

Eine einfache Korrektion für wellenmechanische Erwartungswerte

Von T. SZONDY und I. VÁGHÓ

Forschungsgruppe für theoretische Physik
der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest
(Z. Naturforschg. 18 a, 263—264 [1963]; eingegangen am 18. Januar 1963)

Bekanntlich ist eine Schwierigkeit der quantenchemischen Berechnungen, daß Wellenfunktionen molekularer Systeme, welche im ganzen Konfigurationsraum eine gute Näherung der genauen Wellenfunktion darstellen, zur Zeit nur in einer komplizierten mathematischen Form darstellbar sind. Die Beantwortung eines konkreten quantenchemischen Problems erfordert aber meistens nicht die Kenntnis der Wellenfunktion des untersuchten Systems, nur die Kenntnis von Erwartungswerten, Übergangsmomenten usw. Dieser Umstand ermöglicht im Prinzip die Berechnung ziemlich genauer Ergebnisse aus mathematisch einfachen Näherungs-wellenfunktionen, die zwar eine verhältnismäßig grobe Näherung in einem bedeutenden Teil des Konfigurationsraumes darstellen, aber in Gebieten, welche für die untersuchte physikalische Größe entscheidend sind, die genaue Wellenfunktion mindestens im Mittelwert gut annähern.

Wellenfunktionen molekularer Systeme, welche mit der Methode der Energievariation berechnet sind, stellen meistens eine viel bessere Näherung in der Nähe der Kerne dar als im Valenzgebiet. Darum wurden auch andere Methoden für die Bestimmung der Wellenfunktion vorgeschlagen, von welchen man in einem beliebigen Teilgebiet des Konfigurationsraumes eine gute Näherung erwarten kann¹. Solche Näherungen werden wir kurz als Näherungen vom PREUSSschen Typ bezeichnen. In dieser Arbeit wird darauf hingewiesen, daß eine Näherung vom PREUSSschen Typ auch im Rahmen der Methode der Energievariation möglich erscheint.

Es sei ψ eine mit der Methode der Energievariation berechnete Wellenfunktion des untersuchten Systems, welche für den Erwartungswert irgendeiner physikalischen Größe f einen nicht hinreichend genauen Wert gibt. Wir nehmen aber an, daß die mit ψ berechnete Energie den genauen Wert gut annähert, und daß ψ auch in den für den Erwartungswert $\langle f \rangle$ wichtigen Gebieten nicht mit einem allzu großen Fehler behaftet ist (sie soll z. B. zu größerenordnungsmäßig richtigen Elektronendichten führen). Für eine Verbesserung von $\langle f \rangle$ muß ψ hauptsächlich in denjenigen Gebieten verbessert werden, wo $f\psi$ große Absolutwerte annimmt. Um diese „gesteuerte Verbesserung“ mit einer möglichst kleinen Zahl neuer Parameter auch dann zu er-

zielen, wenn auch in anderen, energetisch vielleicht wichtigeren Gebieten noch viel zu verbessern wäre, muß sorgfältig darauf geachtet werden, daß die neuen Parameter [a] den Mittelwert der Wellenfunktion allerorts verbessern, wo $f\psi$ große Absolutwerte hat, und [b] die Flexibilität der Wellenfunktion in allen anderen Hinsichten möglichst wenig ändern.

Die Bedingung [a] ist selbstverständlich, die Bedingung [b] erfordert aber viel mehr als eine einfache „Sparsamkeit mit den Parametern“. Wenn wir nämlich in einer Wellenfunktion einen neuen Parameter einführen, welcher die Bedingung [b] nicht erfüllt, kann diese neue „überflüssige“ Flexibilität zur Folge haben, daß die Wellenfunktion einen Teil ihrer schon erreichten Genauigkeit in den für $\langle f \rangle$ wichtigen Gebieten verliert, um in anderen Gebieten (z. B. in der Nähe der Kerne) an Genauigkeit zu gewinnen. Die Zahlenwerte der Tab. 1 zeigen, daß dabei trotz einer bedeutenden Verbesserung der Energie der Erwartungswert $\langle f \rangle$ sogar stark verschlechtert werden kann.

Offenbar ist einer der einfachsten Variationsansätze, welcher beide Bedingungen annähernd erfüllt^{2, 3}

$$\varphi \sim \psi + \sum_{i=1}^n c_i g_i f \psi, \quad (1)$$

wo die c_i die neuen Parameter und die g_i beliebige, nicht zu variierende, linear unabhängige Funktionen bezeichnen. Die Wahl der g_i muß sich (neben der ma-

| Wellenfunktion * | Werte der Parameter (at. E.) | Energie *** (at. E.) | $\langle f \rangle$ *** (at. E.) |
|-----------------------------------|---|----------------------|----------------------------------|
| Exakt ⁴ | — | -2,9037 | 1,193 |
| $\psi = \psi_z$ | $z = 1,688$ | -2,8477 (1,93%) | 1,053 (11,7%) |
| $\varphi_1 = \psi_z + c f \psi_z$ | $z = 1,688^{**}$ $c = 0,0295$ | -2,8508 (1,82%) | 1,151 (3,5%) |
| $\varphi_2 = \psi_z + c f \psi_z$ | $z = 1,688^{**}$ $c = 0,0737$ | -2,8576 (1,59%) | 1,190 (0,3%) |
| $\chi_1 = \psi_z + c f \psi_z$ | $z = 1,688^{**}$ $z' = 2,65$ $c = 0,93$ | -2,8618 (1,44%) | 1,079 (9,6%) |
| $\chi_2 = u_{ab} + u_{ba}^5$ | $a = 2,18$ $b = 1,19$ | -2,8761 (0,95%) | 1,237 (3,7%) |

* $\psi_z = \exp[-z(r_1 + r_2)]$, $u_{ab} = \exp[-a r_1 - b r_2]$.

** Nicht variiert.

*** In den Klammern steht der prozentuelle Fehler.

Tab. 1.

methode betrachtet werden. (Siehe z. B. P. GOMBÁS, Theorie und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik, Verlag Birkhäuser, Basel 1950, S. 211.)

⁴ C. L. PEKERIS, Phys. Rev. 115, 1216 [1959].

⁵ Siehe z. B. R. DAUDEL, R. LEFEBVRE, u. C. MOSER, Quantum Chemistry, Interscience Publish., New York-London 1959, S. 390.

¹ H. PREUSS, Z. Naturforschg. 13 a, 439 [1958]; 16 a, 598 [1961]. — T. SZONDY, Z. Naturforschg. 17 a, 552 [1962].

² Erfüllt φ die für eine Wellenfunktion notwendige Stetigkeits- und Normierbarkeitsbedingungen nicht, so muß f durch irgendeine geeignete Näherungsfunktion ersetzt werden.

³ Dieses Verfahren kann im gewissen Sinne als eine Verallgemeinerung der KIRKWOOD-HELLMANNschen Perturbations-



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.

thematischen Zweckmäßigkeit) auf eine qualitative Untersuchung des behandelten Problems gründen. Die Verbesserung der Energie ist dabei (wie das auch aus den Zahlenwerten der Tab. 1 ersichtlich ist) sogar für eine Orientierung unbrauchbar. Allerdings erfordert die Bedingung [a], daß diejenigen Gebiete, wo die g_i große Absolutwerte haben, alle für das Problem wichtigen Gebiete (wenn möglich, den ganzen Konfigurationsraum) bedecken. Darum erscheint es zweckmäßig, $g_1 \equiv 1$ zu wählen, und mit den weiteren g_i -Funktionen die Flexibilität der Wellenfunktion in den besonders wichtigen Teilgebieten weiter zu erhöhen. Weitere Parameter dürfen in φ nur unter Vorsicht eingebaut werden. Eine Neubestimmung der in ψ selbst enthaltenen Parameter soll entweder völlig vermieden werden, oder man beschränke sie auf das erste Glied der rechten Seite von Gl. (1). Eine Neubestimmung der Parameter in den Korrektionsgliedern kann ausdrücklich schädlich sein, denn f/ψ wird mit den veränderten

Parameterwerten im allgemeinen nicht dort große Absolutwerte annehmen, wo die Verbesserung von ψ am wichtigsten ist.

Als Beispiel sind in Tab. 1 die Ergebnisse einiger einfacher Rechnungen für $\langle f \rangle = \frac{1}{2} \langle r_1^2 + r_2^2 \rangle$ im Grundzustand des Helium-Atoms zusammengestellt. Es ist bemerkenswert, daß schon die einparametrische PREUSSSCHE Wellenfunktion φ_1 (und noch vielmehr die zweiparametrische PREUSSSCHE Wellenfunktion φ_2) einen besseren Wert für $\langle f \rangle$ gibt, als die zum Vergleich dienenden zweiparametrischen Wellenfunktionen χ_1 und χ_2 , obwohl die letzteren für die Energie einen bedeutend besseren Wert liefern. Ein Vergleich der mit den Wellenfunktionen φ_1 und χ_1 berechneten Ergebnisse zeigt deutlich das Resultat der Einführung einer „überflüssigen“ Flexibilität, und gibt auch ein Beispiel dafür, von welch fraglichem Wert der Energievergleich für die Entscheidung der Güte einer Näherungslösung ist.

Wir möchten Herrn Professor P. GOMBÁS für wertvolle Bemerkungen unseren besten Dank ausdrücken.

Kurze Bemerkung zur Arbeit von ROHLIN und LODDING,

Die Selbstdiffusion von geschmolzenem Kaliummetall¹

Von H. CORDES und G. DÖGE

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule Braunschweig
(Z. Naturforschg. 18 a, 264 [1963]; eingegangen am 28. Januar 1963)

Die in dieser Arbeit gefundene Abhängigkeit der gemessenen Diffusionskoeffizienten vom Kapillardurchmesser wurde von uns bei ähnlichen Messungen in Blei zunächst auch in gleichem Sinne gefunden. Nachdem

wir jedoch in der Schmelze einen nach oben gerichteten positiven Temperaturgradienten von 0,3 Grad/cm erzeugten, war diese Abhängigkeit bei Durchmessern von 0,6 bis 1,2 mm nicht mehr festzustellen². Bei größeren Werten stiegen die gemessenen Diffusionskoeffizienten wieder etwas an. Diese Umstände führten uns zu der Annahme, daß für Kapillaren mit einem Durchmesser von 0,6 bis 1,2 mm und ca. 30 mm Länge der oben erwähnte Temperaturgradient ausreicht, eine Konvektion wirksam zu unterdrücken. Es lag dann auch keine Ursache mehr vor, die relativ sehr große Wandschicht (10^4 bis 10^5 Atomlagen) mit geringer Ionenbeweglichkeit anzunehmen.

¹ J. ROHLIN u. A. LODDING, Z. Naturforschg. 17 a, 1087 [1962].

² G. DÖGE, Diplomarbeit, Braunschweig 1959.

NACHRICHT

The Third International Conference on the MössBAUER Effect will be held September 4–7, 1963 at the Laboratory of Atomic and Solid-State Physics of Cornell University, Ithaca, New York, U. S. A. This conference is sponsored by the Advanced Research Projects Agency of the Department of Defense through the Materials Science Center of Cornell University. Subjects under discussion will include: the theory of the MössBAUER Effect, applications of the techniques of

recoilless radiation to problems in nuclear and solid-state physics, applications to biophysics and chemistry, and the use of the MössBAUER Effect in experimental studies of relativity.

Inquiries regarding this conference should be sent to Alan J. Bearden, Laboratory of Atomic and Solid-State Physics, Cornell University, Ithaca, New York, U. S. A. before May 15, 1963.