1,093	0,992	0,958	0,946	0,941	0,940	1
$\frac{243\sqrt[2]{2}}{256} x_E$	1,572	1,441	1,331	1,212	1,143	1,103	1,075	1
$\frac{243\sqrt[2]{2}}{256} \bar{x}_\Omega$	2,185	1,542	1,331	1,264	1,217	1,184	1,158	1

Tab. 3.

als 6% bzw. 16% sind, während die entsprechenden Abweichungen für r_E und \bar{x}_E nur 1,4% bzw. 7,5% betragen. In den Tab. 4 und 5 sind die Werte von r für $n > 9$ angegeben worden, um den Verlauf gegen 1 zu zeigen.

n	10	11	12	15	17
$-E_E$	0,492	0,493	0,495	0,497	0,498
α_E	7,887	8,888	9,868	12,848	14,838
δ_E^2	0,020	0,016	0,013	0,008	0,006
$\frac{2}{3} r_E$	0,986	0,986	0,987	0,988	0,989

Tab. 4.

Die Rechnungen ergeben ferner, daß die Ergebnisse für r und \bar{x} mit $\lambda = E$ in (13), den wirklichen Werten schon ab $n > 5$ am besten nahekommen.

Es erscheint daher angebracht, wenn es gilt aus Näherungslösungen die Integrale r und \bar{x} zu bestimmen, und deren Güte zu diskutieren, auch im Rahmen der Variationsverfahren (13) und (15) die Verhältnisse zu betrachten.

Fräulein Dr. E. TREFFTZ und Herrn Dr. K. JÖRGENS danke ich für Diskussionen, sowie Frau I. FUNKE für die hierzu durchgeführten Rechnungen.

n	10	11	12	15	17	20	25
$-E_\Omega$	0,486	0,488	0,490	0,494	0,495	0,496	0,498
α_Ω	7,532	8,488	9,451	12,368	14,327	17,281	22,223
δ_Ω^2	0,019	0,015	0,012	0,008	0,006	0,004	0,003
$\frac{2}{3} r_\Omega$	0,941	0,943	0,945	0,951	0,955	0,960	0,966

Tab. 5.