

an dieser Arbeit danken. Sehr zu Dank verbunden sind wir auch den Kollegen M. J. SEATON und A. BURGESS vom University College of London für aufschlußreiche Diskussionen. Der IBM danken wir für die kostenlose Überlassung von Rechenzeit an der Pariser Maschine 704, durch die die Arbeit erst ermöglicht wurde. Ins-

besondere hat uns die stete Hilfsbereitschaft der Herren Dr. EVERLING, MÜRLE, TREFZ und ENDREES von IBM viel Mühe erspart. Der hiesigen Rechengruppe sei für ihre Hilfe bei der Vorbereitung der Rechnung sowie bei der Zusammenstellung der Tabellen und Abbildungen bestens gedankt.

## Die Bedeutung des Energievergleiches für die Güte einer Näherungslösung

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München  
(Z. Naturforschg. 16 a, 598—602 [1961]; eingegangen am 22. Februar 1961)

Es werden die verschiedenen Güteteste an Näherungsansätzen diskutiert und gezeigt, daß der Energievergleich kein ausreichendes Kriterium für die Güte einer Wellenfunktion ist. Unter Verwendung der lokalen Energie wird ein Variationsverfahren hergeleitet, welches mit einer allgemeineren Gütedefinition zusammenhängt und in erster Näherung bessere Erwartungswerte zu liefern vermag als dies mit Hilfe der Energievariation möglich ist.

Die meisten Berechnungen der Wellenfunktionen von Atomen und Molekülen basieren auf dem Energieminimumprinzip, in welchem die normiert angesetzten Näherungen  $\tilde{\Psi}^*$  der Eigenfunktionen  $\Psi$  so variiert werden, daß der Erwartungswert der Energie  $\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle$  minimal wird.

$$\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle = \langle H \rangle = \min. \quad (1)$$

In fast allen Fällen sind die Eigenfunktionen nicht bekannt. Man ist daher auf das Verfahren (1) angewiesen, in welchem eine endliche Anzahl von Parametern im Näherungsansatz Verwendung finden. Die auf diese Weise erhaltenen Energiewerte sind obere Grenzen für den Energieeigenwert des Grundzustandes  $E_0$

$$\langle H \rangle - E_0 = \varepsilon_0^2 \geq 0, \quad (\text{Index 0 bedeutet Grundzustand}) \quad (2)$$

und die entsprechenden Approximationen  $\tilde{\Psi}$  stellen häufig keine ausreichenden Näherungen für die Eigenfunktionen dar. Man erkennt das daran, daß die mit  $\tilde{\Psi}$  berechneten Erwartungswerte und Übergangselemente, die uns Informationen über ein vorliegendes System liefern sollen, mit den korrespondierenden Meßwerten, soweit diese bekannt sind, in vielen Fällen mangelhaft übereinstimmen.

Diese allgemein bekannte Tatsache ist oft schon deswegen hervorgehoben worden, weil die zu diesen

$\tilde{\Psi}$ -Funktionen gehörenden  $\varepsilon^2/E$ -Werte nach (2) schon sehr klein sind und z. B. bei den konventionellen Verfahren (self-consistent-field-Verfahren, Konfigurationswechselwirkung) in der Größenordnung von einigen Prozent und kleiner gefunden werden.

Nur bei Verwendung einer sehr großen Anzahl von Parametern im Variationsansatz (beim Helium sind über 1000 verwendet worden<sup>1)</sup>) kann auch in den mit  $\tilde{\Psi}$  berechneten Erwartungswerten und Übergangselementen (Oszillationsstärken, Suszeptibilitäten, Elektronendichten am Kern usw.) weitgehende Übereinstimmung (kleiner als 1% Fehler) mit den exakten Werten erreicht werden.

Es erhebt sich also die Frage, inwieweit man berechtigt ist, aus der Größenordnung von  $\varepsilon^2$  auf die Genauigkeit der Erwartungswerte und Übergangselemente zu schließen, die mit dem jeweiligen Näherungsansatz berechnet worden sind. Bevor wir auf diese Frage näher eingehen, müssen wir die bisher bekannten Kriterien für die Güte einer Variationsfunktion diskutieren.

### Die verschiedenen Kriterien

Hier ist zu unterscheiden zwischen Relationen, die einen Vergleich zur exakten Lösung darstellen oder zumindestens diese beim Vergleich auf irgendeine

\* Im folgenden als reell vorausgesetzt.

<sup>1</sup> T. KINOSHITA, Phys. Rev. 115, 366 [1959]. — C. L. PEKERIS, Phys. Rev. 115, 1216 [1959].



Weise voraussetzen, und denen, die einen spezifischen Test an die Güte der Approximation eines  $\tilde{\Psi}$  durchführen und gleichzeitig für eine Bestimmung von  $\tilde{\Psi}$  geeignet sind. Zu den ersteren gehört das Fehlerquadrat zur exakten Wellenfunktion

$$\int (\Psi - \tilde{\Psi})^2 d\tau = \eta^2 \quad (3)$$

und in gewisser Weise auch (2), da der exakte Eigenwert erforderlich ist, der unter Umständen aus den Messungen entnommen werden kann. Da allerdings im allgemeinen nur die nichtrelativistische SCHRÖDINGER-Gleichung behandelt wird, ist in diesem Falle die diesbezügliche Korrektur an den Meßwerten vorzunehmen, die immer ungenau ist, weil die Berechnung der relativistischen Korrekturen bisher nicht vollständig gelungen ist.

Ferner gehört dazu die Differenz des Erwartungswertes eines Operators  $f$  vom exakten Wert  $\bar{f}$

$$\langle f \rangle - \bar{f} = \sigma. \quad (4)$$

Für die zweite Gruppe von Kriterien ist die Bildung der sogenannten lokalen Energie  $\omega$  zu nennen<sup>2</sup>

$$H \tilde{\Psi} / \tilde{\Psi} = \omega(\tilde{\Psi}), \quad (5)$$

die für die exakte Lösung im ganzen Raum konstant und gleich dem Eigenwert ist. Ein weiterer Test besteht darin, den Ausdruck

$$\int \{ (H - \langle H \rangle) \tilde{\Psi} \}^2 d\tau = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \delta^2 \quad (6)$$

zu bilden, der für  $\Psi = \tilde{\Psi}$  verschwindet<sup>2,3</sup>. Mit Hilfe der lokalen Energie läßt sich (6) auch in der folgenden Form schreiben:

$$\delta^2 = \langle \tilde{\Psi} | \omega - \langle H \rangle^2 | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (7)$$

Mit den beiden letzten Relationen ist es möglich, weitere Variationsverfahren zu formulieren, die unabhängig von der Energievariation sind, aber ebenfalls zur wirklichen Lösung führen. Wir haben dann die Forderungen

$$\omega = \text{möglichst konstant und } \delta^2 = \min \quad (8, 9)$$

zu stellen, aus denen dann wieder Näherungen für  $\Psi$  erhalten werden können. In (7) ergab sich schon ein Zusammenhang, der die beiden Forderungen (8)

und (9) verknüpft. Bemerkenswerterweise existiert zwischen  $\varepsilon^2$  und  $\eta^2$  sogar eine Ungleichung in der Form<sup>4</sup>

$$\eta_0^2 \leq \varepsilon_0^2 / (E_1 - E_0), \quad (10)$$

so daß, bei Kenntnis des Eigenwertes  $E_1$  des nächsten angeregten Zustandes, bei bekanntem  $\varepsilon_0^2$  eine obere Grenze für das Fehlerquadrat (3) zur exakten Wellenfunktion des Grundzustandes gefunden ist. Grobere Abschätzungen werden erhalten, wenn für  $E_1$  eine untere Schranke eingesetzt wird. Eine Erweiterung von (10) ist später auch für angeregte Zustände hergeleitet worden<sup>5</sup>.

Ein ähnlicher Zusammenhang wie in (10) existiert auch für  $\sigma$  nach (4) und  $\mu$  nach

$$\mu^2 = \int \{ (f - \langle f \rangle) \chi \}^2 d\tau, \quad (11)$$

der sich in der folgenden Ungleichung ergibt<sup>6</sup>

$$\sigma \leq 2(1 - S^2)^{1/2} \mu, \quad (12)$$

wenn

$$S = \langle \tilde{\Psi}, \Psi \rangle \text{ und } \chi = (\Psi \pm \tilde{\Psi}) (2 \pm 2S)^{1/2}, \quad (13)$$

wobei (12) für beide Vorzeichen gilt.

Wegen (3) gilt noch

$$\eta^2 = 2(1 - S), \quad (14)$$

so daß  $\eta^2$  an Stelle von  $S$  in (12) eingeführt werden kann.

Im Zusammenhang mit den Kriterien zur Beurteilung der Güte von Näherungsfunktionen muß noch erwähnt werden, daß sich neben der oberen Grenze für die Energie, die nach (2) gegeben war, auch untere Grenzen finden lassen, so etwa nach<sup>7</sup>

$$E_0 \geq \langle H \rangle - \delta_0 \quad (15)$$

$$\text{oder}^8 \quad E_0 \geq \langle H \rangle - \delta_0^2 / (E_1 - \langle H \rangle). \quad (16)$$

Im letzten Falle ist allerdings wieder  $E_1$  oder eine untere Schranke erforderlich. Das gleiche gilt für eine andere untere Grenze<sup>9</sup>

$$E_0 \geq \alpha - \{ \langle H^2 \rangle - 2\alpha \langle H \rangle + \alpha^2 \}^{1/2}, \quad (17)$$

in der  $\alpha$  der Beschränkung

$$E_0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}(E_0 + E_1) \quad (17a)$$

<sup>2</sup> J. H. BARTLETT, Phys. Rev. **98**, 1067 [1955]. — A. v. MÖRNERSTEIN, Z. Phys. **128**, 395 [1950].

<sup>3</sup> H. M. JAMES u. A. S. COOLIDGE, Phys. Rev. **51**, 860 [1957]. — R. E. WILLIAMSON, Phys. Rev. **62**, 538 [1942].

<sup>4</sup> C. ECKART, Phys. Rev. **36**, 878 [1930].

<sup>5</sup> H. SHULL u. P. O. LÖWDIN, Phys. Rev. **110**, 1466 [1958].

<sup>6</sup> P. O. LÖWDIN, preprint 35, Quantum Chemistry Group, Upsala 1960.

<sup>7</sup> D. H. WEINSTEIN, Proc. Nat. Acad. Sci. **20**, 529 [1934].

<sup>8</sup> G. TEMPLE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **119**, 276 [1928].

<sup>9</sup> A. F. STEVENSON, Phys. Rev. **53**, 199 [1938]. — A. F. STEVENSON u. M. F. CRAWFORD, Phys. Rev. **54**, 375 [1938]. — I. K. L. MACDONALD, Phys. Rev. **46**, 828 [1934]. — T. KATO, J. Phys. Soc., Japan **4**, 334 [1949].

unterliegt. Eine Diskussion der unteren Grenzen für die Grundzustände nach (15), (16) und (17) ist kürzlich an Hand einiger Beispiele durchgeführt worden<sup>10</sup>.

Wir haben die verschiedenen Möglichkeiten der Güteprüfungen angeführt, um eine ausreichende Basis für die folgenden Diskussionen zu haben.

### Die Güte einer Näherungslösung

Zuerst läßt sich feststellen, daß die Energievariation (1) gegenüber anderen Variationsverfahren nicht ausgezeichnet ist. Bezüglich des Konvergenzverhaltens lassen sich Beispiele anführen, in denen die unteren Grenzen näher an den wirklichen Energiewerten liegen als die mit der gleichen Funktion berechneten kleinsten oberen Grenzen nach (1)<sup>11</sup>. Allein die Tatsache, daß in der Regel die Integrationen in  $\langle H \rangle$  im Vergleich zu  $\langle H^2 \rangle$  einfacher sind, hat bei den Rechnungen den Ausschlag für  $\langle H \rangle$  gegeben. Dies ist bezüglich einer ausschließlichen Energieberechnung berechtigt. Wird aber mit einer Energievariation auch die Absicht verfolgt, Näherungslösungen zu erhalten, mit denen bestimmte Erwartungswerte oder Übergangselemente ausgerechnet werden sollen, so ist Vorsicht geboten.

Wenn nämlich die sogenannte Güte einer Näherungslösung bezüglich der entsprechenden Eigenfunktion durch einen Test festgelegt werden soll, so kann die Güte einer Funktion in diesem Sinne nur aus der Genauigkeit hergeleitet werden, mit der die Eigenschaften eines Systems berechnet werden. Bekanntlich aber werden bei der Berechnung von  $\langle f \rangle$  andere Anforderungen an die Genauigkeit von  $\tilde{\Psi}$  gestellt als bei der Energievariation. Im ersten Falle sind die Stellen, an denen  $\tilde{\Psi} f \tilde{\Psi}$  groß ist, mit größerer prozentualer Genauigkeit erforderlich, während diese sich bei der  $\langle H \rangle$ -Variation als diejenigen erweisen, an denen  $\tilde{\Psi} H \tilde{\Psi}$  groß ist. Mit anderen Worten: betrachten wir einen bestimmten Variationsansatz, der eine fixierte Anzahl von Variationsparametern enthält, so werden diese nach (1) so bestimmt, daß in Gebieten mit maximalem  $\tilde{\Psi} H \tilde{\Psi}$  dieser Ausdruck prozentual am genauesten wird.

Wir sehen daraus, daß der Wert von  $\varepsilon^2$  nach (2), selbst wenn nach (10)  $\eta^2$  klein wird, noch kein Maß dafür ist, wie gut mit diesen  $\tilde{\Psi}$  die  $\sigma$ -Werte nach (4) erwartet werden dürfen, was in der Literatur oft vorausgesetzt wird.

Es läßt sich leicht ein Beispiel in der Form angeben, daß, selbst wenn eine Folge von Näherungsfunktionen  $\tilde{\Psi}^{(1)} \tilde{\Psi}^{(2)} \dots \tilde{\Psi}^{(n)}$  so entwickelt werden, daß  $\varepsilon^2$  mit laufendem  $n$  gegen Null geht (und somit auch  $\eta^2$ ), die entsprechende Folge der  $\langle n | f | n \rangle = \langle f \rangle_n$  nicht gegen  $\bar{f}$  konvergiert.

Setzen wir z. B. beim Wasserstoffatom

$$\Psi^{(n)} = \begin{cases} e^{-r}, & r \leq n, \\ \frac{\alpha}{r^2} + \frac{\beta}{r^3} + \frac{\gamma}{r^4}, & r \geq n, \end{cases} \quad (18)$$

und bestimmen  $\alpha, \beta, \gamma$  so, daß an der Stelle  $r=n$  Funktionswert sowie erste und zweite Ableitung übereinstimmen, so gilt zwar

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \varepsilon_0^2 = 0, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \eta_0^2 = 0, \quad (19)$$

aber es ist leicht zu sehen, daß die Integrale  $\langle r \rangle_n$  und  $\langle x^2 \rangle_n$  nicht existieren. Es besteht also kein Zusammenhang zwischen  $\varepsilon^2$  und  $\sigma$  (Anm.<sup>12</sup>). Der Abfall der Funktion nach Unendlich, der für die Energievariation in erster Näherung belanglos ist, kann bei der Berechnung von bestimmten Matrixelementen  $\langle f \rangle$  von entscheidender Bedeutung sein. Dies ist auch einer der Gründe dafür, daß die aus den self-consistent-field-Methoden erhaltenen Übergangselemente und Erwartungswerte besonders bei den energetisch tieferen Zuständen stärker abweichen als bei Übergängen zwischen hochangeregten Termen, bei denen das Maximum der Dichteverteilung weiter draußen liegt<sup>13</sup>.

Vom Standpunkt der Erreichung möglichst guter Erwartungswerte und Übergangselemente (nicht der Energie) ist die Energievariation ein weniger günstiges Verfahren, um die notwendigen Näherungslösungen zu erhalten, denn erst bei Verwendung einer sehr großen Anzahl von Parametern kann, wenn auch nicht mit Sicherheit, erwartet werden, daß  $\sigma$  klein wird.

Es ist daher zu versuchen, ob es nicht möglich ist, neben (1) Variationsverfahren zu formulieren, die

<sup>10</sup> A. FRÖMAN u. G. G. HALL, preprint 42, Quantum Chemistry Group, Upsala 1960.

<sup>11</sup> K. YAMAZAKI u. E. H. LIEB, J. Math. Phys. (im Druck). — K. YAMAZAKI, Nucl. Phys. (im Druck).

<sup>12</sup> Man vergleiche P. O. LÖWDIN, preprint 35, S. 8/9, Quantum Chemistry Group, Upsala 1960.

<sup>13</sup> W. KOLOS u. C. C. J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys. **32**, 205 [1960]. — E. TREFFTZ, A. SCHLÜTER, K. H. DETTMAR u. K. JÖRGENS, Z. Astrophys. **44**, 1 [1957]. — E. A. HYLLEBRAS, Z. Phys. **106**, 395 [1937].

mit einem kleineren Aufwand von Parametern Näherungen zu bestimmen gestatten, mit denen schon  $\sigma$  klein erhalten wird. Vielleicht gelingt es sogar, eine Variation durchzuführen, die besonders  $\tilde{\Psi}$  an den Stellen großer  $\tilde{\Psi} f \tilde{\Psi}$  an  $\Psi$  angleicht.

Es ist nämlich zu bedenken, daß es in der Quantentheorie der Vielelektronensysteme keinen Fall gibt, bei dem die Kenntnis der  $\Psi$ -Funktion im ganzen Raumbereich notwendig ist, um eine Information über ein vorliegendes System zu erhalten. Das bedeutet wiederum, daß  $\tilde{\Psi}$  nur in bestimmten Raumbereichen gut mit  $\Psi$  übereinstimmen muß, was sich auch mit Funktionen erreichen läßt, die zwar nicht mehr im ganzen Raum die exakte Lösung ausreichend genau approximieren (wenn nicht wieder eine große Anzahl von Parametern Verwendung finden), die aber z. B. die Integrationen in  $\langle H^2 \rangle$  bei einem sinnvollen Aufwand ermöglichen\*.

Um zu einem Variationsproblem zu gelangen, das in gewünschter Form zu kleinem  $\sigma$  führt, betrachten wir die Forderungen (8) und (9): Die Minimumforderung (9) verstärkt noch die Begünstigung der Stellen großer  $\tilde{\Psi} H \tilde{\Psi}$  und ist in dieser Form für uns nicht brauchbar<sup>14</sup>. Das Prinzip (8) wurde bisher in der Form

$$\sum_i \left( \frac{H \tilde{\Psi}^{(i)}}{\tilde{\Psi}^{(i)}} - c \right)^2 = \min; \quad \tilde{\Psi}^{(i)} = \tilde{\Psi}(r_{(i)}) \quad (20)$$

verwendet<sup>15</sup>, wobei der Parameter  $c$  entweder als mit  $\tilde{\Psi}$  variierender Parameter oder auch gleich  $\langle H \rangle$  gesetzt werden kann, da dieser für  $\Psi = \tilde{\Psi}$  gleich dem Energieeigenwert ist. Die Variation (20) kann vorerst für beliebige Punkte  $r_{(i)}$  durchgeführt werden, indem nach Fixierung der  $r_{(i)}$  die Funktion  $\tilde{\Psi}$  variiert wird. Verlangt man nun nach Setzen von  $c = \langle H \rangle$ , daß das Abweichungsquadrat von (20) an den Stellen klein sein soll, wo  $(f \tilde{\Psi})^2$  groß ist, und geht zur Integration über, so kann (20) in die folgende Form gebracht werden:

$$\int (f \tilde{\Psi})^2 \left( \frac{H \tilde{\Psi}}{\tilde{\Psi}} - \langle H \rangle \right)^2 d\tau = \int \{f(H - \langle H \rangle) \tilde{\Psi}\}^2 d\tau = \delta^2(f) = \min, \quad (21)$$

wobei wir  $f$  bevorzugt als Funktion (z. B.  $r^2$ ,  $x^2$  usw.) auffassen wollen, was im allgemeinen bei den Erwartungswerten und Übergangselementen der Fall ist. Auf diese Weise haben wir eine Verallgemeinerung von (9) gefunden, wie sie schon vor einiger Zeit vorgeschlagen worden ist<sup>16</sup>. Für  $\Psi = \tilde{\Psi}$  wird das absolute Minimum  $\delta^2(f) = 0$  erreicht.

Eine andere Interpretation von (21) geht davon aus, daß  $\tilde{\Psi}$  die Lösung der folgenden SCHRÖDINGER-Gleichung ist<sup>17</sup>,

$$(H + V) \chi = \epsilon' \chi, \quad (22)$$

wobei der Eigenwert  $\epsilon'$  gleich  $\langle H \rangle$  ist. Das sogenannte „Fehlerpotential“  $V$  ist ein grobes Maß für die Abweichung  $|\Psi - \tilde{\Psi}|$ , denn für  $V = 0$  ist  $\chi = \Psi$  und  $\epsilon' = E$ .  $V$  ergibt sich im einzelnen zu

$$V = \langle H \rangle - H \tilde{\Psi} / \tilde{\Psi}. \quad (22a)$$

Verlangt man wieder, daß das Fehlerpotential an Stellen großer  $(f \tilde{\Psi})^2$  klein sein soll, so kann gesetzt werden

$$\int (f \tilde{\Psi})^2 V^2 d\tau = \min, \quad (23)$$

was wieder mit (21) übereinstimmt, wobei sich zwanglos  $c = \langle H \rangle$  ergibt.

Da die Güte einer Näherungslösung nur aus der Genauigkeit des mit ihr berechneten Erwartungswertes hergeleitet werden kann, muß eine Gütedefinition auch  $f$  enthalten. Wir nehmen hier an, daß diese durch den Vergleich von  $f \Psi$  und  $f \tilde{\Psi}$  erfaßt wird, und setzen in Erweiterung von (3)

$$\int \{f(\Psi - \tilde{\Psi})\}^2 d\tau = \eta^2(f, \tilde{\Psi}) \quad (24)$$

und definieren  $\eta^2(f, \tilde{\Psi})$  als „Güte einer Variationsfunktion  $\tilde{\Psi}$  im Hinblick auf  $f$ “. Für die Beispiele (18) und (19) ergibt sich dann, daß

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \eta^2(1, \tilde{\Psi}^{(n)}) = 0, \quad (25)$$

$$\text{aber} \quad \eta^2(r, \tilde{\Psi}^{(n)}) = \infty. \quad (25a)$$

Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich  $\eta^2(f, \tilde{\Psi})$  in einer Weise umschreiben läßt, daß es sich als eine Summe von Termen ergibt, die für  $\Psi = \tilde{\Psi}$  verschwinden und von denen der eine  $\delta^2(f, \tilde{\Psi})$  darstellt.

\* Als Beispiel seien die GAUSS-Funktionen genannt, mit denen alle auftretenden Integrale in  $\langle H^2 \rangle$  berechnet werden können.

<sup>14</sup> H. PREUSS u. E. TREFFTZ, Phys. Rev. **107**, 1282 [1957].

<sup>15</sup> A. A. FROST, R. E. KELLOGG u. E. C. CURTIS, Rev. Mod. Phys. **32**, 313 [1960].

<sup>16</sup> H. PREUSS, Z. Naturforsch. **13a**, 439 [1958].

<sup>17</sup> A. LAFORGUE, C. R. Acad. Sci., Paris **238**, 1033 [1954].



Aus (24) folgt, wenn von der SCHRÖDINGER-Gleichung für  $\Psi$  Gebrauch gemacht wird,

$$\eta^2(f, \tilde{\Psi}) = \frac{1}{E^2} \int [(H - E) \tilde{\Psi} + H(\Psi - \tilde{\Psi})]^2 d\tau. \quad (26)$$

Da in erster Näherung  $E = \langle H \rangle$  gesetzt werden darf, so ergibt sich aus (26) weiter

$$\eta^2(f, \tilde{\Psi}) = \frac{1}{E^2} \left\{ \delta^2(f, \tilde{\Psi}) + \int f^2 [H(\Psi - \tilde{\Psi})]^2 d\tau + 2 \int (H - \langle H \rangle) \tilde{\Psi} H(\Psi - \tilde{\Psi}) d\tau \right\} + \dots, \quad (26a)$$

wenn Glieder höherer Näherung vernachlässigt werden.

### Die Behandlung des Variationsverfahrens (21)

Nach Ausmultiplikation ergibt sich (21) in der Form

$$\delta^2(f, \tilde{\Psi}) = \langle f^2 H^2 \rangle - 2 \langle f^2 H \rangle \langle H \rangle + \langle H \rangle^2 \langle f^2 \rangle, \quad (27)$$

die für die weiteren Rechnungen verwendet werden soll. Die Behandlung von (27) wollen wir so vornehmen, indem wir die Näherungslösung als Linearkombination eines vollständigen Funktionsansatzes  $\Psi_K$  ansetzen

$$\tilde{\Psi} = \sum_{K=1}^Q C_K \Psi_K \quad (28)$$

und  $\delta^2$  in den  $C_K$  zum Minimum machen. Dies führt in bekannter Weise auf ein Säkulargleichungssystem zur Bestimmung der  $C_K$

$$\sum_{L=1}^Q C_L \{P_{SL} - \lambda S_{SL}\} = 0; \quad S_{SL} = \langle \Psi_S \Psi_L \rangle; \quad (29) \\ (S = 1, \dots, Q),$$

welches nur dann eine Lösung hat, wenn die Determinante

$$|P_{SL} - \lambda S_{SL}| = 0 \quad (29a)$$

verschwindet.

Aus (29a) lassen sich dann die zu jedem Eigenvektor  $C_L^i$  ( $i = 1, \dots, Q$ ) gehörenden  $\lambda_i$  bestimmen.

Die Matricelemente  $P_{SL}$  sind wiederum von den  $C_K$  abhängig, so daß (29) und (29a) nur iterativ gelöst werden können, indem von einem angenommenen Satz der  $C_K$  ausgegangen wird, der die Berechnung der Ausgangswerte der  $P_{SL}$  in (29) und (29a) ermöglicht. Aus (29) ergeben sich dann neue  $C_K$ , mit denen der Vorgang wiederholt wird.

Im einzelnen ergibt sich  $P_{SL}$  zu

$$P_{SL} = \langle f^2 H^2 \rangle_{SL} - 2 \langle f^2 H \rangle_{SL} \sum_{M,N} C_M C_N \langle H \rangle_{MN} \quad (30) \\ - 2 \langle H \rangle_{SL} \sum_{M,N} C_M C_N \langle f^2 H \rangle_{MN} \\ + 2 \langle H \rangle_{SL} \sum_{M,N,U,V} C_M C_N C_U C_V \langle H \rangle_{MN} \langle f^2 \rangle_{UV} \\ + \langle f^2 \rangle_{SL} \sum_{M,N,U,V} C_M C_N C_U C_V \langle H \rangle_{MN} \langle H \rangle_{UV}.$$

Bei der Iteration von (29), (29a) ist zu beachten, daß diese nur für einen bestimmten Eigenwert  $\lambda_i$  durchgeführt werden kann. Man erhält also schließlich  $Q$  Näherungsfunktionen  $\tilde{\Psi}_i$ , wobei

$$\delta^2(f, \tilde{\Psi}_i) = \lambda_i. \quad (31)$$

Die Erwartungswerte und Übergangselemente ergeben sich dann zu

$$\langle \tilde{\Psi}_i | f | \tilde{\Psi}_j \rangle = \sum_{K,L} C_K^i C_L^j \langle f \rangle_{KL}. \quad (32)$$

Da für  $\tilde{\Psi}_i = \Psi_i$  das absolute Minimum von  $\delta^2(f)$  erreicht wird, ist zu erwarten, daß für  $Q \rightarrow \infty$  in (28) die Näherungslösungen von (29) in die exakten Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung übergehen, wobei die Struktur des Variationsverfahrens schon für kleine  $Q$  bessere Erwartungswerte und Übergangselemente zu berechnen gestattet, als dies in der Regel bei gleicher Anzahl der  $\Psi_K$  in (28) bei der Anwendung der Energievariation der Fall sein dürfte. Es ist beabsichtigt, die Untersuchungen darüber fortzusetzen.

Abschließend sei ein einfaches Beispiel für (21) angegeben<sup>16</sup>: Setzt man für  $\tilde{\Psi}$  des H-Atom-Grundzustandes

$$\tilde{\Psi}(\alpha) = N(\alpha) / (\alpha + r)^4 \quad (33) \\ (N, \text{ Normierungskonstante}),$$

und bestimmt  $\alpha$  für  $f=r$  aus (21), so erhält man im Minimum  $\alpha = 2,015$  at. E. Das dazugehörige  $\varepsilon_0^2$  beträgt 0,071 at. E., während sich  $\sigma_0$  des Grundzustandes zu 0,010 at. E. ergibt. Aus der Energievariation folgt ein  $\alpha$ -Wert von 2,667 at. E. mit  $\varepsilon_0^2 = 0,030$  at. E. Der entsprechende  $\sigma_0$ -Wert ergibt sich dann zu 0,500 at. E. Da  $\bar{f} = 1,5$  ist, wird also mit Gl. (33) nach (21) der Erwartungswert auf 0,7% genau erhalten, während  $\langle r \rangle$  bei Verwendung der Energievariation noch um 33% falsch ist.

Ich danke Frau I. FUNKE für einige hierzu durchgeführte Rechnungen.