

Das Kastenmodell als Grundlage für ein *ab initio* Verfahren

II. Berechnung der Integrale

ERNST-ALBRECHT REINSCH

Institut für theoretische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main

Eingegangen am 13. August 1971

The Box Model as a Basis for an ab initio Procedure

II. Evaluation of the Integrals

It is shown how the integrals occurring in the final expressions of part I can be solved.

Es werden Lösungswege für die Integrale, die in den Endausdrücken des ersten Teils dieser Arbeit auftraten, angegeben.

1. Einleitung

Im ersten Teil dieser Reihe [1] wurde ein Verfahren zur Berechnung der Gesamtenergie von Molekülen skizziert, das auf einer Störungsrechnung für freie Teilchen basiert. Unter Verwendung des Formalismus von Brueckner und Goldstone wurden die Ausdrücke für die Terme einschließlich derjenigen dritter Ordnung hergeleitet. In ihnen traten Integrale auf, deren Lösung noch aussteht, wenn man Rechnungen für Probesysteme durchführen will. In diesem zweiten Teil soll gezeigt werden, welche Wege zu ihren Berechnungen eingeschlagen werden können.

Im einzelnen handelt es sich dabei um

$$\text{a) } \mathcal{I}_1 = \frac{1}{2} \int \frac{B_1 - B_2}{k_1^2 - k_2^2} dk_1 \quad \text{mit } k_2 = k_1 + n, \quad (1)$$

das im Beitrag des Graphen V_K^2 auftritt¹,

$$\text{b) } \mathcal{I}_2 = \frac{1}{2} \int \frac{1}{(k_1 - k_4)^2} \frac{B_1 - B_2}{k_1^2 - k_2^2} \frac{B_3 - B_4}{k_3^2 - k_4^2} dk_1 dk_4 \quad (2)$$

und

$$\mathcal{I}'_2 = \int \frac{B_1 - B_2}{k_1^2 - k_2^2} \frac{B_3 - B_4}{k_3^2 - k_4^2} dk_1 dk_4 \quad \text{mit } k_2 = k_1 + n \text{ und } k_3 = k_4 + n, \quad (3)$$

die beide im Beitrag für $V_K^2 V_E(a)$ erscheinen,

$$\text{c) } \mathcal{I}_3 = \int \frac{1}{(k_1 - k_2)^2} \frac{B_2(B_1 - B_3)}{(k_1^2 - k_2^2)^2} dk_1 dk_2 \quad \text{mit } k_3 = k_1 + n \quad (4)$$

¹ Die Bedeutung dieser Bezeichnungen findet man in Teil I.

aus dem Ausdruck² für $V_K^2 V_E(b)$ und

$$d) \mathcal{J}_4 = \int \left[\frac{B_1}{(k_2^2 - k_1^2)(k_3^2 - k_1^2)} + \frac{B_2}{(k_1^2 - k_2^2)(k_3^2 - k_2^2)} + \frac{B_3}{(k_1^2 - k_3^2)(k_2^2 - k_3^2)} \right] dk \tag{5}$$

mit $k_1 = k, k_2 = k + n_1$ und $k_3 = k + n_2$

im Beitrag für V_K^3 .

Dabei ist n (bzw. n_i) immer Gittervektor im reziproken Gitter und die Integrationsgrenzen sind durch die

$$B_i = \begin{cases} 1 & \text{für } |k_i| \leq 1 \\ 0 & \text{für } |k_i| > 1 \end{cases}$$

gegeben. Die Faktoren 1/2 in (1) und (2) wurden aus Bequemlichkeit gewählt.

2. Die Integrale \mathcal{J}_1 und \mathcal{J}'_2

Explizit geschrieben lautet das Integral \mathcal{J}_1

$$\mathcal{J}_1(n) = \frac{1}{2} \int_{\substack{|k_i| \leq 1 \\ |k_1+n| > 1}} \frac{dk_1}{k_1^2 - (k_1+n)^2} - \frac{1}{2} \int_{\substack{|k_1+n| \leq 1 \\ |k_1| > 1}} \frac{dk_1}{k_1^2 - (k_1+n)^2}.$$

Substituiert man im zweiten Term $k \rightarrow -k - n$, so erkennt man, daß beide Terme bis auf das Vorzeichen gleich sind, und erhält

$$\mathcal{J}_1 = \int_{\substack{|k| \leq 1 \\ |k+n| > 1}} \frac{dk}{k^2 - (k+n)^2}.$$

Der Wert dieses Integrals ist unabhängig von der Richtung des Vektors n . Man legt deshalb das Koordinatensystem am einfachsten so, daß n in Richtung der negativen z -Achse weist. Die Komponenten von k seien x, y und z und die von $n, 0, 0, -a$ ($a = |n| > 0$). Der Integrand lautet dann

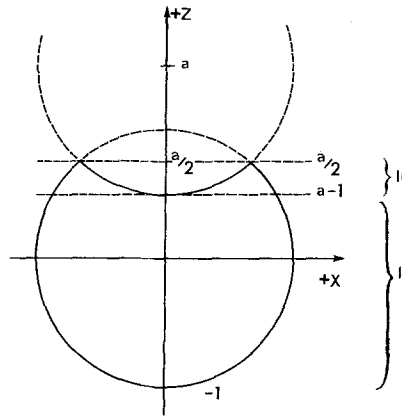
$$\frac{1}{a} \frac{1}{2z - a}$$

und der Integrationsbereich umfaßt wegen $|k| \leq 1$ das Innere der Einheitskugel. Ist $a < 2$, so muß daraus noch wegen $|k+n| > 1$ das Innere einer Kugel mit Radius 1, deren Mittelpunkt um a in Richtung der positiven z -Achse verschoben ist, herausgeschnitten werden (Fig. 1).

Der Übergang zu Zylinderkoordinaten und Integration über ϕ liefert, mit $u = r^2$ als neuer Integrationsvariablen,

$$\mathcal{J}_1 = \frac{\pi}{a} \int \frac{du dz}{2z - a}.$$

² Aus Gründen der Zweckmäßigkeit wurde die Benennung der Integrationsvariablen k_1 und k_2 gegenüber Gl. (37) von Teil I vertauscht.

Fig. 1. Integrationsbereich für $y=0$ von \mathcal{S}_1 bei $a < 2$

Die Integration über u geht im Fall von $a \geq 2$ von 0 bis $1 - z^2$. Im Fall von $a < 2$ gilt dies nur für $z \leq a - 1$, während für $z > a - 1$ die untere Grenze $1 - (z - a)^2$ ist. Die Integration über u ergibt im Fall $a \geq 2$

$$\frac{\pi}{a} \int_{-1}^{+1} \frac{1 - z^2}{2z - a} dz$$

und im Fall $a < 2$

$$\frac{\pi}{a} \int_{-1}^{a-1} \frac{1 - z^2}{2z - a} dz - \pi \int_{a-1}^{a/2} dz.$$

Das Resultat der Quadratur hat in beiden Fällen die gleiche Form, nämlich

$$\mathcal{S}_1(a) = \frac{\pi}{2a} \left(\frac{4 - a^2}{4} \ln \frac{|2 - a|}{2 + a} - a \right). \quad (6)$$

Das Integral \mathcal{S}'_2 läßt sich leicht auf \mathcal{S}_1 zurückführen. Es gilt

$$\mathcal{S}'_2(n) = \left\{ \int \frac{B_1 - B_2}{k_1^2 - k_2^2} dk_1 \right\}^2 = 4 \mathcal{S}_1^2(n) \quad (k_2 = k_1 + n). \quad (7)$$

3. Die Integrale \mathcal{S}_2 und \mathcal{S}_3

Der Lösungsweg ist im Prinzip für beide Integrale der gleiche, so daß sie gemeinsam behandelt werden sollen. \mathcal{S}_2 führt auf k -Integrale der Form

$$\pm \int \frac{1}{(k_1 - k_4)^2} \frac{1}{k_1^2 - (k_1 + n)^2} \frac{1}{k_4^2 - (k_4 + n)^2} dk_1 dk_4.$$

Der Integrationsbereich besteht aus vier Zonen:

Zone	$ k_1 $	$ k_1 + n $	$ k_4 $	$ k_4 + n $	Vorzeichen des Integranden
(1)	≤ 1	> 1	≤ 1	> 1	positiv
(2)	> 1	≤ 1	> 1	≤ 1	positiv
(3)	≤ 1	> 1	> 1	≤ 1	negativ
(4)	> 1	≤ 1	≤ 1	> 1	negativ

Führt man in dem Integral über die Zone (2) die Transformation $k_1 \rightarrow -k_1 - n$, $k_4 \rightarrow -k_4 - n$ durch, so wird es gleich dem über (1). Transformiert man weiter in (3) mit $k_4 \rightarrow -k_4 - n$ und in (4) mit $k_1 \rightarrow -k_1 - n$, so ergeben sich ebenfalls zwei gleiche Ausdrücke. Insgesamt wird

$$\mathcal{I}_2(a) = \int_{\substack{|k_1|, |k_4| \leq 1 \\ |k_1 + n|, |k_4 + n| > 1}} \left[\frac{1}{(k_1 - k_4)^2} + \frac{1}{(k_1 + k_4 + n)^2} \right] \frac{dk_1 dk_4}{[k_1^2 - (k_1 + n)^2][k_4^2 - (k_4 + n)^2]} \tag{8}$$

Das Integral \mathcal{I}_3 ist von der Form

$$\pm \int \frac{1}{(k_1 - k_2)^2} \frac{dk_1 dk_2}{[k_1^2 - (k_1 + n)^2]^2}$$

mit den Grenzen $|k_1| \leq 1, |k_1 + n| > 1$ bei positivem Vorzeichen des Integranden und $|k_1| > 1, |k_1 + n| \leq 1$ bei negativem Vorzeichen. Für k_2 gilt in beiden Fällen $|k_2| \leq 1$. Das Integral über den zweiten Bereich kann durch $k_1 \rightarrow -k_1 - n$ in eines über den ersten Bereich transformiert werden; insgesamt ergibt sich

$$\mathcal{I}_3(a) = \int_{\substack{|k_1|, |k_2| \leq 1 \\ |k_1 + n| > 1}} \left[\frac{1}{(k_1 - k_2)^2} - \frac{1}{(k_1 + k_2 + n)^2} \right] \frac{dk_1 dk_2}{[k_1^2 - (k_1 + n)^2]^2} \tag{9}$$

Wie bei der Berechnung von \mathcal{I}_1 kann man das Koordinatensystem so wählen, daß n in die negative z -Richtung weist. Die Komponenten des Vektors k_1 seien x_1, y_1, z_1 , die von k_2 bzw k_4 x_2, y_2, z_2 und die von n wie zuvor. Da beide Integrale rotationssymmetrisch sind, geht man auch hier zweckmäßigerweise zu Zylinderkoordinaten über. Die rechten Seiten in Gl. (8) und (9) nehmen dann die Form

$$\int_{r_1} \int_{r_2} \int_{z_1} \int_{z_2} g(z_1, z_2) dr_1 \cdot dz_2 \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{d\phi_1 d\phi_2}{r_1^2 + r_2^2 \mp 2r_1 r_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) + f(z_1, z_2)}$$

an und ergeben nach Ausführung der ϕ_1, ϕ_2 -Integration

$$\int_{r_1} \int_{r_2} \int_{z_1} \int_{z_2} \frac{4\pi^2 g(z_1, z_2)}{\sqrt{[r_1^2 + r_2^2 + f(z_1, z_2)]^2 - 4r_1^2 r_2^2}} dr_1 \dots dz_2.$$

Man transformiert nun wieder $x = r_1^2$ und $y = r_2^2$ und erhält

a) für das Integral \mathcal{I}_2

$$\mathcal{I}_2(a) = \frac{\pi^2}{a^2} \int_{z_1} \int_{z_2} \left\{ \frac{1}{(2z_1 - a)(2z_2 - a)} dz_1 dz_2 \right. \\ \left. \cdot \int_x \int_y \left[\frac{1}{\sqrt{[x + y + (z_1 - z_2)^2]^2 - 4xy}} + \frac{1}{\sqrt{[x + y + (z_1 + z_2 - a)^2]^2 - 4xy}} \right] dx dy \right\}$$

und

b) für \mathcal{I}_3

$$\mathcal{I}_3(a) = \frac{\pi^2}{a^2} \int_{z_1} \int_{z_2} \left\{ \frac{1}{(2z_1 - a)^2} dz_1 dz_2 \right. \\ \left. \cdot \int_x \int_y \left[\frac{1}{\sqrt{[x + y + (z_1 - z_2)^2]^2 - 4xy}} - \frac{1}{\sqrt{[x + y + (z_1 + z_2 - a)^2]^2 - 4xy}} \right] dx dy \right\}$$

Der Integrationsbereich für k_1 ist der gleiche wie für k in \mathcal{I}_1 . Dasselbe gilt für k_4 in \mathcal{I}_2 , während er für k_2 in \mathcal{I}_3 einfach das Innere der Einheitskugel ist. Die obere Integrationsgrenze für x ist dann $1 - z_1^2$ und die für y $1 - z_2^2$. Die unteren Grenzen hängen in der gleichen Weise wie diejenigen für u bei \mathcal{I}_1 vom Wert des betreffenden z_i und von a ab. Eine Ausnahme gilt für y in \mathcal{I}_3 : hier ist die untere Grenze stets Null.

Zu lösen ist nun als nächstes das Integral über die Variablen x und y

$$\int_{x=G_1(z_1)}^{1-z_1^2} \int_{y=G_2(z_2)}^{1-z_2^2} \frac{dx dy}{\sqrt{[x + y + f(z_1, z_2)]^2 - 4xy}}$$

wobei G_i je nachdem 0 oder $1 - (z_i - a)^2$ ist. Das Resultat ist

$$(1 - z_1^2) \ln \frac{f(z_1, z_2) + z_1^2 - z_2^2 + W(1 - z_1^2, 1 - z_2^2)}{f(z_1, z_2) + G_2(z_2) - 1 + z_1^2 + W(1 - z_1^2, G_2(z_2))} \\ + (1 - z_2^2) \ln \frac{f(z_1, z_2) - z_1^2 + z_2^2 + W(1 - z_1^2, 1 - z_2^2)}{f(z_1, z_2) + G_1(z_1) - 1 + z_2^2 + W(G_1(z_1), 1 - z_2^2)} \\ + G_1(z_1) \ln \frac{f(z_1, z_2) + G_2(z_2) - G_1(z_1) + W(G_1, G_2)}{f(z_1, z_2) + 1 - z_2^2 - G_1(z_1) + W(G_1, 1 - z_2^2)} \\ + G_2(z_2) \ln \frac{f(z_1, z_2) - G_2(z_2) + G_1(z_1) + W(G_1, G_2)}{f(z_1, z_2) + 1 - z_1^2 - G_2(z_2) + W(1 - z_1^2, G_2)} \\ + \frac{1}{2} [W(1 - z_1^2, 1 - z_2^2) - W(G_1(z_1), 1 - z_2^2) - W(1 - z_1^2, G_2(z_2)) \\ + W(G_1(z_1), G_2(z_2))],$$

wobei

$$W(A, B) = \sqrt{f^2(z_1, z_2) + 2f(z_1, z_2) \cdot (A + B) + (A - B)^2}.$$

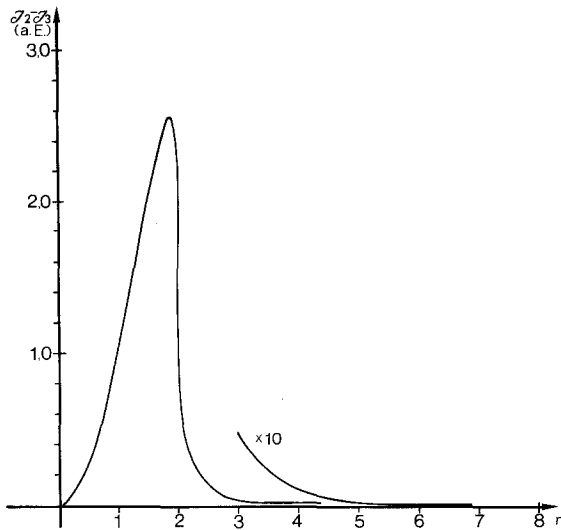


Fig. 2. Ergebnisse der Rechnung für $\mathcal{J}_2 - \mathcal{J}_3$

Die Integrationen über die Variablen z_1 und z_2 sind nur noch numerisch durchzuführen. Sie sind sehr umständlich, weil der Integrand für bestimmte Kurven in dem zweidimensionalen Integrationsbereich logarithmische Unstetigkeiten aufweist und nicht ohne weiteres die Anwendung eines numerischen Verfahrens zuläßt. Man muß vielmehr zunächst geeignete logarithmische Terme abspalten, diese dann analytisch integrieren und das Resultat nach der numerischen Integration des Restes wieder addieren. Dabei werden eine Reihe von langwierigen Grenzübergängen nötig. Die Einzelheiten sind aber in diesem Zusammenhang ohne Interesse und können deshalb hier übergangen werden.

In der Summe der Beiträge für die beiden $V_K^2 V_E$ -Graphen tritt nur $\mathcal{J}_2 - \mathcal{J}_3$ auf. Für alle weiteren Zwecke ist daher lediglich die Kenntnis dieser Differenz notwendig. Sie hängt von nur einer Größe, nämlich $a = |n|$ ab und kann deshalb ein für alle Mal berechnet werden. Das Resultat der numerischen Rechnung ist in Fig. 2 enthalten³.

4. Das Integral \mathcal{J}_4

Hier existieren acht Integrationsbereiche, je nachdem, ob der Betrag von k_1 , k_2 , k_3 größer oder kleiner als 1 ist. Da der Integrand Null wird, wenn alle drei k_i gleichzeitig größer oder kleiner als 1 sind, verbleiben nur sechs Zonen.

Für den Fall $|k_1| \leq 1$ und $|k_2|, |k_3| > 1$ ist nur der erste Summand in Gl. (5) von Null verschieden und es tritt somit das Integral

$$\mathcal{J}_5(n_1, n_2) = \int_{\substack{|k| \leq 1 \\ |k+n_i| > 1}} \frac{dk}{[k^2 - (k+n_1)^2][k^2 - (k+n_2)^2]}$$

³ Es wurde das Integrations-Verfahren von Bulirsch und Stoer [2] angewendet, das nur wenig Stützstellen benötigt und sehr schnell konvergiert.

auf. Für die beiden Fälle – nur $|k_2|$ bzw. $|k_3| \leq 1$ – führt die Transformation $k \rightarrow k - n_1$ bzw. $k \rightarrow k - n_2$ auf

$$\mathcal{I}_5(n_2 - n_1, -n_1) \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{I}_5(-n_2, n_1 - n_2).$$

Für den Fall $|k_2| > 1$, $|k_1|, |k_3| \leq 1$ bleiben im Integranden von \mathcal{I}_4 nur der erste und dritte Term stehen; sie können noch zu

$$+ \frac{1}{[k^2 - (k + n_1)^2][(k + n_2)^2 - (k + n_1)^2]}$$

zusammengefaßt werden. Das zugehörige Integral lautet nach dem Übergang $k \rightarrow k - n_2/2$

$$\begin{aligned} & \mathcal{I}_6(n_1, n_2) \\ &= \int_{\substack{|k+n_1-\frac{n_2}{2}|>1 \\ |k\pm\frac{n_2}{2}|\leq 1}} \frac{dk}{\left[\left(k+n_1-\frac{n_2}{2}\right)^2-\left(k+\frac{n_2}{2}\right)^2\right]\left[\left(k+n_1-\frac{n_2}{2}\right)^2-\left(k-\frac{n_2}{2}\right)^2\right]}. \end{aligned}$$

Die zwei noch fehlenden Fälle – jeweils nur $|k_1|$ bzw. $|k_3| > 1$ – lassen sich auf die gleiche Weise wie bei \mathcal{I}_5 in

$$\mathcal{I}_6(-n_2, n_1 - n_2) \quad \text{bzw.} \quad \mathcal{I}_6(n_2 - n_1, -n_1)$$

transformieren. Damit wird

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_4(n_1, n_2) &= \mathcal{I}_5(n_1, n_2) + \mathcal{I}_5(n_2 - n_1, -n_1) + \mathcal{I}_5(-n_2, n_1 - n_2) \\ &\quad - \mathcal{I}_6(n_1, n_2) - \mathcal{I}_6(n_2 - n_1, -n_1) - \mathcal{I}_6(-n_2, n_1 - n_2). \end{aligned}$$

Der Beitrag des Graphen V_K^3 [vgl. Gl. (32) in I] ist

$$- \frac{64}{27m^2 \pi^4 k_F} \sum_{n_1, n_2} S(-n_1) S(n_1 - n_2) S(n_2) \frac{1}{n_1^2} \frac{1}{n_2^2} \frac{1}{(n_1 - n_2)^2} \mathcal{I}_4(n_1, n_2). \quad (10)$$

Man kann nun durch cyclische Vertauschung der Größen $-n_1, n_1 - n_2, n_2$ zeigen, daß die drei \mathcal{I}_5 -Terme in \mathcal{I}_4 jeweils den gleichen Beitrag liefern. Da für die \mathcal{I}_6 -Terme dasselbe gilt, läßt sich \mathcal{I}_4 in Gl. (10) durch

$$3(\mathcal{I}_5 - \mathcal{I}_6)$$

ersetzen.

Zur Berechnung von \mathcal{I}_5 und \mathcal{I}_6 legt man das Koordinatensystem am besten so, daß n_2 in Richtung der negativen z -Achse weist und n_1 in der xz -Ebene liegt. Diese Vektoren sind dann durch folgende Parameter gegeben: n_1 durch $-b, 0, -c$ und n_2 durch $0, 0, -a$. Mit der Abkürzung $m = \sqrt{b^2 + c^2}$ gilt

$$\mathcal{I}_5(a, b, c) = \frac{1}{a} \int \frac{dx dy dz}{(2z - a)(2bx + 2cz - m^2)}.$$

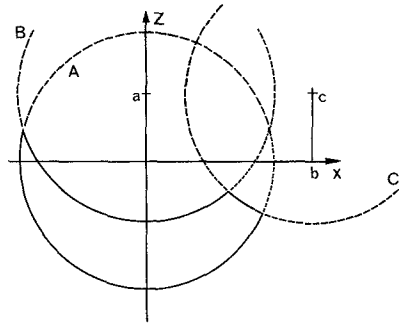


Fig. 3. Beispiel für den Integrationsbereich von \mathcal{S}_5 bei $a, m < 2$ (Schnitt in der xz -Ebene)

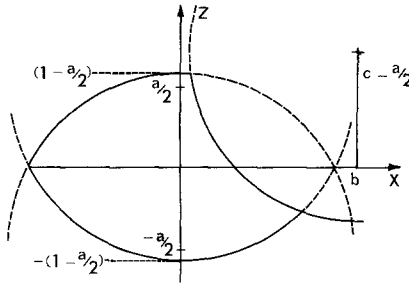


Fig. 4. Beispiel für den Integrationsbereich von \mathcal{S}_6 (Schnitt in der xz -Ebene)

Der Integrationsbereich ist das Volumen innerhalb der Einheitskugel um den Nullpunkt (A in Fig. 3), aber außerhalb der Einheitskugeln um die Punkte $0, 0, a$ und $b, 0, c$ (B und C in Fig. 3).

Für \mathcal{S}_6 gilt

$$\begin{aligned} \mathcal{S}_6(a, b, c) &= \int \frac{dx dy dz}{(2bx + 2cz - m^2 + ac) [2bx + 2(c - a)z - m^2 + ac]} \\ &= - \int \frac{1}{2az} \left(\frac{1}{2bx + 2cz - m^2 + ac} - \frac{1}{2bx + 2(c - a)z - m^2 + ac} \right) dx dy dz. \end{aligned}$$

Hier erstreckt sich die Integration über den Bereich, der innerhalb der beiden Einheitskugeln um $0, 0, \pm a/2$, aber außerhalb der Einheitskugel um $b, 0, c - a/2$ liegt (vgl. Fig. 4). \mathcal{S}_6 ist deshalb Null für alle $a \geq 2$.

Der Integrand selbst ist in beiden Fällen von y unabhängig und die Integration liefert nur die Differenz der Grenzen, die je nach der Zone, in der z liegt, zu wählen sind, nämlich Kreise um den Mittelpunkt $0, 0$ oder $0, b$. Die Integration über z ist nur in den Bereichen von z , in denen der Integrationsbereich rotations-symmetrisch bezüglich der z -Achse ist, analytisch möglich, anderenfalls muß auch hier auf numerische Verfahren zurückgegriffen werden.

\mathcal{I}_5 und \mathcal{I}_6 hängen im Gegensatz zu den früheren Integralen von drei Parametern ab. Eine Tabellierung kam deshalb hier nicht in Frage, sondern die Berechnung erfolgte einzeln. Dies ist möglich, da nur über maximal *eine* Variable numerisch zu integrieren ist.

5. Zusammenstellung der Terme

Die in der Störreihe für $E/(\Omega/a)$ eingehenden Terme sind im ersten Teil [1] abgeleitet worden und sollen nun nochmals der Übersichtlichkeit halber zusammengestellt werden. Bezüglich der Bedeutung der einzelnen Symbole wird auf die entsprechenden Gleichungen hingewiesen.

a) Die Energie pro Elementarzelle ist in nullter und erster Näherung

$$\frac{3m}{10} k_F^2 + \frac{1}{2} \sum_i Z_i \left\{ \sum_{\substack{i',j' \\ i \neq i', \text{ wenn } j' \\ \text{die Basiszelle ist}}} \frac{Z_{i'}}{|r_i - r_{i'j'}|} - \frac{m}{a} \int \frac{dv'}{|r - r'|} \right\} - \frac{3mk_F}{4\pi}, \quad (11)$$

[Gl. (I. 10, 11, 27)].

b) In zweiter Näherung tritt hinzu

$$+ \frac{8}{3m\pi^3} \sum_n S(n) S(-n) \frac{1}{n^4} \mathcal{I}_1(n) + V_E^2 \quad (12)$$

[Gl. (I. 29)].

c) Die dritte Näherung ist

$$- \frac{64}{9m^2 \pi^4 k_F} \sum_{n_1, n_2} S(-n_1) S(n_1 - n_2) S(n_2) \frac{1}{n_1^2 n_2^2 (n_1 - n_2)^2} [\mathcal{I}_5(n_1, n_2) - \mathcal{I}_6(n_1, n_2)] \quad (13)$$

$$- \frac{8}{3m\pi^5 k_F} \sum_n S(n) S(-n) \frac{1}{n^4} \left\{ \mathcal{I}_2(n) - \mathcal{I}_3(n) - \frac{4}{n^2} [\mathcal{I}_1(n)]^2 \right\} + V_E^3.$$

[Gln. (I. 32, 34, 37)]. Die Terme V_E^2 und V_E^3 lassen sich der Literatur entnehmen [3, 4].

Es bleibt schließlich die Frage, ob die Summen über die Gittervektoren endlich bleiben.

a) Gl. (12).

Die n -Summe im Diagramm V_E^2 enthält den Faktor n^{-4} und das Integral \mathcal{I}_1 , das sich für große $|n|$ wie $1/n^2$ verhält. Die Zahl der Gittervektoren in einer Kugelschale wächst wie deren Oberfläche, d. h. mit n^2 . Der Beitrag einer solchen Kugelschale verhält sich also wie $n^2 \cdot n^{-4} \cdot n^{-2} = n^{-4}$. Derartige Summen bleiben endlich.

b) Gl. (13) 2. Term.

Der Faktor ist n^{-4} und die Integrale \mathcal{I}_2 bzw. \mathcal{I}_3 verhalten sich ebenfalls wie n^{-4} , so daß die Beiträge von Kugelschalen wie n^{-6} gehen und endlich bleiben.

c) Gl. (13) 1. Term.

Hier tritt der Faktor $n_1^{-2} n_2^{-2} (n_1 - n_2)^{-2}$ auf und die Integrale \mathcal{I}_4 verhalten sich für große $|n_1|$ und $|n_2|$ wie $n_1^{-2} n_2^{-2}$. Für die Doppelsumme gilt, daß der Beitrag einer „neuen“ Kugelschale $n_1 = n + \Delta$, $n_2 = n + \Delta$ sich wie $n^{-8} \cdot n^5 \cdot n^{-2} = n^{-5}$

verhält und damit ebenfalls endlich bleibt (n^{-8} rührt von den Faktoren $n_1^{-2} n_2^{-2}$ im Vorfaktor und in \mathcal{S}_4 her, n^5 ist die Zahl der „neuen“ Punktpaare und n^{-2} kommt aus dem Faktor $1/(n_1 - n_2)^{-2}$, der bewirkt, daß die meisten der Punktpaare nur einen verschwindenden Beitrag liefern).

Damit sind die Grundlagen für Proberechnungen geschaffen. Die Ergebnisse solcher Rechnungen für die einfachsten Systeme werden gesondert mitgeteilt werden.

Die numerischen Integrationen wurden im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt. Ich möchte diesem Institut für die Möglichkeit hierzu danken. Die notwendigen finanziellen Mittel stellte der Sonderforschungsbereich „Theoretische Chemie“ zur Verfügung.

Literatur

1. Reinsch, E. A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **23**, 155 (1971).
2. Bulirsch, R., Stoer, J.: Numer. Math. **6**, 413 (1964).
3. Gell-Mann, M., Brueckner, K. A.: Physic. Rev. **106**, 364 (1957).
4. Carr, W. J., Maradudin, A. A.: Physic. Rev. A **133**, 371 (1964).

Dr. Ernst-Albrecht Reinsch
Institut für theoretische Chemie
Universität Frankfurt
D-6000 Frankfurt am Main
Robert-Mayer-Str. 11
Deutschland