

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung als eindimensionales Problem.

II. Test an Einelektronatomen

H. Preuß und M. Pernpointner

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

Z. Naturforsch. **50a**, 775–778 (1995); eingegangen am 6 März 1995

Solving the Schrödinger-Equation as a One-Dimensional Problem. II. Tests on One-Electron Atoms

As announced in part I of this work, concrete calculations on the one-electron atoms H, He⁺, and Li²⁺ are presented here. The results allow a comparison between the implemented method of discretization and other methods with respect to the one-dimensional formalism. The use of a Gaussian integral kernel makes it possible to perform the spatial integration analytically. Furthermore it is shown how fast oscillations in the curve parametrization can be avoided by the use of non-integral parameters.

Wird die Wellenfunktion $\psi(x, \sigma)$ als Integraltransformierte mit der erzeugenden Funktion $F(u, \sigma)$ dargestellt, (4) in [1], so ergibt sich ganz allgemein als Bestimmungsgleichung für $F(u, \sigma)$ die Hill-Wheeler-Gleichung

$$\int_u \{H(u|u) - \tilde{E} S(u|u)\} F(u, \sigma) du = 0. \quad (7) \text{ in [1]}$$

In [1] wurde auch ein Formalismus angegeben, eine eindimensionalisierte Form der Schrödinger-Gleichung ohne Energievariation zu erhalten, wenn die Erzeugendenkoordinaten bzw. Generatorkoordinaten u durch eine Kurve parametrisiert werden, (11–15) in [1], worauf wir nicht eingehen wollen. Wir gehen hier von der Hill-Wheeler-Gleichung (7) in [1] aus, die durch Energievariation des Energieerwartungswertes bezüglich $F(u, \sigma)$ erhalten wurde. Durch die Energievariation ergibt sich die Funktion $F(u, \sigma)$ als Lösung, wobei die Spinkoordination σ einbezogen werden. Inwieweit dann diese Lösung nach Rücktransformation auch die zugehörige Wellenfunktion des Grundzustandes zu reproduzieren vermag, soll später durch konkrete Rechnungen dargestellt werden.

Bei Betrachtung der Einelektronensysteme muß der Elektronenspin vorerst nicht explizit berücksichtigt werden. Im Fall von Mehrelektronensystemen muß natürlich das Pauli-Prinzip in die Integraldarstellung eingehen, was durch Antisymmetrisierung des Integralkerns oder der erzeugenden Funktion geschehen kann [1], [2].

Ausgehend von (7) in [1] wird der Vektor der Generatorkoordinaten u parametrisiert, wobei die Dimensionalität D aufgrund des einzigen Elektrons drei beträgt (siehe (16) in [1]:

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

Die so parametrisierte Kurve bewegt sich in einem Würfel der Kantenlänge Q , in dessen Mittelpunkt der Atomkern des Einelektronensystems plazierte ist. Um den Kurvenzug bei ganzzahligem P einmal zu durchlaufen, muß im Bereich $[0 \dots 1]$ integriert werden (9) in [1]). Im Falle eines Elektrons kann man die geometrischen Eigenschaften der Kurve unmittelbar mit Raumbereichen des Atoms in Beziehung setzen, was bei Mehrelektronensystemen nicht mehr so einfach möglich ist, da sich die raumfüllende Kurve in einem höherdimensionalen Raum befindet. Diese höherdimensionalen Fälle sollen dann im dritten Teil der Arbeit behandelt werden.

Setzt man die Parametrisierung (1) ein, dann geht (7) in [1] über in

$$\int_0^1 [H(t', t) - \varepsilon S(t', t)] f(t) dt = 0. \quad (2)$$

Mit dem Integralkern (s. (10) in [1])

$$K(x, u(t)) = \exp \left\{ - \sum_{i=1}^3 (x_i - u_i(t))^2 \right\} \quad (2a)$$

und \mathcal{H} als Hamilton-Operator ergeben sich die Matricelemente in (2) zu

Reprint requests to Prof. Dr. H. Preuß.

0932-0784 / 95 / 0800-0775 \$ 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.

$$\begin{aligned}
S(t', t) &= \int K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t')) K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t)) d\mathbf{x} \\
&= \int \exp\{-|\mathbf{x} - \mathbf{u}(t')|^2\} \cdot \exp\{-|\mathbf{x} - \mathbf{u}(t)|^2\} d\mathbf{x} \\
&= \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}|\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2\right\} \quad (2b)
\end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned}
H(t', t) &= \int K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t')) \mathcal{H}(\mathbf{x}) K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t)) d\mathbf{x} \\
&= \int \exp\{-|\mathbf{x} - \mathbf{u}(t')|^2\} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{|\mathbf{x}|} \right] \\
&\quad \cdot \exp\{-|\mathbf{x} - \mathbf{u}(t)|^2\} d\mathbf{x} \\
&= \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2} [3 - |\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2] \\
&\quad \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2}|\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2\right\} \\
&\quad - \pi Z \exp\left\{-\frac{1}{2}|\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2\right\} \\
&\quad \cdot F_0\left(\frac{1}{2}|\mathbf{u}(t') + \mathbf{u}(t)|^2\right) \quad (2c)
\end{aligned}$$

mit

$$\begin{aligned}
|\mathbf{x}| &= \sqrt{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2}, \\
|\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2 &= \sum_{i=1}^3 (u_i(t') - u_i(t))^2. \quad (2d)
\end{aligned}$$

F_0 bedeutet dabei die modifizierte Fehlerfunktion

$$F_0(z) = \frac{1}{\sqrt{z}} \int_0^{\sqrt{z}} e^{-t^2} dt = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{z}} \operatorname{erf}(\sqrt{z}). \quad (2e)$$

Wird die Kernladungszahl Z variiert, dann lassen sich die wasserstoffanalogen Systeme berechnen. Zur Lösung von (2) wird ein Diskretisierungsverfahren eingesetzt, welches bei N Stützpunkten auf ein verallgemeinertes $N \times N$ Matrix-Eigenwertproblem führt:

$$\begin{aligned}
\sum_{k=1}^N [H(t'_j, t_k) - \varepsilon S(t'_j, t_k)] f(t_k) &= 0, \\
j &= 1, \dots, N. \quad (3)
\end{aligned}$$

Die Wahl der Diskretisierungspunkte (t_j, t_k) kann dabei entweder in Form äquidistanter Stützpunkte oder nach einem systematischen Bildungsgesetz erfolgen. Für zufällige Punktverteilungen wurde jedoch die größte Stabilität der Gleichungen erzielt, wobei die Matrizen \mathbf{H} und \mathbf{S} gute Konditionen zeigten. Bei den anderen Methoden traten dagegen aufgrund der regelmäßigen Punkteverteilungen numerische Schwierigkeiten auf, die sich auf die linearen Abhängigkeiten zurückführen lassen.

Tab. 1. Grundzustandsenergie des H-Atoms bei ganzzahliger Parametrisierung, P nach (1), N ist die Anzahl der zufällig gewählten Diskretisierungspunkte ($\varepsilon_{\text{exact}} = -0.5$ Hartree).

| P | N | $\varepsilon(\text{Hartree})$ | $\text{cond}(\mathbf{H})$ | $\text{cond}(\mathbf{S})$ | Δ |
|-----|-----|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|
| 15 | 200 | -0.4630 | 0.26814 E+10 | 0.21635 E+11 | 0.62954 E-01 |
| 16 | 200 | -0.2997 | 0.32058 E+09 | 0.27896 E+10 | 0.10644 E+01 |
| 17 | 200 | -0.4611 | 0.49008 E+08 | 0.35502 E+09 | 0.26863 E+01 |
| 40 | 300 | -0.4192 | 0.59723 E+09 | 0.47059 E+10 | 0.26863 E+00 |
| 40 | 400 | -0.4701 | 0.71626 E+09 | 0.76363 E+10 | 0.57037 E-01 |
| 40 | 500 | -0.4757 | 0.37062 E+12 | 0.42966 E+13 | 0.41119 E-01 |
| 40 | 600 | -0.4822 | 0.88140 E+14 | 0.32058 E+16 | 0.28140 E-01 |

Zunächst sei als Test für einige Parameterwerte ($Q=4$, P , N variabel) die Wasserstoffgrundzustandsenergie angegeben (Tabelle 1) mit den jeweiligen Konditionen der \mathbf{H} und \mathbf{S} -Matrizen $\text{cond}(\mathbf{H})$ und $\text{cond}(\mathbf{S})$. Δ drückt dabei die quadratische Abweichung von der exakten Grundzustandswellenfunktion ψ_{1s} aus. Ein Wert nahe bei Null bedeutet eine gute Reproduktion der Wellenfunktion. Zur Berechnung von Δ wurde der $(Q)^3$ Würfel gerastert und an den entsprechenden Stellen die Rücktransformation nach

$$\psi(\mathbf{x}) \approx \int_0^1 K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t)) f(t) dt \quad (4)$$

durchgeführt. Die jeweiligen quadratischen Abweichungen wurden anschließend aufsummiert.

Die erhaltene Grundzustandsenergie hängt stark und scheinbar zufällig von N und P ab. Dies hat, wie oben schon angedeutet, seine Ursachen im Zusammenspiel von Kurvengeometrie und Punktlagen auf der Kurve. Da die Kurve eine gewisse Regelmäßigkeit und Symmetrie besitzt, kann der Fall eintreten, daß Punkte an zueinander symmetrischen Stellen im Raum zu liegen kommen. Dies führt dann bei der Diskretisierung zu linearen Abhängigkeiten, welche die numerische Eigenwertberechnung erschweren oder sogar undurchführbar machen. Die Konditionen der Matrizen sind daher ein Maß für die Stabilität und Durchführbarkeit der numerischen Rechnungen.

Die besten Ergebnisse wurden mit einer zufälligen Verteilung erhalten, weil damit gerade die oben erwähnten Koinzidenzen von Punktlagen und Kurvengeometrie vermieden werden konnten. Daß ε_{min} nicht genauer erhalten wurde, liegt unter anderem auch an dem zu kleinen Wert für Q , denn die Wellenfunktion wurde nur innerhalb des Q^3 -Würfels approximiert.

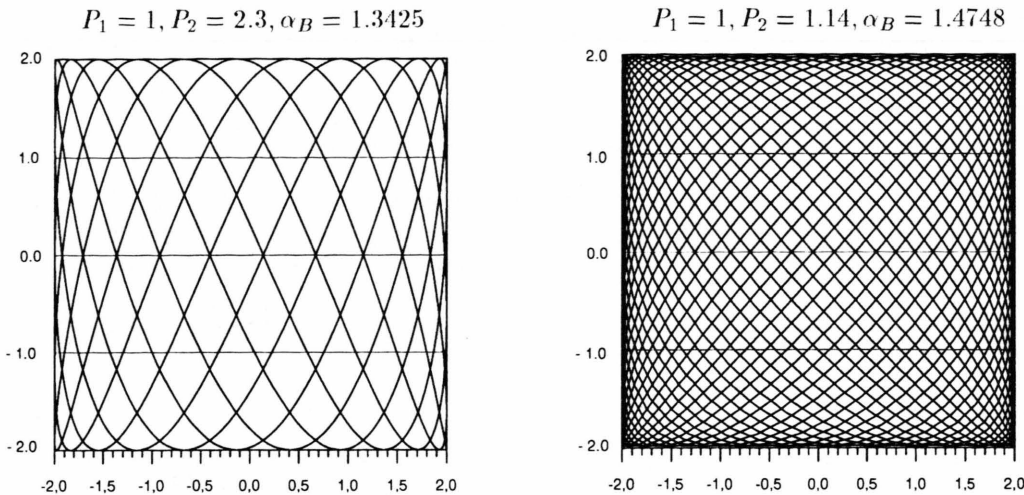


Abb. 1. Nichtganzzahlige Parametrisierungen in der Ebene.

Übergang zu nichtganzzahligen P -Werten

Betrachtet man die Kurvenparametrisierung (1), so erkennt man, daß bei hohen Dimensionen die Argumente der Kosinusfunktion mit P^D anwachsen und zu sehr schnellen Oszillationen Anlaß geben, die zu numerischen Schwierigkeiten führen können. Um dies zu umgehen, wurden nichtganzzahlige P -Parametrisierungen P_i , $i=1, \dots, D$ eingeführt, deren P_i -Werte sich nur geringfügig unterscheiden. Mit diesen gebrochenen Parametrisierungen lassen sich ebenfalls raumfüllende Kurven gewinnen, wenn man den oberen Integrationsbereich von $[0 \dots 1]$ auf $[0 \dots T]$ ausdehnt, wobei T so zu bestimmen ist, daß die Kurve genau einmal durchlaufen wird, um redundante Information zu vermeiden. Die sich ergebenden Figuren (Abbildung 1) erinnern an Lissajous-Kurven und sollen an einem Beispiel für den zweidimensionalen Fall mit zwei verschiedenen P -Tripeln dargestellt werden. Die Raumbedeckung α_B (s. unten) ist ebenfalls angegeben worden.

Im höherdimensionalen Fällen kann dieses Konzept systematisiert werden, indem eine P -Variation der Form

$$P_i = P_0 + i \Delta P, \quad (i=1, \dots, D) \quad (5)$$

verwendet wird.

In unseren Berechnungen wurde vorerst die Kurvengeometrie in bezug auf P_1, P_2, P_3 derart optimiert, daß der Verlauf möglichst am Kernort vorbeiführt,

denn im Bereich des Kernes ist die Elektronendichte am größten und trägt daher besonders zur Energie des Systems bei. Unter anderem stellte sich dabei heraus, daß weit vom Kernort entfernt verlaufende Kurven auch bei hohen Punktzahlen nur ungenügende Resultate liefern. Ein wichtiges Kriterium war daher die Punktdichte um den Kernort herum, wobei der erreichte minimale Abstand zum Kern erwartungsgemäß mit der Güte des Energieeigenwertes korrelierte. Diese optimierte Kurvengeometrie war dann der Ausgangspunkt für weitere Rechnungen. Die Ergebnisse zeigen, daß für spätere Anwendungen von einer ausreichenden „Netzdichte“ der Kurve ausgegangen werden muß, besonders bei Molekülrechnungen, damit eine ausreichende Punktdichte bei hohen Punktzahlen erreicht werden kann.

Die Ergebnisse in den Tabellen 2 bis 4 zeigen im einzelnen, daß mit den gewählten P -Werten offenbar eine ausreichende „Netzdichte“ erzeugt wurde, da die

Tab. 2. Grundzustandsenergie des H-Atoms für variables N bei zufälliger Verteilung und nichtganzzahliger Kurvenparametrisierung.

| N | $\varepsilon(\text{Hartree})$ | cond(H) | cond(S) | Δ |
|------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 1000 | -0.48996 | 0.16692 E+13 | 0.27731 E+14 | 0.16499 E-01 |
| 1100 | -0.49077 | 0.70065 E+13 | 0.14996 E+15 | 0.15298 E-01 |
| 1200 | -0.49164 | 0.19840 E+14 | 0.45063 E+15 | 0.14075 E-01 |
| 1300 | -0.49222 | 0.48140 E+14 | 0.11834 E+16 | 0.13406 E-01 |
| 1400 | -0.49275 | 0.13004 E+15 | 0.28865 E+16 | 0.12815 E-01 |
| 1500 | -0.49318 | 0.34262 E+15 | 0.69765 E+16 | 0.12089 E-01 |

Tab. 3. Grundzustandsenergie von He^+ für variables N bei zufälliger Verteilung ($\varepsilon_{\text{exact}} = -2.0$ Hartree)

| N | $\varepsilon(\text{Hartree})$ | cond(H) | cond(S) | Δ |
|------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 1000 | -1.8792 | 0.25807 E+13 | 0.27731 E+14 | 0.50061 E+00 |
| 1100 | -1.8875 | 0.10186 E+14 | 0.14996 E+15 | 0.47002 E+00 |
| 1200 | -1.8946 | 0.46906 E+14 | 0.45063 E+15 | 0.44446 E+00 |
| 1300 | -1.8988 | 0.86196 E+14 | 0.11834 E+16 | 0.42923 E+00 |
| 1400 | -1.9028 | 0.23047 E+15 | 0.28865 E+16 | 0.41497 E+00 |
| 1500 | -1.9100 | 0.13986 E+16 | 0.69765 E+16 | 0.38900 E+00 |

Tab. 4. Grundzustandsenergie von Li^{2+} für variables N bei zufälliger Verteilung ($\varepsilon_{\text{exact}} = -4.5$ Hartree)

| N | $\varepsilon(\text{Hartree})$ | cond(H) | cond(S) | Δ |
|------|-------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 1000 | -3.8905 | 0.47056 E+13 | 0.27731 E+14 | 0.31173 E+01 |
| 1100 | -3.9244 | 0.19083 E+14 | 0.14996 E+15 | 0.29687 E+01 |
| 1200 | -3.9536 | 0.49084 E+14 | 0.45063 E+15 | 0.28416 E+01 |
| 1300 | -3.9714 | 0.14109 E+14 | 0.11834 E+16 | 0.27642 E+01 |
| 1400 | -3.9884 | 0.53506 E+15 | 0.28865 E+16 | 0.26910 E+01 |
| 1500 | -4.0211 | 0.10837 E+17 | 0.69765 E+16 | 0.25503 E+01 |

Abhängigkeit des Energieeigenwertes im wesentlichen von N bestimmt wird, wie diesbezügliche Testrechnungen ergaben. Dies bedeutet, daß die Punktzahl erhöht werden muß, wenn Bereiche hoher Elektronendichte erfaßt werden sollen, wie die Ergebnisse für Li^{2+} zeigen.

Mit den Parametern $P_1 = 1.052$, $P_2 = 1.876$, $P_3 = 2.371$ und $Q = 4$ wurden mit zufällig verteilten Stützpunkten die besten Resultate am Wasserstoffatom erzielt (Tabelle 2).

Die Qualität der ψ_{1s} -Approximation nimmt mit der Güte der Energie zu. Mit obiger Geometrie der Kurve wurden auch He^+ und Li^{2+} berechnet. Die Resultate finden sich in den Tab. 3 und 4.

Da die bisherigen Erfahrungen zeigen, daß die „Netzdichte“ die Bereiche großer Elektronendichte berücksichtigen muß, die besonders in Kernnähe auftreten, könnte hier die Pseudopotentialmethode eine

gewisse Erleichterung bringen, weil darin die Atomrümpfe durch Potentiale ersetzt werden.

Messung der Raumbedeckung

Die verwendeten Kurven sind stetige Abbildungen der Art $\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R}^D$ und damit differenzierbar. Der Begriff der optimalen Raumfüllung kann auf diese Kurven daher nur in einem speziellen Sinn angewandt werden, denn eine echte raumfüllende Kurve wäre ein fraktales Gebilde, dessen Einsatz noch genauer untersucht werden müßte.

Trotzdem war es wünschenswert, ein Maß für die Dichte zu erhalten. Peitgen gibt in [3] ein Verfahren für nichtfraktale Strukturen an, mit dessen Hilfe unserer Kurve ebenfalls eine Dimension zugeordnet werden kann. Dieser Dimensionsbegriff stammt aus der fraktalen Geometrie und wird als „Box-Dimension“ α_B bezeichnet. Zur Ermittlung von α_B wird der zu untersuchende Raumbereich in kleine Quader eingeteilt, und es werden die von der Struktur erfaßten Würfel gezählt. Nach schrittweiser Verfeinerung des Rasters werden die Anzahl der jeweils erfaßten Quader und die zugehörigen Schrittweiten in ein doppeltlogarithmisches Diagramm eingetragen. Die Steigung der sich ergebenden Geraden stellt dann die Box-Dimension der Struktur dar. Als Literatur zur fraktalen Geometrie, welche stark auf die Dimensionsproblematik eingeht, sei noch [4] erwähnt.

Mit den vorstehenden Rechnungen sollen in dem betretenen Neuland die ersten Erfahrungen gesammelt werden, damit für die Zukunft die weitere Vorgehensweise erkennbar wird.

Dankwort

Wir danken Herrn Dr. Andreas Pomp vom Mathematischen Institut der Universität Stuttgart für Diskussion und wertvolle Hinweise.

- [1] H. Preuß, Z. Naturforsch. **49a**, 746 (1994).
- [2] L. Hofacker u. H. Preuß, Z. Naturforsch. **16a**, 513 (1961).
- [3] H.-O. Peitgen, H. Jürgens u. D. Saupe, Bausteine des Chaos – Fraktale, Klett-Cotta/Springer, Berlin 1992.

- [4] K. Falconer, Fractal Geometry, Mathematical Foundations and Applications, John Wiley & Sons, New York 1990.