

Numerische Lösung der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung für verzweigte π -Elektronensysteme mit einem Digitalrechner

W. STRATMANN und F. F. SEELIG

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. 22 a, 998—1005 [1967]; eingegangen am 23. Februar 1967)

In the one-dimensional *electron gas model* the solutions of a one-dimensional SCHRÖDINGER equation are needed. For this purpose the usual HAMILTONIAN is substituted by its finite-difference-approximation. This yields a set of formulae which enable to find the solutions of the SCHRÖDINGER equation by an iterative method. Special provisions are made for the one-dimensional coordinate, which may have a branched form. A program in FORTRAN II for the calculation of the absorption maxima of organic dyes is shortly described.

1. Problemstellung

Zur Deutung der Eigenschaften von π -Elektronensystemen, z.B. der Spektren von Farbstoffen, mit Hilfe des eindimensionalen Elektronengasmodells^{1, 2} wird ein Verfahren zur Lösung der eindimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung benötigt, das die Modellannahmen entsprechend berücksichtigt.

Im eindimensionalen Elektronengasmodell werden die π -Elektronen durch verzweigte, eindimensionale Wellenfunktionen beschrieben, die sich über die Bindungen von solchen Atomen erstrecken, die sp^2 hybridisiert sind und bis zu zwei p_z -Elektronen zum π -Elektronensystem beisteuern. Diese Wellenfunktionen sollen Eigenfunktionen der eindimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\mathcal{H} \Psi_{i,k}(s_k) = \varepsilon_i \Psi_{i,k}(s_k) \quad (1)$$

sein [$\Psi_{i,k}(s_k)$ ist die Wellenfunktion des i -ten Quantenzustandes im k -ten Zweig] und die Normierungsbedingung

$$\sum_k \int \Psi_{i,k}^2(s_k) ds_k = 1 \quad (2)$$

erfüllen, bei der sich die Integration jeweils über die ganze Länge des k -ten Zweiges erstreckt. Der Operator³

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{ds_k^2} + V(s_k) \quad (3)$$

enthält das Potential $V(s_k)$, das in möglichst einfacher Form so zu wählen ist, daß die Funktionen

¹ H. KUHN, Helv. Chim. Acta 31, 91 [1948].

² H. KUHN, in Optische Anregung organischer Systeme, 2. Internationales Farbensymposion, Verlag Chemie, Heidelberg 1966.

$\Psi_{i,k}$ den wesentlichen Anteil der Wellenfunktionen, die sich aus aufwendigeren und besseren Modellen berechnen lassen, enthalten.

Als Bindungsabstand zwischen zwei Atomen wird im Modell einheitlich die Länge $l = 1,39 \text{ \AA}$ benutzt. Um $\Psi_{i,k}$ an den Kettenenden nicht am Mittelpunkt eines Atoms abbrechen zu lassen, denkt man sich die Koordinate s_k dort um eine Strecke l über das letzte Atom des π -Elektronensystems hinaus verlängert; am Ende dieser Strecke soll $\Psi_{i,k}(s_k) = 0$ sein (Randbedingung).

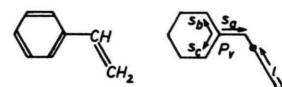


Abb. 1. Strukturformel und Modell des Styrols.

Am Verzweigungspunkt P_v (vgl. Abb. 1 und 2) gelten die Grenzbedingungen

$$\Psi_{i,a}(s_a) = \Psi_{i,b}(s_b) = \Psi_{i,c}(s_c) \quad (4)$$

und

$$\frac{d\Psi_{i,a}(s_a)}{ds_a} + \frac{d\Psi_{i,b}(s_b)}{ds_b} + \frac{d\Psi_{i,c}(s_c)}{ds_c} = 0. \quad (5)$$

Darin sind $\Psi_{i,a}(s_a)$, $\Psi_{i,b}(s_b)$ und $\Psi_{i,c}(s_c)$ die Wellenfunktionen in den Zweigen a, b und c (Koordinaten s_a , s_b und s_c).

Für dieses Modell mit frei wählbarem Potential $V(s_k)$ sind schon Verfahren zur Berechnung von $\Psi_{i,k}$ und ε_i mit speziellen Analogrechnern bekannt (s. Anm.^{4, 5}). Die eindimensionale SCHRÖDINGER-Glei-

³ Soweit nicht ausdrücklich andere Einheiten angegeben werden, werden hier alle Größen in atomaren Einheiten formuliert.

⁴ H. KUHN, Experientia 9, 41 [1953]; Z. Elektrochem. 55, 220 [1951]; Chimia 9, 237 [1955].

⁵ H. LABHARD, Helv. Chim. Acta 36, 1689 [1953].



chung wurde für numerische Funktionen mit Hilfe von Digitalrechnern unseres Wissens erstmalig von COOLEY⁶ gelöst; das Verfahren bleibt jedoch auf unverzweigte Systeme beschränkt (Radialanteil von Atomfunktionen, linearer Oszillator). Hier wird ein Lösungsverfahren für Digitalrechner angegeben, das auf beliebig verzweigte π -Elektronensysteme angewandt werden kann. Das zur Lösung der Differentialgleichung hier benutzte Relaxationsverfahren ist in der Grundlage anders als das zur Lösung der zweidimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung benutzte Variationsverfahren⁷. Wie ein Vergleich der beiden Wege⁸ zeigt, führen beide Verfahren schließlich zu gleichartigen vom Rechner zu lösenden Gleichungen. Gegenüber den bisher benutzten Analogrechnern wird eine große Zeiter sparnis erreicht. Durch die Hinterlegung von kompletten Rechenprogrammen in FORTRAN II und FORTRAN IV im Deutschen Rechenzentrum Darmstadt sowie beim Quantum Chemistry Program Exchange Indiana University, Indianapolis, Indiana, USA, ist jetzt die Anwendung der eindimensionalen Elektronengasmethode überall möglich.

In den folgenden Ableitungen wird der Übersichtlichkeit halber anstelle von $\Psi_{i,k}(s_k)$ im allgemeinen die Abkürzung $\Psi_i(s)$ benutzt, anstelle von $V(s_k)$ wird dann $V(s)$ geschrieben.

2. Lösung der Schrödinger-Gleichung als Differenzengleichung

Denkt man sich die Koordinate s in n gleiche Stücke der Länge Δ zerlegt, so kann man die Funktion $\Psi_i(s)$ durch eine Funktion $\psi_{i,j}$ mit $j=1$ bis n ersetzen, wobei $\psi_{i,j}$ jeweils gleich dem Wert von $\Psi_i(s)$ in der Mitte des j -ten Teilstückes sein soll. Der Index j schließt dabei die Funktionswerte aller Zweige k ein. Sollen Funktionswerte verschiedener Zweige miteinander verglichen werden, so wird der Index j , der die durchlaufende Numerierung in allen Zweigen angibt, zweckmäßig durch die Indizes k, j' ersetzt, bei denen j' die spezielle Numerierung im k -ten Zweig wiedergibt.

Für die Funktionen $\psi_{i,j}$ ist an Stelle der Differentialgleichung (1) eine Differenzengleichung

$$H \psi_{i,j} - E_i \psi_{i,j} = 0 \quad (6)$$

⁶ J. W. COOLEY, AEC Res. Develop. Rep. No. NYO-9490, AEC Computing Center, New York University (1960).

zu schreiben. Das in der ursprünglichen Differentialgleichung enthaltene Glied $d^2\Psi_i(s)/ds^2$ kann mit Hilfe von TAYLOR-Reihen angenähert werden:

$$\begin{aligned} \psi_{i,j\pm 1} &= \psi_{i,j} \pm \Delta \frac{d\Psi_i(s)}{ds} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{d^2\Psi_i(s)}{ds^2} \\ &\quad \pm \frac{\Delta^3}{6} \frac{d^3\Psi_i(s)}{ds^3} + \frac{\Delta^4}{24} \frac{d^4\Psi_i(s)}{ds^4} \pm \dots . \end{aligned} \quad (7)$$

Durch Addition $\psi_{i,j+1} + \psi_{i,j-1}$ erhält man

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Psi_i(s)}{ds^2} &= \frac{1}{\Delta^2} (\psi_{i,j+1} + \psi_{i,j-1} - 2\psi_{i,j}) \\ &\quad - \frac{\Delta^2}{12} \frac{d^4\Psi_i(s)}{ds^4} - \dots . \end{aligned} \quad (8)$$

Die Besonderheiten, die sich an den Endstellen der Funktionen $\psi_{i,j}$ aus der Randbedingung (s. oben) und an den Verzweigungsstellen aus den Verzweigungsbedingungen (4) und (5) ergeben, werden im Anhang behandelt. Vernachlässigt man in dem Differentialquotienten das Glied mit der 4. Ableitung nach s und alle weiteren, so erhält man

$$\begin{aligned} H \psi_{i,j} &= -\frac{1}{2\Delta^2} (\psi_{i,j+1} + \psi_{i,j-1} - 2\psi_{i,j}) + V_j \psi_{i,j} \\ &= \frac{1}{2\Delta^2} [(2+2\Delta^2 V_j)\psi_{i,j} - \psi_{i,j+1} - \psi_{i,j-1}] , \end{aligned} \quad (9)$$

wobei $V_j = V(s)$ an der Stelle j ist. Prinzipiell kann man die Approximation durch Berücksichtigung weiterer Glieder der TAYLOR-Reihen noch weiter verbessern, an den Verzweigungsstellen ist dieser Weg jedoch nicht möglich. Durch entsprechendes Verkleinern von Δ lassen sich die durch die Vernachlässigung verursachten Fehler beliebig klein halten.

Die Normierungsbedingung (2) erhält die Form

$$\Delta \sum_{j=1}^n \psi_{i,j}^2 = 1 \quad (10)$$

und die zur Funktion $\psi_{i,j}$ gehörige Energie E_i ist dann

$$\begin{aligned} E_i &= \Delta \sum_{j=1}^n \psi_{i,j} H \psi_{i,j} \\ &= \frac{1}{2\Delta^2} \sum_j [(2+2\Delta^2 V_j) \psi_{i,j} - \psi_{i,j+1} - \psi_{i,j-1}] \psi_{i,j} . \end{aligned} \quad (11)$$

Aus den Gl. (6) und (9) erhält man

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\Delta^2} [(2+2\Delta^2 V_j) \psi_{i,j} - \psi_{i,j+1} - \psi_{i,j-1}] \\ - E_i \psi_{i,j} = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

⁷ F. F. SEELIG, Z. Naturforschg. **20a**, 416 [1965]; **21a**, 1358 [1966].

⁸ Dissertation von W. STRATMANN, Universität Marburg 1966.

und daraus

$$\psi_{i,j} = \frac{\psi_{i,j+1} + \psi_{i,j-1}}{2 + 2\Delta^2(V_j - E_i)}, \quad (13)$$

eine Bestimmungsgleichung für die Eigenfunktion $\psi_{i,j}$.

Bei der Lösung der Differenzengl. (6) mit einem Digitalrechner geht man von einer Ausgangsfunktion $\varphi_{i,j}$ aus, die zwar im Prinzip beliebig schlecht sein darf, aber aus Gründen der Rechenzeit schon eine möglichst gute Näherung für die Eigenfunktion $\psi_{i,j}$ sein sollte, und verbessert diese Ausgangsfunktion $\varphi_{i,j}$ iterativ, bis sie hinreichend gut der Eigenfunktion entspricht.

Dazu wird in Gl. (11) an Stelle der Eigenfunktion die Ausgangsfunktion $\varphi_{i,j}$ eingesetzt; an Stelle des Eigenwertes E_i erhält man dann einen entsprechenden Näherungswert, den Erwartungswert W_i gemäß

$$\begin{aligned} W_i &= \\ &= \frac{1}{2\Delta} \sum_j [(2 + 2\Delta^2 V_j) \varphi_{i,j} - \varphi_{i,j+1} - \varphi_{i,j-1}] \varphi_{i,j}. \end{aligned} \quad (14)$$

Die Gl. (13) wird analog zur Gl. (15) verändert und liefert an Stelle der Eigenfunktion $\psi_{i,j}$ jetzt eine gegenüber $\varphi_{i,j}$ verbesserte Ausgangsfunktion $\tilde{\varphi}_{i,j}$, der analog zu (14) eine niedrigere Energie \tilde{W}_i entspricht:

$$\tilde{\varphi}_{i,j} = (\varphi_{i,j+1} + \varphi_{i,j-1}) / [2 + 2\Delta^2(V_j - W_i)]. \quad (15)$$

Ist die Ausgangsfunktion eine Eigenfunktion, so ist die errechnete Funktion $\tilde{\varphi}_{i,j}$ identisch mit der Ausgangsfunktion. W_i ist in diesem Fall gleich dem zugehörigen Eigenwert E_i . In jedem anderen Fall weicht die Funktion $\tilde{\varphi}_{i,j}$ von der Funktion $\varphi_{i,j}$ ab. Benutzt man die Funktion $\varphi_{i,j}$ aus dem vorigen Cyclus immer wieder als Ausgangsfunktion $\varphi_{i,j}$ im neuen Cyclus und verfährt man entsprechend mit den Energien \tilde{W}_i bzw. W_i , so erhält man in dem iterativen Verfahren schließlich ein Funktionspaar $\varphi_{i,j}$ und $\tilde{\varphi}_{i,j}$, das im Rahmen der geforderten Genauigkeit miteinander und mit der Eigenfunktion $\psi_{i,j}$ übereinstimmt.

Auf diesem Wege erhält man in der Regel die zum niedrigsten Energiewert gehörige Eigenfunktion. Weitere Eigenfunktionen erhält man, wenn man nur solche Ausgangsfunktionen $\varphi_{i,j}$ benutzt, die zu den schon errechneten Eigenfunktionen orthogonal sind. Da sich jede in Frage kommende Ausgangsfunktion $\chi(s)$ als Linearkombination der Eigenfunktionen nach

$$\chi(s) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \Psi_i(s) \quad (16)$$

darstellen lässt, erhält man die gesuchte orthogonale Ausgangsfunktion $\varphi_r(s)$ zur Bestimmung der r -ten Eigenfunktion aus

$$\varphi_r(s) = \chi(s) - \sum_{i=1}^{r-1} c_i \Psi_i(s), \quad (17)$$

worin $c_i = \int \Psi_i(s) \chi(s) ds$ ist. (18)

Ersetzt man die analytischen Funktionen $\Psi_i(s)$, $\chi(s)$ und $\varphi_r(s)$ durch entsprechende numerische Funktionen $\psi_{i,j}$, χ_j und $\varphi_{r,j}$, so erhält man die gesuchte orthogonale Ausgangsfunktion $\varphi_{r,j}$ aus

$$\varphi_{r,j} = \chi_j - \sum_{i=1}^{r-1} b_i \psi_{i,j}, \quad (19)$$

wobei $b_i = \Delta \sum_j \psi_{i,j} \chi_j$ ist. (20)

3. Aufbau des Rechenprogramms

Um Ausgangsfunktionen $\varphi_{i,q}$, die den gesuchten Eigenfunktionen schon gut entsprechen, als numerische Funktionen mit je einem Funktionswert pro Atom ($\Delta = 1,39 \text{ \AA}$) zu erhalten, wurde folgender Weg eingeschlagen: In analoger Entwicklung zu (9) gilt für die Funktionen $\varphi_{i,q}$

$$\begin{aligned} H \varphi_{i,q} &= \\ &= \frac{1}{2\Delta^2} [(2 + 2\Delta^2 \bar{V}_q) \varphi_{i,q} - \varphi_{i,q+1} - \varphi_{i,q-1}], \end{aligned} \quad (21)$$

wobei \bar{V}_q das mittlere Potential in der Umgebung des Atoms q jeweils bis zur Mitte der vom Atom ausgehenden Bindungen sein soll. Mit (6) erhält man so n Bestimmungsgleichungen, in denen $\psi_{i,j}$ und E_i durch $\varphi_{i,q}$ und W_i ersetzt sind

$$\begin{aligned} \varphi_{i,q-1} + [-2\Delta^2 \bar{V}_q - (2 - 2\Delta^2 W_i)] \varphi_{i,q} \\ + \varphi_{i,q+1} = 0, \end{aligned} \quad (22)$$

die auf ein Eigenwertproblem der Säkulardeterminanten

$$\det(a_{q,q'}) = 0 \quad (23)$$

führen, mit

$$a_{q,q'} = \begin{cases} = -2\Delta^2 \bar{V}_q - (2 - 2\Delta^2 W_i) & \text{für } q = q', \\ = 1 & \text{für aneinander gebundene Atome} \\ & q \text{ und } q', \\ = 0 & \text{für nicht direkt aneinander gebundene} \\ & \text{Atome } q \text{ und } q'. \end{cases}$$

In dem Rechenprogramm wird das Problem nach dem von FALK und LANGEMEIER⁹ angegebenen JACOBI-Verfahren gelöst. Diese Modifikation des eigentlichen JACOBI-Verfahrens zeichnet sich dadurch aus, daß Rundungsfehler im Laufe der Rechnung größtenteils wieder eliminiert werden können. Die als Ergebnis erhaltenen Eigenvektoren stellen direkt die Funktionen $\varphi_{i,q}$ dar.

Durch lineare Interpolation gewinnt man aus den Funktionen $\varphi_{i,q}$ neue Ausgangsfunktionen, die nun aus 2 Funktionswerten pro Bindung bestehen. Diese Funktionen werden der iterativen Verbesserung in der oben beschriebenen Art unterzogen, bis die letzten Iterationszyklen die Funktion nicht mehr merklich verbessern. Durch weitere Interpolation auf 5, 10 und schließlich 20 Werte pro Bindung ($\Delta = 0,278$, 0,139 und 0,07 Å) und jeweils anschließende Iterationszyklen erhält man schließlich die gesuchten Eigenfunktionen. Auf diese Weise wird ein günstiger Kompromiß für die Wahl von Δ getroffen: Um die Vernachlässigungen im Differenzenquotienten (8) möglichst klein zu halten, ist ein kleines Δ wünschenswert; andererseits wird mit der Abnahme von Δ die Anzahl der Funktionswerte größer und die Änderung der Funktionen pro Iterationsschritt kleiner, da im Nenner von (15) $2 + 2\Delta^2(V_j - W_i)$ steht. Dieser Ausdruck enthält zugleich auch eine obere Grenze für Δ ; wenn nämlich $\Delta^2(V_j - W_i)$ gegen -1 geht, geht $\varphi_{i,j}$ nach (15) gegen unendlich.

Es soll an dieser Stelle besonders darauf hingewiesen werden, daß zur Berechnung einer bestimmten Eigenfunktion alle Eigenfunktionen zu niedrigen Eigenwerten bekannt sein müssen, damit als Ausgangsfunktion für die iterative Verbesserung nur Funktionen benutzt werden, die orthogonal zu den bisher errechneten Funktionen sind. Das ist für die Funktionen $\varphi_{i,q}$ durch die Art ihrer Errechnung gegeben. Im Laufe der Iterationsverfahren müssen allerdings von Zeit zu Zeit die neu errechneten Ausgangsfunktionen wieder nach (19) zu den schon bestimmten Eigenfunktionen orthogonalisiert werden, um auf diese Weise zu verhindern, daß schließlich eine schon bekannte Eigenfunktion ein zweites Mal errechnet wird.

Nach dem bisher beschriebenen Verfahren erhält man Werte für E_i , die recht gut mit den wahren Eigenwerten der SCHRÖDINGER-Gleichung übereinstimmen. Bisweilen, wenn die Eigenwerte dicht bei-

einander liegen, weichen die errechneten Funktionen stark von den Eigenfunktionen ab. Die errechneten Funktionen stellen Linearkombinationen der fast entarteten Eigenfunktionen dar; da die Eigenwerte der Eigenfunktionen dicht beieinander liegen, erfüllen diese Funktionen die SCHRÖDINGER-Gleichung fast so gut wie wahre Eigenfunktionen. Das bisher erläuterte Verfahren ist also zur Trennung dieser Linearkombinationen ungeeignet. Diese Schwierigkeit trat auch schon bei dem Rechenverfahren zum zweidimensionalen Verfahren auf und wurde auch dort auf eine Weise behoben, die hier näher beschrieben werden soll.

Wahre Eigenfunktionen $\psi_{i,j}$ haben die Eigenschaft, daß die mit ihnen gebildete Matrix \mathbf{H} mit den Elementen

$$H_{ab} = \Delta \cdot \sum_i \psi_{a,i} H \psi_{b,i}$$

identisch mit der Diagonalmatrix \mathbf{E} aus den zu $\psi_{i,j}$ gehörigen Eigenwerten E_i ist. Errechnet man eine Matrix \mathbf{H} aus den orthonormierten Funktionen $\varphi_{i,j}$, so kann man eine Matrix \mathbf{C} bestimmen, welche die Matrix \mathbf{H} nach

$$\mathbf{C}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{E} \quad (24)$$

in ihre Diagonalförm überführt. Diese Matrix \mathbf{C} enthält als Spaltenvektoren die Koeffizienten, mit denen man durch Linearkombinationen aus den orthonormierten Funktionen $\varphi_{i,j}$ neue orthonormierte Funktionen $\tilde{\varphi}_{i,j}$ bilden kann, die besser den gesuchten Eigenfunktionen $\psi_{i,j}$ entsprechen als die Funktionen $\varphi_{i,j}$. Die dabei gleichzeitig errechnete Diagonalmatrix \mathbf{E} enthält die zum Funktionssatz $\tilde{\varphi}_{i,j}$ gehörigen verbesserten Erwartungswerte für E_i .

Das hier beschriebene Verfahren hat noch einen weiteren Vorteil: Unterzieht man einen Satz von orthonormierten Funktionen, die noch schlechte Näherungsfunktion zu den Eigenfunktionen sind, dieser Umformung, so stellt man fest, daß dadurch die zu den niedrigen Eigenwerten gehörigen Funktionen $\varphi_{i,j}$ sehr nahe an die wahren Eigenfunktionen $\psi_{i,j}$ angeglichen werden, während hauptsächlich die zum höchsten Eigenwert gehörige Funktion verschlechtert wird. Für die Erwartungswerte von E_i gilt entsprechendes. Das Verfahren stellt also eine Möglichkeit dar, einen Satz von n guten Näherungsfunktionen und den zugehörigen Eigenwerten dadurch zu bestimmen, daß man zunächst einen Satz von etwa $n+2$ Funktionen berechnet, und diese dann der angegebenen Umformung unterwirft.

⁹ S. FALK u. P. LANGEMEIER, Elektron. Datenverarbeitung 1960, Heft 7, S. 30 und Heft 8, S. 35.

Das bisher erläuterte Rechenverfahren wurde als Programm in FORTRAN II für die Rechenmaschine IBM 7090 bzw. 7094 im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt geschrieben. Es benötigt für das aus dem FORTRAN-Programm erzeugte Maschinenprogramm etwa 15 000 Speicherplätze, 3300 Speicherplätze für die vom System zur Verfügung gestellten Bibliotheksprogramme und 13 600 Speicherplätze für die im Laufe der Rechnung benutzten Matrizen und Funktionen. Ferner werden neben der Ein- und Ausgabe, die bei der benutzten Anlage über Bandeinheiten erfolgt, für große Moleküle während der Rechnung eine freie Bandeinheit zur Zwischenspeicherung von Daten benötigt.

Das Programm in FORTRAN IV hat „overlay“-Struktur und benutzt an Stelle der Bandeinheit den Plattspeicher. Es ist im übrigen wie das hier beschriebene FORTRAN II-Programm aufgebaut. Das Programm ist zur Berechnung der Lage und Intensität der $\pi - \pi^*$ -Absorptionsbanden von beliebig verzweigten Molekülen aus Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen geeignet; die maximale in der Rechnung erfaßbare Anzahl der Bindungen und Endstücke beträgt 30. Der Zeitbedarf liegt zwischen 0,2 Minuten bei kleineren Molekülen, zum Beispiel dem kürzesten Cyanin, und 6 Minuten für große Moleküle, zum Beispiel dem Acridinorange.

Zur Berechnung der eindimensionalen Wellenfunktionen eines Farbstoffes sind alle Atome, über die sich diese Funktionen erstrecken, von 1 bis n zu numerieren. Die Kettenenden (vergleiche Problemstellung) erhalten die nächstfolgenden Nummern bis $n n$. Die m Bindungen und Endstücke, über die sich die Funktionen $\Psi_i(s)$ erstrecken, lassen sich dann durch eine 2-spaltige m -zeilige Matrix IKO definieren, die in der r -ten Zeile die Nummern der Atome enthält, die diese Bindung r begrenzen. Durch diese Matrix, die mit den übrigen Eingabedaten eingegeben wird, erhält der Rechner Angaben darüber, ob die Funktionen $\psi_{i,j}$ an dem betreffenden Atom verzweigt sind oder enden. Für die Errechnung von $\psi_{i,j}$ muß aber zusätzlich durch die Eingabedaten die Funktion V_j als numerische Funktion mit 10 Funktionswerten pro Bindung angegeben werden. Je nach der Größe von Δ im jeweiligen Stand des Iterationsverfahrens wird aus dieser Funktion das in den Gl. (14) und (15) auftretende V_j als Durchschnittswert der Funktion in dem betrachteten Teilstück Δ errechnet.

Das von der Maschine während der Rechnung geschriebene Protokoll enthält zunächst die Eingabe-

daten und eine Reihe von Zwischenwerten, mit denen der ordnungsgemäße Ablauf der Rechnung überwacht werden kann. Als eigentliches Rechenergebnis werden die errechneten Eigenwerte sowie die zugehörigen Eigenfunktionen (letztere als numerische Funktionen mit 10 Werten pro Bindung), die normierten Quadrate der Eigenfunktionen und die Gesamt- π -Elektronendichte im Rahmen des eindimensionalen Elektronengasmodells für eine in den Eingabedaten spezifizierte Elektronenverteilung ausgedruckt.

Ferner werden, sofern bei den Eingabedaten die Koordinaten der in der Rechnung zu berücksichtigenden Atome vorhanden waren, für alle möglicherweise im sichtbaren Spektralbereich oder im nahen UV bemerkbaren Elektronenübergänge die entsprechenden Energiedifferenzen und das zugehörige Übergangsmoment berechnet.

Der Kopplungseffekt des Elektrons, das bei der Lichtabsorption vom Quantenzustand a in den Zustand b übergeht, mit dem im Zustand a zurückbleibenden Elektron wird ebenfalls berücksichtigt. Am Schluß des Protokolls sind die entsprechend korrigierten Übergangsenergien sowie die daraus errechneten Wellenlängen der Absorptionsmaxima angegeben.

Durch entsprechende Steuerung mit Hilfe der Eingabedaten kann der Programmverlauf weiter modifiziert werden. So kann der Digitalrechner ein Potential V_j , das sich aus einfachen Modellannahmen ergibt, selbst errechnen, wenn durch zusätzliche Angabe von n Kennzahlen mit den Eingabedaten erläutert wird, ob es sich bei den n Atomen jeweils um Kohlenstoff-, Stickstoff- oder Sauerstoffatome handelt und in welchem Ladungszustand sich diese befinden. Es ist auch möglich, die errechneten Wellenfunktionen zu benutzen, um das Potential V_j danach neu festzulegen, und schließlich die Rechnung erneut zu beginnen. Ferner kann man durch zusätzliche Angabe einer Feldstärke zwischen 10^5 und 10^9 V/cm die Wellenfunktionen und Energiewerte der π -Elektronenzustände eines Moleküls in einem derartigen äußeren elektrischen Feld untersuchen.

4. Testbeispiele

In einigen Fällen, bei denen $V(s)$ einen geeigneten Verlauf hat, kann man die zugehörige Differentialgleichung exakt lösen und die so erhaltenen exakten Eigenwerte und Eigenfunktionen mit den

Ergebnissen des Rechenprogrammes vergleichen. Ist $V(s) = a \cos(\pi/L)s$, so sind die Eigenfunktionen der Differentialgleichung (1) MATHIEUSche Funktionen. Die exakten Eigenwerte ε_i und die Koeffizienten D_k zur Bestimmung der Eigenfunktionen $\Psi_i(s)$ aus

$$\Psi_i(s) = \sum_{k=1} D_k \sin(k\pi/L)s \quad (25)$$

wurden für $a = 4,8109 \cdot 10^{-12}$ erg und $k = 1$ bis 13 einem Tabellenwerk¹⁰ entnommen; Summanden mit $k > 13$ können in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden. Beim Vergleich der Energiewerte ε_i mit den vom Programm errechneten Werten E_i (bei $L = 12,69$ Å) und der zugehörigen Energiedifferenzen untereinander (jeweils in 10^{-12} erg) erhält man folgende Zusammenstellung:

i	ε_i	E_i	Abweichung		ΔE_i	Abweichung in %
			in %	$\Delta \varepsilon_i$		
1	- 2,0509	- 2,048	0,2	3,3004	3,300	< 0,1
2	+ 1,2495	+ 1,252	0,2	2,7725	2,772	< 0,1
3	+ 4,0220	+ 4,024	0,1	2,6226	2,621	0,1
4	+ 6,6446	+ 6,645	< 0,1	3,2876	3,284	0,1
5	+ 9,9322	+ 9,929	< 0,1			

Die Fehler in den Funktionen $\psi_{1,j}$ bis $\psi_{5,j}$ betragen maximal 0,1, 1,3, 1,9 und 2,6%. Durch kleine Veränderungen im Rechenprogramm können bei etwas längerer Rechenzeit diese Fehler auf 0,04, 0,1, 0,3, 0,5 und 0,6% herabgesetzt werden. Die Werte für die Energien werden dabei nicht merklich verändert.

Die Berechnung von Sinusfunktionen und die Berechnung der Wellenfunktionen, die sich bei einem stufenartigen Potentialverlauf ergeben, zeigen im Vergleich zu den theoretisch zu erwartenden Funktionen Abweichungen von etwa gleicher Größe.

Die mit dem Programm errechneten Wellenfunktionen und Energiedifferenzen wurden in etwa 30 Fällen mit von einem Analogrechner errechneten Werten verglichen. Die Abweichungen zwischen den zwei Rechenmaschinen lagen immer im Bereich der Fehlergrenze des Analogrechners. Die Vorhersage der Wellenlänge der langwelligen Hauptabsorptionsbande von Farbstoffen gelingt, wie in ca. 100 Fällen geprüft wurde, bei Anwendung der hier beschriebenen Methode auf das eindimensionale Elektronengasmmodell, auf etwa 10% genau.

Alle Rechnungen wurden auf der IBM 7090 bzw. 7094 des Deutschen Rechenzentrums Darmstadt durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung der Rechenzeit. Herrn Prof. Dr. HANS KUHN danken wir für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

Anhang: Randbedingungen

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich in erster Linie auf Funktionswerte $\psi_{i,k,j'}$ an Punkten $P_{k,j'}$ in einem Zweig k , zu denen zwei Nachbarpunkte $P_{k,j'+1}$ und $P_{k,j'-1}$ existieren. Ist der Bindungsabstand zweier Atome, der hier für alle Bindungen einheitlich mit 1,39 Å angenommen wird, ein Vielfaches von Δ , so kann man die Punkte P so legen, daß am Anfang und Ende jeder Bindung ein solcher Punkt liegt. Der Punkt P_v , der auf einer Verzweigungsstelle der Koordinate s liegt, hat die Nachbarn $P_{a,1}$, $P_{b,1}$ und $P_{c,1}$ (siehe Abb. 2).

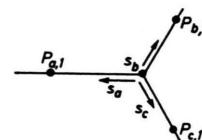


Abb. 2. Anordnung der Koordinaten und Punkte an einer Verzweigungsstelle.

Für diesen Punkt P_v ist (9) entsprechend abzuwandeln. Da die einzelnen Zweige unterschieden werden müssen, wird hier der Index k wieder benutzt; an Stelle von $\Psi_i(s)$ ist also $\Psi_{i,k}(s)$ zu schreiben. Die TAYLOR-Reihe analog zu (7) zur Approximation von $\psi_{i,a}(s_k)/ds_k^2$ für den Zweig a lautet dann

$$\begin{aligned} \psi_{i,a,1} = \psi_{i,v} + \Delta & \left(\frac{d\Psi_{i,a}(s_a)}{ds_a} \right)_0 + \frac{\Delta^2}{2} \left(\frac{d^2\Psi_{i,a}(s_a)}{ds_a^2} \right)_0 \\ & + \frac{\Delta^3}{6} \left(\frac{d^3\Psi_{i,a}(s_a)}{ds_a^3} \right)_0 + \frac{\Delta^4}{24} \left(\frac{d^4\Psi_{i,a}(s_a)}{ds_a^4} \right)_0 \\ & + \dots . \end{aligned} \quad (26)$$

Für die Zweige b und c sind analoge Reihen aufzustellen. Wählt man P_v als gemeinsamen Koordinatenursprung für s_a , s_b und s_c , so soll $(d\Psi_{i,k}(s_k)/ds_k)_0$ der Grenzwert der Steigung der Funktion $\Psi_{i,k}(s_k)$ sein, wenn s_k gegen Null geht. Die anderen Differentialquotienten sind entsprechend zu definieren. $\psi_{i,a,1}$ soll gleich $\Psi_{i,a}(s_a)$ im Punkte $P_{a,1}$ sein. Setzt man am Verzweigungspunkt zusätzlich zu

$$\Psi_{i,a}(s_a) = \Psi_{i,b}(s_b) = \Psi_{i,c}(s_c) = \Psi_{i,v}$$

noch $V(s_a) = V(s_b) = V(s_c) = V_v$, also ein an der Verzweigung stetiges Potential $V(s_k)$ voraus, so muß

¹⁰ Nat. Bur. Stand., Tables Relating to MATHIEU-Functions, New York 1951.

nach (1) für diesen Punkt auch

$$\left(\frac{d^2\Psi_{i,a}(s_a)}{ds_a^2} \right)_0 = \left(\frac{d^2\Psi_{i,b}(s_b)}{ds_b^2} \right)_0 = \left(\frac{d^2\Psi_{i,c}(s_c)}{ds_c^2} \right)_0 = \frac{d^2\Psi_{i,v}(s)}{ds^2} \quad (27)$$

sein. Unter Berücksichtigung der Gl. (5) erhält man durch Addition der drei Gln. (26)

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Psi_{i,v}(s)}{(ds)^2} &= \frac{2}{3\Delta^2} [\psi_{i,a,1} + \psi_{i,b,1} + \psi_{i,c,1} - 3\psi_{i,v}] \\ &- \frac{\Delta}{9} \left[\left(\frac{d^3\Psi_{i,a}(s_a)}{ds_a^3} \right)_0 + \left(\frac{d^3\Psi_{i,b}(s_b)}{ds_b^3} \right)_0 + \left(\frac{d^3\Psi_{i,c}(s_c)}{ds_c^3} \right)_0 \right] \\ &- \frac{\Delta^2}{36} \left[\left(\frac{d^4\Psi_{i,a}(s_a)}{ds_a^4} \right)_0 + \left(\frac{d^4\Psi_{i,b}(s_b)}{ds_b^4} \right)_0 + \left(\frac{d^4\Psi_{i,c}(s_c)}{ds_c^4} \right)_0 \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Am Verzweigungspunkt gilt also an der Stelle von (9) die Gleichung

$$\begin{aligned} H\psi_{i,v} &= \frac{1}{2\Delta^2} [(2+2\Delta^2 V_v) \psi_{i,v} \\ &\quad - \frac{2}{3} (\psi_{i,a,1} + \psi_{i,b,1} + \psi_{i,c,1})]. \end{aligned} \quad (29)$$

Die Vernachlässigungen, die bei der Approximation des Differentialquotienten gemacht worden sind, sind hier allerdings nicht proportional Δ^2 wie in (9), sondern proportional Δ und damit größer.

Wenn dagegen $V(s_k)$ konstant ist, erhält man durch Differenzieren von (1) nach s_k

$$\frac{d^3\Psi_{i,k}(s_k)}{ds_k^3} = \text{const} \frac{d\Psi_{i,k}(s_k)}{ds_k}. \quad (30)$$

Ist also das Potential in den drei Ästen in der Nähe des Verzweigungspunktes konstant, so folgt aus (5), daß auch

$$\left(\frac{d^3\Psi_{i,a}(s_a)}{ds_a^3} \right)_0 + \left(\frac{d^3\Psi_{i,b}(s_b)}{ds_b^3} \right)_0 + \left(\frac{d^3\Psi_{i,c}(s_c)}{ds_c^3} \right)_0 = 0.$$

In diesem Falle sind die Vernachlässigungen in (9) und in (29) von gleicher Größenordnung. Die größeren Abweichungen bei nicht konstantem Potential haben auf das Gesamtergebnis der Rechnung nur einen geringen Einfluß, da die Anzahl der Verzweigungspunkte P_v klein ist gegenüber der Gesamtzahl der Punkte P_j .

Die Koordinate s_k ist im Abschnitt 2 in Stücke der Länge Δ eingeteilt worden und $\Psi_{i,k}(s_k)$ durch eine Funktion $\psi_{i,k,j'}$ ersetzt, welche die Funktionswerte von $\Psi_{i,k}(s_k)$ in der Mitte dieser Teilstücke enthält. Wenn der Punkt $P_{k,j'}$ auf der Koordinate s_k bei $s_{k,j'}$ liegt, so repräsentiert $\psi_{i,k,j'}$ die Funktion $\Psi_{i,k}(s_k)$ im Bereich $s_k = (s_{k,j'} - \Delta/2)$ bis $(s_{k,j'} + \Delta/2)$. Der Funktionswert $\psi_{i,v}$ repräsentiert entsprechend die Funktion $\Psi_{i,a}(s_a)$ im Bereich $s_a = 0$ bis $+\Delta/2$ und

die Funktionen $\Psi_{i,b}(s_b)$ und $\Psi_{i,c}(s_c)$ entsprechend, also für eine Strecke von $\frac{3}{2}\Delta$. Daher muß in (10) der Summand $\Delta\psi_{i,j}^2$ für Verzweigungspunkte durch $\frac{3}{2}\Delta\psi_{i,v}^2$ ersetzt werden. Aus gleichem Grunde ist an Verzweigungsstellen in (14)

$[(2+2\Delta V_j) \varphi_{i,j} - \varphi_{i,j+1} - \varphi_{i,j-1}] \varphi_{i,j}$ durch

$\frac{3}{2}[(2+2\Delta V_v) \varphi_{i,v} - \frac{2}{3}(\varphi_{i,a,1} + \varphi_{i,b,1} + \varphi_{i,c,1})] \varphi_{i,v}$ und in (20)

$\psi_{i,j} \chi_j$ durch $\frac{3}{2}\psi_{i,v} \chi_v$ zu ersetzen.

Entsprechende Änderungen betreffen ferner (11), (13), (15), (21), (22) und (23).

Bei der oben gewählten Lage der Punkte P liegt am Ende der Koordinate s_k auch immer ein Punkt $P_{k,e}$, der nur einen Nachbarn $P_{k,e-1}$ mit dem zugehörigen Funktionswert $\psi_{i,k,e-1}$ hat und die Funktionen $\Psi_{i,k}(s_k)$ nur für eine Strecke von $\frac{1}{2}\Delta$ repräsentiert. Am Punkte $P_{k,e}$ wird $\Psi_{i,k}(s_k)$ Null; $\psi_{i,k,e}$ ist also Null zu setzen. Der Wert $\psi_{i,k,e}=0$ kann aber sicherlich nicht für den Bereich von $s_k=e$ bis $s_k=e-\frac{1}{2}\Delta$ als repräsentativ für $\Psi_{i,k}(s_k)$ angesehen werden. Man kann aber $\Psi_{i,k}(s_k)$ zwischen $\psi_{i,k,e}$ und $\psi_{i,k,e-1}$ durch die Gerade durch $\psi_{i,k,e}$ und $\psi_{i,k,e-1}$ approximieren. Dann erhält man $\frac{1}{4}\psi_{i,k,e-1}$ als Mittelwert von $\Psi_{i,k}(s_k)$ zwischen $s_k=e$ und $s_k=e-\frac{1}{2}\Delta$; entsprechend ist in (10) an Stelle von $\Delta\psi_{i,j}^2$ für solche Endpunkte

$$\frac{1}{2}\Delta(\frac{1}{4}\psi_{i,k,e-1})^2 = (\Delta/32)\psi_{i,k,e-1}^2$$

einzufügen; aus $\psi_{i,j} \chi_j$ in (20) wird

$$\frac{1}{32}(\psi_{i,k,e-1}) \chi_{k,e-1}.$$

Bei der Bestimmung von $H\psi_{i,j}$ kann Gl. (9) nicht für diese Endstücke benutzt werden, da zum Funktionswert $\psi_{i,k,e}$ nur der Nachbar $\psi_{i,k,e-1}$ existiert. Für Eigenfunktionen $\psi_{i,k,j'}$ ist $H\psi_{i,k,j'} = E_i \psi_{i,k,j'}$. Mit zunehmender Annäherung der Funktion $\varphi_{i,k,j'}$ an $\psi_{i,k,j'}$ geht daher $H\varphi_{i,k,j'}$ gegen $E_i \varphi_{i,k,j'}$. In Gl. (14), die in anderer Schreibweise

$$W_i = \Delta \sum_k \sum_{j'} \varphi_{i,k,j'} H \varphi_{i,k,j'}$$

lautet, können die Endstücke der Funktion $\varphi_{i,k,j'}$ dadurch berücksichtigt werden, daß man $\Delta\varphi_{i,k,j'}$ für $\varphi_{i,k,j'} = \varphi_{i,k,e}$ durch

$$\frac{1}{2}\Delta W_i(\frac{1}{4}\varphi_{i,k,e-1})^2 = \frac{1}{32}\Delta W_i \varphi_{i,k,e-1}^2$$

ersetzt. Solange $\varphi_{i,k,j'}$ noch keine Eigenfunktion zu H ist, wird dabei zwar ein Fehler gemacht, da aber

die Anzahl solcher Endstücke klein ist gegenüber der Gesamtzahl der Teilstücke und ferner $\varphi_{i,k,e-1}$ klein ist gegenüber dem Mittelwert von $\varphi_{i,k,j'}$, ist der dadurch in W_i auftretende Fehler für das Rechenver-

$$W_i = \left\{ \frac{1}{2\Delta} \sum_k \sum_{j'} [(2 + 2\Delta^2 V_{kj'}) \varphi_{i,k,j'} - \varphi_{i,k,j'+1} - \varphi_{i,k,j'-1}] \varphi_{i,k,j'} \right\} + \frac{\Delta}{32} W_i \sum_k \varphi_{i,k,e-1}^2 \\ = \frac{\sum_k \sum_{j'} [(2 + 2\Delta^2 V_{kj'}) \varphi_{i,k,j'} - \varphi_{i,k,j'+1} - \varphi_{i,k,j'-1}] \varphi_{i,k,j'}}{2\Delta - (\Delta^2/16) \sum_k \varphi_{i,k,e-1}^2}$$

fahren zur Bestimmung der Funktionen $\varphi_{i,k,j'}$ bedeutungslos.

Durch Berücksichtigung der Endstücke ergibt sich somit an Stelle von Gl. (14)

[Σ_j' bedeutet eine Summe über alle Werte von j' ausschließlich des Wertes $j' = e$ an dem Endpunkt einer Koordinaten (s_k).] Auch Gl. (11) zur Berechnung des Erwartungswertes der Energie E_i ist entsprechend abzuändern.

A Non-Steady-State Method of Measuring the Thermal Conductivity of Transparent Liquids

SILAS E. GUSTAFSSON

Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1005—1011 [1967]; received 27 November 1966)

A plane source method has been developed for non-steady-state measurements of the thermal conductivity of transparent liquids. The plane source is realized by using an electrically heated metal foil, suspended in the liquid. The temperature distribution is described by using the concept of instantaneous heat sources giving a simple expression of the optical path, which is recorded with wave-front-shearing interferometry. The thermal diffusivity is determined simply by measuring the positions of the fringes, locating the points where the gradient of the optical path is constant and knowing the times between two subsequent exposures. The accuracy of the method, which is an absolute one, is demonstrated. The average deviation from the recommended values of the thermal conductivity was found to be 0.37%.

I. Introduction

In recent years the non-steady-state measurements of thermal conductivity has proved to be a reliable technique used in precise work. The experimental arrangements are generally restricted to hot wire cells, where the change of temperature is observed in an electrically heated wire¹. Another possibility is to record the temperature in the liquid close to the source of heat². This is done by some experimenters with optical methods, which have the appealing advantage of not affecting the temperature distribution³. There is, however, one particular disadvantage with the optical technique, when applied to hot wire cells, since in order to get the necessary optical path difference the temperature must be

raised substantially above the initial temperature. For water the increase may be as high as one degree³. The aim of the present work is to increase the sensitivity of optical methods without changing the accuracy. The most natural way of doing this is to extend the optical path in the liquid by using a continuous plane source of heat instead of a line source. This is done by utilizing a metal foil which is heated by a constant electrical current.

If it is assumed that we need the same output of power per unit length of the foil as with the hot wire, we would with the foil gain at least two things: firstly, the temperature increase at a particular point will be less and secondly the voltage drop between two points in the liquid can be kept at a low level because of the larger cross section of the foil, which is important when investigating conducting liquids⁴.

¹ J. K. HORROCKS and E. McLAUGHLIN, Proc. Roy. Soc. London A **273**, 259 [1963].

² E. F. M. VAN DER HELD and F. G. VAN DRUNEN, Physica **15**, 865 [1949].

³ O. BRYNGDAHL, Arkiv Fysik **21**, 289 [1962].

⁴ A. G. TURNBULL, Australian J. Appl. Sci. **12**, 30 [1961].