

Man sieht, daß die Photonenenergie  $k_2$  nur dann in der Nähe ihres größtmöglichen Wertes ist, wenn das gestreute Quant fast in die gleiche Richtung wie das einfallende Elektron fliegt. Schon bei Abweichungen von ungefähr  $3^\circ$  ist  $k_2$  nur noch  $\frac{1}{100} k_{2\max}(\Theta_1)$ . Für  $E_1 = 5000$  MeV und  $h\nu_1 = 3$  eV ist  $4\varepsilon_1 k_1 \approx 0,23$  und somit nicht mehr klein gegen eins. Es zeigt sich deshalb eine schwache Abhängigkeit des Verhältnisses  $k_2/k_{2\max}(\Theta_1)$  vom Winkel  $\Theta_1$  (Abb. 6). Bei

diesen extrem hohen Elektronenenergien ist die Energie des gestreuten Photons schon für  $\Theta_2 \approx 0,06^\circ$  auf  $1/100$  seines für einen festen Winkel  $\Theta_1$  möglichen Höchstwertes gesunken.

Herrn Prof. Dr. G. ELWERT danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse. Dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung gilt mein Dank für finanzielle Unterstützung.

## Numerische Lösung der 2- und 3-dimensionalen Schrödinger-Gleichung für beliebige Molekülpotentiale

IV. Transformation des Potentials in ein überall endliches und stetiges Pseudopotential. Rechenprogramm in verzerrten sphärischen bzw. elliptischen Koordinaten mit endlichem Definitionsbereich

FRIEDRICH FRANZ SEELIG

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. 23 a, 1301—1307 [1968] ; eingegangen am 10. Juni 1968)

The method for the numerical solution of the 2- and 3-dimensional Schrödinger equation by iterative variation of numerical trial functions by a digital computer as given in previous sections of this series of papers is improved by two alterations:

1) The wave function is again formulated as a product of a state-specific part that is submitted to variations and a constant part (with respect to the states). The latter is now given in such a way that the cusps at the nuclei are rendered in the correct way.

2) The problem is treated in polar and spheroidal coordinates that are distorted in such a way that the infinite domains of ordinary space are transformed into finite domains of these distorted coordinates. Two programs in FORTRAN IV are sketched, one 2-dimensional for molecules with cylindrical symmetry and the other 3-dimensional for the normal case. Both programs are suited for both types of coordinates. Some states of  $H_2^+$  and  $HeH^{2+}$  are treated as tests. Error in energy is about 0.13 per cent for  $H_2^+$  and about 0.11 per cent for  $HeH^{2+}$  in a relatively coarse mesh ( $20 \times 10$  and  $25 \times 20$  resp.).

Im vorangegangenen Teil I<sup>1</sup> dieser Reihe wurde aus dem Variationsprinzip eine auf rein numerische Testfunktionen anwendbare Methode zur Lösung der Schrödinger-Gleichung formuliert und für den 2-dimensionalen Fall ein Programm beschrieben. Im Teil II<sup>2</sup> wurde diese Methode abgewandelt; es wurde ein Produktansatz für die Funktionen verwendet, bei dem der eine Faktor eine vorgegebene, für alle Orbitale gleiche Exponentialfunktion darstellte, die Spitzen an den Keimen erzeugte, während der andere Faktor für das jeweilige Orbital spezifisch war und aus einer numerischen Ausgangsfunktion durch Punkt-für-Punkt-Variation zum Energieminimum erhalten wurde. Durch diesen Ansatz ergab sich eine Transformation des an den Kernen unendlichen Po-

tentials in ein überall endliches, an den Kernen im allgemeinen jedoch unstetiges Pseudopotential. Ein vorläufiges Rechenprogramm für 3-dimensionale kartesische Koordinaten lieferte befriedigende Resultate. Im Teil III<sup>3</sup> wurde dieses zuletzt genannte Verfahren auf den Spezialfall zylindersymmetrischer Potentiale angewendet, das, in Zylinderkoordinaten formuliert, die Eliminierung der Winkelkoordinate erlaubte und dadurch zu einem 2-dimensionalen Rechenprogramm führte. Inzwischen wurde auch der noch ausstehende eindimensionale Fall von STRATMANN und SEELIG<sup>4</sup> für eindimensionale, verzweigte Systeme, wie sie im eindimensionalen Elektronengasmodell<sup>5</sup> auftreten, behandelt, und zwar nach einem Verfahren, das der ursprünglichen, rein nu-

<sup>1</sup> F. F. SEELIG, Z. Naturforsch. 20 a, 416 [1965].

<sup>2</sup> F. F. SEELIG, Z. Naturforsch. 21 a, 1358 [1966].

<sup>3</sup> F. F. SEELIG, Z. Naturforsch. 21 a, 1368 [1966].

<sup>4</sup> W. STRATMANN u. F. F. SEELIG, Z. Naturforsch. 22 a, 998 [1967].

<sup>5</sup> Zusammenfassende Darstellung dieser Methode: H. KUHN, in: Optische Anregung organischer Systeme, 2. Internat. Farbensymposium 1964, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 55.



merischen Methode von Teil I im Ergebnis analog ist.

In diesem Teil der Reihe sollen einige Verfeinerungen des Verfahrens beschrieben werden. Sie betreffen einmal einen günstigeren Produktansatz aus zwei Funktionen, bei dem die vorgegebene Funktion die Spitzen an den Kernen richtig wiedergibt, wodurch das Pseudopotential nicht nur endlich, sondern auch überall stetig erhalten wird und gleichzeitig die andere, zu bestimmende Funktion im Falle exakter Eigenfunktionen an den Kernorten differenzierbar wird. Es liegt auf der Hand, daß dann auch im Falle numerischer Funktionen günstigere Verhältnisse vorliegen, die eine größere Genauigkeit erwarten lassen. Die andere Verfeinerung betrifft das Raster, das eigentlich den unendlichen Raum ausfüllen müßte, was aber aus begreiflichen Gründen bei normalen kartesischen oder Zylinderkoordinaten nicht möglich ist. Es wurde eine nicht-lineare Verzerrung derart eingeführt, daß alle Definitionsbereiche der neuen Koordinaten endlich sind, wodurch nun bei Unterteilung durch ein äquidistantes Rastergitter der ganze Raum erfaßt werden kann. Schließlich wurde das Problem in analog verzerrten sphärischen und elliptischen Koordinaten formuliert, die für kleine Moleküle mit einem oder zwei Zentren höherer Ladung und mehreren niedriger Ladung besonders geeignet sein dürften und außerdem den Vorteil haben, daß in beiden Fällen nach außen hin die Flächen, auf denen eine der jeweils 3 Koordinaten konstant ist, asymptotisch zu Äquipotentialflächen werden.

### 1. Neuer Produktansatz für die Wellenfunktion

Es konnte gezeigt werden<sup>6</sup>, daß die allen Orbitalen gemeinsame Funktion  $M$ , im folgenden *Modulationsfunktion*<sup>7</sup> genannt, so vorgegeben werden kann, daß sie die für echte Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung bekannte „Cusp“-Bedingung von KATO<sup>8</sup> exakt erfüllt. Die für das  $p$ -te Orbital spezifische Funktion  $F_p$ , im folgenden *Fundamentalfunktion* genannt, die mit der Wellenfunktion  $\psi_p$  und der Modulationsfunktion *per definitionem* gemäß

$$\psi_p = M F_p \quad (1)$$

zusammenhängt, ergab sich dann als an den Singularitäten des Potentials (d. h. hier an den Kernen)

differenzierbar, weil der „Cusp“ der Wellenfunktion von der Modulationsfunktion voll wiedergegeben wird.

Als Modulationsfunktionen ergaben sich mindestens zwei Typen mit demselben Grenzverhalten an den Kernen,

$$M_I = e^{-\varrho}, \quad (2)$$

$$M_{II} = 1 - \varrho, \quad (3)$$

von denen  $M_I$  mit der bereits in Teil II vorgeschlagenen Modulationsfunktion identisch ist. Die Verbesserung liegt in der neuen Definition der Größe  $\varrho$ <sup>6</sup>, die sich am  $K$ -ten Kern mit der Protonenzahl  $Z_K$  wie  $Z_K r_{K,e}$  ( $r_{K,e}$  = Abstand des betrachteten Elektrons vom  $K$ -ten Kern) verhalten soll. Im Gegensatz zu Gl. (II, 5) [d. h. Gl. (5) vom Teil II] wird jetzt definiert:

$$\varrho_{A,n} = [A + \sum_K (Z_K r_{K,e})^{-n}]^{-1/n} \quad (4)$$

mit den frei wählbaren Parametern  $A$  reell und  $\geq 0$  [für (2)] bzw.  $A$  reell und  $\geq 1$  [für (3), um unnötige Vorzeichenumkehr von  $M$  für große Werte von  $r_{K,e}$  zu vermeiden], sowie  $n$  positiv ganzzahlig.

In Gl. (4) und allen folgenden Gleichungen sollen nur atomare Einheiten verwendet werden. Außerdem wollen wir uns auf Modulationsfunktionen vom Typ I gemäß Gl. (2) beschränken, da sie glattere Pseudopotentiale liefern und damit besser geeignet sind für numerische Rechnungen.

Für eine Testfunktion gemäß Gln. (1), (2) ergibt sich wieder wie in Gl. (II, 14) als Erwartungswert der Energie  $W_p$

$$W_p = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\varrho} [\frac{1}{2} (\nabla F_p)^2 + \tilde{V} F_p^2] dx dy dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\varrho} F_p^2 dx dy dz}, \quad (5)$$

jedoch als Pseudopotential  $\tilde{V}$  nunmehr, bedingt durch die andere Definition von  $\varrho$ ,

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{A,n} = & [\frac{1}{2}(n+1) \varrho_{A,n}^{2n+1} - \frac{1}{2} \varrho_{A,n}^{2n+2}] [\sum_K Z_K^{-n} r_{K,e}^{-n-2} \mathbf{r}_{K,e}]^2 \\ & - \frac{1}{2}(n-1) \varrho_{A,n}^{n+1} \sum_K Z_K^{-n} r_{K,e}^{-n-2} - \sum_K \frac{Z_K}{r_{K,e}} + V_{El} \end{aligned} \quad (6)$$

wenn wieder das bei MO-Rechnungen gemittelte Potential der übrigen Elektronen in dem Term  $V_{El}$  zusammengefaßt wird. Bei Annäherung an einen

<sup>6</sup> F. F. SEELIG, Int. J. Quantum Chem. **1**, 809 [1967].

<sup>7</sup> Der Name erklärt sich daher, daß durch diese Funktion ein modulierender Effekt des Potentials auf die Wellenfunktion ausgedrückt wird.

<sup>8</sup> T. KATO, Commun. Pure Appl. Math. **10**, 151 [1957].

<sup>9</sup> Die Indizes  $A$  und  $n$  werden nur dann in  $\varrho$  und  $\tilde{V}$  geführt, wenn die Abhängigkeit von diesen Parametern besonders betont werden soll.

Kern  $L$  ergibt sich unabhängig von der Annäherungsrichtung

$$\lim_{r_{L,e} \rightarrow 0} \tilde{V}_{A,n} = -\frac{1}{2} Z_L^2 - \sum_{K \neq L} \frac{Z_K}{r_{K,e}} + V_{\text{El}} \quad \text{für } n \geq 2; \quad (7)$$

für  $n=1$  tritt noch der Term

$$-3 Z_L^2 [A + \sum_{K \neq L} (Z_K r_{K,e})^{-1}]$$

hinzu. Das neue Pseudopotential ist also überall, insbesondere auch an den Kernen, endlich und nunmehr auch stetig.

Für zylindersymmetrische Potentiale von linearen Molekülen läßt sich wieder, für  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -... Orbitale getrennt, je eine Modulationsfunktion  $M^{(m)}$  gemäß (III, 4), (III, 7) mit dem neuen  $\varrho$  gemäß (4) formulieren:

$$M^{(m)}(\varrho, R, \varphi) = R^m \begin{Bmatrix} \sin(m\varphi) \\ \cos(m\varphi) \end{Bmatrix} e^{-[1/(m+1)]\varrho} \quad (8)$$

$$(m=0, 1, 2, \dots),$$

wobei  $R$  hier die radiale Zylinderkoordinate,  $\varphi$  die Winkelkoordinate und  $m$  die magnetische Quantenzahl ist. Die Fundamentalfunktion  $F_p$  hängt dann nicht mehr von  $\varphi$  ab, ist also zweidimensional, ebenso das neue Pseudopotential

$$\tilde{V}_{A,n}^{(m)} = \left[ \frac{n+1}{2(m+1)} \varrho_{A,n}^{2n+1} - \frac{1}{2(m+1)^2} \varrho_{A,n}^{2n+2} \right] \left[ \sum_K Z_K^{-n} r_{K,e}^{-n-2} \mathbf{r}_{K,e}^{(2)} \right]^2 \quad (9)$$

$$+ \frac{2m+1-n}{2(m+1)} \varrho_{A,n}^{n+1} \sum_K Z_K^{-n} r_{K,e}^{-n-2} - \sum_K \frac{Z_K}{r_{K,e}} + V_{\text{El}}$$

mit dem 2-dimensionalen Vektor

$$\mathbf{r}_{K,e}^{(2)} = ((x - x_K), R),$$

wenn die Zylinderachse mit der  $x$ -Achse identisch ist. Im übrigen ist der Erwartungswert der Energie

$$W_p = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} e^{-[2/(m+1)]\varrho} R^{2m+1} [\frac{1}{2} (\nabla^{(2)} F_p)^2 + \tilde{V}^{(m)} F_p^2] dx dR}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} e^{-[2/(m+1)]\varrho} R^{2m+1} F_p^2 dx dR} \quad (10)$$

mit dem 2-dimensionalen Nabla-Operator

$$\nabla^{(2)} = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial R} \right).$$

Eine mittlere Stellung zwischen (2) und (8) nehmen die  $\pi$ -Orbitale von ebenen Molekülen ein, deren Kerne alle in der  $x$ - $y$ -Ebene liegen mögen. Hier bietet sich als Modulationsfunktion

$$M^{(\pi)}(\varrho, z) = z e^{-\frac{1}{2}\varrho} \quad (11)$$

an, die mit (8) für den Fall  $m=1$  verglichen werden kann. Dementsprechend ergibt sich

$$W_p = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varrho} z^2 [\frac{1}{2} (\nabla F_p)^2 + \tilde{V}^{(\pi)} F_p^2] dx dy dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\varrho} z^2 F_p^2 dx dy dz} \quad (12)$$

mit

$$\tilde{V}_{A,n}^{(\pi)} = [\frac{1}{4}(n+1) \varrho_{A,n}^{2n+1} - \frac{1}{8} \varrho_{A,n}^{2n+2}] [\sum_K Z_K^{-n} r_{K,e}^{-n-2} \mathbf{r}_{K,e}^2] - \frac{1}{4}(n-3) \varrho_{A,n}^{n+1} \sum_K Z_K^{-n} r_{K,e}^{-n-2} - \sum_K \frac{Z_K}{r_{K,e}} + V_{\text{El}}. \quad (13)$$

Die Fundamentalfunktionen  $F_p$  sind dann symmetrisch zur  $x$ - $y$ -Ebene.

Ein Parameter  $A > 0$  bewirkt, daß in großer Entfernung von allen Kernen  $\varrho$  und somit  $e^{-\varrho}$  gegen eine

Konstante gehen. Da ein quadratintegrables  $\psi_p$  dort gegen 0 gehen muß, wird diese Eigenschaft ganz auf  $F_p$  übertragen, woraus sich Vorteile bei der numerischen Rechnung ergeben. (In den Versionen von Teil II und III ging die Modulationsfunktion im allgemeinen zu schnell gegen 0, wodurch  $|F_p|$  nach der letzten Knotenfläche monoton wuchs; trotzdem mußte dort aus Stabilitätsgründen genügend weit draußen, am Rand des Rasters nämlich,  $F_p = 0$  gesetzt werden.)

Die Größe  $n$  bestimmt die Reichweite des Einflusses der einzelnen Kerne auf  $\varrho$  und  $\tilde{V}$ : je größer  $n$ , um so schneller klingt dieser Einfluß ab. Bis jetzt wurden bei praktischen Rechnungen nur die Werte  $n=1$  und  $n=3$  verwendet. Für größere Moleküle empfiehlt sich  $n > 1$ .

## 2. Koordinaten mit endlichem Definitionsbereich

Bisher wurde aus naheliegenden Gründen von dem an sich unendlichen Raum nur ein solcher Teil von den Rasterzellen erfaßt, in dem  $\psi_p$  als hinreichend groß zu vermuten war. Da die Höchstzahl von Rasterzellen bei gegebenem Speicher eines Digitalrechners festliegt, blieb als einziger freier Parameter

die Größe einer Rasterzelle. Die Funktionen wurden einfach am Rande des Rasters abgebrochen. Das war ein Schönheitsfehler, der zur Verringerung der Genauigkeit des Verfahrens führte.

Außerdem wurde bei dem alten Verfahren der Raum gleichmäßig unterteilt und damit die Zahl der Rasterzellen ungeschickt ausgenutzt. Es ist nämlich wünschenswert, dort wo die Wellenfunktionen dem Betrag nach große Werte haben, nämlich „im“ Molekül, d. h. im Bereich der Kerne, viele kleine Rasterzellen zu haben, während diese „draußen“ in großer Entfernung von den Kernen, wo die Elektronendichte schnell abnimmt, ruhig groß sein dürfen.

Beide Mängel können auf einmal abgestellt werden, wenn statt der normalen kartesischen Koordinaten  $x, y, z$  mit dem Definitionsbereich jeweils von  $-\infty$  bis  $+\infty$  neue, nicht-linear verzerrte kartesische Koordinaten  $u, v, w$  durch die eindeutige Transformation

$$u(x) = x/\sqrt{x^2 + a^2}, \quad x(u) = au/\sqrt{1 - u^2} \quad \text{mit } a > 0 \quad (14)$$

$$[v(y) \text{ bzw. } w(z) \text{ analog mit den Parametern } b \text{ bzw. } c > 0]$$

mit dem Definitionsbereich jeweils von  $-1$  bis  $+1$  eingeführt werden. Die Größen  $x/a$  und  $u$  verhalten sich wie  $\operatorname{tg}$  und  $\sin$ .

Nunmehr kann der endliche  $u, v, w$ -Raum ganz von Rasterzellen ausgefüllt werden, wobei der Molekülgröße durch geeignete Wahl der Parameter  $a, b, c$  Rechnung getragen werden kann. Mit

$$\frac{\partial F_p}{\partial x} = \frac{a^2}{(x^2 + a^2)^{3/2}} \frac{\partial F_p}{\partial u} = \frac{(1 - u^2)^{3/2}}{a} \frac{\partial F_p}{\partial u} \quad (15)$$

( $\frac{\partial F_p}{\partial y}$  bzw.  $\frac{\partial F_p}{\partial z}$  entsprechend)

$$\text{und} \quad dx = \frac{(x^2 + a^2)^{3/2}}{a^2} du = \frac{a}{(1 - u^2)^{3/2}} du \quad (16)$$

( $dy$  bzw.  $dz$  entsprechend)

wird

$$(\nabla F_p)^2 = \frac{(1 - u^2)^3}{a^2} \left( \frac{\partial F_p}{\partial u} \right)^2 + \frac{(1 - v^2)^3}{b^2} \left( \frac{\partial F_p}{\partial v} \right)^2 + \frac{(1 - w^2)^3}{c^2} \left( \frac{\partial F_p}{\partial w} \right)^2 \quad (17)$$

und für das Volumenelement  $d\tau_1$  erhält man

$$d\tau_1 = dx dy dz = \frac{a b c}{[(1 - u^2)(1 - v^2)(1 - w^2)]^{3/2}} du dv dw \quad (18)$$

Bei Unterteilung des  $u, v, w$ -Raumes in gleiche Elementarquader ergibt sich im  $x, y, z$ -Raum ein Rasternetz, das in der Mitte relativ fein und wenig nicht-linear verzerrt ist, das nach außen hin jedoch zunehmend gröber und stärker verzerrt wird.

Viele kleine Moleküle, insbesondere zweiatomige und einfache Hydride, haben ein oder zwei Atome mit höherer Kernladungszahl und mehrere Atome mit niedriger Ladung (H-Atome). Für diese Fälle ist es aus Gründen der Genauigkeit erwünscht, an den hochgeladenen Zentren kleine Elementarzellen zu haben, während diese im übrigen Raum größer sein dürfen; weit draußen sollen die Schichten von Elementarzellen möglichst den „Konturen“, d. h. den Äquipotentialflächen des Moleküls folgen. Diese Effekte zusammen mit der Erfassung des ganzen Raumes sind leicht durch verzerrte sphärische bzw. elliptische Koordinaten zu erreichen. Es zeigt sich, daß die Verhältnisse bei beiden Systemen so ähnlich sind, daß man für beide Fälle nur ein einziges Programm zu schreiben braucht. Schließlich ist der Übergang zum zylindersymmetrischen Fall – abgesehen von der anderen Modulationsfunktion und dem anderen Pseudopotential – sehr einfach.

Von den sphärischen Koordinaten  $r, \vartheta, \varphi$  mit den Definitionsbereichen

$$0 \leq r \leq \infty, \quad 0 \leq \vartheta \leq \pi, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

(die  $x$ -Achse sei Hauptachse,  $\varphi$  werde von der  $x$ - $y$ -Ebene aus gezählt)

erfüllen bereits  $\vartheta$  und  $\varphi$  die Bedingung, einen endlichen Definitionsbereich zu haben.

Mit der zu (14) analogen Definition

$$s(r) = r/\sqrt{r^2 + l^2}, \quad r(s) = ls/\sqrt{1 - s^2} \quad (19)$$

mit dem in weiten Grenzen willkürlichen Parameter  $l > 0$  erhalten wir den endlichen Bereich  $0 \leq s \leq 1$ . Es ergibt sich<sup>10</sup>

$$(\nabla F_p)^2 = \left( \frac{\partial F_p}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial F_p}{\partial \vartheta} \right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \left( \frac{\partial F_p}{\partial \varphi} \right)^2 \quad (20)$$

$$= \frac{1}{l^2} \left[ (1 - s^2)^3 \left( \frac{\partial F_p}{\partial s} \right)^2 + \frac{1 - s^2}{s^2} \left( \frac{\partial F_p}{\partial \vartheta} \right)^2 + \frac{1 - s^2}{s^2 \sin^2 \vartheta} \left( \frac{\partial F_p}{\partial \varphi} \right)^2 \right],$$

für das Volumenelement  $d\tau_2$

$$d\tau_2 = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi = \frac{l^3 \sin \vartheta}{(1 - s^2)^{3/2}} \frac{s^2}{1 - s^2} ds d\vartheta d\varphi \quad (21)$$

<sup>10</sup> Formeln der unverzerrten sphärischen bzw. elliptischen Koordinaten z. B. in: ROTTMANN, Mathematische Formelsammlung, Band I. Hochschultaschenbuch 13, S. 73 ff., Mannheim 1961.



und somit

$$(\nabla F_p)^2 d\tau_2 = \frac{l \sin \vartheta}{(1-s^2)^{3/2}} \left[ s^2 (1-s^2)^2 \left( \frac{\partial F_p}{\partial s} \right)^2 + \left( \frac{\partial F_p}{\partial \vartheta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \left( \frac{\partial F_p}{\partial \varphi} \right)^2 \right] ds d\vartheta d\varphi. \quad (22)$$

Für verzerrte elliptische Koordinaten ergibt sich folgende Situation: Haben zwei Zentren A und B den Abstand  $2d$  und ist  $r_A$  der Abstand des betrachteten Punktes vom Zentrum A,  $r_B$  der Abstand von B, so sind zwei der normalen elliptischen Koordinaten  $\xi, \eta, \varphi$  definiert

$$\xi = (r_A + r_B)/2d \quad \text{mit} \quad 1 \leq \xi \leq \infty, \quad (23)$$

$$\eta = (r_A - r_B)/2d \quad \text{mit} \quad -1 \leq \eta \leq +1, \quad (24)$$

während  $\varphi$  wie im Falle sphärischer Koordinaten definiert ist. Durch Einführung der verzerrten Koordinate<sup>11</sup>

$$t(\xi) = \sqrt{\xi^2 - 1}/\xi, \quad \xi(t) = 1/\sqrt{1-t^2} \quad (25)$$

mit dem endlichen Definitionsbereich  $0 \leq t \leq 1$  (wie bei  $s$  im Falle sphärischer Koordinaten!) und

$$\vartheta(\eta) = -\arccos \eta, \quad \eta(\vartheta) = -\cos \vartheta \quad (26)$$

mit dem Bereich  $0 \leq \vartheta \leq \pi$  (ebenfalls wie im Falle sphärischer Koordinaten), bekommen wir bei den Koordinatensystemen  $s, \vartheta, \varphi$  und  $t, \vartheta, \varphi$  völlig gleiche Integrationsgrenzen bei der Bildung von  $\mathcal{W}_p$ . Die geometrische Interpretation von (26) ist die, daß  $\vartheta$  der Winkel ist, den der Tangentialkegel (mit der Spitze in der Mitte von  $\overline{AB}$ ) an das Hyperboloid  $\eta = \text{const}$  mit der Achse A-B in Richtung A bildet. Gleichmäßige Unterteilung von  $\vartheta$  ergibt an den Zentren A und B kleinere Volumenelemente, als man sie bei gleichmäßiger Unterteilung von  $\eta$  erhalten würde.

Man erhält

$$\begin{aligned} (\nabla F_p)^2 &= \frac{1}{d^2} \left[ \frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2} \left( \frac{\partial F_p}{\partial \xi} \right)^2 + \frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2} \left( \frac{\partial F_p}{\partial \eta} \right)^2 + \frac{1}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \left( \frac{\partial F_p}{\partial \varphi} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{d^2 \cdot (\xi^2 - \eta^2)} \left[ (1 - t^2)^2 \left( \frac{\partial F_p}{\partial t} \right)^2 + \left( \frac{\partial F_p}{\partial \vartheta} \right)^2 + \left( \frac{1 - t^2}{t^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \right) \left( \frac{\partial F_p}{\partial \varphi} \right)^2 \right], \end{aligned} \quad (27)$$

für das Volumenelement  $d\tau_3$

$$\begin{aligned} d\tau_3 &= d^3 \cdot (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\varphi \\ &= \frac{d^3 \cdot t \sin \vartheta}{(1-t^2)^{3/2}} \left( \frac{t^2}{1-t^2} + \sin^2 \vartheta \right) dt d\vartheta d\varphi \end{aligned} \quad (28)$$

und schließlich

$$\begin{aligned} (\nabla F_p)^2 d\tau_3 &= \frac{d \cdot t \sin \vartheta}{(1-t^2)^{3/2}} \left[ (1-t^2)^2 \left( \frac{\partial F_p}{\partial t} \right)^2 + \left( \frac{\partial F_p}{\partial \vartheta} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{1-t^2}{t^2} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \right) \left( \frac{\partial F_p}{\partial \varphi} \right)^2 \right] dt d\vartheta d\varphi. \end{aligned} \quad (29)$$

Unter Berücksichtigung der Korrespondenz von  $s$  und  $t$  ergibt sich eine sehr ähnliche Struktur der Ausdrücke (21) und (28) sowie (22) und (29). Der Parameter  $l$  ist frei wählbar,  $d$  ist jedoch als halber Abstand der Ellipsenbrennpunkte A und B fest vorgegeben. Der Übergang von den Zylinderkoordinaten  $x$  und  $R$ , wie sie in (10) beim 2-dimensionalen Problem axialsymmetrischer Moleküle verwendet wurden, zu den verzerrten sphärischen bzw. elliptischen Koordinaten  $s, \vartheta$  bzw.  $t, \vartheta$  ist sehr einfach. Es ergibt sich

$$\begin{aligned} R dR dx &= \frac{l^3 \sin \vartheta}{(1-s^2)^{3/2}} \frac{s^2}{1-s^2} ds d\vartheta \\ &= \frac{d^3 \cdot t \sin \vartheta}{(1-t^2)^{3/2}} \left( \frac{t^2}{1-t^2} + \sin^2 \vartheta \right) dt d\vartheta, \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} (\nabla^{(2)} F_p)^2 R dR dx &= \frac{l \sin \vartheta}{(1-s^2)^{3/2}} \left[ s^2 (1-s^2)^2 \left( \frac{\partial F_p}{\partial s} \right)^2 + \left( \frac{\partial F_p}{\partial \vartheta} \right)^2 \right] ds d\vartheta \\ &= \frac{d \cdot t \sin \vartheta}{(1-t^2)^{3/2}} \left[ (1-t^2)^2 \left( \frac{\partial F_p}{\partial t} \right)^2 + \left( \frac{\partial F_p}{\partial \vartheta} \right)^2 \right] dt d\vartheta, \end{aligned} \quad (31)$$

$$R^{2m} = \left( \frac{l^2 s^2 \sin^2 \vartheta}{1-s^2} \right)^m = \left( \frac{d^2 \cdot t^2 \sin^2 \vartheta}{1-t^2} \right)^m. \quad (32)$$

Die Ausdrücke Gl. (30) und Gl. (31) sind mit (21), (22) bzw. (28), (29) identisch bis auf das Fehlen der Glieder mit  $(\partial F_p / \partial \varphi)^2$  sowie von  $d\varphi$ . Wurden in (23) bis (29) die Koordinaten eines *gestreckten* Rotationsellipsoids zugrunde gelegt, so können analog auch die eines *abgeplatteten* Rotationsellipsoids behandelt werden, die zur Berechnung der Orbitale von z. B. scheibenförmigen Molekülen (vor allem Ringen mit höherzähliger Drehachse) besonders geeignet sind.

Mögen die Atome eines solchen Ringmoleküls auf einem Kreis mit dem Durchmesser  $2d'$  in der  $x$ - $y$ -Ebene liegen und  $r_A$  und  $r_B$  die Abstände eines Punktes  $(x, y, z)$  von diametral gegenüberliegenden Punkten A und B auf diesem Kreis bezeichnen, so erhält man die Koordinaten  $\xi'$  und  $\eta'$  des abgeplatteten Rotationsellipsoids aus den Größen  $\xi$  bzw.  $\eta$

<sup>11</sup> Grundsätzlich kann auch hier ein von  $d$  unabhängiger Verzerrungsparameter eingeführt werden.

in (23) bzw. (24) nach

$$\xi' = \sqrt{\xi^2 - 1} \quad \text{mit} \quad 0 \leq \xi' \leq \infty \quad (33)$$

$$\text{und} \quad \eta' = \pm \sqrt{1 - \eta^2} \quad \text{mit} \quad -1 \leq \eta' \leq +1 \quad (34)$$

(+ - Zeichen für den oberen Halbraum).

$\varphi'$  ist der zu  $\varphi$  analoge Winkel, jedoch sei nun die z-Achse Hauptachse.

Wird nun  $t'$  aus  $\xi'$  wie  $u$  aus  $x$  durch eine Transformation nach (14) mit  $a=1$  gewonnen und  $\vartheta'$  aus  $\eta'$  wie  $\vartheta$  aus  $\eta$  nach (26), so erhält man die zu (28) und (29) analogen Gleichungen

$$d\tau_4 = d'^3 \cdot (\xi'^2 + \eta'^2) d\xi' d\eta' d\varphi' \quad (35)$$

$$= \frac{d'^3 \cdot \sin \vartheta'}{(1-t'^2)^{3/2}} \left( \frac{1}{1-t'^2} - \sin^2 \vartheta' \right) \cdot dt' d\vartheta' d\varphi',$$

$$(\nabla F_p)^2 d\tau_4 = \frac{d'^3 \cdot \sin \vartheta'}{(1-t'^2)^{3/2}} \left[ (1-t'^2)^2 \left( \frac{\partial F_p}{\partial t'} \right)^2 + \left( \frac{\partial F_p}{\partial \vartheta'} \right)^2 \right. \\ \left. + \left( \frac{1}{\sin^2 \vartheta'} - (1-t'^2) \right) \left( \frac{\partial F_p}{\partial \varphi'} \right)^2 \right] dt' d\vartheta' d\varphi'. \quad (36)$$

Es liegt keine Notwendigkeit vor, die Koordinaten des abgeplatteten Rotationsellipsoids auf den zylindersymmetrischen Fall zu übertragen, da die scheibenförmigen Moleküle keine echte Zylindersymmetrie haben.

### 3. Neue Rechenprogramme

Die in den Abschnitten 1 und 2 aufgeführten Neuerungen konnten in die alten Programme ohne große Änderungen der Programmstruktur aufgenommen werden. Der Umstand, daß die Größe  $q$  jetzt komplizierter definiert ist und dementsprechend das Pseudopotential  $\tilde{V}$  durch einen umfangreichen Ausdruck beschrieben wird, verursacht praktisch keine Verlängerung der Rechenzeit, da Quadrat der Modulationsfunktion und Pseudopotential für jeden Feinheitsgrad nur einmal berechnet werden. Im Falle sphärischer und elliptischer Koordinaten wurde darauf verzichtet,  $q$  und  $\tilde{V}$  in diesen Systemen auszudrücken; vielmehr wurden umgekehrt für die Mitten der Rasterzellen die kartesischen Koordinaten ausgerechnet und in die Gleichung für  $q$  und  $\tilde{V}$  eingesetzt.

Die Verwendung von verzerrten kartesischen Koordinaten oder von sphärischen bzw. elliptischen Koordinaten (verzerrt oder unverzerrt) bringt das Auftreten von zusätzlichen ortsabhängigen Funktionen im Volumenelement mit sich, wie aus den Gln. (18), (21), (28) und (35) ersichtlich ist. Da aber

ohnehin alle Ausdrücke noch mit dem Quadrat der jeweiligen Modulationsfunktion [z. B. Größe  $X$  nach (II, 20)] multipliziert werden müssen, die zweckmäßigerweise gespeichert wird, können diese zusätzlichen Ortsfunktionen mit dem Quadrat der Modulationsfunktion multipliziert und das Produkt als Feld  $X$  gespeichert werden. Um möglichst einfache Ausdrücke für  $(\nabla F_p)^2 d\tau$ , den aufwendigsten Term im Ausdruck für  $W_p$ , zu bekommen, wurden für die Fälle sphärischer und elliptischer Koordinaten nur die Teile von  $d\tau$  in  $X$  aufgenommen, die in den Ausdrücken für  $(\nabla F_p)^2 d\tau$  vor den eckigen Klammern auftreten. Ein weiterer Unterschied gegenüber den bisherigen Programmen ergibt sich dadurch, daß vor den Quadraten der Ableitung von  $F_p$  nach  $u, v, w$  sowie  $s$  und  $t$  jeweils noch eine Funktion von denselben Koordinaten, vor dem Term  $(\partial F_p / \partial \varphi)^2$  im sphärischen Fall eine Funktion von  $\vartheta$ , im elliptischen eine Summe von Funktionen von  $\vartheta$  und  $t$  auftritt. Lediglich der Term  $(\partial F_p / \partial \vartheta)^2$  ist frei von einem zusätzlichen Faktor. Durch diese zusätzlichen Funktionen wird insbesondere der Ausdruck für die Änderung von  $W$  bei der Variation von  $F_p$  in einer Rasterzelle komplizierter als in Teil II [Gl. (II, 24) bis (II, 34)], wodurch die eingangs erwähnten Vorteile der Neuerungen etwas abgeschwächt, aber keineswegs aufgehoben werden.

Im Abschnitt 2 wurde auf die große Ähnlichkeit der Gleichungen für verzerrte sphärische bzw. elliptische Koordinaten hingewiesen. Es treten Unterschiede der beiden Fälle nur an wenigen Punkten der Rechnung auf, so daß es möglich war, je ein gemeinsames 2- und 3-dimensionales FORTRAN-IV-Programm für beide Koordinatensysteme mit einer Abfrage an den Verzweigungspunkten der Rechnung aufzustellen. Die Möglichkeit eines abgeplatteten Rotationsellipsoids ist sinnvollerweise nur im allgemeinen 3-dimensionalen Programm vorgesehen.

Die hier beschriebenen Programme setzen ein einheitliches Elektronenabstoßungspotential  $V_{\text{El}}$  voraus, das extern berechnet werden muß, und sehen vorläufig noch keine Austauschglieder vor, wie sie in der Hartree-Fock-Gleichung auftreten. Die Berechnung und Einfügung von Coulomb- und Austauschgliedern ist aber prinzipiell leicht möglich und wird gerade vorbereitet. Da hier eine frei variierte numerische Funktion und die fest vorgegebene Exponentialfunktion als Produkt ein Molekül-Orbital ergeben, trägt das 3-dimensionale Programm den Namen NEMO-UNIVERSAL, das 2-dimensionale

für Moleküle mit zylindersymmetrischen Potentialen den Namen NEMO-SPECIAL; die Kommentare und Ausgabertexte beider Programme sowie eine ausführliche Beschreibung der technischen Einzelheiten sind englisch abgefaßt. Beide Programme bestehen aus je 1 Haupt- und 8 Unterprogrammen. An Symmetrieelementen werden nur aufeinander senkrecht stehende Symmetrieebenen berücksichtigt. Im Kugelmittelpunkt bzw. an den Ellipsenbrennpunkten werden abweichend von der Differentiationsformel im Teil II einseitige Ableitungen verwendet, wenn dort keine besondere Symmetrie vorliegt.

#### 4. Testbeispiele

Es wurden die schon früher benutzten Zustände von  $H_2^+$ <sup>12</sup> wieder als Test für die Genauigkeit des Verfahrens ausgerechnet; neu aufgenommen wurden die ebenfalls exakt bekannten Zustände des einelektronigen Moleküls  $HeH^{2+}$ <sup>13</sup>.

Tab. 1 zeigt die Ergebnisse nach NEMO-SPECIAL für  $H_2^+$  in sphärischen Koordinaten, wobei jeweils von einem einfachen Produkt aus  $\sin$ - bzw.  $\cos$ -

Funktionen als Anfangsfunktion  $F$  (0. Näherung) ausgegangen wurde. In der gleichen Weise wurden die Ergebnisse für  $HeH^{2+}$  in sphärischen Koordinaten erhalten, die in Tab. 2 wiedergegeben sind. Die angegebenen Rechenzeiten beziehen sich nur auf die Variationen, die mit Abstand den Hauptanteil der Gesamtzeit ausmachen. Funktionen gleicher Symmetrie sind in den Tabellen zu Gruppen zusammengefaßt.

Wegen der Zylindersymmetrie der Testmoleküle bietet das Programm NEMO-UNIVERSAL für diese gegenüber NEMO-SPECIAL nur den Nachteil einer 3- statt einer 2-dimensionalen Behandlung und damit eines gröberen Rasters. Wie der Vergleich mit den Ergebnissen von Teil II und III zeigt, werden z. Tl. erhebliche Verbesserungen erzielt.

Die Testläufe wurden auf der Rechanlage Telefunken TR 4 der Universität Marburg und der IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums, Darmstadt, durchgeführt.

Die Arbeiten wurden durch Sachbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Rechenzeit) und des Verbands der Chemischen Industrie (Hilfsmittel) unterstützt; hierfür sei an dieser Stelle gedankt.

Zustand	Zeit [sec] IBM 7094	Iterationen	Zahl der Rasterzellen		Energie [at. Einh.]		Fehler %
			s-Achse	$\theta$ -Achse	numerisch	exakt	
$1s\sigma_g$	13	50	20	10	-1,102428	-1,102625	+0,02
$2s\sigma_g$	24	50	20	10	-0,361413	-0,360865	-0,15
$2p\sigma_u$	10	39	20	10	-0,669337	-0,667535	-0,27
$2p\pi_u$	13	48	20	10	-0,429162	-0,428775	-0,09

Tab. 1. Elektronenenergien einiger Zustände von  $H_2^+$  (Kernabstand  $R=2$  at. Einh., verzerrte sphärische Koordinaten mit Ursprung im Schwerpunkt und Parameter  $l=3$  at. Einh.).

Zustand	Zeit [sec] IBM 7094	Iterationen	Zahl der Rasterzellen		Energie [at. Einh.]		Fehler %
			s-Achse	$\theta$ -Achse	numerisch	exakt	
$1s\sigma$	47	70	25	20	-2,510203	-2,512195	+0,08
$2p\sigma$	66	70	25	20	-1,347337	-1,345185	-0,16
$2s\sigma$	60	59	25	20	-0,787988	-0,787090	-0,11
$2p\pi$	48	70	25	20	-0,900293	-0,899645	-0,07

Tab. 2. Elektronenenergien einiger Zustände von  $HeH^{2+}$  (Kernabstand  $R=2$  at. Einh., verzerrte sphärische Koordinaten mit Ursprung im He-Kern und Parameter  $l=1$  Å).

<sup>12</sup> D. R. BATES, K. LEDSHAM u. A. L. STEWART, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **246**, 215 [1953].

<sup>13</sup> D. R. BATES u. T. R. CARSON, Proc. Roy. Soc. London A **234**, 207 [1956].