

249. Verfahren zur programmgesteuerten Berechnung der Eigenwerte eindimensionaler Molekel-Modelle¹⁾

von E. Heilbronner, H. Rutishauser und F. Gerson

(4. VII. 59)

Manche Aufgaben der Quanten-Chemie, wie z. B. die Frage nach den Energiezuständen delokalisierbarer Elektronen in einfachen π -Elektronensystemen, nach dem Bewegungsmodus von Protonen in Wasserstoffbrücken oder die Behandlung stark unharmonischer Schwingungen in Molekeln verlangen in einer ihrer modellmässigen, angenäherten Darstellung die Lösung des folgenden allgemeinen Problems:

Gesucht sind die Eigenwerte E_j und Eigenfunktionen $\Psi_j(x)$ eines Teilchens der Masse m in einem eindimensionalen Potentialfeld $V(x)$, das sich entsprechend (1) durch ein Polynom der geraden Ordnung k darstellen lässt:

$$V(x) = \sum_{l=1}^k v_l' x^l. \quad (1)$$

Vor einiger Zeit wurde ein Verfahren angegeben¹⁾, nach welchem die Eigenfunktionen $\Psi_j(x)$, die sich als Lösungen der SCHRÖDINGER'schen Gleichung (2) mit

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + V(x) \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (2)$$

dem durch (1) definierten Potential $V(x)$ ergeben würden, durch eine Linearkombination $\Phi(x)$ von HERMITE'schen Orthogonalfunktionen $u_n(x)$ angenähert werden (3):

$$\Phi(x) = \sum_{n=0}^{N-1} c_n u_n(x). \quad (3)$$

Die $u_n(x)$ stellen bekanntlich die Eigenfunktionen des linearen, harmonischen Oszillators mit der klassischen Eigenfrequenz ω_0 dar^{2a)}.

Wie gezeigt wurde, liegt der Vorteil des Verfahrens darin, dass die Matricelemente H_{nm} und S_{nm} der zum Variationsansatz (3) gehörigen Säkulardeterminante (4)

$$\| H_{nm} - S_{nm} E \| = 0 \quad (4)$$

als exakt angebbare, algebraische Ausdrücke in Funktion von n und m erhalten werden können.

Zu diesem Zwecke ist es nützlich, zunächst die Ausdrücke (1), (2) und (3) auf verallgemeinerte Koordinaten ξ umzurechnen, wobei der Umrechnungsfaktor $\alpha = \xi/x$ den Wert $\alpha = \sqrt{(m \omega_0)/\hbar}$ annimmt (m = Masse des Teilchens, ω_0 = klassische

¹⁾ 2. Mitteilung über Linearkombinationen HERMITE'scher Orthogonalfunktionen. Als 1. Mitteilung wird im folgenden die Arbeit E. HEILBRONNER, HS. H. GÜNTHARD & R. GERDIL, Helv. 39, 1171 (1956), bezeichnet.

²⁾ Vgl. z. B. L. PAULING & E. B. WILSON jr., Introduction to Quantum Mechanics, New York 1935, a) p. 67; b) p. 302; c) p. 156; L. I. SCHIFF, Quantum Mechanics, New York 1949, a) p. 60; b) p. 191; c) p. 149.

Frequenz jenes linearen harmonischen Oszillators, dessen Eigenfunktionen $u_n(x)$ im Ansatz (3) Verwendung finden). Man erhält durch diese Variablentransformation:

$$V(\xi) = \frac{\hbar \omega_0}{4} \sum_{l=1}^k v_l \cdot \xi^l \quad (1a)$$

$$\Phi(\xi) = \sum_{n=0}^{N-1} c_n u_n(\xi) \quad (3a)$$

Es ist des weiteren von Vorteil, als Energie-Einheit in der Folge stets die Grösse $\hbar \omega_0/4$ oder ein ganzzahliges Vielfaches derselben zu wählen (vgl. weiter unten). Dadurch stehen die Koeffizienten v_l' und v_l der Ausdrücke (1) und (1a) in folgendem Verhältnis zueinander:

$$v_l = \frac{4\alpha^{l/2}}{\hbar \omega_0} v_l' = \frac{4}{\hbar \omega_0} \left(\frac{\hbar}{m \omega_0} \right)^{l/2} v_l'. \quad (5)$$

Beschränkt man sich zunächst im Ansatz (1a) auf $k=6$, so erhält man für die Matrixelemente der Säkulardeterminante (4) die folgenden Beziehungen (siehe 1. Mitteilung¹):

$$S_{nm} = \delta_{nm} \left(\text{Kronecker'sches } \delta \begin{cases} = 1 \text{ für } n = m \\ = 0 \text{ für } n \neq m \end{cases} \right). \quad (6)$$

$$\begin{aligned} H_{nn} &= 2 \left(n + \frac{1}{2} \right) (1 + v_2) + (3/2) (2n^2 + 2n + 1) v_4 + (1/4) (20n^3 + 30n^2 + 40n + 15) v_6 \\ H_{n,n-1} &= \sqrt{2n} v_1 + (3/2) n \sqrt{2n} v_3 + (5/4) (2n^2 + 1) \sqrt{2n} v_5 \\ H_{n,n-2} &= \sqrt{n(n-1)} (v_2 - 1) + (2n-1) \sqrt{n(n-1)} v_4 + (15/4) (n^2 - n + 1) \sqrt{n(n-1)} v_6 \\ H_{n,n-3} &= \sqrt{\frac{1}{2} n(n-1)(n-2)} v_3 + (5/2) (n-1) \sqrt{\frac{1}{2} n(n-1)(n-2)} v_5 \\ H_{n,n-4} &= \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)} v_4 + (3/4) \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)} (2n-3) v_6 \\ H_{n,n-5} &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2} n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)} v_5 \\ H_{n,n-6} &= (1/4) \sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)} v_6 \end{aligned} \quad (7)$$

Ausserdem gilt, dass $H_{nm} = H_{mn}$ ist und dass unter der oben getroffenen Einschränkung $k=6$ alle $H_{n,n+r} = H_{n+r,n}$ und alle $H_{n,n+r} = H_{n+r,n}$ mit $r > 6$ gleich Null sind. Die Koeffizienten v_1 bis v_6 sind jene, die das Potential $V(\xi)$ entsprechend (1a) definieren, und ihre Wahl bestimmt somit eindeutig das zu lösende Eigenwertproblem (4).

Wie z. B. aus (7) ersichtlich, gehört die Matrix H der H_{nm} für ein gegebenes k (vgl. Ausdruck (1a)) zum Typus der Bandmatrizen, indem nur die Elemente der ersten k oberen und k unteren Nebendiagonalen von Null verschieden sein können (vgl. Abschnitt A und Fig. 1a). Verschwinden im Potentialansatz (1a) die Koeffizienten v_l der ungeraden Potenzen von ξ , so dass das Potential $V(\xi)$ relativ zum Ursprung $\xi = 0$ symmetrisch ist, dann lässt sich, wie bereits in der 1. Mitteilung aus-

fürlicher erwähnt, die Bandmatrix $\mathbf{H} = (\mathbf{H}_{nm})$ der Ordnung N in zwei Bandmatrizen faktorisieren, die nur die ersten $k/2$ unteren und $k/2$ oberen Nebendiagonalen aufweisen (vgl. Fig. 1b). Von den beiden Faktormatrizen liefert die eine (Ordnung $N/2$ wenn N gerade, $(N + 1)/2$ wenn N ungerade) entsprechend (4) die zu den symmetrischen Linearkombinationen $\Phi_j(\xi) = \Phi_j(-\xi)$ gehörigen Eigenwerte E_j , die andere (Ordnung $N/2$ wenn N gerade, $(N - 1)/2$ wenn N ungerade) die zu den antisymmetrischen Linearkombinationen $\Phi_j(\xi) = -\Phi_j(-\xi)$ gehörigen. In der in der Folge verwendeten Numerierung der Eigenwerte und Linearkombinationen beziehen sich die geraden Indizes $j = 0, 2, 4, \dots$ auf symmetrische, die ungeraden Indizes $j = 1, 3, 5, \dots$ auf antisymmetrische Linearkombinationen $\Phi_j(\xi)$. Für weitere Einzelheiten sei auf die 1. Mitteilung verwiesen.

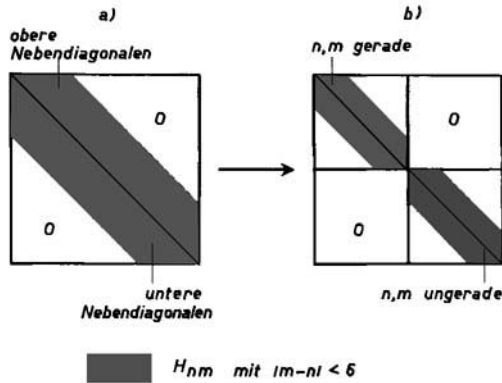


Fig. 1

Zur Beurteilung der Anwendungsmöglichkeiten dieser hier kurz skizzierten Methode für eindimensionale Modelle der Quantenchemie, die sich auf die Lösung des eingangs erwähnten Problems zurückführen lassen, seien die beiden folgenden Eigenschaften des Verfahrens besonders hervorgehoben:

1. Die Berechnung der Matrixelemente \mathbf{H}_{nm} geschieht mittels der in geschlossener Form angebbaren, algebraischen Formeln vom Typus (7) mit beliebiger Präzision. Insbesondere sind keine Hilfsfunktionen zu berechnen oder aus vorher zu erstellenden Tab. durch Interpolation zu entnehmen. Die Grösse der \mathbf{H}_{nm} hängt ausschliesslich von den vorgegebenen Koeffizienten v_i und den Laufzahlen n und m ab und ist frei von zusätzlichen Annahmen, Näherungen und Vereinfachungen.

2. Da das Verfahren zu einer Bandmatrix \mathbf{H} führt, deren Eigenwerte nach einer früher beschriebenen Methode³⁾ bestimmt werden können, die sich speziell für das programmgesteuerte Rechnen eignet, lässt sich das gesamte Verfahren so programmieren, dass ausser den das Problem definierenden Parametern v_i des Ansatzes (1a) nur noch der Grad N der Linearkombination (3) dem Rechenautomat vorgegeben werden muss. Ein solches Programm liefert dann die Eigenwerte E_j des Systems in der Reihenfolge $j = 0, 1, 2, 3, \dots$ (bzw. $j = 0, 2, 4, \dots$ und $j = 1, 3, 5, \dots$ im Falle

³⁾ H. RUTISHAUSER, Solution of Eigenvalue Problems with the LR-Transformation. Nat. Bur. Standards, Appl. Math. Series, **49**, 47 (1958). Diese Arbeit wird im folgenden kurz als AMS 49 zitiert.

symmetrischer Potentiale $V(\xi)$), d. h. dass die physikalisch am interessantesten, untersten Energie-Niveaus (für die auch die durch $\Phi_j(\xi)$ gegebene Approximation der entsprechenden Eigenfunktion $\Psi_j(\xi)$ im Rahmen der gewählten Näherung (N) optimal ist) zuerst und beginnend mit dem stabilsten Niveau berechnet werden.

In der vorliegenden Arbeit werden beschrieben:

A. Das der Eigenwertberechnung zugrunde liegende Rechenverfahren (LR-Transformation);

B. Die als numerisches Experiment zu betrachtende Berechnung der Eigenwerte des Oszillators der 4^{ten} Potenz mittels Linearkombinationen variabler N 's und der Vergleich dieser Werte mit jenen, die von KILPATRICK & KILPATRICK⁴⁾ veröffentlicht wurden;

C. Die Berechnung von Übergangintegralen und die Störungsrechnung 1. Ordnung, ausgehend von den als Lösung erhaltenen Linearkombinationen $\Phi_j(\xi)$.

A. Die LR-Transformation

Das vorliegende Problem erfordert die Bestimmung der p kleinsten Eigenwerte einer positiv definitiven, symmetrischen, unendlichen Matrix \mathbf{H} , deren Elemente

$$H_{nm}(n, m = 0, 1, \dots) \quad (8)$$

die Eigenschaft

$$H_{nm} = 0 \text{ für } |n - m| > r \quad (9)$$

besitzen, wobei r eine gewisse Konstante (in unserem Falle $r = k/2 = 3$, wenn das Potential (1) bzw. (1a) symmetrisch ist) bedeutet.

Eine Matrix mit der Eigenschaft (9) heisst *Bandmatrix*, weil nur die Diagonale und je r Parallelreihen beiderseits derselben mit nichtverschwindenden Elementen besetzt sind.

Für $r = 1$ erhält man die sogenannten «Kontinuanten» (JACOBI'sche Matrizen), welche bekanntlich in der Kettenbruchtheorie auftreten.

Die Eigenwerte der unendlichen Matrix \mathbf{H} können numerisch nur dadurch bestimmt werden, dass man die p kleinsten Eigenwerte eines endlichen Abschnittes $\mathbf{H}^{(N)}$, gebildet aus den Elementen

$$H_{nm}(n, m = 0, 1, \dots, N-1)$$

von \mathbf{H} berechnet, welche für hinreichend grosses N beliebig genau mit den p kleinsten Eigenwerten des ursprünglichen Eigenwertproblems übereinstimmen⁵⁾.

1. *Problemstellung.* Wir befassen uns hier nur mit dem rein algebraischen Problem der Bestimmung der p kleinsten Eigenwerte einer *endlichen* Bandmatrix, wobei p in jedem Fall wesentlich kleiner ist als die Reihenzahl der Matrix. Die Eigenwerte der unendlichen Matrix müssen dann durch einen Grenzübergang bestimmt werden.

Die an sich bewährten Methoden von JACOBI⁶⁾ und GIVENS⁷⁾ sind für diesen Zweck nicht sehr geeignet, weil diese die Bandgestalt, d. h. die Eigenschaft (9) zer-

⁴⁾ J. E. KILPATRICK & M. F. KILPATRICK, J. chem. Phys. **16**, 781 (1948).

⁵⁾ Der Beweis für die Konvergenz der p kleinsten Eigenwerte von $H^{(N)}$ für $N \rightarrow \infty$ ergibt sich durch Betrachtung des RAYLEIGH'schen Quotienten auf Grund der Vollständigkeit des gewählten Koordinatenfunktionensystems. Diese Konvergenz ist übrigens im allgemeinen bei den kleinsten Eigenwerten am schnellsten.

⁶⁾ Siehe R. T. GREGORY, Computing Eigenvalues and Eigenvectors of a Symmetric Matrix on the Illiac. MTAC **7**, 215 (1953).

⁷⁾ W. GIVENS, A Method of Computing Eigenvalues and Eigenvectors suggested by Classical Results on Symmetric Matrices. Nat. Bur. Standards, Appl. Math. Series **29**, 117 (1953).

stören. Man müsste daher mit diesen Methoden stets mit der vollen $N \times N$ -reihigen Matrix rechnen, und dementsprechend wäre auch der Rechenaufwand hoch, weil N unter Umständen ziemlich gross gewählt werden muss.

Dagegen hat das in AMS 49³⁾ entwickelte und beschriebene Verfahren der LR-Transformation die Eigenschaft, dass die Bandgestalt während des Prozesses erhalten bleibt, demzufolge sowohl der Rechenaufwand als auch der Speicherbedarf nur zu N proportional sind, so dass man verhältnismässig leicht zu grossen Werten von N vordringen kann. Für den hier allein interessierenden Fall, dass die Bandmatrizen symmetrisch und positiv definit sind, eignet sich eine spezielle Variante der LR-Transformation, die im folgenden beschrieben werden soll⁸⁾. Diese Methode hat zudem noch den Vorteil, dass sie die kleinsten Eigenwerte zuerst liefert, so dass man die Rechnung vorzeitig abbrechen kann, währenddem man beim Verfahren von JACOBI alle Eigenwerte bestimmen muss.

2. *Grundprinzip der symmetrischen Variante der LR-Transformation.* Die für positiv definite symmetrische Matrizen geeignete Variante der LR-Transformation (LR-CHOLESKI) wird durch folgende Rechenvorschrift definiert:

Ausgehend von der gegebenen Matrix $\mathbf{A}_0 = \mathbf{H}$ berechne man in nachstehender Weise eine Folge von Matrizen $\mathbf{A}_0, \mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots$ gleicher Reihenzahl:

- | | | |
|--|---|--|
| <p>a) Die Matrix \mathbf{A}_k wird in zwei zueinander transponierte Dreiecksmatrizen \mathbf{L}_k und $\mathbf{R}_k = \mathbf{L}_k^T$ so zerlegt⁹⁾, dass</p> | $\mathbf{A}_k = \mathbf{L}_k \mathbf{R}_k \quad (10)$ | <p>Für
$k = 0, 1, 2, \dots$
ad inf.</p> |
| <p>b) Die beiden Faktoren \mathbf{L}_k und \mathbf{R}_k werden in umgekehrter Reihenfolge miteinander multipliziert, das Produkt wird als \mathbf{A}_{k+1} definiert:</p> | $\mathbf{A}_{k+1} = \mathbf{R}_k \mathbf{L}_k \quad (11)$ | |

Wegen der Bandgestalt von $\mathbf{A}_0 = \mathbf{H}$ (siehe Fig. 1a und 1b) sind auch \mathbf{L}_0 und \mathbf{R}_0 Bandmatrizen der in Fig. 2a und Fig. 2b angegebenen Gestalt.

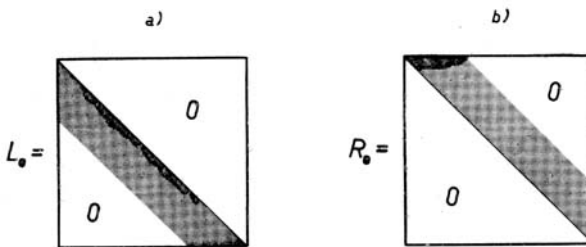


Fig. 2

Infolgedessen hat auch die Matrix $\mathbf{A}_1 = \mathbf{R}_0 \mathbf{L}_0$ die Eigenschaft (9), welche sich somit von \mathbf{A}_0 auf \mathbf{A}_1 und damit auch auf \mathbf{A}_2 und ebenso auf alle folgenden \mathbf{A}_k «vererbt». Sämtliche \mathbf{A}_k sind also Bandmatrizen gleicher «Bandbreite» (und gleicher Reihenzahl N).

⁸⁾ Für den allgemeinen Fall siehe die Originalarbeit AMS 49.

⁹⁾ Diese Zerlegung wird bekanntlich durch das GAUSS-CHOLESKI'sche Eliminationsverfahren geleistet, siehe R. ZURMÜHL, Matrizen, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg: 1. Aufl. (1950): § 23.7; 2. Aufl. (1958): § 6.3.

elementen von \mathbf{L}_k grösser als $\sqrt{\mu}$, und zwar für jedes p und k . Infolge der Existenz von $\lim \mathbf{D}_{k,p}$ kann man nun zu jedem ε eine Konstante K angeben, so dass

$$\mathbf{D}_{k+1,p} - \mathbf{D}_{k,p} < \varepsilon^2 \mu \text{ für jedes } k > K \text{ und alle } p. \tag{17}$$

Da aber die Differenz links in (17) die Quadratsumme aller p -reihigen Minoren (mit Ausnahme des p^{ten} Hauptminors) ist, die man aus den p ersten Spalten von \mathbf{L}_k bilden kann, gilt für jeden dieser Minoren (mit Ausnahme des p^{ten} Hauptminors):

$$|\mathbf{M}| < \varepsilon \sqrt{\mu} \text{ für } k > K. \tag{18}$$

Da nun der aus den Spalten $1, 2, \dots, p$ und den Zeilen $1, 2, \dots, p-1, q$ ($q > p$) gebildete Minor von \mathbf{L}_k ($k > K$) sich infolge der Dreiecksgestalt von \mathbf{L}_k auf das Produkt

$$l_{11} l_{22} l_{33} \dots l_{p-1,p-1} l_{q,p}$$

reduziert, folgt wegen (18) und der obigen Bemerkung über das Produkt von k beliebigen Diagonalelementen von \mathbf{L}_k sofort:

$$|l_{q,p}^{(k)}| < \varepsilon \text{ für alle } p, q > p, k > K, \tag{19}$$

wenn der obere Index k die Zugehörigkeit des Elementes $l_{q,p}$ zur Matrix \mathbf{L}_k kennzeichnet.

Damit ist Satz 2 bewiesen; die Folge \mathbf{L}_k und damit offenbar auch die Folge \mathbf{A}_k , konvergieren also in jedem Fall (z. B. auch wenn mehrfache Eigenwerte vorliegen) gegen eine Diagonalmatrix, welche wegen Satz 1 die gesuchten Eigenwerte als Diagonalelemente enthält.

Ein numerisches Beispiel mag diesen Tatbestand illustrieren:

$$\text{Sei } \mathbf{A}_0 = \begin{pmatrix} 253 & 121 & 66 & 11 & 11 & 0 \\ 121 & 96 & -19 & 71 & -24 & 7 \\ 66 & -19 & 137 & -117 & 73 & -14 \\ 11 & 71 & -117 & 152 & -82 & 21 \\ 11 & -24 & 73 & -82 & 57 & -14 \\ 0 & 7 & -14 & 21 & -14 & 7 \end{pmatrix}$$

eine Matrix mit nur doppelten Eigenwerten; das charakteristische Polynom lautet nämlich: $P(x) = (x^3 - 351x^2 + 6081x - 13167)^2$. Die LR-Transformation liefert in diesem Fall:

$$\mathbf{A}_1 = \begin{pmatrix} 329,04348 & 17,08159 & 30,00022 & 0,86706 & 1,77424 & 0 \\ & 242,26325 & -128,57183 & 60,78275 & -12,86329 & 1,92735 \\ & & 92,03193 & -32,82819 & 11,47304 & -1,10450 \\ & & & 28,80061 & -8,52607 & 2,41296 \\ \text{symmetrisch} & & & & 6,97007 & -1,05912 \\ & & & & & 2,89067 \end{pmatrix}$$

und schliesslich

$$\mathbf{A}_7 = \begin{pmatrix} 332,84932 & 0,00000 & 0,00351 & 0,00000 & 0,00000 & 0 \\ & 332,84932 & -0,01804 & 0,00751 & -0,00001 & 0,00000 \\ & & 15,61775 & 0,00004 & 0,01745 & 0,00000 \\ & & & 15,61770 & -0,02889 & 0,00904 \\ \text{symmetrisch} & & & & 2,53300 & -0,00002 \\ & & & & & 2,53292 \end{pmatrix}$$

Im allgemeinen sind die Diagonalelemente der Matrix $\lim \mathbf{A}_k$ der Grösse nach geordnet, d. h. es gilt in der Regel:

$$\lim \mathbf{A}_k = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & 0 \\ & \lambda_2 & & \\ & & \lambda_3 & \dots \\ 0 & & & \dots & \lambda_N \end{pmatrix} \quad (20)$$

Es gibt jedoch Ausnahmen von dieser Regel, beispielsweise:

$$\text{für } \mathbf{A}_0 = \begin{pmatrix} 5 & 4 & 1 & 1 \\ 4 & 5 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 4 & 2 \\ 1 & 1 & 2 & 4 \end{pmatrix}$$

wird

$$\mathbf{A}_k = \begin{pmatrix} 9,96113 & 0,03156 & 0,43671 & 0,03968 \\ & 1,00011 & 0,00154 & 0,00014 \\ & & 5,01388 & 0,27385 \\ \text{symmetrisch} & & & 2,02488 \end{pmatrix}$$

und

$$\mathbf{A}_\infty = \begin{pmatrix} 10 & & & \\ & 1 & & \\ & & 5 & \\ & & & 2 \end{pmatrix} \text{ (theoretisch) .}$$

Infolge der Rundungsfehler stellen sich die Diagonalelemente aber auch in solchen Fällen oft um; das Bibliotheksprogramm LR-CHOLESKI für die ERMETH¹⁰⁾ ist sogar so eingerichtet, dass dauernd kleine Störungen eingeführt werden, welche zur Folge haben, dass die Eigenwerte *immer* der Grösse nach geordnet erscheinen.

3. *Konvergenzbeschleunigung durch Nullpunktverschiebung.* Als Gegenstück zu den obigen numerischen Beispielen, für welche die LR-Transformation sehr gut konvergiert, gibt es auch Fälle, wo die Konvergenz sehr langsam ist. Man kann aber die Konvergenz der LR-Transformation wie folgt beschleunigen:

Zunächst beobachtet man, dass das letzte Diagonalelement $a_{NN}^{(k)}$ der Matrix \mathbf{A}_k mit wachsendem k etwa wie

$$a_{NN}^{(k)} \approx \lambda_N + c \left(\frac{\lambda_N}{\lambda_{N-1}} \right)^k \quad (21)$$

gegen seinen Grenzwert λ_N konvergiert. (Diese Aussage gilt natürlich nur asymptotisch.) Wenn also λ_N und λ_{N-1} nahe beieinanderliegen, wird die LR-Transformation schlecht konvergieren.

Wenn man jedoch die LR-Transformation auf die Matrix $\mathbf{A}_0 - z\mathbf{E} = \mathbf{B}_0$ statt auf \mathbf{A}_0 anwendet, wobei z noch unterhalb des kleinsten Eigenwerts λ_N liegen muss, so erhält man die Eigenwerte der Matrix $\mathbf{A}_0 - z\mathbf{E}$, und zwar konvergiert jetzt das letzte Diagonalelement wie

$$b_{NN}^{(k)} \approx \lambda_N - z + c \left(\frac{\lambda_N - z}{\lambda_{N-1} - z} \right)^k \quad (22)$$

¹⁰⁾ ERMETH = Elektronische Rechenmaschine der Eidg. Technischen Hochschule. Institut für angewandte Mathematik, Leitung Prof. Dr. E. STIEFEL.

Je näher z an λ_N herankommt, um so kleiner wird $(\lambda_N - z)/(\lambda_{N-1} - z)$, und um so rascher konvergiert daher $\mathbf{b}_{NN}^{(k)}$ gegen $\lambda_N - z$. Beispielsweise ist für die Matrix

$$\mathbf{A}_0 = \begin{pmatrix} 30 & 1 & 3 & 5 \\ 1 & 30 & 5 & 3 \\ 3 & 5 & 30 & 1 \\ 5 & 3 & 1 & 30 \end{pmatrix} \quad (23)$$

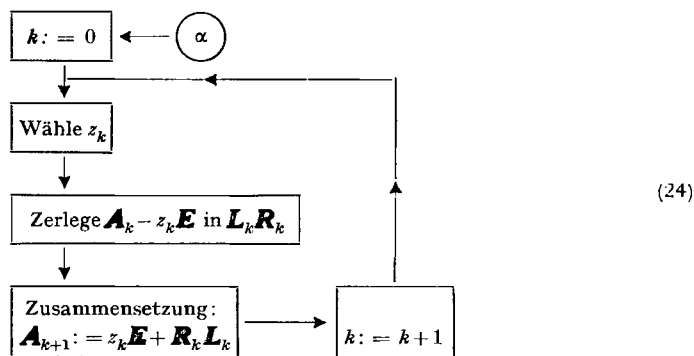
mit den Eigenwerten 39, 31, 27, 23:

$$\mathbf{A}_7 = \begin{pmatrix} 36,75990 & 3,56554 & 0,51768 & 2,27441 \\ & 31,75087 & 1,94816 & 0,07006 \\ & & 26,66502 & -2,17014 \\ \text{symmetrisch} & & & 24,82421 \end{pmatrix}.$$

Wenn man die LR-Transformation aber auf $\mathbf{A}_0 - 22\mathbf{E}$ anwendet, so resultiert, nach 7 LR-Schritten und nachdem man $22\mathbf{E}$ wieder addiert hat:

$$\mathbf{B}_7 + 22\mathbf{E} = \begin{pmatrix} 38,90558 & 0,86746 & -0,05442 & 0,00098 \\ & 31,03013 & 0,50005 & -0,00172 \\ & & 27,06423 & -0,01466 \\ \text{symmetrisch} & & & 23,00005 \end{pmatrix}.$$

Auf Grund dieser Beobachtung wird man schliesslich zu einer Variante der LR-Transformation geführt, bei der vor jeder Dreieckszerlegung (nach CHOLESKI) $z_k\mathbf{E}$ von \mathbf{A}_k subtrahiert und nach der Zusammensetzung wieder hinzugefügt wird. Dabei wird die «Nullpunktverschiebung» z_k möglichst gross gewählt, aber doch so, dass $\mathbf{A}_k - z_k\mathbf{E}$ noch positiv definit ist:



Dabei hat das «dynamische Gleichheitszeichen» $:=$ die Bedeutung: «ist definiert als» oder «ist zu berechnen als».

Die Wahl der Nullpunktverschiebung z_k kann beispielsweise mit Hilfe von Abschätzungen über den kleinsten Eigenwert der Matrix \mathbf{A}_k erfolgen. Dabei erhält man mit wachsendem k in der Regel immer bessere Abschätzungen für λ_N ; man kann also z_k immer näher an λ_N wählen, so dass die Konvergenz immer schneller wird, und nach kurzer Zeit werden alle Aussendiagonalelemente der letzten Zeile und Spalte vernachlässigbar klein werden. Das letzte Diagonalelement ist dann (angenähert) ein Eigenwert; ferner kann man die letzte Zeile und Spalte überhaupt wegstreichen und

mit der verbleibenden $N - 1$ -reihigen Matrix in gleicher Weise weiterrechnen, worauf man weitere Eigenwerte erhält.

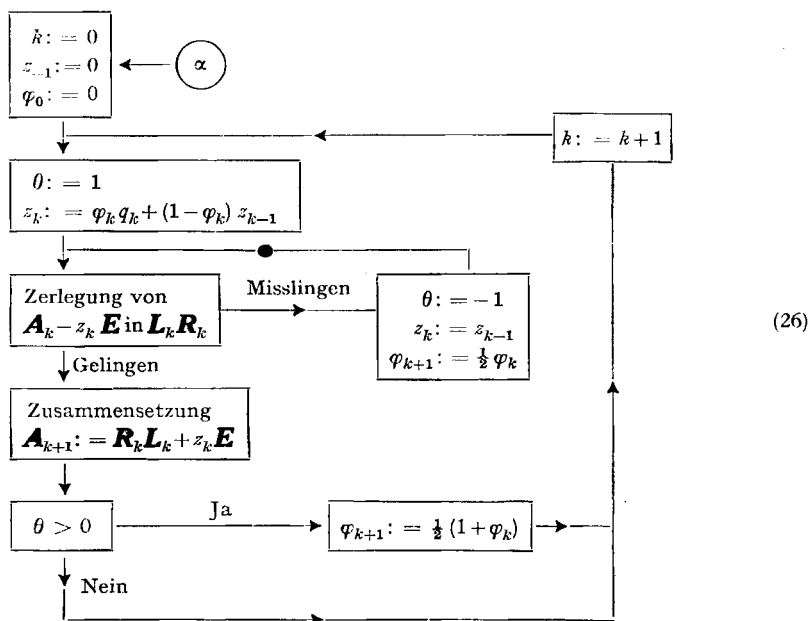
Durch numerische Experimente wurde inzwischen festgestellt, dass es zweckmässig ist, die Nullpunktverschiebungen z_k etwa in folgender Art zu bestimmen:

Wenn q_k das letzte Diagonalelement von \mathbf{A}_k ist, so setzt man

$$z_k = \varphi_k q_k + (1 - \varphi_k) z_{k-1}, \quad (25)$$

wobei man mit $\varphi_0 = 0$ und $z_{-1} = 0$ beginnt und die weiteren φ_k nach einer bestimmten Vorschrift (siehe unten) berechnet. Dabei kann aber der Fall eintreten, dass $\mathbf{A} - z_k \mathbf{E}$ nicht mehr positiv definit ist, was man daran erkennt, dass die Zerlegung (10) mit reellen Zahlen nicht möglich ist; man spricht dann von einem «Misslingen» der CHOLESKI'schen Dreieckszerlegung. Wenn aber $\mathbf{A} - z_k \mathbf{E}$ positiv definit ist wird diese Zerlegung immer gelingen. Es ist allerdings folgendes zu beachten: Falls wie bei dem hier behandelten Problem die Diagonalelemente H_{kk} der gegebenen Matrix \mathbf{H} mit steigendem k rasch anwachsen, empfiehlt es sich, die Matrix an der Nebendiagonalen zu spiegeln, also die Elemente der Matrix \mathbf{A}_0 durch $a_{ik} = H_{N-i, N-k}$ ($i, k = 1, \dots, N$) zu definieren. Die LR-Transformation arbeitet nämlich vorteilhafter, wenn die Diagonalelemente nach links oben ansteigen.

Beim Misslingen der Zerlegung wird diese mit $z_k = z_{k-1}$ wiederholt, und es wird φ verkleinert, beim Gelingen hingegen wird φ vergrössert, beispielsweise in folgender Art:



Wenn man nach dieser Rechenvorschrift die Matrix (23) behandelt, so läuft die Rechnung wie folgt ab (die folgende Tab. zeigt für jedes k die Elemente der letzten Zeile von \mathbf{A}_k sowie die Grösse φ_k und die Nullpunktverschiebung z_k (sechsstellige Rechnung)):

k	a_{41}	a_{42}	a_{43}	$q_k = a_{44}$	ψ_k	z_k
0	5	3	1	30	0	0
1	4,907369	2,782389	0,036707	28,898730	0,5	14,449365
2	4,251897	1,932672	-1,423404	26,999096	0,75	23,861663
	Zerlegung misslingt, daher Wiederholung mit $z_2 =$					14,449365
3	3,263490	0,939520	-2,043473	25,588905	0,375	18,626693
4	1,905792	0,111431	-1,956655	24,263058	0,6875	22,501694
5	0,399084	-0,102146	-0,735743	23,128245	0,84375	23,030346
	Zerlegung misslingt, daher Wiederholung mit $z_5 =$					22,501694
6	0,072478	-0,042779	-0,228335	23,012256	0,421875	22,717087
7	0,009717	-0,009655	-0,055480	23,000742	0,710938	22,918748
8	0,000696	-0,001058	-0,007571	23,000017	0,855469	22,988271
9	0,000019	-0,000042	-0,000402	23,000002	0,927734	22,999154
10	0,000000	0,000000	-0,000006	23,000002	0,963867	22,999971

Man erkennt die immer schnellere Konvergenz des letzten Diagonalelements (die Abweichung von 0,000002 vom exakten Eigenwert 23 ist auf die Rundungsfehler der Berechnung zurückzuführen) sowie das immer schnellere Verschwinden der Nicht-Diagonalelemente der letzten Zeile (und Spalte). Man sieht ferner, wie z_k immer näher an den kleinsten Eigenwert herankommt; diese Eigenschaft der Rechenvorschrift (26) ist natürlich für die immer schnellere Konvergenz verantwortlich.

Nach dem 10. Schritt kann man offenbar die letzte Zeile und Spalte wegstreichen – was im Flussdiagramm (26) nicht beschrieben ist – und mit der verbleibenden dreireihigen Matrix weiterrechnen.

4. *Das Bibliotheksprogramm LR-CHOLESKI (BP 1000) für die ERMETH¹⁰*. Das BP 1000 erlaubt die Berechnung der p kleinsten Eigenwerte einer beliebigen symmetrischen Bandmatrix mit der ERMETH. Dabei können die Grössen N (= Ordnung der Matrix) und r (= Anzahl der Nebenreihen beiderseits der Diagonalen) sowie die Blockadresse der gegebenen Matrixelemente und der gesuchten Eigenwerte als Parameter vorgegeben werden.

Die Berechnung der Eigenwerte erfolgt im wesentlichen nach der Vorschrift (26), nur werden die Grössen φ_k nach einer feineren Methode als dort angegeben berechnet. Diese Methode berücksichtigt auch die «Vorgeschichte», d.h. ob die Zerlegung bei den letzten LR-Schritten gelungen ist oder nicht, und gibt beispielsweise bei Anwendung auf die Matrix (23), welche mit $N = 4$, $r = 3$ ebenfalls mit BP 1000 behandelt werden kann, folgende Resultate (11stellige Rechnung):

k	q_k	φ_k	z_k
0	30	0,5	0
1	27,800000000	0,750000	15,000000000
2	23,737764268	0,937500	22,384615811
3	23,000225321	0,996093	22,998354090
4	23,000000000	0,999984	23,000000000

Hier ist z_k bereits ein Eigenwert, weil die beiden Schranken zusammenfallen; man streicht daher die letzte Zeile und Spalte weg und rechnet mit der verbleibenden dreihigen Matrix weiter; man erhält dann:

4	27,365179794	0,747 789	23,000 000 000
5	27,061 486 063	0,999 663	26,264 091 557
6	27,000 000 037	0,999 999	26,999 997 699
7	27,000 000 001	0,999 999	27,000 000 001

womit bereits der zweite Eigenwert bestimmt ist; dieser ist, wie nicht anders zu erwarten war, durch die Rundungsfehler der Rechnung leicht verfälscht.

B. Die Eigenwerte des Oszillators der 4^{ten} Potenz

Nach dem im Abschnitt A eingehend beschriebenen Verfahren wurden im Sinne eines numerischen Experimentes die Eigenwerte E_j des linearen Oszillators der 4^{ten} Potenz, $V(\xi) = \xi^4$ für Linearkombination $\Phi(\xi)$ (3) variablen Umfangs N ($N = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ und 40) berechnet. Die zum Vergleich herangezogenen wahren Eigenwerte dieses linearen Oszillators sind erstmals von BELL¹¹⁾ und dann, mit höherer Genauigkeit, von KILPATRICK & KILPATRICK⁴⁾ durch numerische Integration der SCHRÖDINGER-Gleichung (2) ermittelt worden¹²⁾. Im Vordergrund des Interesses stand vor allem die Frage nach der Konvergenz der durch den Umfang N von $\Phi(\xi)$ bestimmten Näherungswerte E_j aus (4) zu den bekannten, wahren Eigenwerten des linearen Oszillators der 4^{ten} Potenz.

Die Näherungen niedriger Ordnung ($N = 2$ bis 12) wurden unter Verwendung der früher tabellierten Werte der Matrixelemente H_{nm} ¹⁾ von Hand gerechnet. Die Matrizen $H = (H_{nm})$ lassen sich, da $V(\xi) = \xi^4$ symmetrisch relativ zu $\xi = 0$ ist, faktorisieren, so dass z. B. das Eigenwertproblem (4) für $N = 12$ die Form (27) annimmt.

Es sei bemerkt, dass (27) auch alle Elemente H_{nm} der niedrigen Näherungen enthält, in dem z. B. $N = 8$ in (27) nur die Zeilen und Kolonnen der Indizes 5, 6, 11 und 12 zu streichen sind.

Die Eigenwerte der Näherung $N = 40$ wurden durch Eingabe der Grösse $v_4 = 1$, $v_l = 0$ für $l \neq 4$ und von $N/2 = 20$, getrennt für die symmetrischen und antisymmetrischen Anteile nach dem unter A beschriebenen Verfahren berechnet.

Die Tab. I und II enthalten die so gewonnenen Eigenwerte sowie jene, die der Arbeit von KILPATRICK & KILPATRICK⁴⁾ entnommen wurden. Wie ersichtlich, konvergiert das Verfahren, insbesondere was die untersten Energieniveaus betrifft, schnell, wenn auch unregelmässig, was, am untersten Eigenwert E_0 demonstriert, aus der Zusammenstellung auf S. 2298 oben hervorgeht. Δ bedeutet die Differenz zwischen den Eigenwerten zweier aufeinanderfolgender Näherungen N .

Für den Typus der Konvergenz lässt sich keine einfache, allgemeine Beziehung ableiten, die eine Schätzung der Güte der Näherung N erlauben würde. Hingegen zeigt die Tab. I, dass bereits die Näherung $N = 8$, die sich in diesem Fall bequem

¹¹⁾ R. P. BELL, Proc. Roy. Soc. [A] **183**, 328 (1945).

¹²⁾ Betreffend die von KILPATRICK & KILPATRICK⁴⁾ verwendete numerische Methode siehe W. E. MILNE, Phys. Review **35**, 863 (1930).

und mit minimem numerischem Aufwand von Hand berechnen lässt, bereits jene den experimentell erzielbaren Genauigkeiten oder der Güte der durch das gewählte Molekelmodell bedingten Näherung adäquate Lösungen für die beiden untersten Energieniveaus liefert, die in vielen Fällen allein von Interesse sind.

N	E_0	Δ
2	2,5000	0,3578
4	2,1422	
6	2,1415	0,0007
8	2,1301	0,0114
10	2,1226	0,0075
12	2,1209	0,0017
⋮	⋮	
40	2,120724	
Wahrer Wert ⁴⁾ : 2,120722		

Tabelle I. Eigenwerte E_j der Näherungen $N = 2, 4, 6, 8, 10$ und 12 für den linearen Oszillator der 4^{ten} Potenz. Einheit: $\hbar\omega_0/4$

j	Näherungen N						Symmetrie ¹³⁾
	2	4	6	8	10	12	
0	2,5000	2,1422	2,1415	2,1301	2,1226	2,1209	A
1	10,5000	7,8786	7,6266	7,6251	7,6139	7,6035	B
2		24,858	16,715	15,152	14,943	14,941	A
3		47,121	29,552	24,771	23,531	23,327	B
4			78,643	47,923	37,641	33,930	A
5			120,32	73,052	55,084	47,226	B
6				172,80	105,82	78,169	A
7				236,55	146,88	107,66	B
8					311,98	196,79	A
9					399,39	225,99	B
10						499,05	A
11						611,19	B

Für kleine N lassen sich dann auch, entsprechend den üblichen Methoden, die Koeffizienten c_{jn} der zum Eigenwert E_j gehörigen Linearkombinationen (28) berechnen. Als Beispiele seien hier die Linearkombinationen der Näherungen $N = 2$

$$\Phi_j(\xi) = \sum_{n=0}^{N-1} c_{jn} u_n(\xi) \quad (28)$$

¹³⁾ Die Symmetrie bezieht sich auf die zu E_j gehörigen Linearkombinationen $\Phi(\xi)$. A bedeutet symmetrisch, B antisymmetrisch relativ zum Ursprung $\xi = 0$.

Tabelle II. *Eigenwerte E_j der Näherung $N = 40$ und exakte Eigenwerte für den Oszillator der 4^{ten} Potenz. Einheit: $\hbar\omega_0/4$*

j	E_j		$\Delta E_j^{14)}$	j	E_j
	$N = 40$	4)			
0	2,120724	2,120722	0,000002	20	479,182651
1	7,599346	7,599346	0,000000	21	545,192379
2	14,911395	14,91144	-0,00004	22	678,910591
3	23,289493	23,28950	-0,00001	23	764,304365
4	32,523651	32,52366	-0,00001	24	950,707778
5	42,476792	42,4768	0,0000	25	1059,538773
6	53,057012	53,056948	0,000064	26	1315,847666
7	64,197317	64,197196	0,000121	27	1452,947700
8	75,850732	75,846042	0,004690	28	1802,871515
9	87,981257	87,962316	0,018941	29	1973,986989
10	100,552518	100,512510	0,040008	30	2451,551910
11	113,584261	113,468428	0,115833	31	2663,529559
12	127,861077	126,806094	1,054983	32	3320,510117
13	144,479504	140,504790	3,974714	33	3581,621729
14	168,231330	154,546402	13,684928	34	4503,870071
15	193,793233	168,914932	24,878301	35	4824,612594
16	234,758855	183,596135	51,162720	36	6175,835944
17	271,500909			37	6571,578828
18	335,288599			38	8765,555914
19	385,291398			39	9268,493627

und 4 sowie diejenigen der jeweils vier untersten Eigenwerte E_j mit $j = 0, 1, 2$ und 3 der Näherungen $N = 6, 8, 10$ und 12 angegeben. Alle Linearkombinationen sind normiert, d. h. dass die Koeffizienten c_{jn} der Bedingung (29) genügen:

$$\sum_{n=0}^{N-1} c_{jn}^2 = 1 \tag{29}$$

Näherung $N = 2$

$$\Phi_0(\xi) = 1,0000 u_0(\xi)$$

$$\Phi_1(\xi) = 1,0000 u_1(\xi)$$

Näherung $N = 4$

$$\Phi_0(\xi) = 0,9921 u_0(\xi) - 0,1255 u_2(\xi)$$

$$\Phi_1(\xi) = 0,9660 u_1(\xi) - 0,2585 u_3(\xi)$$

$$\Phi_2(\xi) = 0,1255 u_0(\xi) + 0,9921 u_2(\xi)$$

$$\Phi_3(\xi) = 0,2585 u_1(\xi) + 0,9660 u_3(\xi) \tag{30}$$

Näherung $N = 6$

$$\Phi_0(\xi) = 0,9916 u_0(\xi) - 0,1290 u_2(\xi) + 0,0038 u_4(\xi)$$

$$\Phi_1(\xi) = 0,9475 u_1(\xi) - 0,3134 u_3(\xi) + 0,0635 u_5(\xi)$$

$$\Phi_2(\xi) = 0,1214 u_0(\xi) + 0,9240 u_2(\xi) - 0,3626 u_4(\xi)$$

$$\Phi_3(\xi) = 0,3086 u_1(\xi) + 0,8446 u_3(\xi) - 0,4374 u_5(\xi)$$

¹⁴⁾ ΔE_j bedeutet die Differenz zwischen den für $N = 40$ gefundenen Näherungswerten und denen von KILPATRICK & KILPATRICK⁴⁾ angegebenen.

Näherung $N = 8$

$$\Phi_0(\xi) = 0,9922 u_0(\xi) - 0,1238 u_2(\xi) - 0,0069 u_4(\xi) + 0,0112 u_6(\xi)$$

$$\Phi_1(\xi) = 0,9465 u_1(\xi) - 0,3155 u_3(\xi) + 0,0675 u_5(\xi) - 0,0039 u_7(\xi)$$

$$\Phi_2(\xi) = 0,1034 u_0(\xi) + 0,8670 u_2(\xi) - 0,4673 u_4(\xi) + 0,1386 u_6(\xi)$$

$$\Phi_3(\xi) = 0,2877 u_1(\xi) + 0,7387 u_3(\xi) - 0,5717 u_5(\xi) + 0,2113 u_7(\xi)$$

Näherung $N = 10$

$$\Phi_0(\xi) = 0,9921 u_0(\xi) - 0,1235 u_2(\xi) - 0,0102 u_4(\xi) + 0,0180 u_6(\xi) - 0,0072 u_8(\xi)$$

$$\Phi_1(\xi) = 0,9474 u_1(\xi) - 0,3138 u_3(\xi) + 0,0621 u_5(\xi) - 0,0049 u_7(\xi) - 0,0084 u_9(\xi) \quad (30)$$

$$\Phi_2(\xi) = 0,0969 u_0(\xi) + 0,8476 u_2(\xi) - 0,4866 u_4(\xi) + 0,1833 u_6(\xi) - 0,0421 u_8(\xi)$$

$$\Phi_3(\xi) = 0,2637 u_1(\xi) + 0,6852 u_3(\xi) - 0,5982 u_5(\xi) + 0,3070 u_7(\xi) - 0,0945 u_9(\xi)$$

Näherung $N = 12$

$$\Phi_0(\xi) = 0,9920 u_0(\xi) - 0,1239 u_2(\xi) - 0,0105 u_4(\xi) + 0,0194 u_6(\xi) - 0,0100 u_8(\xi) + 0,0029 u_{10}(\xi)$$

$$\Phi_1(\xi) = 0,9473 u_1(\xi) - 0,3140 u_3(\xi) + 0,0607 u_5(\xi) - 0,0091 u_7(\xi) - 0,0153 u_9(\xi) + 0,0068 u_{11}(\xi)$$

$$\Phi_2(\xi) = 0,0964 u_0(\xi) + 0,8463 u_2(\xi) - 0,4874 u_4(\xi) + 0,1864 u_6(\xi) - 0,0472 u_8(\xi) + 0,0039 u_{10}(\xi)$$

$$\Phi_3(\xi) = 0,2544 u_1(\xi) + 0,6683 u_3(\xi) - 0,5997 u_5(\xi) + 0,3322 u_7(\xi) - 0,1330 u_9(\xi) + 0,0330 u_{11}(\xi)$$

Die explizite Kenntnis der Linearkombinationen $\Phi_j(\xi)$ ist vor allem im Hinblick auf anschliessende Störungsrechnungen, Berechnungen der für die Spektroskopie wichtigen Übergangintegrale Q oder anderer auf der Kenntnis von $\Phi_j(\xi)$ basierender Berechnungen von Interesse. Als illustrierende Beispiele seien im Abschnitt C die Berechnung der Übergangintegrale Q und die Störungsrechnung 1. Ordnung anhand der Linearkombinationen (30) des Oszillators der 4^{ten} Potenz besprochen.

C. Verwendung der Linearkombinationen $\Phi_j(\xi)$

Liegen für die Eigenwerte E_j die entsprechenden normierten Linearkombinationen $\Phi_j(\xi)$ (28) vor, so lassen sich aus diesen leicht weitere Aussagen gewinnen. Dabei werden solche zusätzliche Rechnungen durch die Orthogonalitätseigenschaften der HERMITE'schen Funktionen $u_n(\xi)$ (31)

$$u_n(\xi) = N_n H_n(\xi) e^{-\xi^2/2} \quad (31)$$

(worin N_n den Normierungsfaktor und $H_n(\xi)$ das HERMITE'sche Polynom vom Grade n darstellen) und durch die für $H_n(\xi)$ geltenden Rekursionsformeln (32) und (33) wesentlich erleichtert.

$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi) \quad (32)$$

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = 2n H_{n-1}(\xi) \quad (33)$$

Als Beispiel seien die Berechnung der Übergangintegrale Q_{ij} und die Störungsrechnung 1. Ordnung besprochen.

1. *Übergangintegrale.* Als Übergangintegral zwischen den (hier als reell vorausgesetzten) Eigenfunktionen $\Psi_i(x)$ und $\Psi_j(x)$ bezeichnet man den Ausdruck (34)^{2b}):

$$Q_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_i(x) x \Psi_j(x) dx \quad (34)$$

Dieser nimmt, bezogen auf die Näherungen $\Phi_i(\xi)$ und $\Phi_j(\xi)$ (28) die folgende Form an:

$$\begin{aligned}
 Q'_{ij} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_i(\xi) \xi \Phi_j(\xi) d\xi \\
 &= \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{N-1} c_{in} c_{jm} \int_{-\infty}^{+\infty} u_n(\xi) \xi u_m(\xi) d\xi \\
 &= \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{N-1} c_{in} c_{jm} \mathcal{E}_{nm},
 \end{aligned}
 \tag{35}$$

worin die Grössen \mathcal{E}_{nm} die Übergangintegrale

$$\mathcal{E}_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} u_n(\xi) \xi u_m(\xi) d\xi
 \tag{36}$$

des linearen harmonischen Oszillators darstellen¹⁵⁾. Diese sind, wie man sich durch Einsetzen von (31) und (32) in (36) überzeugen kann, nur dann von Null verschieden, wenn $m = n + 1$ oder $n - 1$ ist:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{E}_{n\ n+1} &= \sqrt{\frac{n+1}{2}}, \\
 \mathcal{E}_{n\ n-1} &= \sqrt{\frac{n}{2}}, \\
 \mathcal{E}_{nm} &= 0 \text{ wenn } m \neq n+1, n-1.
 \end{aligned}
 \tag{37}$$

Zusammenfassend ausgedrückt, ergibt sich für die Grössen \mathcal{E}_{nm} :

$$\mathcal{E}_{nm} = \sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n\ m-1} + \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n\ m+1}.
 \tag{38}$$

Setzt man den Ausdruck (38) in (35) ein, so erhält man für das Übergangintegral Q'_{ij} die Beziehung (39)

$$Q'_{ij} = \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{N-1} c_{in} c_{jm} \left(\sqrt{\frac{n+1}{2}} \delta_{n\ m-1} + \sqrt{\frac{n}{2}} \delta_{n\ m+1} \right),
 \tag{39}$$

Tabelle III. Übergangintegrale Q'_{ij} des Oszillators der 4^{ten} Potenz berechnet entsprechend (40) aus den Linearkombinationen (30)

$N =$	2	4	6	8	10	12	4) 16)
Q'_{01}	0,707	0,596	0,590	0,598	0,601	0,601	0,6008
Q'_{03}	–	0,001	0,045	0,047	0,037	0,033	0,0324
Q'_{12}	–	0,730	0,726	0,728	0,730	0,729	0,7343
Q'_{23}	–	1,453	1,085	0,907	0,840	0,830	0,8389

die für die praktische Berechnung von Q'_{ij} am bequemsten in der Form (40) geschrieben wird.

$$Q'_{ij} = \sum_{n=0}^{N-2} \sqrt{\frac{n+1}{2}} c_{in} c_{jn+1} + \sum_{n=1}^{N-1} \sqrt{\frac{n}{2}} c_{in} c_{jn-1}
 \tag{40}$$

¹⁵⁾ H. EYRING, J. WALTER & G. E. KIMBALL, Quantum Chemistry, New York 1944, p. 117.

Wendet man die Formel (40) auf die Linearkombinationen (30) des Oszillators der 4^{ten} Potenz an, so erhält man die in der Tab. III angegebenen Näherungswerte Q'_{ij} der Übergangintegrale Q_{ij} dieses Oszillators.

2. *Störungsrechnung 1. Ordnung.* Die Störungen ΔE_j der Eigenwerte E_j , die durch ein zum Potential (1a) zusätzliches Störpotential $W(\xi)$ hervorgerufen werden, berechnet man entsprechend der allgemeinen Formel (41)^{2c)}

$$\Delta E_j = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_j(\xi) W(\xi) \Phi_j(\xi) d\xi, \tag{41}$$

in der $\Phi_j(\xi)$ die normierte, zu E_j gehörige Linearkombination (28) bedeutet.

Als illustrierendes Beispiel sei hier kurz der spezielle Fall erläutert, dass $W(\xi)$ eine quadratische Funktion der Form (42) ist:

$$W(\xi) = \omega_1 \xi + \omega_2 \xi^2. \tag{42}$$

Auf den allgemeineren Fall, nämlich dass $W(\xi)$ ebenfalls ein Polynom vom Typus (1a) ist, soll in anderem Zusammenhang zurückgekommen werden. Er unterscheidet sich nicht prinzipiell vom hier angegebenen Beispiel.

Setzt man (42) in (41) ein, so erhält man unter zweimaliger Berücksichtigung der Rekursionsformel (32) die Beziehung (43)

$$\Delta E_j = \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{N-1} c_{jn} c_{jm} (h_{nm}^{(1)} \cdot w_1 + h_{nm}^{(2)} \cdot w_2), \tag{43}$$

in der die Grössen $h_{nm}^{(1)}$ die folgende, bereits in der 1. Mitteilung abgeleitete Bedeutung (44) haben:

$$\begin{aligned} h_{nn+1}^{(1)} &= \sqrt{\frac{n+1}{2}}; & h_{nn-1}^{(1)} &= \sqrt{\frac{n}{2}}; & \text{sonst } h_{nm}^{(1)} &= 0; \\ h_{nn+2}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sqrt{(n+1)(n+2)}; & h_{nn}^{(2)} &= n + \frac{1}{2}; & h_{nn-2}^{(2)} &= \frac{1}{2} \sqrt{n(n-1)}; & \text{sonst } h_{nm}^{(2)} &= 0. \end{aligned} \tag{44}$$

	c_{j0}	c_{j1}	c_{j2}	c_{j3}	c_{j4}
\times	\times	\times	\times	\times	\times
$c_{j0} \times$	$w_2/2$	$w_1 \sqrt{1/2}$	$w_2 \sqrt{2/2}$	0	0
$c_{j1} \times$	$w_1 \sqrt{1/2}$	$3w_2/2$	$w_1 \sqrt{2/2}$	$w_2 \sqrt{6/2}$	0
$c_{j2} \times$	$w_2 \sqrt{2/2}$	$w_1 \sqrt{2/2}$	$5w_2/2$	$w_1 \sqrt{3/2}$	$w_2 \sqrt{12/2}$
$c_{j3} \times$	0	$w_2 \sqrt{6/2}$	$w_1 \sqrt{3/2}$	$7w_2/2$	$w_1 \sqrt{4/2}$
$c_{j4} \times$	0	0	$w_2 \sqrt{12/2}$	$w_1 \sqrt{4/2}$	$9w_2/2$
·	·	·	·	·	·
·	·	·	·	·	·
·	·	·	·	·	·
·	·	·	·	·	·

$\underbrace{\hspace{15em}}_{\Sigma}$
 \downarrow
 ΔE_j

(45)

¹⁶⁾ Durch numerische Integration aus den wahren Eigenfunktionen $\Psi(\xi)$ berechnet: E. HEILBRONNER, H. RUTISHAUSER & F. GERSON, *Helv.* **42**, 2304 (1959).

Die Berechnung von ΔE_j , entsprechend der Beziehung (43) geschieht so, dass man die Grössen $w_1 h_{nm}^{(1)} + w_2 h_{nm}^{(2)}$ in einem quadratischen Schema anordnet, zeilenweise und kolonnenweise mit c_{jn} multipliziert und die N^2 Grössen (von denen ein Grössteil Null ist) summiert (vgl. Schema 45).

Abschliessend sei bemerkt, dass das hier beschriebene Verfahren als Ganzes auf die programmierte Berechnung der durch das Potential $V(\xi)$ (1a) definierten ein-dimensionalen Eigenwertprobleme zugeschnitten ist. Wie das vorliegende numerische Experiment zeigt, liefert aber der Ansatz (3a) bereits für kleine N (≈ 6 bis 12) Resultate, die sich leicht von Hand berechnen lassen und die für viele Fälle hinreichend genau sein dürften.

E. HEILBRONNER und F. GERSON danken der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT in Basel für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY

A method for calculating the eigenvalues of a particle moving in a one-dimensional potential, given as $V(\xi) = v_1 \xi + v_2 \xi^2 + v_3 \xi^3 + \dots$ is described. It is a variational method which makes use of linear combinations of HERMITE orthogonal functions

$\Phi(\xi) = \sum_{n=0}^{N-1} c_n u_n(\xi)$, the recursion properties of which allow for the calculation of the matrix elements H_{nm} and S_{nm} in closed form without involving any further approximation. As the matrix $H = (H_{nm})$ is a band matrix, the corresponding eigenvalue problem can be solved by applying the LR-transformation, which yields the eigenvalues in the order of their stability, so that the calculation may be stopped after the required number of the lowest levels has been calculated.

The linear fourth power oscillator has been recalculated as a numerical experiment. It is shown that approximations of low order ($N = 6$ to 12) give results which for the levels E_0 to E_4 are accurate for all practical purposes (e.g. calculation of transition probabilities; first order perturbation calculation). For low values of N such calculations are easily performed by hand.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
und
Institut für angewandte Mathematik
an der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich