

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung als eindimensionales Problem.

I. Der Formalismus

H. Preuß

Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart

Z. Naturforsch. **49a**, 746–750 (1994); received May 2, 1994

Solving the Schrödinger-equation as a One-dimensional Problem. I. The Formalism

In this article a new method for solving the multi-dimensional Schrödinger-equation for electrons and nuclei will be discussed. It is shown by application of integral transformations and by use of space-filling curves how the multi-dimensional Schrödinger-equation can be replaced by an one-dimensional integral equation. Furthermore the problems of accuracy arising due to the use of this approximative treatment are pointed out. The presented method can be stated without the Born-Oppenheimer approximation and the application of determinants for fitting the wave function is discussed in a new one-dimensional point of view.

Am Ausgangspunkt unserer Betrachtungen soll die Schrödinger-Gleichung eines Systems aus n Elektronen und N Atomkernen für stationäre Zustände ($k = 0, 1, 2, \dots$) stehen:

$$\mathcal{H}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \psi_k(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}) = \mathcal{E}_k \psi_k(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}). \quad (1)$$

Darin stehen \mathbf{x} und \mathbf{p} für die Gesamtheit der $3(n + N)$ Raum- und Impulskoordinaten:

$$\mathbf{x} \triangleq (x_1, \dots, x_{3n}, x_{3n+1}, \dots, x_{3(n+N)}), \quad (2a)$$

$$\mathbf{p} \triangleq (p_1, \dots, p_{3n}, p_{3n+1}, \dots, p_{3(n+N)}),$$

$$\text{mit } p_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad (2b)$$

und $\boldsymbol{\sigma}$ steht für die Gesamtheit aller Spinkoordinaten:

$$\boldsymbol{\sigma} \triangleq (\sigma_1, \dots, \sigma_{3n}, \sigma_{3n+1}, \dots, \sigma_{3(n+N)}). \quad (2c)$$

Aus (2a) lassen sich dann die Ortsvektoren

$$\mathbf{r}_j = (x_{3j-2}, x_{3j-1}, x_{3j})^T, \quad (j = 1, \dots, n), \quad (2d)$$

$$\mathbf{R}_\lambda = (x_{3\lambda-2}, x_{3\lambda-1}, x_{3\lambda})^T, \quad (\lambda = n + 1, \dots, n + N) \quad (2e)$$

der n Elektronen und N Atomkerne berechnen. \mathcal{E}_k stellt die meßbare Gesamtenergie des Systems dar, und nicht einen Punkt auf der Energie-Hyperfläche, wie im Fall der elektronischen Schrödinger-Gleichung, so daß (1) ohne Born-Oppenheimer-Näherung formuliert ist! Für jedes \mathcal{E}_k gibt es eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die N Kerne, aus der sich Informationen über die „Struktur des Kerngerüsts“ berechnen lassen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Preuß, Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart.

Den Hamilton-Operator \mathcal{H} wollen wir in der Form

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n+N} \frac{1}{M_j} \Delta_j + V(x_1, \dots, x_{3(n+N)}), \quad (3)$$

$$\Delta_j = \frac{\partial^2}{\partial x_{3j-2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_{3j-1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_{3j}^2} \quad (3a)$$

schreiben, wobei das Potential V alle Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Atomkernen beschreibt. Da (1) in atomaren Einheiten geschrieben ist, gilt

$$\begin{aligned} \text{für Elektronen: } M_j &= m_e = 1; \\ \text{für Atomkerne: } M_j &= \gamma_j \cdot m_e = \gamma_j. \end{aligned} \quad (3b)$$

Wir geben die Lösung der vorliegenden Schrödinger-Gleichung allgemein in einer Form an, in der sich $\psi(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma})$ als Integraltransformierte einer Funktion $F(\mathbf{u})$ bzw. $F(\mathbf{u}, \boldsymbol{\sigma})$ ergibt,

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}) &= \int K(\mathbf{u}, \mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}) F(\mathbf{u}, \boldsymbol{\sigma}) d\mathbf{u}, \\ d\mathbf{u} &= du_1 \cdot \dots \cdot du_{3n} \cdot du_{3n+1} \cdot \dots \cdot du_{3(n+N)}, \end{aligned} \quad (4)$$

wobei \mathbf{u} – entsprechend (2a) – als

$$\mathbf{u} \triangleq (u_1, \dots, u_{3n}, u_{3n+1}, \dots, u_{3(n+N)}) \quad (2e)$$

geschrieben werden muß.

Unter den vielen Möglichkeiten, den Kern K zu wählen, entscheiden wir uns für die Gaußsche Integraltransformation, in der

$$K(\mathbf{u}, \mathbf{x}) = \exp \left\{ -\sum_{i=1}^{3(n+N)} (x_i - u_i)^2 \right\} \quad (5)$$

ist, zumal die Verwendung von Gauß-Funktionen in der Quantenchemie eine Reihe von Vorteilen bringt,

0932-0784 / 94 / 0700-0746 \$ 06.00 © – Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72027 Tübingen



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

die andere Funktionstypen nicht aufweisen [1], und die auch hier wieder die Rechnungen sehr vereinfachen.

Mit dieser Entscheidung ist K vorerst spinfrei angenommen worden. Es ist aber schon vor vielen Jahren gezeigt worden [2], daß bei einer Verallgemeinerung von K auch der Spin im Kern berücksichtigt werden kann. In diesem Fall hat K die Form einer Determinanten (wir nehmen volle Antisymmetrie an)

$$K(\mathbf{u}, \mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}) \quad (5a)$$

$$= |\exp \{-\delta_1\} \cdot \chi(\sigma_1) \dots \exp \{-\delta_{n+N}\} \cdot \chi(\sigma_{n+N})|,$$

$$\delta_j = (x_{3j-2} - u_{3j-2})^2 + (x_{3j-1} - u_{3j-1})^2 + (x_{3j} - u_{3j})^2$$

mit $\chi(\sigma_j)$ als Spinfunktion und erinnert an die bekannte FSGO-Determinante [3]. Man erkennt [2], daß damit $\psi(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma})$ dem Pauli-Prinzip genügt!

Besteht das Atomkernsystem aus Klassen von Fermionen und Bosonen, so muß (5a) faktoriell durch entsprechende Determinanten und (symmetrische) Permutanten erweitert werden. Damit genügt $\psi(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma})$ weiterhin dem Pauli-Prinzip, und auch die Symmetrieforderungen des Bosonensystems wären auf diese Weise erfüllt.

Besteht man dagegen auf (5), so muß durch $F(\mathbf{u}, \boldsymbol{\sigma})$ die geforderte Symmetrie von $\psi(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma})$ erreicht werden. Das dadurch verlangte Vorgehen ist ebenfalls schon früher [2] diskutiert worden, worauf wir allerdings hier nicht näher eingehen wollen.

Wir können also auf jeden Fall davon ausgehen, daß sich immer erreichen läßt, daß $\psi(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma})$ ein symmetriegerechtes Verhalten zeigt, so daß mit (4) in die Schrödinger-Gleichung eingegangen werden kann. Erfolgt dies z. B. im Rahmen einer Energievariation mit spinabhängigem Kern (\sum bedeutet die Summation über alle Spinstellungen)

$$\frac{\sum_{\boldsymbol{\sigma}} \int \psi^*(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}) \mathcal{H} \psi(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}) d\mathbf{x}}{\sum_{\boldsymbol{\sigma}} \int \psi^*(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}) \psi(\mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}) d\mathbf{x}} = \tilde{\mathcal{E}} = \min, \quad (6)$$

so läuft das Verfahren auf eine Bestimmung von $F(\mathbf{u})$ hinaus und man erhält schließlich die Forderung

$$\int_{\mathbf{u}} \{H(\mathbf{u}'|\mathbf{u}) - \tilde{\mathcal{E}} S(\mathbf{u}'|\mathbf{u})\} F(\mathbf{u}) d\mathbf{u} = 0, \quad (7)$$

die in der Physik seit 1953 als Hill-Wheeler-Gleichung bekannt ist [4]. 1961 haben Hofacker und Preuß – ohne Kenntnis dieser Tatsache – die Hill-Wheeler-Gleichung in die Theoretische Chemie eingeführt [2] und Lösungsvorschläge vorgelegt.

H und S in (7) ergeben sich nach (6) im einzelnen zu

$$\begin{aligned} H(\mathbf{u}'|\mathbf{u}) &= \sum_{\boldsymbol{\sigma}} \int K(\mathbf{u}', \mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}) \mathcal{H} K(\mathbf{u}, \mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}) d\mathbf{x}, \\ S(\mathbf{u}'|\mathbf{u}) &= \sum_{\boldsymbol{\sigma}} \int K(\mathbf{u}', \mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}) K(\mathbf{u}, \mathbf{x}, \boldsymbol{\sigma}) d\mathbf{x}, \end{aligned} \quad (8)$$

Es gilt

$$H(\mathbf{u}'|\mathbf{u}) \equiv H(\mathbf{u}|\mathbf{u}'), \quad S(\mathbf{u}'|\mathbf{u}) \equiv S(\mathbf{u}|\mathbf{u}'). \quad (8a)$$

Während in der Theoretischen Physik die Gl. (7) so belassen wurde und über verschiedene Möglichkeiten, K zu wählen, diskutiert wurde im Hinblick auf eine Reihe von Anwendungen auf kleinere Systeme (die in diesem Zusammenhang durchgeführten Testrechnungen erwiesen sich als sehr erfolgreich und zeigten ganz neue Möglichkeiten auf, Vielteilchensysteme zu behandeln), kam in der Theoretischen Chemie der Gedanke auf, daß mit der Integralgleichung (4) auch die Möglichkeit gegeben sein könnte, das Vielteilchenproblem koordinatenreduziert (Dimensionsreduktion) behandeln zu können [5], wenn die Anzahl der u_j in (2e) verringert wird.

Grundlegende und richtungsweisende Untersuchungen wurden zuerst von S. Wengert durchgeführt [6], wobei von einer Reduzierung auf drei Koordinaten in F ausgegangen wurde, wie es schon früher einmal versucht worden war [5].

Unter den vielen Ergebnissen und Einsichten sei besonders die Tatsache hervorgehoben, daß mit der Reduzierung des $3(n+N)$ -dimensionalen Problems auf drei Koordinaten, in der Wellenfunktion immer noch Korrelationsfunktionen erhalten werden konnten und im Falle des Heliumatoms praktisch der genaue Wert der Gesamtenergie resultierte.

Die Ergebnisse ermutigen zu versuchen, ob die Schrödinger-Gleichung (als $3(n+N)$ -dimensionales Problem) möglicherweise durch eine eindimensionale Darstellung ersetzt werden kann, was allerdings ein radikales Rezept ist. Man muß sich dabei klar darüber sein, daß bei einer solchen eindimensionalen Darstellung noch zu erkennen sein wird, daß sie sich aus einer $3(n+N)$ -dimensionalen Form herleitet, besonders wenn man bedenkt, daß die eindimensionale Darstellung natürlich die Antisymmetrie für Fermionen und die Symmetrie für Bosonen erfüllen muß. In der Darstellung des Spins aller Teilchen muß die Dimension $n+N$ erhalten bleiben, was allerdings weniger problematisch ist.

Der entscheidende Gedanke besteht darin, daß man im hyperdimensionalen Raum eine Kurve legt, die

durch

$$u_i = u_i(t), \quad 0 \leq t \leq 1, \quad i = 1, \dots, 3(n+N) \quad (9)$$

gegeben ist.

Damit kann dann (4) mit (5) neu formuliert werden, und man erhält jetzt

$$\psi(x, \sigma) = \int_0^1 \prod_{i=1}^{3(n+N)} \exp\{-[x_i - u_i(t)]^2\} f(t, \sigma) dt, \quad (10)$$

eine Darstellung, die nun näher untersucht werden soll und die auch interessante mathematische Fragestellungen aufwirft!

Man kann aber (10) vorerst einmal in der Art interpretieren, als würde der Kern $K(u(t), x)$ auf der Kurve (9) im Hyperraum „herumgeführt“ werden, wobei $f(t, \sigma)$ als „Gewichtsfunktion“ auftritt, um $\psi(x, \sigma)$ darzustellen.

In Weiterführung von (2e) schreiben wir nun mit (9)

$$u(t) \triangleq (u_1(t), \dots, u_{3n}(t), u_{3n+1}(t), \dots, u_{3(n+N)}(t)). \quad (11)$$

Würde $u(t)$ im Grenzfall in eine raumfüllende Kurve [7] übergehen, so kann dies mit (4) und (5) verglichen werden, und man darf annehmen, daß mit (10) die Funktion ψ beliebig genau darstellbar ist, da jeder Punkt im Raum durch diese Kurve erfaßt wäre. Damit wären fraktalische Überlegungen in die Behandlung der Schrödinger-Gleichung eingebracht, die eine eindimensionale Darstellung rechtfertigen würden!

Die Analytik derartig raumfüllender Kurven ist heute noch Gegenstand der mathematischen Forschung. Was aber die Fragestellungen der Theoretischen Chemie anbetrifft, so ist es jedenfalls realistisch davon auszugehen, daß $u(t)$ analytisch vorgegeben wird, also in der Form

$$u_i(t) \equiv u_i(P, Q, t), \quad (i = 1, \dots, D) \quad (11a)$$

vorliegt, wobei P und Q Parameter sind, die die „Lagedichte“ (P) und den „überstrichenen Raumbereich“ (Q^D) dieses „hyperdimensionalen Fadens“ repräsentieren! D ist allgemein die vorliegende Ausgangsdimension, die maximal $3(n+N)$ sein kann, wobei mit (11a) ein Raum vom Volumen Q^D erfaßt wird.

Liegt die Kurve ausreichend „dicht“, so kann angenommen werden, daß für x -Werte außerhalb der Kurve die Funktion $\psi(x, \sigma)$ noch gut und mit steigendem P immer besser approximiert wird.

Testrechnungen ($D = 2$) bestätigen diese Annahme [8]. Auch zeigen die bisherigen Voruntersuchungen an einigen Beispielen ($D = 3$), daß mit steigendem P innerhalb eines Würfels mit dem Volumen Q^3 die jeweils

vorliegende Testfunktion $\tilde{\psi}$ immer gleichmäßiger approximiert wird. Ist der Würfel groß genug gewählt, so kann $\tilde{\psi}$ mit vorzüglicher Näherung erfaßt werden¹.

Diesen bisherigen Überlegungen und Ergebnissen liegt das Vorgehen zugrunde, daß $\tilde{\psi}$ vorerst nur auf der Kurve $u(t)$ betrachtet wird, indem man in (10) von x_i zu $u_i(P, Q, t)$ übergeht!

$$\begin{aligned} \psi(u(t'), \sigma) &\equiv \psi(t', \sigma) \\ &= \int_0^1 \exp\left\{-\sum_{i=1}^D [u_i(t') - u_i(t)]^2\right\} f(t, \sigma) dt, \end{aligned} \quad (12)$$

so daß (12) die Funktion $\psi(x, \sigma)$ auf der Kurve (11a) darstellt. Damit ist der Funktion $\psi(x, \sigma)$ ein $f(t, \sigma)$ nach (11), (11a) und (12) zugeordnet!

Entsprechend gehen wir im Rahmen der Schrödinger-Gleichung (1) vor, indem wir vorerst \mathcal{H} auf (10) anwenden,

$$\mathcal{H}(x, p) \psi(x, \sigma) = \int_0^1 \mathcal{H}(x, p) K(u(t), x) f(t, \sigma) dt, \quad (13)$$

und dann – entsprechend (12) – zur Kurve $u_i(t')$ übergehen,

$$\mathcal{H} \psi|_{x \rightarrow u(t')} = \int_0^1 H(u(t'), t) f(t, \sigma) dt, \quad (14)$$

wobei die linke Seite nur auf der Kurve $u(t')$ betrachtet wird, und es ist

$$H(u(t'), t) = \mathcal{H}(x, p) \exp\left\{-\sum_{i=1}^D [u_i(t') - u_i(t)]^2\right\} \Big|_{x \rightarrow u(t')}. \quad (14a)$$

In (14a) ist erst \mathcal{H} anzuwenden und dann zu den $u_i(t')$ überzugehen!

Allgemein gilt dann

$$\begin{aligned} (\mathcal{H} - \mathcal{E}) \psi|_{x \rightarrow u(t')} \\ = \int_0^1 [H(u(t'), t) - \mathcal{E} K(u(t'), u(t))] f(t, \sigma) dt \end{aligned} \quad (15)$$

mit

$$K(u(t'), u(t)) = \exp\left\{-\sum_{i=1}^D [u_i(t') - u_i(t)]^2\right\}. \quad (15a)$$

Gleichung (15) stellt somit eine eindimensionale Darstellung der Schrödinger-Gleichung (1) mit Hilfe der Integraltransformation (10) auf der Kurve $u(t')$ dar! \mathcal{E} in (15) bedeutet die Energie, welche sich mit steigendem P und Q dem exakten Wert nähert.

Inwieweit (15) die Schrödinger-Gleichung (1) repräsentiert, hängt von der Wahl der Kurve (11a) im Hyperraum ab!

¹ Näheres in Teil II dieser Arbeit.

Eine einfache Kurvenlage wäre z. B. durch

$$u_i(P, Q, t) = u_i(t) = \frac{Q}{2} \cos(P^{D-1} \pi t),$$

$$(i = 1, \dots, D), \quad Q > 0, \quad P > 1 \in \mathbb{N} \quad (16)$$

gegeben. Die Parameter P und Q haben die oben angegebene Bedeutung. Die so definierte Kurve schneidet sich nicht ($P < \infty$).

Bisherige Testrechnungen mit (12) und (16) zeigen, daß schon bei kleinerem P ($P < 30$, Q ist ausreichend groß, um die Testfunktion $\tilde{\psi}$ zu erfassen) eine vorzügliche Darstellung der Funktion auch außerhalb der Kurve erreicht wurde, die praktisch als genau bezeichnet werden kann (Fehler im Q -Bereich kleiner als 10^{-6}) [8].

Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß wegen der Form des Integralkerns nach (5) sich H in (14), (15) in der Form

$$H(u(t'), t) = H(t', t) = K(t', t) \hat{H}(t', t) \quad (17)$$

ergibt, wobei

$$\hat{H}(t', t) = \sum_{i=1}^D \frac{1}{M_i} [2(u_i(t) - u_i(t'))^2 - 1] + V(u(t')), \quad (17a)$$

so daß sich (15) einfacher schreiben läßt.

gilt, wenn T_{ij} ein Transpositionsoperator sein soll, der x_i und σ_i mit x_j und σ_j vertauscht. Wir haben dadurch schon für die späteren Erweiterungen formal den Spin (etwas ungewöhnlich) mit den einzelnen x_i -Koordinaten verbunden. Gleichung (18) ist erfüllt, wenn von

$$f(t, \sigma) \quad (19)$$

$$= \begin{vmatrix} \alpha(1) & u_1(t) \beta(1) & u_1^2(t) \alpha(1) & \dots & u_1^{D-1}(t) \beta(1) \\ \alpha(2) & u_2(t) \beta(2) & u_2^2(t) \alpha(2) & \dots & u_2^{D-1}(t) \beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha(D) & u_D(t) \beta(D) & u_D^2(t) \alpha(D) & \dots & u_D^{D-1}(t) \beta(D) \end{vmatrix} \Omega(t)$$

ausgegangen wird. $\Omega(t)$ ist dann frei bestimmbar, wobei allerdings auf eine \mathcal{S}^2 -richtige Darstellung (durch Anwendung von Projektionsoperatoren) von $f(t, \sigma)$ hingewiesen werden soll (\mathcal{S}^2 ist der Operator des Gesamtspinquadrates). Die Darstellung in (19) hat für die Komponente des Gesamtspins in z -Richtung den Wert Null ($\mathcal{S}_z f = 0$).

Um nun im nächsten Schritt in den Symmetriebetrachtungen die reale Teilchen- und Spinkoordinatenvertauschung einzuführen, schreiben wir unter Berücksichtigung von (2c, d)

$$g(i, t) = g(u_{3i-2}(t), u_{3i-1}(t), u_{3i}(t)), \quad (20)$$

wobei die Funktion g noch frei ist, und erhalten an Stelle von (19)

$$f(t, \sigma) = \begin{vmatrix} \alpha(1) & g(1, t) \beta(1) & g^2(1, t) \alpha(1) & \dots & g^{\frac{D}{3}-1}(1, t) \beta(1) \\ \alpha(2) & g(2, t) \beta(2) & g^2(2, t) \alpha(2) & \dots & g^{\frac{D}{3}-1}(2, t) \beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha\left(\frac{D}{3}\right) & g\left(\frac{D}{3}, t\right) \beta\left(\frac{D}{3}\right) & g^2\left(\frac{D}{3}, t\right) \alpha\left(\frac{D}{3}\right) & \dots & g^{\frac{D}{3}-1}\left(\frac{D}{3}, t\right) \beta\left(\frac{D}{3}\right) \end{vmatrix} \Omega(t)$$

$$= |\alpha g \beta g^2 \alpha \dots g^{(D/3)-1} \beta| \Omega(t). \quad (21)$$

Damit $\psi(x, \sigma)$ dem Pauli-Prinzip genügt (bzw. im Falle von Bosonen symmetrisches Verhalten zeigt) können zwei Möglichkeiten untersucht werden:

Einmal kann man, wie in (5a) im Falle reiner Antisymmetrie [2], den Kern K antisymmetrisieren, zum anderen kann die verlangte Symmetrie von ψ auch durch eine geeignete Wahl von $f(t, \sigma)$ erreicht werden.

Um dies zu zeigen, wollen wir uns vorerst auf die Antisymmetrie beschränken und im ersten Schritt vereinfachend verlangen, daß

$$T_{ij} \psi(x, \sigma) = -\psi(x, \sigma) \quad (18)$$

Es ist dabei zu beachten, daß es nur eine Funktion g gibt.

Da bei der Symmetrisierung eine Determinante (bzw. bei Bosonen, eine Permutante) in $f(t, \sigma)$ auftritt, ist nicht verwunderlich. Es ist konsequent, daß die eindimensionale Darstellung für die mehrdimensionale Schrödinger-Gleichung ihre Herkunft aus dem Hyperraum auf diese Weise verraten muß, zumal $n + N$ Spinfunktionen erhalten bleiben müssen. Die auftretende Determinante ist aber eindimensional. Für die Darstellung der abgeschlossenen

Schalen ($\mathcal{L}^2 f = 0$; $\mathcal{L}_z f = 0$) könnte für (21) an $f(t) = |g \alpha g \beta g^2 \beta \dots| \Omega(t)$ gedacht werden.

Auf eine andere Formulierung soll noch hingewiesen werden, die eine echte Alternative zu den bisherigen Überlegungen darstellt! Dabei geht man von der Energievariation (6) aus, wobei wieder die Integraltransformation (10) eingesetzt wird. Man erhält auch hier wieder formal die Beziehungen (7) und (8), man hat aber dabei zu beachten, daß jetzt wegen (10) an Stelle von F die Funktion $f(t, \sigma)$ in (7) auftritt und damit H und S nur von t' und t abhängen. Man könnte in diesem Zusammenhang von einer „eindimensionalen Hill-Wheeler-Gleichung“ sprechen. Bezüglich der Symmetrie von $\psi(x, \sigma)$ können dann die gleichen Überlegungen wie oben angestellt werden.

Interessant ist ein Vergleich der beiden Vorgehen. Während im Falle der „Schrödinger-Gleichung auf der Kurve“ erst über die Wahl von $u_i(t)$ die Annäherung an die reale Schrödinger-Gleichung erreicht werden kann, ist beim Einsatz der Energievariation wegen (8) schon die Integration über den ganzen $3(n + N)$ -dimensionalen Raum für jeden Punkt t' und t auf der Kurve vorgenommen worden.

Für jedes t' , t auf $u(t)$ wird dann eine Energie erhalten, deren Minimierung durch $f(t, \sigma)$ erfolgt. Dieses Vorgehen erinnert in vielen Zügen an ein „kontinuierliches CI-Verfahren“, wobei die beteiligten Funk-

tionen im Raum beweglich sind, und die Wellenfunktion durch t mit $u(t)$ nach den raumfixierten $K(u(t), x)$ entwickelt wird. –

Mit dieser Arbeit soll vorerst nur der Formalismus der möglichen Eindimensionalisierung der Schrödinger-Gleichung aufgezeigt werden, damit danach in den Fortsetzungen dessen Studium und Behandlung erfolgen kann! Auch die Formulierungen stehen ohne Zweifel noch am Anfang.

In den Fortsetzungen soll dann auch auf die einzelnen Verfahren eingegangen werden, besonders was die Behandlung im Rahmen des Computereinsatzes betrifft, sowie auf die Frage, welcher Verfahrensweg vorzuziehen und wie es mit der Genauigkeit und mit der dazugehörigen Rechenzeit bestellt ist, wenn zu höheren Dimensionen übergegangen wird.

Ich danke Herrn Privatdozent Dr. Andreas Savin (Laboratoire Dynamique des Interactions Moléculaires, Université Pierre et Marie Curie, Paris) sowie Herrn Dipl.-Chem. Dirk Andrae für viele anregende und kritische Diskussionen. Herr Dipl.-Chem. Markus Pernpointner hat hierzu schon einige Testrechnungen durchgeführt, deren Weiterverfolgung in den geplanten Fortsetzungen der vorliegenden Arbeit dargestellt werden soll.

- [1] a) H. Preuß, Z. Naturforsch. **11a**, 823 (1956) und weitere Arbeiten;
 (b) H. Preuß, The use of pure Gaussian functions in quantum chemical calculations, Preprint Nr. 199, Quantum Chemistry Group, Uppsala, Schweden, Sept. 1967.
- [2] L. Hofacker u. H. Preuß, Z. Naturforsch. **16a**, 513 (1961).
- [3] A. A. Frost, J. Chem. Phys. **47**, 3707 (1967).

- [4] D. L. Hill u. J. A. Wheeler, Phys. Rev. **89**, 1102 (1953).
- [5] H. Preuß, Z. Naturforsch. **25a**, 160 (1970).
- [6] S. Wengert, Diplomarbeit, Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, 1992.
- [7] H.-O. Peitgen, H. Jürgens u. D. Saupe, Bausteine des Chaos – Fraktale, Klett-Cotta/Springer, 1992.
- [8] M. Pernpointner, private Mitteilung.