

Numerische Lösung der 2- und 3-dimensionalen Schrödinger-Gleichung für beliebige Molekülpotentiale durch iterative Variation numerischer Testfunktionen mit einem Digitalrechner

I. Theoretische Grundlagen — Beschreibung eines Rechenprogramms zur Lösung der 2-dimensionalen Schrödinger-Gleichung

FRIEDRICH FRANZ SEELIG

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. **20 a**, 416—427 [1965]; eingegangen am 2. Dezember 1964)

Ausgehend von der bekannten Tatsache, daß die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Elektron äquivalent ist zur Ermittlung der zum niedrigsten Wert der Energie gehörenden Testfunktion bei gleichzeitiger Orthogonalität der zu verschiedenen Zuständen gehörenden Funktionen, wird der Erwartungswert der Energie für nicht-analytische, in einem zwei- bzw. dreidimensionalen Raster definierte Funktionen formuliert. Aus diesem Ausdruck wird ein Kriterium entwickelt, das es gestattet, aus einer auf einfache Weise vorgegebenen Testfunktion durch iterative Punkt-für-Punkt-Variation mit einem Digitalrechner die innerhalb vorgegebener Grenzen jeweils energieärmste und daher beste Funktion aufzubauen. Die Varianz * der endgültigen Funktion wird berechnet, aber nicht zur Steuerung des Rechenvorganges benutzt. Ein FORTRAN II-Programm zur Berechnung zweidimensionaler Wellenfunktionen wird skizziert. Dieses wurde an der Rechenanlage IBM 7090 (mit 32 768 Kernspeicherplätzen) des Deutschen Rechenzentrums, Darmstadt, an vielen Beispielen erprobt.

Bei den meisten Ein- und Vielelektronenmodellen der Quantenmechanik der Moleküle werden im ganzen Molekülbereich definierte Einelektronenwellenfunktionen (molecular orbitals, m.o.'s) benötigt; Korrelationsfunktionen, welche die Koordinaten von zwei oder mehr Elektronen enthalten und nicht weiter zerlegt werden können, sind im allgemeinen nur begrenzt anwendbar oder nur für sehr kleine Moleküle mit wenigen Elektronen zu erlangen. Für stationäre Zustände können die Einelektron-Wellenfunktionen als reell angenommen werden.

Da die für ein herausgegriffenes Elektron formulierte SCHRÖDINGER-Gleichung — von wenigen Einzelfällen abgesehen — nicht in mathematisch geschlossener Form gelöst werden kann, werden verschiedene Wege beschritten, Testfunktionen so zu variieren, daß innerhalb des gesteckten Rahmens zum kleinsten Wert der Energie gehörende und damit nach dem Variationsprinzip beste Näherungen an die Eigenfunktionen erhalten werden.

Da im Grenzfall großer Atomabstände im Molekül isolierte Atome mit Atomfunktionen entstehen, wer-

den bei den meisten Ansätzen Linearkombinationen von mehr oder weniger begrenzten Sätzen von Atomfunktionen verwendet: in diesem Verfahren (LCAO-Methode) werden die Koeffizienten c_{ir} der Atomfunktionen φ_r als Variationsparameter benutzt, um das i -te Molekülorbital ψ_i zu bekommen. Es ist also bei einem N -atomigen Molekül

$$\psi_i = \sum_{r=1}^N c_{ir} \varphi_r.$$

Dabei sind die Atomfunktionen φ_r im allgemeinen analytische Funktionen der Koordinaten des Atoms r , wobei jene ihrerseits variierbare Parameter enthalten können.

Andere Verfahren, insbesondere das von FROST¹ und das von CONROY², die zwar nicht Linearkombinationen von Atomfunktionen, aber auch analytische Testfunktionen in Reihendarstellung mit mehreren variierbaren Parametern benutzen, erhalten die besten Testfunktionen durch Minimierung der Varianz (Summe der Quadrate der Abweichung der lokalen Energie von der mittleren oder, sofern ab-

* Unter Varianz einer Funktion soll in dieser Arbeit die Varianz der Energie verstanden werden, die dieser Funktion entspricht.

¹ A. A. FROST, J. Chem. Phys. **10**, 240 [1942]. — A. A. FROST, R. E. KELLOGG u. G. C. CURTIS, Rev. Mod. Phys. **32**, 313 [1960]. — A. A. FROST, R. E. KELLOGG, B. M. GIMARC u. J. D. SCARGLE, J. Chem. Phys. **35**, 827 [1961].

² H. CONROY, J. Chem. Phys. **41**, 1327, 1336, 1341 [1964].



schätzbar, wahren Energie, jeweils multipliziert mit einer geeigneten Gewichtsfunktion) an mehreren herausgegriffenen Punkten.

Allen Verfahren mit analytischen Funktionen, die für jeden beliebigen Punkt angegeben werden können, ist der Vorteil gemeinsam, daß der Differentialoperator der kinetischen Energie exakt angewendet werden kann; ein gemeinsamer Nachteil ist dagegen, daß die Güte der Näherungsfunktionen und Energien prinzipiell von der Wahl des *endlichen* Satzes von Basisfunktionen abhängt, da die Eigenfunktionen nur durch ein *vollständiges* Orthogonalsystem dargestellt werden können und unter Umständen auch die höheren Glieder noch beträchtliche Anteile haben. Dadurch sind die Basisfunktionen nur durch genügend gute Vorkenntnisse der Eigenschaften des betrachteten Moleküls hinreichend gut zu formulieren und ohne allzu große Fehler in ihrer Zahl zu beschränken. Eine anders konzipierte Richtung, die früh von HARTREE³ und FOCK⁴ bei der Berechnung der Atome vertreten wurde, verzichtet von vornherein auf eine analytische Darstellung und ordnet den Koordinaten numerische Wellenfunktionen in Tabellenform zu, wobei die Funktionen im Falle der Radialkomponenten der Atomfunktionen in einem eindimensionalen Raster endlicher Rasterbreite definiert sind. Man hat den Nachteil, daß der Differentialoperator der kinetischen Energie nur noch näherungsweise angewendet werden kann, daß die Funktionswerte für beliebige Koordinaten nur noch durch Interpolation gewonnen werden können, vor allem aber, daß jeder einzelne Funktionswert nun einen variierbaren Parameter darstellt, wodurch bei hinreichend guter Approximation eine sehr große Zahl von Parametern entsteht, und damit das Variationsproblem nur mit großem Rechenaufwand behandelt werden kann. Dem steht als Vorteil gegenüber, daß man bei gegebenem Potential ohne subtile Vorkenntnisse der spezifischen Eigenschaften des Moleküls nach einer einfachen trial-and-error-Vorschrift sich an die beste Funktion herantasten kann und daß dies im Prinzip beliebig genau durch ein entsprechend feines Raster geschehen kann. Dieser Vorteil macht sich besonders bei self-consistent-field-Rechnungen bemerkbar, bei denen das Potential in komplizierter Weise von den Einelektron-Wellenfunktionen abhängt.

³ D. R. HARTREE, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, 111, 426 [1928].

⁴ V. FOCK, Z. Phys. **61**, 126 [1930].

HANS KUHN und Mitarbeiter⁵ konstruierten zur Lösung der zweidimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung, wie sie in der zweidimensionalen Elektronengasmethode auftritt, einen Analogrechner aus gekoppelten Schwingkreisen; die Amplituden der Wechselspannung an diesen Schwingkreisen gehorchen im stationären Fall einer Differenzengleichung, die analog ist zu der Differenzengleichung

$$\frac{1}{(\Delta s)^2} \frac{1}{2} [4 \Phi_{i,j} - \Phi_{i+1,j} - \Phi_{i-1,j} - \Phi_{i,j+1} - \Phi_{i,j-1}] + V_{i,j} \Phi_{i,j} = E \Phi_{i,j} \quad (1)$$

(in atomaren Einheiten),

die sich aus der SCHRÖDINGER-Gleichung bei Vernachlässigung höherer Glieder der TAYLOR-Reihe (ab 4. Ableitung) ergibt, falls man sich ein Quadratgitter in die x, y -Ebene gelegt denkt und $\Phi_{i,j}$ den Wert der Wellenfunktion in der Mitte des in der x -Richtung i -ten und in der y -Richtung j -ten Quadrats darstellt und Δs die Seitenlänge eines Quadrats ist. Mit dem Verfahren ist also die Wellenfunktion in nicht-analytischer Form durch eine endliche Zahl von Funktionswerten $\Phi_{i,j}$ gegeben. Der Apparat ist eine Einzelkonstruktion und erfordert spezielles Hilfspersonal.

In der vorliegenden Arbeit soll nun eine numerische Näherungs-Methode beschrieben werden, die grundsätzlich unabhängig von Apparaten ist, da es sich um eine reine Rechenmethode handelt. Die anfallende große Rechenarbeit wurde im zweidimensionalen Fall für einen Digitalrechner programmiert, je ein Programm für Zylinder- und für dreidimensionale kartesische Koordinaten ist in Vorbereitung und soll im Teil II beschrieben werden.

1. Prinzip

Bekanntlich ist die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für ein Elektron

$$\mathcal{H} \Psi = E \Psi \quad (2)$$

$$\text{mit } \mathcal{H} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V(x, y, z) \quad (3)$$

(in atomaren Einheiten)

im Fall der Funktion Ψ_1 mit der insgesamt niedrigsten Energie äquivalent mit dem Aufsuchen einer solchen Testfunktion $\Phi(x, y, z)$, die den Ausdruck

⁵ H. KUHN, Experientia **9**, 41 [1953]; Chimia **9**, 237 [1955]; Angew. Chemie **71**, 93 [1959]; Chimia **15**, 53 [1961]; F. P. SCHÄFER, Dissertation, Marburg 1960.

für den Erwartungswert der Energie

$$W = \frac{\iiint \Phi \mathcal{H} \Phi \, dx \, dy \, dz}{\iiint \Phi^2 \, dx \, dy \, dz} \quad (4)$$

zum Minimum macht. (Es werden nur reelle Lösungen betrachtet; alle in dieser Arbeit auftauchenden Integrationen sind über den ganzen Raum zu erstrecken.) Die höheren Funktionen Ψ_l mit $l > 1$ können in derselben Weise erhalten werden, wenn gleichzeitig noch die Bedingung erfüllt wird, daß die gesuchte Funktion orthogonal zu allen übrigen davor gefundenen Funktionen niedrigerer Energie ist, d. h. daß

$$\iiint \Phi_l \Phi_m \, dx \, dy \, dz = 0 \quad \text{gilt für alle } m < l. \quad (5)$$

Denkt man ein Gitter aus gleichen Elementarwürfeln der Kantenlänge Δs in das x, y, z -Koordinatensystem gelegt und ersetzt man die Testfunktion $\Phi(x_i, y_j, z_k)$ am Mittelpunkt des in x -Richtung i -ten, in y -Richtung j -ten, in z -Richtung k -ten Würfels durch $\Phi_{i,j,k}$, so geht (4) über in

$$\begin{aligned} \frac{1}{(\Delta s)^2} \{ & \frac{4}{3} [\Phi(x_i + \Delta s, y_j, z_k) + \Phi(x_i - \Delta s, y_j, z_k) - 2 \Phi(x_i, y_j, z_k)] \\ & - \frac{1}{12} [\Phi(x_i + 2 \Delta s, y_j, z_k) + \Phi(x_i - 2 \Delta s, y_j, z_k) - 2 \Phi(x_i, y_j, z_k)] \} \\ = & \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right)_{\substack{x=x_i \\ y=y_j \\ z=z_k}} - \frac{1}{90} (\Delta s)^4 \left(\frac{\partial^6 \Phi}{\partial x^6} \right)_{\substack{x=x_i \\ y=y_j \\ z=z_k}} + \text{höhere Potenzen von } \Delta s, \end{aligned} \quad (8)$$

und entsprechende Ausdrücke ergeben sich bei Vertauschen von x durch y bzw. z . Da die niedrigste Potenz von Δs in den Restgliedern von $\partial^2 \Phi / \partial x^2$ in (8) die vierte ist, und Entsprechendes für $\partial^2 \Phi / \partial y^2$ bzw. $\partial^2 \Phi / \partial z^2$ gilt, kann man bei hinreichend kleinem Δs $\mathcal{H} \Phi(x_i, y_j, z_k)$ folgendermaßen approximieren:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \Phi(x_i, y_j, z_k) \approx & \bar{\mathcal{H}} \Phi_{i,j,k} = \frac{1}{(\Delta s)^2} \{ \frac{2}{3} [6 \Phi_{i,j,k} - \Phi_{i+1,j,k} - \Phi_{i-1,j,k} - \Phi_{i,j+1,k} \\ & - \Phi_{i,j-1,k} - \Phi_{i,j,k+1} - \Phi_{i,j,k-1}] \\ & - \frac{1}{24} [6 \Phi_{i,j,k} - \Phi_{i+2,j,k} - \Phi_{i-2,j,k} - \Phi_{i,j+2,k} - \Phi_{i,j-2,k} - \Phi_{i,j,k+2} - \Phi_{i,j,k-2}] \} + V_{i,j,k} \Phi_{i,j,k} \end{aligned} \quad (9)$$

und damit

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}} = & \frac{1}{(\Delta s)^2} \{ \frac{2}{3} [6 - S_{+1}^{(i)} - S_{-1}^{(i)} - S_{+1}^{(j)} - S_{-1}^{(j)} - S_{+1}^{(k)} - S_{-1}^{(k)}] \\ & - \frac{1}{24} [6 - S_{+2}^{(i)} - S_{-2}^{(i)} - S_{+2}^{(j)} - S_{-2}^{(j)} - S_{+2}^{(k)} - S_{-2}^{(k)}] \} + V_{i,j,k} \end{aligned} \quad (10)$$

setzen, wenn man berücksichtigt, daß $x + \Delta s$ die x -Koordinate des Mittelpunktes des $(i+1)$ -ten Würfels in x -Richtung ist, und wenn man formale Substitutionsoperatoren mit

$$S_n^{(i)} \Phi_{i,j,k} = \Phi_{i+n,j,k} \quad (S_n^{(j)}, S_n^{(k)} \text{ entsprechend}) \quad (11)$$

einführt [Ausdrücke mit $S_n^{(i)}, S_n^{(j)}, S_n^{(k)}$ und $|n| \geq 3$ in (10) würde man bei höheren Näherungen erhalten].

Man fragt nun nach der Wirkung, welche die Änderung der Testfunktion irgend eines Würfels,

$$\begin{aligned} W = & \frac{\sum_i \sum_j \sum_k \Phi_{i,j,k} \mathcal{H} \Phi_{i,j,k} (\Delta s)^3}{\sum_i \sum_j \sum_k \Phi_{i,j,k}^2 (\Delta s)^3} \\ = & \frac{\sum_i \sum_j \sum_k \Phi_{i,j,k} \mathcal{H} \Phi_{i,j,k}}{\sum_i \sum_j \sum_k \Phi_{i,j,k}^2} \end{aligned} \quad (6)$$

und (5) über in

$$\sum_i \sum_j \sum_k (\Phi_{i,j,k})_l (\Phi_{i,j,k})_m = 0 \quad (m < l). \quad (7)$$

Dabei muß der ursprüngliche HAMILTON-Operator \mathcal{H} approximiert werden, da der Differentialoperator der kinetischen Energie auf die Funktion $\Phi_{i,j,k}$, die nur in diskreten Punkten (i, j, k) definiert ist, nicht mehr direkt angewendet werden kann. Durch Kombination von TAYLOR-Reihen für

$$\begin{aligned} \Phi(x_i + \Delta s, y_j, z_k) & \quad \Phi(x_i - \Delta s, y_j, z_k) \\ \Phi(x_i + 2 \Delta s, y_j, z_k) & \quad \Phi(x_i - 2 \Delta s, y_j, z_k) \end{aligned}$$

und entsprechenden Reihen für die Nachbarpunkte von $\Phi(x_i, y_j, z_k)$ in y - und z -Richtung erhält man

$\Phi_{l,m,n}$, um den Wert $\Delta \Phi$, also $\Phi_{l,m,n} \rightarrow \Phi_{l,m,n} + \Delta \Phi$, auf den Wert von \bar{W} hervorruft. Grundsätzlich erzeugt man durch den Übergang von $\Phi_{l,m,n}$ zu $\Phi_{l,m,n} + \Delta \Phi$ eine neue Testfunktion, die sich aber nur an einer Stelle, nämlich am Punkt (x_l, y_m, z_n) von der alten Funktion unterscheidet. Dabei geht \bar{W} in $\bar{W} + \Delta \bar{W}$ über. Ist $\Delta \bar{W}$ negativ, so ist die neue Funktion besser als die alte, ist $\Delta \bar{W}$ positiv, ist sie schlechter.

Wie man sofort sieht, ist es zur Berechnung des kritischen $\Delta \bar{W}$ nicht notwendig, den ganzen Aus-

druck (6) neu zu berechnen, da nach (6) und (9) nur der Beitrag des Würfels (l, m, n) und außerdem die Beiträge aller nächsten und übernächsten Würfel verändert werden.

Man erhält, wie im Anhang gezeigt wird,

$$\Delta \bar{W} = \frac{\Delta \Phi}{N + \Delta N} (A + B), \quad (12)$$

wobei $A = 2(\bar{H} \Phi_{l, m, n} - \bar{W} \Phi_{l, m, n})$, (13)

$$B = \Delta \Phi \cdot \left(\frac{15}{4} \frac{1}{(\Delta s)^2} + V_{l, m, n} - \bar{W} \right), \quad (14)$$

$$N = \sum_i \sum_j \sum_k \Phi_{i, j, k}^2 \quad (15)$$

und $\Delta N = (\Phi_{l, m, n} + \Delta \Phi)^2 - \Phi_{l, m, n}^2$
 $= \Delta \Phi (2 \Phi_{l, m, n} + \Delta \Phi)$. (16)

Da N immer positiv und damit auch $N + \Delta N$ wegen der Kleinheit von ΔN positiv ist, ergibt sich aus (12) mit $\Delta \bar{W} < 0$ eine einfache Vorschrift zur Erlangung einer besseren Testfunktion durch Variation des Werts der Testfunktion an der Stelle (l, m, n) von $\Phi_{l, m, n}$ zu $\Phi_{l, m, n} + \Delta \Phi$:

Man gibt zunächst einen Wert $\Delta \Phi = \delta > 0$ vor und berechnet nach (13) und (14) die Größen A und B . Wenn $(A + B) < 0$, so ist $\Phi_{l, m, n} + \Delta \Phi = \Phi_{l, m, n} + \delta$ statt $\Phi_{l, m, n}$ zu setzen, da dann nach (12) $\Delta \bar{W} < 0$ ist. Ist dagegen $(A + B) \geq 0$, so ist zu prüfen, ob $\Delta \Phi = -\delta$ zur Erniedrigung von \bar{W} führt; dies ist der Fall, wenn $(A + B)_{\Delta \Phi = -\delta} = (A - B)_{\Delta \Phi = -\delta} > 0$ ist; trifft dies zu, so ist $\Phi_{l, m, n} + \Delta \Phi = \Phi_{l, m, n} - \delta$ statt $\Phi_{l, m, n}$ zu nehmen. Ist aber gleichzeitig mit $(A + B) \geq 0$ auch $(A - B) \leq 0$, so bleibt der alte Wert $\Phi_{l, m, n}$ erhalten. Im Falle einer erfolgreichen Variation wird \bar{W} durch $\bar{W} + \Delta \bar{W}$ und N durch $N + \Delta N$ ersetzt. Nachdem in dieser Weise der neue Wert $\Phi_{l, m, n}$ festgelegt ist, wiederholt man den beschriebenen Prozeß beim nächstbenachbarten Würfel.

Es werden nacheinander alle Punkte (i, j, k) nach obigem Schema behandelt und dieser Cyclus wird so lange durchlaufen, bis \bar{W} am Anfang und am Ende eines Cyclus sich um weniger als einen vorgegebenen Wert unterscheidet. Dabei ist es notwendig, den Betrag von $\Delta \Phi$ auf den größten Absolutwert aller $\Phi_{i, j, k}$ zu beziehen, $\Delta \Phi$ zunächst relativ groß zu wählen und mit der Abnahme der $\Delta \bar{W}$ sinngemäß zu verkleinern, damit eine möglichst schnelle Konvergenz erreicht wird.

Das oben beschriebene Verfahren ist in dieser Form nur auf den Grundzustand anwendbar oder, falls Symmetrieelemente vorhanden sind und auf die Testfunktion angewendet werden, auf den niedrig-

sten Zustand einer Symmetrieklasse. Im Fall höherer Zustände mit mehreren Knotenflächen würde das Verfahren den niedrigsten Zustand (Wellenfunktion ψ_1) liefern. Dagegen kann man umgekehrt ein und dieselbe Anfangstestfunktion der richtigen Symmetrie für alle Zustände einer Symmetrieklasse benutzen, wenn man die Anteile der orthogonalen Funktionen niedrigerer Energie (ψ_i mit $i \leq q$), die nach dem Verfahren ermittelt seien, abzieht, wie anschließend gezeigt wird.

Bekanntlich läßt sich jede brauchbare Testfunktion Φ durch Linearkombination eines vollständigen Satzes orthogonaler Funktionen darstellen.

$$\Phi = \sum_{i=1}^n c_i \psi_i \quad \text{mit} \quad \iiint \psi_i \psi_j \, dx \, dy \, dz = \begin{cases} 1 & \text{für } i = j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases} \quad (17)$$

(es wird angenommen, daß Φ unnormiert, dagegen die ψ_i normiert sind; n ist im allgemeinen unendlich). Dann ist analog zur FOURIER-Analyse

$$\iiint \Phi \psi_j \, dx \, dy \, dz = \sum_i (c_i \iiint \psi_i \psi_j \, dx \, dy \, dz) = c_j. \quad (18)$$

Die im ganzen Raum definierten Funktionen ψ_i (mit $i \leq q$) seien bekannt. Jede zu diesen Funktionen orthogonale Testfunktion Φ' kann in der Form

$$\Phi' = \sum_{i>q} c_i \psi_i = \sum_{i=1}^q c_i \psi_i - \sum_{i=1}^q c_i \psi_i \quad (19)$$

dargestellt werden. Da aber für eine Testfunktion Φ die c_i in (17) (mit $i \leq q$) nach (18) berechnet werden können, kann man aus Φ eine zu allen ψ_i (mit $i \leq q$) orthogonale Testfunktion Φ' konstruieren. Es ist

$$\Phi' = \Phi - \sum_{i=1}^q [(\iiint \Phi \psi_i \, dx \, dy \, dz) \cdot \psi_i]. \quad (20)$$

Im Falle numerischer Funktionen erhält man anstelle von (20) für den Funktionswert am Ort (l, m, n) :

$$\Phi'_{l, m, n} = \Phi_{l, m, n} - \sum_{p=1}^q \left\{ \left[\sum_i \sum_j \sum_k \Phi_{i, j, k} \cdot (\psi_{i, j, k})_p \right. \right. \\ \left. \left. \cdot (\Delta s)^3 \cdot (\psi_{l, m, n})_p \right] \right\}. \quad (21)$$

Man variiert die so erhaltene Funktion Φ' unter wiederholter Orthogonalisierung nach (21) [wobei die Testfunktion des vorigen Cyclus die Stelle von Φ in (21) einnimmt]. Dies wird so lange wiederholt, bis der zu (6) analoge Ausdruck

$$\bar{W}' = \frac{\sum_i \sum_j \sum_k \Phi'_{i, j, k} \bar{H} \Phi'_{i, j, k}}{\sum_i \sum_j \sum_k \Phi'^2_{i, j, k}} \quad (22)$$

innerhalb der vorgegebenen Grenzen nicht mehr kleiner wird. Man erhält dann nach Normierung die Funktion ψ_{q+1} . Man kann also allgemein die Funktion ψ_1 allein durch Anwendung des Variationsprinzips erhalten. Mit diesem erhält man unter der Nebenbedingung (21) (mit $q=1$) die Funktion ψ_2 . Mit dem Variationsprinzip unter der Bedingung (21) (mit $q=2$) erhält man die Funktion ψ_3 usw.

Die Funktionen ψ_p müssen jeweils einer der irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Moleküls entsprechen. Genügt bereits Φ dieser Forderung, so brauchen in (20) bzw. (21) nur die ψ_i bzw. ψ_p derselben irreduziblen Darstellung wie Φ zur Erlangung von Φ' berücksichtigt zu werden. Werden nur einige Symmetrieelemente des Moleküls ausgenutzt, so sind alle ψ_i bzw. ψ_p mit gleichen Eigenschaften hinsichtlich dieser Symmetrieelemente wie Φ zu nehmen.

Es zeigt sich, daß das Abziehen der Anteile von bereits berechneten Funktionen niedrigerer Energie nach (21) am Anfang der Iterationen nur nach jedem 2. Cyclus, später bei kleinerer Variation $\Delta\Phi'$ nur nach jedem 3., 4. usw. Cyclus vorgenommen werden muß.

2. Rechenprogramm zur Lösung der zweidimensionalen Schrödinger-Gleichung

Es wurde ein Rechenprogramm (SE 18) in FORTRAN II entwickelt, das 32 700 Kernspeicherplätze (einschließlich Daten, Monitor und Bibliothekssprogrammen für die Ein- und Ausgabe) und 5 freie Magnetbandeinheiten als Zwischenspeicher benötigt und eine weitere Bandeinheit zum Speichern der Ergebnisse auf einem reservierten Band erfordert, falls diese Möglichkeit ausgenutzt werden soll. Es besteht aus einem Haupt- und 15 Unterprogrammen; als mathematische Bibliotheksroutine wird nur SQRTF (Programm zum Quadratwurzelziehen) benötigt. Obwohl die oben beschriebene Methode prinzipiell auf jedes beliebige Molekülpotential anwendbar ist⁶, wird in dem Unterprogramm zur Berechnung des Potentials vorausgesetzt, daß das Molekülpotential durch Superposition von zum jeweiligen Atomkern konzentrischen Atompotentialen und gegebenenfalls von zur jeweiligen Bindungsmitte konzentrischen Bindungsanteilen (Pseudoatome) erhalten werden

kann, so wie es in der Methode der projizierten Elektronendichte innerhalb des ElektronengasmodeLLs der π -Elektronensysteme tatsächlich zutrifft. Die Atompotentiale selbst werden als sogenannte Festdaten in Tabellenform in Abhängigkeit vom Abstand zum Atom eingegeben. Die Atome werden durch die Koordinaten und die Atomsorte (Nummer des Atompotentials) charakterisiert.

Es sind drei große zweidimensionale Felder zu 112×62 Rasterpunkten für die Wellenfunktion, das Potential und für Zwischenrechnungen vorgesehen. Der berechnete Bereich der Funktion darf aber nicht 108×58 Rasterpunkte überschreiten. Die Funktion selbst ist nur in dem Bereich von Null verschieden, wo das Potential negativ ist; dadurch wird eine Anpassung des Rands an die Konturen des Moleküls ermöglicht.

Es werden – soweit vorhanden und durch die Dateneingabe angezeigt – folgende Symmetrieelemente berücksichtigt (die Atomkerne des ebenen Moleküls sollen in der x, y -Ebene liegen): eine Symmetrieebene parallel zur x, z -Ebene, eine Symmetrieebene parallel zur y, z -Ebene und eine zweizählige Drehachse senkrecht zur x, y -Ebene. Drei-, vier- und sechszählige Drehachsen werden nicht berücksichtigt. Ist eine Symmetrieebene oder die Drehachse vorhanden, wird nur $1/2$ Molekül berechnet; es existieren dann 2 Symmetrieklassen. Sind beide Symmetrieebenen vorhanden, wird nur $1/4$ Molekül berechnet, und es existieren dann 4 Symmetrieklassen, die z. B. im Falle der Gruppe D_{2h} den zur x, y -Ebene antisymmetrischen irreduziblen Darstellungen entsprechen.

Wenn nicht die Funktionen eines ähnlichen Moleküls vom Band eingegeben werden, dient als Ausgangstestfunktion das Potential selbst, das im Falle einer Antisymmetrie der gesuchten Funktion mit der entsprechenden Koordinate multipliziert wird. Die Änderung der Testfunktion, $\Delta\Phi$, wird automatisch angepaßt; lediglich der größte und kleinste Wert von $\Delta\Phi$ wird eingegeben. Wenn nicht eine Funktion eines ähnlichen Moleküls vom Band eingegeben wird, werden die Iterationen zunächst im groben Raster durchgeführt, um am Anfang schnelle Verbesserung der Funktion zu erhalten, dann wird das Raster linear um den Faktor 2 verkleinert, die letzten Funktionswerte des groben Rasters interpoliert und die interpolierten Werte als Ausgangsfunktion im feineren Raster verwendet. Die Zahl der Verfeinerungen wird eingegeben. Ist die Zahl der gewünschten Funktionen

⁶ Eventuelle Singularitäten des Potentials verschwinden, wenn man das Potential am Mittelpunkt einer Rasterzelle durch das mittlere Potential dieser Zelle ersetzt.

im letzten Feinheitsgrad erreicht, so werden die Funktionen normiert, nach steigender Energie geordnet und die π -Elektronengesamtdichte aus den besetzten Funktionen berechnet. Nach Wunsch können alle errechneten Daten auf einem reservierten Band gespeichert werden.

Ebenfalls auf Wunsch können graphische Darstellungen von Potential, Funktionen und π -Elektronen-Gesamtdichte zur schnellen Orientierung mit ausgedruckt werden, in denen jedem Rasterpunkt je nach Größe des darzustellenden Werts ein Drucksymbol zugeordnet wird.

Ein ähnliches Programm (SE 19) berücksichtigt noch eine diagonale Symmetrieebene und dient speziell der Berechnung der nichtentarteten Zustände von Molekülen der Symmetrie D_{4h} (1/8 Molekül berechnet).

Jeweils ein Programm für SE 18 und SE 19 zum Auffüllen und Umordnen von reservierten Bändern und ein Programm zur Berechnung von Übergangsmomenten ergänzen die Programme SE 18 und SE 19.

Alle Programme wurden an der Datenverarbeitungsanlage IBM 7090 des Deutschen Rechenzentrums aufgebaut und erprobt; sie sind dort und beim Quantum Chemistry Program Exchange an der Indiana University, Bloomington, Ind., USA, hinterlegt.

3. Beispiele

a) Benzol

Eines der mit dem Programm SE 18 berechneten Moleküle ist das Benzol in der Näherung der zweidimensionalen Elektronengasmethode ($C-C$ -Bindungslänge = 1,397 Å; das zugrunde gelegte Atompotential des C-Atoms ist in Abb. 1⁷ dargestellt. Das Molekül-

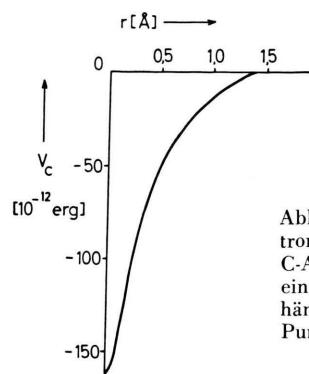


Abb. 1. Zweidimensionales Elektronengas-Modell: Anteil V_c eines C-Atoms zur potentiellen Energie eines π -Elektrons $V(x, y)$ in Abhängigkeit vom Abstand r des Punktes (x, y) vom Atommittelpunkt.

potential ergibt sich durch Superposition der Atompotentiale). Im groben Raster wurde mit einer Kantenlänge des Elementarquadrats (Rasterzelle) von $1,39/4 \text{ Å} = 0,3475 \text{ Å}$, im feinen Raster mit $1,39/8 \text{ Å} = 0,17375 \text{ Å}$ gerechnet. Es wurden als Symmetrieelemente zwei auf der Molekülebene und zueinander senkrecht stehende Symmetrieebenen verwendet; dies ergab eine Einteilung der Wellenfunktionen in 4 Symmetrieklassen (die hier nicht den irreduziblen Darstellungen entsprechen): ss, as, sa, aa mit s = symmetrisch, a = antisymmetrisch zu einer der Symmetrieebenen. Es wurde ein viertel Molekül in einem Feld von 18×20 Rasterzellen im feinen Raster berechnet.

Die Rechenergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt, wobei alle Werte bis auf die Varianz unabhängig von der wahren Genauigkeit mit 8 Ziffern aufgeführt sind; die letzte Ziffer ist in dem verwendeten Digitalrechner bei einfacher Genauigkeit nicht mehr signifikant.

In der Tabelle steht in der

1. Spalte die Funktionsnummer p (Funktionen geordnet nach steigender Energie),
2. Spalte die Symmetrieklasse KL,
3. Spalte die irreduzible Darstellung Γ der korrespondierenden dreidimensionalen, zur x, y -Ebene antisymmetrischen Wellenfunktion,
4. Spalte die Energie W_p in atomaren Einheiten,
5. Spalte die Energie W_p in 10^{-12} erg ,
6. Spalte die absolute Varianz S^8 in atomaren Einheiten,
7. Spalte die relative Varianz S_{rel}^9 .

Die Abweichungen der Normierungsintegrale

$$\delta_{pp} = \sum_i \sum_j (\psi_{i,j})_p^2 (\Delta s)^2 \quad (25)$$

vom theoretischen Wert 1 betragen infolge der begrenzten Genauigkeit des Digitalrechners bis zu $4 \cdot 10^{-8}$. Die Orthogonalitätsintegrale

$$\delta_{pq} = \sum_i \sum_j (\psi_{i,j})_p (\psi_{i,j})_q (\Delta s)^2 \quad (p \neq q) \quad (26)$$

wurden nur für Funktionen mit $p \neq q$ innerhalb derselben Symmetrieklasse berechnet (Funktionen 1 und 5 bzw. 3 und 6); sie hatten die Werte $-0,24 \cdot 10^{-8}$ bzw. $0,49 \cdot 10^{-8}$. Zu beachten ist, daß die beiden entarteten Zustände der irreduziblen Darstellungen E_{1g} und E_{2u}

⁸ Die absolute Varianz S_p der p -ten Funktion ergibt sich zu

$$S_p = \frac{\sum_i \sum_j [\mathcal{H}(\psi_{i,j})_p - \bar{W}_p(\psi_{i,j})_p]^2 (\Delta s)^2}{\sum_i \sum_j (\psi_{i,j})_p^2 (\Delta s)^2} \quad (23)$$

$$= \frac{\sum_i \sum_j [\mathcal{H}(\psi_{i,j})_p]^2}{\sum_i \sum_j (\psi_{i,j})_p^2} - \bar{W}_p^2$$

wobei der Operator \mathcal{H} für den vorliegenden zweidimensionalen Fall analog zu (10) definiert ist.

⁹ Die relative Varianz $S_{\text{rel},p}$ der p -ten Funktion ist

$$S_{\text{rel},p} = S_p / \bar{W}_p^2. \quad (24)$$

p	KL	Γ	W_p (at. Einh.)	$W_p (10^{-12} \text{ erg})$	S (at. Einh.)	S_{rel}
1	1	A_{2u}	-1,4876071	-64,850598	$1,788 \cdot 10^{-6}$ ¹⁰	$8,080 \cdot 10^{-7}$
2	3	E_{1g}	-1,3897838	-60,586096	$3,058 \cdot 10^{-5}$	$1,583 \cdot 10^{-5}$
3	2	E_{1g}	-1,3895117	-60,574234	$3,973 \cdot 10^{-5}$	$2,058 \cdot 10^{-5}$
4	4	E_{2u}	-1,1666856	-50,860375	$3,678 \cdot 10^{-5}$	$2,702 \cdot 10^{-5}$
5	1	E_{2u}	-1,1664499	-50,850099	$4,710 \cdot 10^{-5}$	$3,462 \cdot 10^{-5}$
6	2	B_{2g}	-0,99313204	-43,294498	$2,822 \cdot 10^{-5}$	$2,861 \cdot 10^{-5}$

Tab. 1. Ergebnisse nach SE 18 für Benzol.

in verschiedenen Symmetrieklassen (Klassen 2 und 3 bzw. 1 und 4) und daher völlig unabhängig voneinander berechnet wurden. Trotzdem betragen die Abweichungen der Energien W von zwei miteinander entarteten Zuständen nur 0,02%. Die Rechenzeit betrug für das beschriebene Beispiel Benzol 3,02 Minuten.

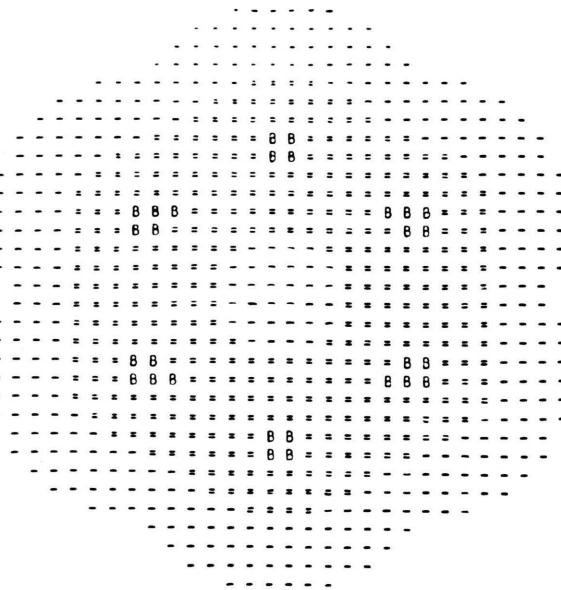


Abb. 2. Zweidimensionales Elektronengas-Modell. Potentielle Energie $V(x, y)$ eines π -Elektrons im zweidimensionalen Raster des Benzols, Bedeutung der Drucksymbole: „B“ für $V < -100,0 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$, „=“ für $-100,0 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \leq V < -30,0 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$, „-“ für $-30,0 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \leq V < -0,1 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$, blank für $V \geq -0,1 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$.

Die Abb. 2 bis 9 zeigen die vom Programm SE 18 ausgegebenen graphischen Darstellungen des Potentials, der sechs berechneten Wellenfunktionen und der π -

¹⁰ Nach dem Variationsprinzip und der TEMPLE-Umgleichung¹¹ erhält man als untere und obere Grenze für den Eigenwert E_1 mit der niedrigsten Energie

$$\bar{W}_1 - \frac{S_1}{E_2 - \bar{W}_1} \leq E_1 \leq \bar{W}_1,$$

wobei E_2 der Eigenwert des nächsthöheren Zustands mit den gleichen, tatsächlich berücksichtigten Symmetrieelementen wie im energieärmsten Zustand ist. Setzt man näherungsweise $E_2 \approx \bar{W}_5$, so erhält man für die Unsicher-

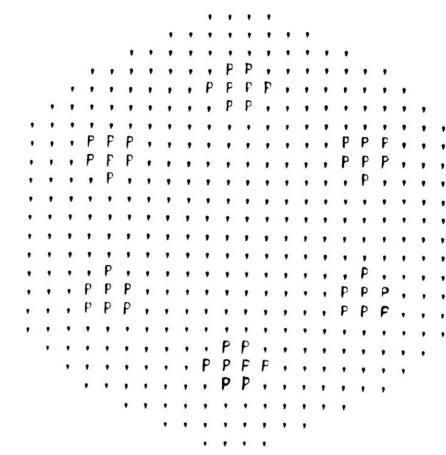


Abb. 3. Wellenfunktion $\psi_1(A_{2u})$ für das Potential von Abb. 2. Bedeutung der Drucksymbole: „P“ für $\psi_1 > 0,4 \text{ \AA}^{-1}$, „,“ für $0,4 \text{ \AA}^{-1} \geq \psi_1 > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, blank für $|\psi_1| \leq 0,1 \text{ \AA}^{-1}$.

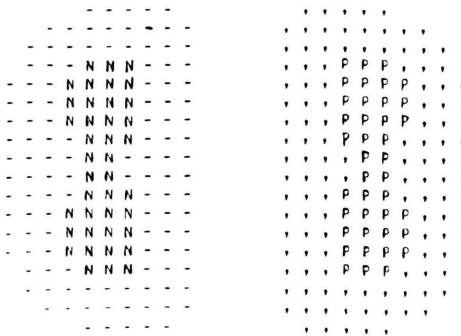


Abb. 4. Zweidimensionale Wellenfunktion $\psi_2(E_{1g})$ von Benzol, Bedeutung der Drucksymbole wie in Abb. 3, zusätzlich jedoch „-“ für $-0,1 \text{ \AA}^{-1} > \psi_2 \geq -0,4 \text{ \AA}^{-1}$, „N“ für $\psi_2 < -0,4 \text{ \AA}^{-1}$.

heitsbreite in E_1 mit den Werten der Tabelle

$$\frac{S_1}{W_5 - W_1} = \frac{1,788 \cdot 10^{-6}}{0,3212} = 5,567 \cdot 10^{-6} \text{ at. Einh. oder } 3,74 \cdot 10^{-4} \text{ %}.$$

Der tatsächliche Fehler ist aber größer wegen der endlichen Rasterbreite und der Vernachlässigung der Glieder mit höheren Potenzen von Δs als $(\Delta s)^5$ bei der Approximation von \mathcal{H} durch $\bar{\mathcal{H}}$ in Gl. (10).

¹¹ G. TEMPLE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **119**, 276 [1928].

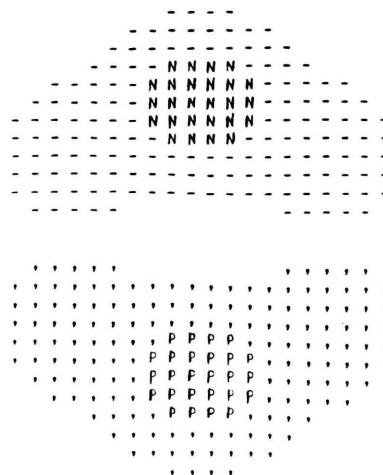


Abb. 5. Zweidimensionale Wellenfunktion $\psi_3(E_{1g})$ von Benzol, Bedeutung der Drucksymbole wie in Abb. 3 und 4.

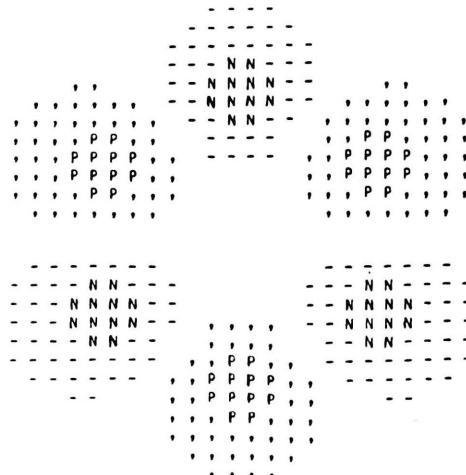


Abb. 8. Zweidimensionale Wellenfunktion $\psi_6(B_{2g})$ von Benzol, Bedeutung der Drucksymbole wie in Abb. 3 und 4.

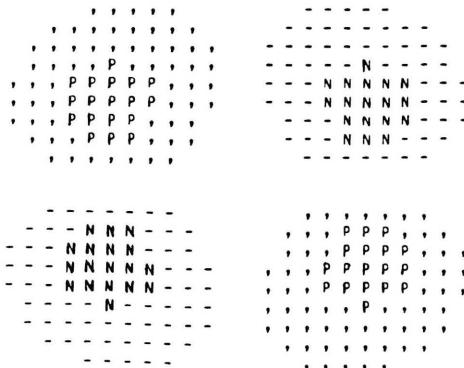


Abb. 6. Zweidimensionale Wellenfunktion $\psi_4(E_{2u})$ von Benzol, Bedeutung der Drucksymbole wie in Abb. 3 und 4.

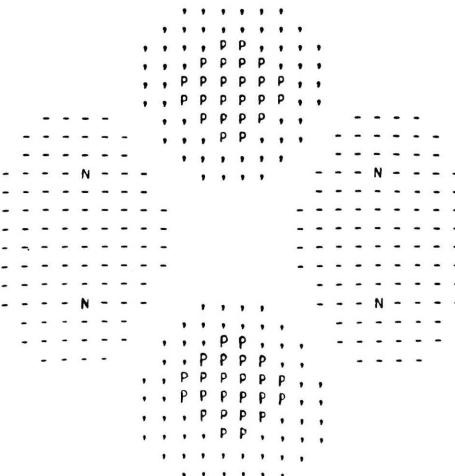


Abb. 7. Zweidimensionale Wellenfunktion $\psi_5(E_{2u})$ von Benzol, Bedeutung der Drucksymbole wie in Abb. 3 und 4.

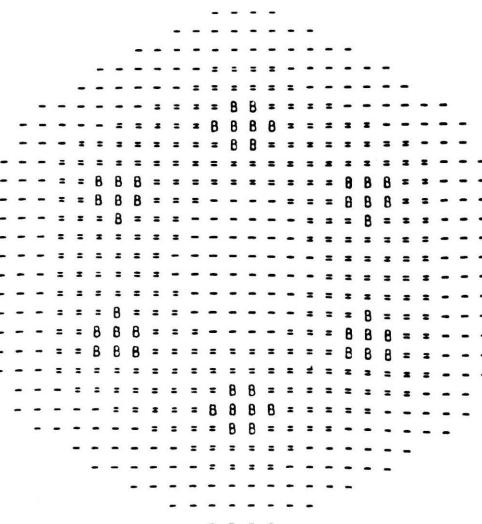


Abb. 9. π -Elektronengesamtdichte $\varrho = 2\psi_1^2 + 2\psi_2^2 + 2\psi_3^2$ von Benzol, Bedeutung der Drucksymbole: „B“ für $\varrho > 1,0 \text{ \AA}^{-2}$, „=“ für $1,0 \text{ \AA}^{-2} \geq \varrho > 0,2 \text{ \AA}^{-2}$, “-“ für $0,2 \text{ \AA}^{-2} \geq \varrho \geq 0,01 \text{ \AA}^{-2}$, blank für $\varrho < 0,01 \text{ \AA}^{-2}$.

Elektronengesamtdichte. Das tatsächliche Verhältnis von Abstand der Drucksymbole in waagrechter zu Abstand in senkrechter Richtung betrug bei dem benutzten Drucker 1,20 : 1,00; die Bilder wurden photographisch zu einem quadratischen Format entzerrt.

b) Phthalocyanin

Von dem Molekül $C_{32}H_{16}N_8Me^{II}$, Metall^{II}-Phthalocyanin (s. Abb. 10), wurden mit dem Programm SE 18 7×2 entartete Zustände der irreduziblen Darstellung E_g in je einem Viertel des Molekülbereichs berechnet, wobei von jedem Paar jeweils eine Funktion in direkter

Rechnung erhalten wurde, während die andere durch Spiegelung an einer diagonalen Spiegelebene gewonnen werden konnte. Für die 7 Funktionen wurden an reiner Rechenzeit ca. 34 Minuten gebraucht. Mit dem Pro-

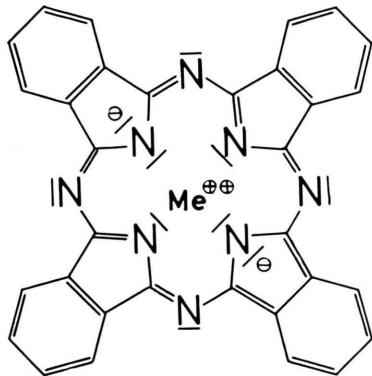


Abb. 10. Chemische Formel von Me^{II}-Phthalocyanin.

gramm SE 19 wurden insgesamt 13 nichtentartete Zustände (4 Zustände der irreduziblen Darstellung A_{2u} , 4 Zustände von B_{1u} , 3 Zustände von B_{2u} und 2 Zustände von A_{1u}) in je einem Achtel des Molekülbereichs berechnet; Verbrauch an reiner Rechenzeit: ~ 30 Minuten.

Die Abb. 11 und 12 zeigen das Potential und die π -Elektronen-Gesamtdichte des Phthalocyanins; es ist nur das untere rechte Viertel des Moleküls dargestellt.

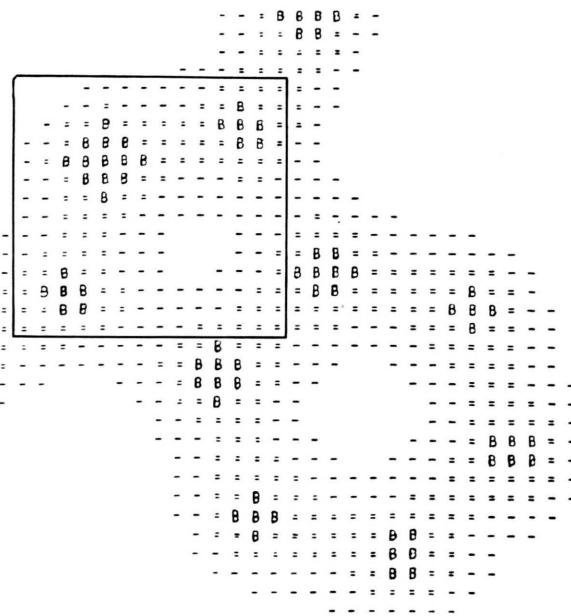


Abb. 12. Zweidimensionale π -Elektronengesamtdichte ρ des Phthalocyanins. Nur das untere rechte Viertel abgebildet. Bedeutung der Drucksymbole: „B“ für $\rho > 1,0 \text{ \AA}^{-2}$, „=“ für $1,0 \text{ \AA}^{-2} \geq \rho > 0,4 \text{ \AA}^{-2}$, „-“ für $0,4 \text{ \AA}^{-2} \geq \rho \geq 0,1 \text{ \AA}^{-2}$, blank für $\rho < 0,1 \text{ \AA}^{-2}$. Der eingerahmte Teil ist in Tab. 2 zahlenmäßig dargestellt.

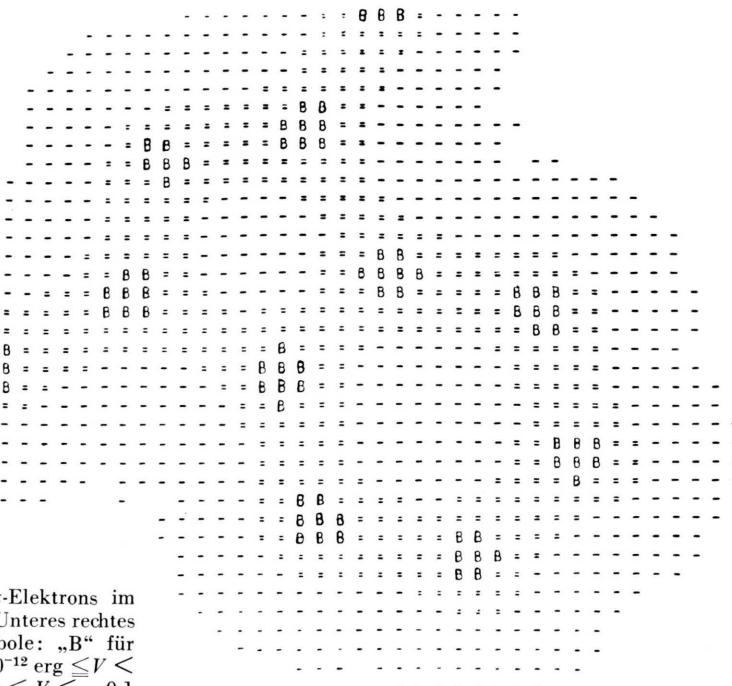


Abb. 11. Potentielle Energie $V(x, y)$ eines π -Elektrons im zweidimensionalen Raster des Phthalocyanins. Unteres rechtes Viertel abgebildet. Bedeutung der Drucksymbole: „B“ für $V < -100,0 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$, „=“ für $-100,0 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \leq V < -50,0 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$, „-“ für $-50,0 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \leq V < -0,1 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$, blank für $V \geq -0,1 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$.

182 (174)	408 (272)	774 (614)	1200 (1074)	1494 (1388)	1556 (1396)	1505 (1326)	1578 (1308)	2010 (1838)	3020 (2828)	4639 (4492)	6290 (6236)	6830 (6838)	5960 (5800)
408 (384)	989 (896)	2045 (2102)	3368 (3624)	4171 (4528)	3968 (4114)	3361 (3328)	3061 (2908)	3517 (3376)	5033 (4880)	7643 (7556)	10079 (10152)	9757 (9954)	7041 (7060)
774 (612)	2045 (2066)	4686 (5126)	8551 (9702)	10662 (12124)	8861 (9632)	6368 (6662)	4978 (4954)	5076 (5032)	6861 (6748)	10376 (10398)	13865 (14334)	12437 (12962)	7848 (7912)
1200 (1284)	3368 (3570)	8551 (9768)	18261 (21402)	23431 (27738)	15837 (17796)	9565 (10446)	6451 (6660)	5764 (5750)	7041 (6942)	9954 (9970)	12682 (13016)	11172 (11508)	7042 (7036)
1494 (1422)	4171 (4480)	10662 (12232)	23431 (27544)	29069 (34696)	18756 (21336)	10500 (11458)	6460 (6694)	5112 (5064)	5482 (5324)	6897 (6744)	8103 (8050)	7374 (7336)	5168 (5004)
1556 (1400)	3968 (4104)	8861 (9638)	15837 (17846)	18756 (21380)	13767 (15112)	8318 (8880)	5043 (5094)	3656 (3436)	3479 (3228)	3971 (3700)	4476 (4262)	4359 (4250)	3582 (3372)
1505 (1306)	3361 (3278)	6368 (6632)	9565 (10424)	10500 (9066)	8318 (8860)	5388 (5564)	3298 (3152)	2245 (2040)	1962 (1764)	2133 (1940)	2474 (2242)	2760 (2544)	285? (2604)
1578 (1340)	3061 (2902)	4978 (4936)	6451 (6624)	6460 (6688)	5043 (5066)	3298 (3204)	1993 (1772)	1297 (1154)	1084 (908)	1212 (1110)	1598 (1408)	2216 (2052)	3008 (2818)
2010 (1784)	3517 (3332)	5076 (5006)	5764 (5776)	5112 (5044)	3656 (3426)	2245 (2026)	1297 (1104)	820 (704)	700 (586)	873 (682)	1379 (1188)	2350 (2176)	3935 (3878)
3020 (2870)	5033 (4842)	6861 (6764)	7041 (6934)	5482 (5316)	3479 (3236)	1962 (1740)	1084 (902)	700 (620)	651 (526)	899 (854)	1553 (1414)	2887 (2830)	5319 (5362)
4639 (4484)	7643 (7462)	10376 (10418)	9954 (9960)	6897 (6714)	3971 (3730)	2133 (1964)	1212 (1066)	873 (698)	899 (798)	1234 (1156)	2006 (1948)	3528 (3538)	6343 (6552)
6290 (6252)	10079 (10102)	13865 (14250)	12682 (13020)	8103 (8042)	4476 (4278)	2474 (2244)	1598 (1430)	1379 (1204)	1553 (1476)	2006 (1952)	2790 (2818)	4138 (4184)	6418 (6482)
6830 (6834)	9757 (9874)	12437 (12880)	11172 (11312)	7374 (7344)	4359 (4154)	2760 (2574)	2216 (2068)	2350 (2222)	2887 (2840)	3528 (3558)	4138 (4148)	4839 (4922)	5872 (5916)
5960 (5956)	7041 (6978)	7848 (7856)	7042 (6980)	5168 (5008)	3582 (3376)	2853 (2690)	3008 (2854)	3935 (3884)	5319 (5358)	6343 (6498)	6418 (6468)	5872 (5922)	5347 (5300)

Tab. 2. Zahlenmäßige Darstellung der π -Elektronengesamtdichte ϱ (in 10^{-4} \AA^{-2}) von MeII-Phthalocyanin für den in Abb. 12 eingerahmten Teil des Moleküls. In Klammern die mit dem Analogrechner erhaltenen Werte für dasselbe Molekül (die beiden letzten Ziffern sind in diesem Fall nicht mehr signifikant).

In Tab. 2 wird die π -Elektronen-Gesamtdichte des in Abb. 12 eingerahmten Teils von Phthalocyanin zahlenmäßig aufgeführt; in Klammern stehen die Werte, die für dasselbe Potential $V(x, y)$ dieses Moleküls mit dem beschriebenen Analogrechner erhalten wurden¹².

4. Variante des Verfahrens mit schnellerer Konvergenz durch optimale Anpassung von $\Delta\Phi$

Schreibt man Gl. (12) in der Form

$$\Delta\bar{W}(\Delta s, \bar{W}, N, \Phi_{l,m,n}, V_{l,m,n}, \Delta\Phi) = \frac{2(\bar{H}\Phi_{l,m,n} - \bar{W}\Phi_{l,m,n}) \cdot \Delta\Phi + (\frac{1}{4} \cdot 1/(\Delta s)^2 + V_{l,m,n} - \bar{W})(\Delta\Phi)^2}{N + 2\Phi_{l,m,n} \cdot \Delta\Phi + (\Delta\Phi)^2}$$

so kann man fragen, für welche Werte von $\Delta\Phi$ bei gegebenem \bar{W} , N , $\Phi_{l,m,n}$, $V_{l,m,n}$ ein negatives $\Delta\bar{W}$ erhalten wird und unter welchen Bedingungen (insbesondere bei welchem Δs) stets ein Minimum von $\Delta\bar{W}$ existiert. Durch partielle Differentiation von $\Delta\bar{W}$ nach $\Delta\Phi$ findet man, daß ein Extremum bei

¹² H. MARTIN, H. D. FÖRSTERLING u. H. KUHN, Tetrahedron **19**, Suppl. 2, 243 [1963].

$$\Delta\Phi_{\text{extr}} \approx \Delta\Phi_0 = -\frac{\mathcal{H}\Phi_{l,m,n} - \bar{W}\Phi_{l,m,n}}{\frac{1}{4} \cdot 1/(\Delta s)^2 + V_{l,m,n} - \bar{W}},$$

$$\Delta W_{\text{extr}} \approx \Delta W_0 = \frac{\Delta\Phi_0(\mathcal{H}\Phi_{l,m,n} - \bar{W}\Phi_{l,m,n})}{N + 2\Phi_{l,m,n} \cdot \Delta\Phi_0 + (\Delta\Phi_0)^2} = -\frac{(\mathcal{H}\Phi_{l,m,n} - \bar{W}\Phi_{l,m,n})^2}{(\frac{1}{4} \cdot 1/(\Delta s)^2 + V_{l,m,n} - \bar{W})(N + 2\Phi_{l,m,n} \cdot \Delta\Phi_0 + (\Delta\Phi_0)^2)}$$

liegt, und durch nochmalige Differentiation nach $\Delta\Phi$ ergibt sich, daß dieses ein Minimum ist, wenn die Bedingung

$$\frac{15}{4} \cdot \frac{1}{(\Delta s)^2} + V_{l,m,n} - \bar{W} > 0$$

erfüllt ist.

In diesem Fall ist auch $\Delta\bar{W}_{\text{extr}} < 0$.

Die Breite des Elementarwürfels Δs ist also so klein zu wählen, daß diese Bedingung für alle $V_{l,m,n}$ (also insbesondere auch für das kleinste $V_{l,m,n}$, das Potential in Kernnähe) und für alle \bar{W} (also auch für das größte \bar{W} , die Energie am Anfang der Variationen) erfüllt ist.

Gibt man also nicht, wie oben beschrieben, ein bestimmtes $|\Delta\Phi| = \delta$ für alle Punkte (l, m, n) in gleicher Weise vor, sondern bestimmt für jeden Elementarwürfel jeweils $\Delta\Phi_0$ und variiert $\Phi_{l,m,n}$ um diesen Wert, so erhält man bei jeder Iteration an jedem Punkt (an dem nicht gerade $\mathcal{H}\Phi_{l,m,n} = \bar{W}\Phi_{l,m,n}$ ist) eine Verbesserung der Funktion und gleichzeitig eine Erniedrigung der Energie \bar{W} um den maximalen Wert $|\Delta W_0|$. Damit wird eine wesentlich schnellere Konvergenz des Verfahrens erreicht.

Diese Variante der Methode erfordert kleine Änderungen in zwei Unterprogrammen des Blocks SE 18 bzw. SE 19.

Man erhält mit dieser Variante entweder in derselben Rechenzeit wesentlich bessere Funktionen (mit kleineren Varianzen und niedrigeren Energien) oder gleich gute Funktionen in kürzerer Rechenzeit als bisher.

So wurde das Beispiel Benzol wie oben gerechnet, jedoch wurde der Mindestunterschied der Energie zwischen zwei aufeinanderfolgenden Iterationen vor dem Abbruch um den Faktor 40 größer vorgegeben; die Rechenzeit betrug hierbei 2,3 Minuten.

Die Energie der Funktion ψ_1 lag um $1,3 \cdot 10^{-3}\%$ höher als bisher, die relative Varianz war $3,274 \cdot 10^{-6}$. Die Energien der übrigen Funktionen lagen um bis zu $6,7 \cdot 10^{-3}\%$ niedriger als bisher, und die relativen Varianzen hatten Werte zwischen $3,7 \cdot 10^{-6}$ und $7,2 \cdot 10^{-6}$.

Herrn Prof. Dr. HANS KUHN danke ich für die zahlreichen Diskussionen bei der Abfassung des Manuskripts, dem Deutschen Rechenzentrum für die Gewährung von Rechenzeit.

Anhang

Es möge $\Phi_{l,m,n}$ um $\Delta\Phi$ zu $\Phi_{l,m,n} + \Delta\Phi$ geändert werden. Wird die ursprüngliche Energie \bar{W} dargestellt als

$$\bar{W} = (E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}})/N, \quad (27)$$

wobei $N = \sum_i \sum_j \sum_k \Phi_{i,j,k}^2$ und E_{kin} die mit N multiplizierte kinetische, E_{pot} die mit N multiplizierte potentielle Gesamtenergie ist, so erhält man aus (27)

$$\bar{W} + \Delta\bar{W} = \frac{E_{\text{kin}} + \Delta E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + \Delta E_{\text{pot}}}{N + \Delta N} \quad (28)$$

oder wegen

$$\begin{aligned} \bar{W} \cdot N + \bar{W} \cdot \Delta N + \Delta\bar{W} \cdot N + \Delta\bar{W} \cdot \Delta N \\ = E_{\text{kin}} + \Delta E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} + \Delta E_{\text{pot}} \\ = \Delta E_{\text{kin}} + \Delta E_{\text{pot}} + \bar{W} \cdot N, \\ \Delta\bar{W} = \frac{\Delta E_{\text{kin}} + \Delta E_{\text{pot}} - \bar{W} \cdot \Delta N}{N + \Delta N}. \end{aligned} \quad (29)$$

In E_{pot} und N hat sich nur der Beitrag vom Punkt (l, m, n) geändert, also

$$\begin{aligned} E_{\text{pot}} + \Delta E_{\text{pot}} &= \sum_i \sum_j \sum_k V_{i,j,k} \Phi_{i,j,k}^2 \\ &+ V_{l,m,n} \cdot (\Phi_{l,m,n} + \Delta\Phi)^2 - V_{l,m,n} \Phi_{l,m,n}^2 \\ &= E_{\text{pot}} + V_{l,m,n} (2\Phi_{l,m,n} + \Delta\Phi) \cdot \Delta\Phi, \\ \Delta E_{\text{pot}} &= \Delta\Phi \cdot V_{l,m,n} \cdot (2\Phi_{l,m,n} + \Delta\Phi). \end{aligned} \quad (30)$$

Entsprechend ist

$$\begin{aligned} N + \Delta N &= \sum_i \sum_j \sum_k \Phi_{i,j,k}^2 + (\Phi_{l,m,n} + \Delta\Phi)^2 - \Phi_{l,m,n}^2 \\ &= N + (2\Phi_{l,m,n} + \Delta\Phi) \cdot \Delta\Phi, \\ \Delta N &= \Delta\Phi \cdot (2\Phi_{l,m,n} + \Delta\Phi) \end{aligned} \quad (31)$$

und somit

$$\Delta E_{\text{pot}} - \bar{W} \cdot \Delta N = \Delta\Phi (V_{l,m,n} - \bar{W}) (2\Phi_{l,m,n} + \Delta\Phi). \quad (32)$$

Zur Berechnung der Änderung in E_{kin} ist es nicht nur notwendig, die Änderung im Beitrag vom Punkt (l, m, n) zu berücksichtigen, sondern auch die Änderungen der Beiträge der nächsten und übernächsten Nachbarn, da in deren Ausdrücken für die kinetische Energie durch die Substitutionsoperatoren $S_n^{(i)}$, $S_n^{(j)}$, $S_n^{(k)}$ ($n = -2, -1, +1, +2$) ebenfalls $\Phi_{l,m,n}$ bzw. $\Phi_{l,m,n} + \Delta\Phi$ erscheint.

Es ergibt sich als Beitrag zur Änderung von E_{kin} am Punkt (l, m, n) :

$$\begin{aligned}
 (\Delta E_{\text{kin}})_{l, m, n} &= \frac{1}{(\Delta s)^2} (\Phi_{l, m, n} + \Delta \Phi) \left\{ \frac{2}{3} [6(\Phi_{l, m, n} + \Delta \Phi) - \Phi_{l+1, m, n} - \Phi_{l-1, m, n} - \Phi_{l, m+1, n} - \Phi_{l, m-1, n} \right. \\
 &\quad \left. - \Phi_{l, m, n+1} - \Phi_{l, m, n-1}] \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{24} [6(\Phi_{l, m, n} + \Delta \Phi) - \Phi_{l+2, m, n} - \Phi_{l-2, m, n} - \Phi_{l, m+2, n} - \Phi_{l, m-2, n} - \Phi_{l, m, n+2} - \Phi_{l, m, n-2}] \right\} \\
 &\quad - \frac{1}{(\Delta s)^2} \Phi_{l, m, n} \left\{ \frac{2}{3} [6\Phi_{l, m, n} - \Phi_{l+1, m, n} - \Phi_{l-1, m, n} - \Phi_{l, m+1, n} - \Phi_{l, m-1, n} - \Phi_{l, m, n+1} - \Phi_{l, m, n-1}] \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{24} [6\Phi_{l, m, n} - \Phi_{l+2, m, n} - \Phi_{l-2, m, n} - \Phi_{l, m+2, n} - \Phi_{l, m-2, n} - \Phi_{l, m, n+2} - \Phi_{l, m, n-2}] \right\} \\
 (\Delta E_{\text{kin}})_{l, m, n} &= \frac{1}{(\Delta s)^2} \Delta \Phi \left\{ \frac{2}{3} [6\Phi_{l, m, n} - \Phi_{l+1, m, n} - \Phi_{l-1, m, n} - \Phi_{l, m+1, n} - \Phi_{l, m-1, n} - \Phi_{l, m, n+1} - \Phi_{l, m, n-1}] \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{24} [6\Phi_{l, m, n} - \Phi_{l+2, m, n} - \Phi_{l-2, m, n} - \Phi_{l, m+2, n} - \Phi_{l, m-2, n} - \Phi_{l, m, n+2} - \Phi_{l, m, n-2}] \right. \\
 &\quad \left. + 4\Delta\Phi - \frac{1}{4}\Delta\Phi + 4\Phi_{l, m, n} - \frac{1}{4}\Phi_{l, m, n} \right\} \\
 (\Delta E_{\text{kin}})_{l, m, n} &= \frac{1}{(\Delta s)^2} \Delta \Phi \left\{ \frac{2}{3} [12\Phi_{l, m, n} + 6\Delta\Phi - \Phi_{l+1, m, n} - \Phi_{l-1, m, n} - \Phi_{l, m+1, n} - \Phi_{l, m-1, n} \right. \\
 &\quad \left. - \Phi_{l, m, n+1} - \Phi_{l, m, n-1}] \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{24} [12\Phi_{l, m, n} + 6\Delta\Phi - \Phi_{l+2, m, n} - \Phi_{l-2, m, n} - \Phi_{l, m+2, n} - \Phi_{l, m-2, n} - \Phi_{l, m, n+2} - \Phi_{l, m, n-2}] \right\}, \tag{33}
 \end{aligned}$$

am Punkt $l+1, m, n$:

$$\begin{aligned}
 (\Delta E_{\text{kin}})_{l+1, m, n} &= \frac{1}{(\Delta s)^2} \Phi_{l+1, m, n} \left\{ -\frac{2}{3} [\Phi_{l, m, n} + \Delta\Phi] \right\} - \frac{1}{(\Delta s)^2} \Phi_{l+1, m, n} \left\{ -\frac{2}{3} [\Phi_{l, m, n}] \right\} \\
 &= -\frac{2}{3} \frac{1}{(\Delta s)^2} \Delta\Phi \cdot \Phi_{l+1, m, n}, \tag{34}
 \end{aligned}$$

am Punkt $l+2, m, n$:

$$(\Delta E_{\text{kin}})_{l+2, m, n} = \frac{1}{24} \frac{1}{(\Delta s)^2} \Delta\Phi \cdot \Phi_{l+2, m, n}, \tag{35}$$

und entsprechend führen die Beiträge zur Änderung von E_{kin} an den Punkten $(l-1, m, n)$, $(l, m+1, n)$, $(l, m-1, n)$, $(l, m, n+1)$, $(l, m, n-1)$ zu analogen Ausdrücken wie (34) und an den Punkten $(l-2, m, n)$, $(l, m+2, n)$, $(l, m-2, n)$, $(l, m, n+2)$, $(l, m, n-2)$ zu analogen Ausdrücken wie (35), so daß sich insgesamt für ΔE_{kin} ergibt

$$\begin{aligned}
 \Delta E_{\text{kin}} &= \frac{1}{(\Delta s)^2} \Delta \Phi \left\{ \frac{2}{3} [12\Phi_{l, m, n} + 6\Delta\Phi - 2\Phi_{l+1, m, n} - 2\Phi_{l-1, m, n} \right. \\
 &\quad \left. - 2\Phi_{l, m+1, n} - 2\Phi_{l, m-1, n} - 2\Phi_{l, m, n+1} - 2\Phi_{l, m, n-1}] \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{24} [12\Phi_{l, m, n} + 6\Delta\Phi - 2\Phi_{l+2, m, n} - 2\Phi_{l-2, m, n} - 2\Phi_{l, m+2, n} - 2\Phi_{l, m-2, n} - 2\Phi_{l, m, n+2} - 2\Phi_{l, m, n-2}] \right\}. \tag{36}
 \end{aligned}$$

Somit erhält man für $\Delta \bar{W}$ endlich nach (29), (32) und (36):

$$\begin{aligned}
 \Delta \bar{W} &= \frac{2\Delta\Phi}{N+\Delta N} \left\{ \frac{1}{(\Delta s)^2} \left[\frac{2}{3} (6\Phi_{l, m, n} - \Phi_{l+1, m, n} - \Phi_{l-1, m, n} - \Phi_{l, m+1, n} - \Phi_{l, m-1, n} - \Phi_{l, m, n+1} - \Phi_{l, m, n-1}) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \frac{1}{24} (6\Phi_{l, m, n} - \Phi_{l+2, m, n} - \Phi_{l-2, m, n} - \Phi_{l, m+2, n} - \Phi_{l, m-2, n} - \Phi_{l, m, n+2} - \Phi_{l, m, n-2}) \right] \right. \\
 &\quad \left. + V_{l, m, n} \Phi_{l, m, n} - \bar{W} \Phi_{l, m, n} \right\} + \frac{(\Delta\Phi)^2}{N+\Delta N} \left\{ \frac{15}{4} \frac{1}{(\Delta s)^2} + V_{l, m, n} - \bar{W} \right\}. \tag{37}
 \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich mit (9)

$$\Delta \bar{W} = \frac{2\Delta\Phi}{N+\Delta N} \{ \bar{H} \Phi_{l, m, n} - \bar{W} \Phi_{l, m, n} \} + K, \tag{38}$$

wenn das Glied $\sim (\Delta\Phi)^2$ abgekürzt wird

$$K = \frac{(\Delta\Phi)^2}{N+\Delta N} \left\{ \frac{15}{4} \frac{1}{(\Delta s)^2} + V_{l, m, n} - \bar{W} \right\}. \tag{39}$$

Man beachte, daß Gl. (38) ausgehend von (6) und (10) keine weiteren Vernachlässigungen enthält. Dagegen würde man ausgehend von den primär gültigen Gl. (3) und (4) bei infinitesimaler Variation

um $\delta\Phi$ statt $\Delta\Phi$ an Stelle von (38) erhalten

$$\begin{aligned}
 \delta \bar{W} &= \frac{2\delta\Phi}{N+\delta N} \{ \bar{H} \Phi - \bar{W} \Phi \} \\
 &\approx \frac{2\delta\Phi}{N} \{ \bar{H} \Phi - \bar{W} \Phi \}, \tag{40}
 \end{aligned}$$

eine Gleichung, die bekanntlich direkt zur SCHRÖDINGER-Gleichung (2) führt. Bei bereits fortgeschrittenen Approximation, bei der $\bar{H} \Phi_{l, m, n} \approx \bar{W} \Phi_{l, m, n}$ ist, wird wegen der endlichen Variation $\Delta\Phi$ das Glied K durchaus vergleichbar mit dem ersten Term in (38) und darf daher nicht vernachlässigt werden.