

werten Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit der Elektrolytlösung liefern, da andernfalls ein selbststabilisierender Prozeß nicht zu erhalten ist. Auch die Verwendung von Pufferlösungen ist im allgemeinen ohne Schwierigkeiten möglich. Sind Störungen oder Reaktionen an den Elektroden zu befürchten, so sind separate Elektrodenkammern und ein Schutzelektrolyt zu verwenden (s. o.).

3.5 Besondere Verwendungszwecke

Infolge der apparativen Einfachheit und der vielseitigen Anpassungsfähigkeit ist das Verfahren für zahlreiche präparative Aufgaben geeignet. Besonders

hervorgehoben seien einige kernchemische Anwendungen: Herstellung von Substanzen mit anomalem Isotopenverhältnis für Isotopenverdünnungsanalysen, Isotopenanreicherung in Target-Materialien, Darstellung reiner Substanzen für aktivierungsanalytische Zwecke, trägerfreie Abtrennung von Radionukliden, schnelle Bestimmung des Beweglichkeitsunterschiedes zweier Komponenten und dessen Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung u. a.

An den experimentellen Vorarbeiten waren die Herren D. BEHNE und H. D. FREYER beteiligt, deren Erfahrungen hier mitverwendet wurden. Die Kurve 4 in Abb. 2 wurde von Herrn W. THIEMANN gemessen.

Numerische Lösung der 2- und 3-dimensionalen Schrödinger-Gleichung für beliebige Molekülpotentiale durch iterative Variation numerischer Testfunktionen mit einem Digitalrechner

II. Transformation des 3-dimensionalen Potentials in ein überall endliches Pseudopotential durch geeigneten Produktansatz für die Testfunktionen – Rechenprogramm zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung in 3-dimensionalen kartesischen Koordinaten

FRIEDRICH FRANZ SEELIG

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforschg. 21 a, 1358–1367 [1966] ; eingegangen am 25. März 1966)

3-dimensional one-electron wave functions are evaluated on the basis of the well-known variational and orthogonality principles, but the test functions are described by the product of an analytical factor, $e^{-\varrho}$, $\varrho = \sum_K Z_K r_{K,e}$ with Z_K = nuclear charge of the K -th atom and $r_{K,e}$ = distance of the K -th nucleus from the electron under consideration) that is common for all states and generates cusps at the loci of the nuclei, and a factor F that is individual for the different states and is submitted to variation. The product inserted into the original 3-dimensional SCHRÖDINGER equation yields several terms, one of which exactly compensates the potential due to the nuclei, thus rendering finally a pseudopotential which is generally discontinuous at the nuclei, but everywhere finite, whereas the true potential goes to $-\infty$ at the nuclei. The function F is defined in a 3-dimensional lattice with constant mesh and the expression for the expectation value of the energy and its variation are formulated for the test function $e^{-\varrho} F$, F being numerical. As the final function thus gained is a molecular orbital that consists of a numerical and an exponential part, it may be called a NEMO (numerical exponential molecular orbital). A temporary program based on these special conditions and written in FORTRAN II is shortly described. As 4 large fields of the same size are stored in core storage (32 K) at the same time, only $20 \times 16 \times 16$ meshpoints are available for the test function. Thus in this relatively coarse mesh excellent results are gained for the ground states of H and H_2^+ as test examples (error in energy less than 0.02%), but less good ones for some excited states (error in energy 0.2 to 2.3%, depending on the compactness of the wave function).

Im vorangegangenen Teil I¹ dieser Reihe konnte das bekannte Variationsprinzip der Quantenmechanik für in einem 3-dimensionalen Raster definierte numerische Testfunktionen in eine Form gebracht werden, die es gestattete, durch iterative Punkt-für-

Punkt-Variation zum Energieminimum zu gelangen und so die zum energieärmsten Zustand gehörende Einelektronenwellenfunktion zu finden. Die zu höheren Energien gehörenden Wellenfunktionen wurden nach derselben Methode erhalten, aber unter gleichzeitiger Einhaltung der Orthogonalität zu allen bereits gefundenen Funktionen niedrigerer Ener-

¹ F. F. SEELIG, Z. Naturforschg. 20 a, 416 [1965].



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.

gie. Für den analogen Fall 2-dimensionaler Funktionen konnte ein Rechenprogramm in FORTRAN II geschrieben werden, das inzwischen geringfügig erweitert wurde und mit dem bis heute über 100 verschiedene Moleküle oder Strukturvarianten gleicher Moleküle nach der zweidimensionalen Elektronengasmethode berechnet wurden.

Bei dem Versuch, ein Rechenprogramm für 3-dimensionale kartesische Koordinaten zu schreiben, bereitete jedoch der Umstand erhebliche Schwierigkeiten, daß beim Potential im 3-dimensionalen Fall – im Gegensatz zum 2-dimensionalen Fall bei Anwendung auf die 2-dimensionale Elektronengasmethode – Singularitäten an den Orten der Kerne auftreten: am Ort eines Kerns ist die potentielle Energie eines Elektrons bekanntlich $-\infty$, während das 2-dimensionale Potential dort endlich bleibt, da es durch einen Integrationsprozeß gewonnen wird². Nun kann zwar das Potential im Mittelpunkt einer Rasterzelle durch deren mittleres Potential ersetzt werden und der dadurch entstehende Fehler in der Wellenfunktion durch entsprechende Verkleinerung der Rasterbreite in der Umgebung eines Kerns beliebig vermindert werden, dieses Verfahren würde aber ein ungleichmäßiges Rasternetz bedingen und in der praktischen Durchführung zu großen Komplikationen führen. Es wurde daher für den 3-dimensionalen Fall eine vor der numerischen Approximation liegende und noch völlig exakte Umformung der Wellenfunktion eingeführt, die zu einem Pseudopotential führt, das zwar nicht in jedem Fall überall stetig, aber überall endlich ist.

1. Produktansatz für die Wellenfunktion

Die 3-dimensionale SCHRÖDINGER-Gleichung für ein herausgegriffenes Elektron in einem beliebigen Molekül kann in der üblichen Näherung (BORN–OPPENHEIMER-Näherung, Vernachlässigung relativistischer Effekte sowie von Bahn-Spin-Wechselwirkungen) bekanntlich in der Form

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi - \sum_K \frac{Z_K}{r_{K,e}}\Psi + V_{\text{El}}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

(in atomaren Einheiten)

geschrieben werden, wobei ∇ der vektorielle Differentialoperator Nabla mit den Komponenten $\partial/\partial x$,

$\partial/\partial y$ und $\partial/\partial z$ und somit

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \text{div grad} \quad (2)$$

ist. Z_K ist die Ladung des K -ten Kerns (in positiven Elementarladungen als Einheit), $r_{K,e}$ der Abstand des K -ten Kerns mit den Koordinaten (x_K, y_K, z_K) vom herausgegriffenen Elektron gemäß

$$r_{K,e} = \sqrt{(x-x_K)^2 + (y-y_K)^2 + (z-z_K)^2} \quad (3)$$

und $V_{\text{El}}(x, y, z)$ die potentielle Energie des herausgegriffenen Elektrons im gemittelten Feld der übrigen Elektronen.

Hier ist das Potential der Kerne explizit angegeben; wie man sieht, ist es an jedem Kern ($r_{K,e}=0$) unendlich. Das Potential der übrigen Elektronen hingegen mag modellmäßig vorgegeben sein oder aber besser nach dem HARTREE–FOCK-Verfahren selbstkonsistent erhalten worden sein. In jedem Falle ist es, da es in einem Mittelungsprozeß gewonnen wird, überall endlich und somit für die späteren numerischen Rechnungen „harmlos“; seine explizite Form ist im übrigen in diesem Zusammenhang gleichgültig.

Damit E im Falle einer Eigenfunktion Ψ wirklich Eigenwert, also eine Bewegungskonstante auch an den Kernen sein kann, muß die lokale kinetische Energie, also der Term $-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi/\Psi$ dort unendlich werden, wodurch Spitzen von Ψ an den Kernorten bedingt sind, falls dort $\Psi \neq 0$ ist.

Wie CONROY³ ausführt, hat eine Testfunktion

$$\Phi_0 = e^{-\varrho} \quad (4)$$

mit

$$\varrho = \sum_K Z_K r_{K,e} \quad (5)$$

die Eigenschaft, daß für sie der Ausdruck für die lokale kinetische Energie

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Phi_0/\Phi_0 = \frac{1}{2}\nabla^2\varrho - \frac{1}{2}(\nabla\varrho)^2 \quad (6)$$

einen Term (nämlich $\frac{1}{2}\nabla^2\varrho$) enthält, der das Kernpotential $-\sum_K \frac{Z_K}{r_{K,e}}$ exakt kompensiert, da, wie man leicht nachprüft,

$$\frac{1}{2}\nabla^2\varrho = \sum_K \frac{Z_K}{r_{K,e}}. \quad (7)$$

Gleichwohl ist Φ_0 nur im Falle des Grundzustands wasserstoffähnlicher Atome selbst Eigenfunktion, da dort $V_{\text{El}}=0$ und $(\nabla\varrho)^2=Z^2=\text{const}$ und somit $E = -\frac{1}{2}(\nabla\varrho)^2 = -\frac{1}{2}Z^2$ ist.

² H. KUHN, W. HUBER, G. HANDSCHIG, H. MARTIN, F. SCHÄFER u. F. BÄR, J. Chem. Phys. **32**, 467 [1960].

³ H. CONROY, J. Chem. Phys. **41**, 1331 [1964].

Trotzdem kann die angenehme Eigenschaft von Φ_0 , nach Einwirken von ∇^2 das Kernpotential zu kompensieren, bei beliebigen Molekülen erhalten bleiben, wenn man den Gedanken von CONROY, der spezielle Testfunktionen mit dem Faktor Φ_0 benutzt, verallgemeinert und folgenden Ansatz für die Testfunktion des p -ten Molekülorbitals, Φ_p , macht:

$$\Phi_p = \Phi_0 F_p = e^{-\varrho} F_p, \quad (8)$$

wobei $e^{-\varrho}$ eine vorgegebene analytische, für alle Wellenfunktionen eines Moleküls gleiche Funktion ist, welche Spitzen an den Kernen hat, und F_p eine zu bestimmende, für den jeweiligen Zustand spezifische, also insbesondere die Knotenflächen erzeugende Funktion ist, die wieder numerisch durch iterative Variation gewonnen werden kann.

Mit dem Ansatz (8) geht die SCHRÖDINGER-Gleichung (1) über in

$$e^{-\varrho} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 F_p + (\nabla \varrho \cdot \nabla F_p) - \frac{1}{2} (\nabla \varrho)^2 F_p + \frac{1}{2} \nabla^2 \varrho F_p - \sum_K \frac{Z_K}{r_{K,e}} F_p + V_{\text{El}} F_p \right] = e^{-\varrho} E_p F_p \quad (9)$$

und wegen (7) in

$$e^{-\varrho} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 F_p + (\nabla \varrho \cdot \nabla F_p) + V' F_p \right] = e^{-\varrho} E_p F_p. \quad (10)$$

$$\text{Darin ist} \quad V' = -\frac{1}{2} (\nabla \varrho)^2 + V_{\text{El}} \quad (11)$$

das bei mehratomigen Molekülen am Ort der Kerne unstetige, aber nunmehr überall endliche transformierte oder Pseudopotential.

Die formale Ähnlichkeit zwischen wahren Potential und Pseudopotential ergibt sich besonders deutlich, wenn man ersteres mit Hilfe von Gl. (7) ebenfalls durch die Größe ϱ dargestellt:

$$\text{Potential} \quad V = -\frac{1}{2} \nabla^2 \varrho + V_{\text{El}},$$

$$\text{Pseudopotential} \quad V' = -\frac{1}{2} (\nabla \varrho)^2 + V_{\text{El}}.$$

Wahres Potential V und Pseudopotential V' sowie die Funktionen ϱ und $e^{-2\varrho}$ sind für das H-Atom bzw. H_2^+ -Molekül-Ion in den Abb. 1 bzw. 2, 3, 4 entlang verschiedener Geraden dargestellt.

Abb. 1. Darstellung der Größen ϱ (— · — · —), $e^{-2\varrho}$ (— — —), Potential $V = -\frac{1}{2} \nabla^2 \varrho$ (·····) und Pseudopotential $V' = -\frac{1}{2} (\nabla \varrho)^2$ (— — — —) für das H-Atom. Koordinate: beliebige Richtung durch den Kern. (Am Ort des Kerns ist V' nicht definiert!) Alle Größen in atomaren Einheiten.

Abb. 2. Darstellung der Größen ϱ (— · — · —), $e^{-2\varrho} \times 100$ (— — —), Potential $V = -\frac{1}{2} \nabla^2 \varrho$ (·····) und Pseudopotential $V' = -\frac{1}{2} (\nabla \varrho)^2$ (— — — —) für das H_2^+ -Molekül-Ion. Koordinate: x -Achse = Molekülachse. (Am Ort der Kerne ist V' nicht definiert!) Alle Größen in atomaren Einheiten.

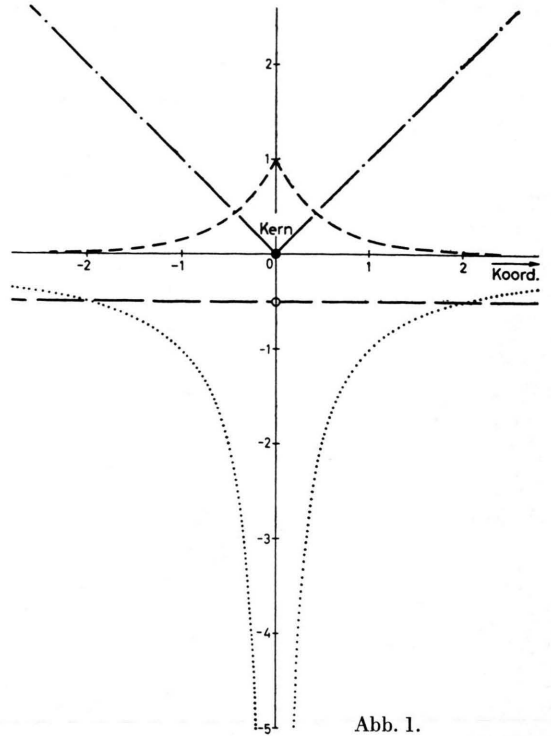


Abb. 1.

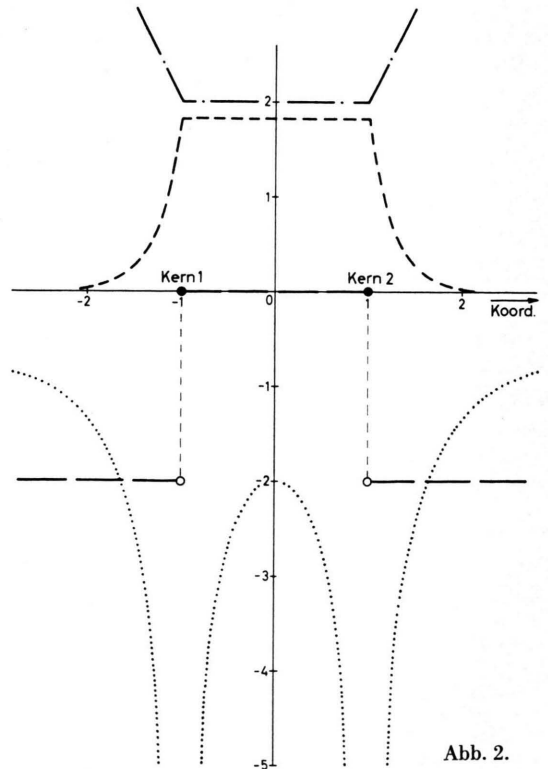


Abb. 2.

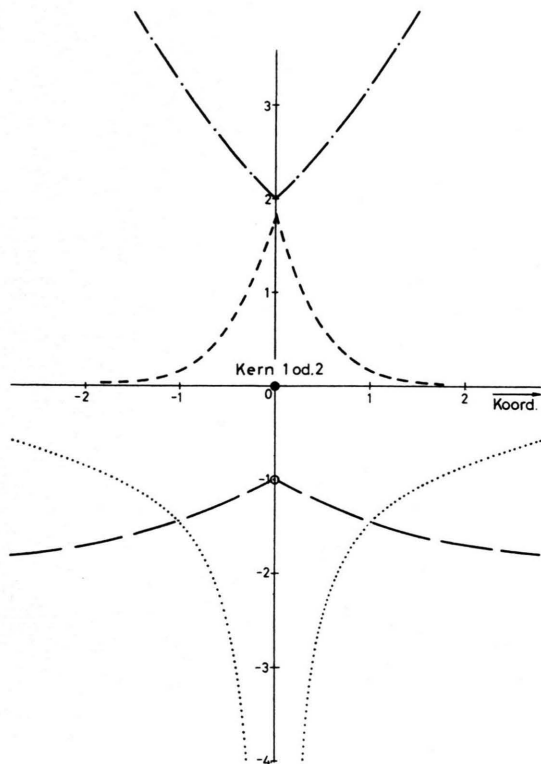


Abb. 3 wie Abb. 2, jedoch Koordinate senkrecht zur Molekülachse durch einen Kern.

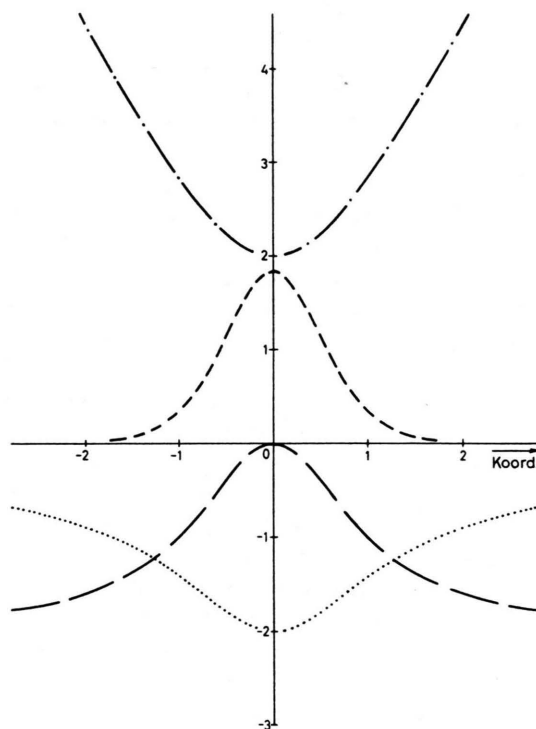


Abb. 4 wie Abb. 2, jedoch Koordinate senkrecht zur Molekülachse durch den Schwerpunkt.

Gl. (10) hat gegenüber Gl. (1) allerdings die Nachteile, daß (a) außer den zweiten Differentialquotienten (nämlich $\nabla^2 F$) auch noch die ersten (nämlich ∇F) enthalten sind und (b) durch die Kompensation eines Teils der kinetischen mit der potentiellen Energie im Feld der Kerne nach (7) die Erwartungswerte der kinetischen und potentiellen

len Energie getrennt nicht mehr direkt bestimmt werden können und somit nicht mehr zur Kontrolle nachgeprüft werden kann, ob die gewonnene Wellenfunktion das Virialtheorem erfüllt.

Der Erwartungswert der Energie W_p lautet für die (unnormierte) Testfunktion Φ_p (wie in Teil I werden nur reelle Funktionen betrachtet):

$$W_p = \frac{\iiint e^{-2\varrho} [-\frac{1}{2} \nabla^2 F_p F_p + (\nabla \varrho \nabla F_p) F_p + V' F_p^2] dx dy dz}{\iiint e^{-2\varrho} F_p^2 dx dy dz} \quad (12)$$

(alle Integrationen in dieser und den folgenden Formeln erstrecken sich über den ganzen Raum).

Die Orthogonalitätsrelation lautet

$$\iiint e^{-2\varrho} F_p F_q dx dy dz = 0 \text{ für alle } q < p. \quad (13)$$

Nimmt man hier als Testfunktion F_p eine numerische Funktion in einem 3-dimensionalen Raster, ersetzt $\nabla^2 F_p$ und ∇F_p durch entsprechende Differenzenquotienten und die Integrale durch Summen über alle Rasterzellen und variiert schließlich F_p statt Φ_p selbst um ΔF zu $F_p + \Delta F$ Punkt für Punkt,

so hat man wieder den Anschluß an das in Teil I beschriebene numerische Variationsverfahren gewonnen.

Man kann sich aber auch noch einen Schritt weiter von der ursprünglichen SCHRÖDINGER-Gleichung (1) entfernen: durch partielle Integration von (12) erhält man unter Ausnutzung der Tatsache, daß Φ_p im Unendlichen verschwinden muß,

$$W_p = \frac{\iiint e^{-2\varrho} [\frac{1}{2} (\nabla F_p)^2 + V' F_p^2] dx dy dz}{\iiint e^{-2\varrho} F_p^2 dx dy dz}. \quad (14)$$

Wie der Vergleich mit dem analogen Ausdruck für

Gesamttestfunktion Φ_p und wahres Potential V

$$W_p = \frac{\iiint [\frac{1}{2} (\nabla \Phi_p)^2 + V \Phi_p^2] dx dy dz}{\iiint \Phi_p^2 dx dy dz}$$

zeigt, besteht der zusätzliche rechnerische Aufwand nur in der Multiplikation mit dem Faktor $e^{-2\varrho}$.

Gl. (14) ist einfacher als (12), erfordert also weniger Rechenaufwand und insbesondere wesentlich weniger Speicherplatz, da nun der Vektor $\nabla \varrho = \text{grad } \varrho$, der komponentenweise gespeichert werden müßte, nicht mehr zusätzlich auftritt, sondern nur das Skalarprodukt $(\nabla \varrho)^2$, das aber als Bestandteil des Pseudopotentials V' auftritt und nicht gesondert geführt werden muß.

Wir wollen nun im folgenden von der im Hinblick auf (1) noch völlig exakten Gl. (14) für den Erwartungswert der Energie W_p für eine Testfunktion $e^{-\varrho} F_p$ ausgehen, um eine numerische Funktion F_p zu finden, die W_p zum Minimum bringt. Eine auf diese Weise gefundene Funktion $e^{-\varrho} F_p$ als Approximation für die exakte Wellenfunktion Ψ_p soll der Einfachheit halber im folgenden NEMO (numerisch-exponentielles Molekül-Orbital) genannt werden.

Dazu teilen wir den Raum wie in Teil I in ein Gitter von Elementarwürfeln der Kantenlänge Δs ein und ersetzen den Wert der zunächst kontinuierlichen Funktion in der Mitte des in x -Richtung i -ten, in y -Richtung j -ten und in z -Richtung k -ten Würfels, also $F(x_i, y_j, z_k)$ durch den Wert der numerischen, in diskreten Punkten definierten Funktion, $F_{i,j,k}$, sowie $F(x_i + \Delta s, y_j, z_k)$ durch $F_{i+1,j,k}$ usw. (Der Index p ist hier der Übersichtlichkeit halber fortgelassen.)

den Nachteil, daß bei antisymmetrischen Zuständen die Funktionswerte von Rasterzellen mit geradzahlgigen Indizes und die mit ungeradzahlgigen Indizes in zwei getrennte Folgen mit umgekehrten Vorzeichen zerfallen, die nicht miteinander in Beziehung gesetzt werden und folglich nichts voneinander „wissen“.

Eine ähnlich gute Approximation für das Quadrat des 1. Differentialquotienten, bei dem auch direkte Nachbarn miteinander kombiniert werden und bei der daher jener Umstand nicht auftreten kann, lautet:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(\Delta s)^2} \left\{ \frac{2}{3} [F(x_i + \Delta s, y_j, z_k) - F(x_i, y_j, z_k)]^2 + \frac{2}{3} [F(x_i - \Delta s, y_j, z_k) - F(x_i, y_j, z_k)]^2 \right. \\ & \left. - \frac{1}{24} [F(x_i + 2\Delta s, y_j, z_k) - F(x_i, y_j, z_k)]^2 - \frac{1}{24} [F(x_i - 2\Delta s, y_j, z_k) - F(x_i, y_j, z_k)]^2 \right\} \\ & = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{x=x_i}^2 - \frac{1}{15} (\Delta s)^4 \left(\frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial^5 F}{\partial x^5} \right)_{x=x_i} - \frac{1}{6} (\Delta s)^4 \left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \frac{\partial^4 F}{\partial x^4} \right)_{x=x_i} - \frac{1}{9} (\Delta s)^4 \left(\frac{\partial^3 F}{\partial x^3} \right)_{x=x_i}^2 \\ & \quad + \text{höhere Potenzen von } \Delta s, \end{aligned} \quad (18)$$

so daß sich die Approximation

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{x=x_i}^2 & \approx \frac{1}{(\Delta s)^2} \left\{ \frac{2}{3} (F_{i+1,j,k} - F_{i,j,k})^2 + \frac{2}{3} (F_{i-1,j,k} - F_{i,j,k})^2 - \frac{1}{24} (F_{i+2,j,k} - F_{i,j,k})^2 \right. \\ & \left. - \frac{1}{24} (F_{i-2,j,k} - F_{i,j,k})^2 \right\} \end{aligned} \quad (19)$$

$((\partial F / \partial y)^2$ und $(\partial F / \partial z)^2$ entsprechend) ergibt.

Da

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Delta s} \left\{ \frac{2}{3} [F(x_i + \Delta s, y_j, z_k) - F(x_i - \Delta s, y_j, z_k)] \right. \\ & \left. - \frac{1}{12} [F(x_i + 2\Delta s, y_j, z_k) - F(x_i - 2\Delta s, y_j, z_k)] \right\} \\ & = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{x=x_i} - \frac{1}{30} (\Delta s)^4 \left(\frac{\partial^5 F}{\partial x^5} \right)_{x=x_i} \\ & \quad + \text{höhere Potenzen von } \Delta s \end{aligned} \quad (15)$$

und somit

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(\Delta s)^2} \left\{ \frac{2}{3} [F(x_i + \Delta s, y_j, z_k) - F(x_i - \Delta s, y_j, z_k)] \right. \\ & \left. - \frac{1}{12} [F(x_i + 2\Delta s, y_j, z_k) - F(x_i - 2\Delta s, y_j, z_k)] \right\}^2 \\ & = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{x=x_i}^2 - \frac{1}{15} (\Delta s)^4 \left(\frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial^5 F}{\partial x^5} \right)_{x=x_i} \\ & \quad + \text{höhere Potenzen von } \Delta s \end{aligned} \quad (16)$$

ist, kann $(\partial F / \partial x)^2$ in dem Ausdruck

$$(\nabla F)^2 = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)^2$$

an der Stelle i, j, k durch

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{x=x_i}^2 & \approx \frac{1}{(\Delta s)^2} \left\{ \frac{2}{3} (F_{i+1,j,k} - F_{i-1,j,k}) \right. \\ & \left. - \frac{1}{12} (F_{i+2,j,k} - F_{i-2,j,k}) \right\}^2 \end{aligned} \quad (17)$$

ersetzt werden, und analoge Substitutionen ergeben sich für $(\partial F / \partial y)^2$ und $(\partial F / \partial z)^2$.

Wie man sieht, werden in (15) jedoch nicht direkte Nachbarnpunkte miteinander in Beziehung gesetzt, sondern nur übernächste bzw. viertnächste Nachbarn. Das hat bei der numerischen Rechnung

Führen wir noch

$$X_{i,j,k} = (e^{-2\epsilon})_{\substack{x=x_i \\ y=y_j \\ z=z_k}} \quad (20)$$

ein, so geht (14) nach Kürzen von $(\Delta s)^3$ für $dx dy dz$ über in

$$\begin{aligned} \bar{W} \approx \bar{W}' = \sum_i \sum_j \sum_k X_{i,j,k} \cdot \left\{ \frac{1}{48(\Delta s)^2} \left[16(F_{i+1,j,k} - F_{i,j,k})^2 + 16(F_{i-1,j,k} - F_{i,j,k})^2 \right. \right. \\ - (F_{i+2,j,k} - F_{i,j,k})^2 - (F_{i-2,j,k} - F_{i,j,k})^2 + 16(F_{i,j+1,k} - F_{i,j,k})^2 + 16(F_{i,j-1,k} - F_{i,j,k})^2 \\ - (F_{i,j+2,k} - F_{i,j,k})^2 - (F_{i,j-2,k} - F_{i,j,k})^2 + 16(F_{i,j,k+1} - F_{i,j,k})^2 + 16(F_{i,j,k-1} - F_{i,j,k})^2 \\ \left. \left. - (F_{i,j,k+2} - F_{i,j,k})^2 - (F_{i,j,k-2} - F_{i,j,k})^2 \right] + V'_{i,j,k} F_{i,j,k} \right\} / \left(\sum_i \sum_j \sum_k X_{i,j,k} F_{i,j,k}^2 \right) \quad (21) \end{aligned}$$

und die Orthogonalitätsbedingung (13) über in

$$\sum_i \sum_j \sum_k X_{i,j,k} (F_{i,j,k})_p (F_{i,j,k})_q = 0 \quad \text{für alle } q < p, \quad (22)$$

die an die Stelle der Gln. (I, 6) und (I, 7) [d. h. Gl. (6) und (7) in Teil I] treten.

Die Gl. (I, 21) geht sinngemäß über in

$$F'_{l,m,n} = F_{l,m,n} \quad (23)$$

$$- \sum_{q=1}^{p-1} \left\{ \left[\sum_i \sum_j \sum_k X_{i,j,k} F_{i,j,k} (F_{i,j,k})_q (\Delta s)^3 \right] \cdot (F_{l,m,n})_q \right\}$$

wenn die Funktionen F_q die endgültigen orthonormierten Funktionen * sind, die bereits nach dem Verfahren erhalten worden sind, und F bzw. F' (ohne Index q) die vorläufige nicht orthogonalisierte bzw. orthogonalisierte Testfunktion * ist, die nach wiederholter Variation und Orthogonalisierung am Schluß nach der Normierung in die gesuchte Funktion F_p übergehen soll.

Führen wir nun die Variation an einer beliebigen Stelle (l, m, n) durch, setzen also $F_{l,m,n} + \Delta F$ an Stelle von $F_{l,m,n}$, so erhält man analog wie in Teil I und wie im Anhang näher ausgeführt wird, $\bar{W} + \Delta \bar{W}$ an Stelle von \bar{W} mit

$$\Delta \bar{W} = \frac{2 \Delta F (A + F_{l,m,n} B) + (\Delta F)^2 B}{N + \Delta N}, \quad (24)$$

wobei $A = A_x + A_y + A_z$, (25)

$$B = B_x + B_y + B_z + X_{l,m,n} (V'_{l,m,n} - \bar{W}), \quad (26)$$

$$N = \sum_i \sum_j \sum_k X_{i,j,k} F_{i,j,k}^2, \quad (27)$$

$$\Delta N = X_{l,m,n} \Delta F (2 F_{l,m,n} + \Delta F), \quad (28)$$

$$\begin{aligned} A_x = \frac{1}{48(\Delta s)^2} [(X_{l+2,m,n} + X_{l,m,n}) F_{l+2,m,n} \\ + (X_{l-2,m,n} + X_{l,m,n}) F_{l-2,m,n} \\ - 16(X_{l+1,m,n} + X_{l,m,n}) F_{l+1,m,n} \\ - 16(X_{l-1,m,n} + X_{l,m,n}) F_{l-1,m,n}], \quad (29) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_x = \frac{1}{48(\Delta s)^2} [30 X_{l,m,n} + 16 X_{l+1,m,n} + 16 X_{l-1,m,n} \\ - X_{l+2,m,n} - X_{l-2,m,n}] \quad (30) \end{aligned}$$

* nach Multiplikation mit $e^{-\epsilon}$

und A_y und A_z bzw. B_y und B_z analog zu A_x bzw. B_x gegeben sind.

Damit eine möglichst starke Verbesserung der Testfunktion erzielt wird, soll $\Delta \bar{W}$ möglichst stark negativ werden.

Differentiation von $\Delta \bar{W}$ nach der noch frei verfügbaren Variation ΔF ergibt aus (24)

$$\frac{\partial \Delta \bar{W}}{\partial \Delta F} \approx \frac{2(A + F_{l,m,n} B) + 2 \Delta F \cdot B}{N + \Delta N}, \quad (31)$$

wenn $N + \Delta N$ wegen $\Delta N \ll N$ als ungefähr konstant betrachtet wird, somit

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{extr.}} \approx \Delta F_0 = - (A + F_{l,m,n} B) / B \\ = - (A/B + F_{l,m,n}). \quad (32) \end{aligned}$$

Nochmalige Differentiation von (31) nach ΔF ergibt

$$\partial^2 \Delta \bar{W} / \partial (\Delta F)^2 \approx 2 B / (N + \Delta N) \quad (33)$$

und zeigt, da nach (27) N , und damit auch wegen $\Delta N \ll N$, $N + \Delta N$ immer positiv ist, daß bei $\Delta F_{\text{extr.}} \approx \Delta F_0$ ein Minimum liegt, wenn B positiv ist.

Da nach (24) und (32)

$$\begin{aligned} \Delta \bar{W}_0 = (\Delta \bar{W})_{\Delta F = \Delta F_0} = \frac{-2 B (\Delta F_0)^2 + B (\Delta F_0)^2}{N + \Delta N} \\ = - \frac{B (\Delta F_0)^2}{N + \Delta N} \quad (34) \end{aligned}$$

gilt, ist für $B > 0$ also auch immer $\Delta \bar{W} < 0$, bedeutet also eine Verbesserung der Testfunktion an der Stelle (l, m, n) .

Wie man leicht aus (26) und (30) sieht, ist für nicht zu grobes Raster bei in 1. Näherung konstanter Exponentialfunktion X

$$\begin{aligned} B \approx X_{l,m,n} \left[3 \cdot \frac{60}{48(\Delta s)^2} + V'_{l,m,n} - \bar{W} \right] \\ = X_{l,m,n} [3,75/(\Delta s)^2 + V'_{l,m,n} - \bar{W}], \quad (35) \end{aligned}$$

d. h. es muß Δs so klein sein, daß auch für das kleinste

Pseudopotential $V'_{l,m,n}$ und die größte Energie (am Anfang der Iterationen)

$$3,75/(\Delta s)^2 + V'_{l,m,n} - \bar{W} > 0 \quad \text{ist.}$$

(Im Teil I hieß die entsprechende Bedingung völlig analog

$$3,75/(\Delta s)^2 + V_{l,m,n} - \bar{W} > 0;$$

allerdings ging dort das wahre Potential V — selbst bei Mittelung über die Rasterzelle an den Kernen — bis zu wesentlich stärker negativen Werten als das Pseudopotential V' in (35) !)

2. Vorläufiges Rechenprogramm für 3-dimensionale kartesische Koordinaten

In FORTRAN II wurde für einen Kernspeicher von 32 700 Wörtern ein Rechenprogramm geschrieben, bei dem die jeweils zu bestimmende Funktion F_p ganz im Kernspeicher untergebracht wird. Da außerdem gleich große Felder für die Exponentialfunktion e^{-2e} , das Pseudopotential V' und die jeweilige Funktion F_q benötigt werden, deren Anteil in der Testfunktion gerade nach Gl. (23) zur Orthogonalisierung bestimmt und abgezogen werden soll, stehen für die zu bestimmende Funktion nur $20 \times 16 \times 16 = 5210$ Elementarwürfel zur Verfügung. Dadurch ist zwangsläufig bei ausreichendem Gesamtvolumen des erfaßten Bereichs die Kantenlänge Δs des Elementarwürfels relativ groß. Soll diese nicht zu groß und damit auch der Fehler der numerischen Differentiation und Integration zu groß werden, so dürfen nur sehr kleine Moleküle hoher Symmetrie mit diesem vorläufigen Programm berechnet werden. Es wird daher vorausgesetzt, daß die berechneten Moleküle 3 jeweils auf der x -, y - und z -Achse senkrecht stehende Symmetrieebenen besitzen und dementsprechend nur 1/8 des Gesamtmoleküls berechnet.

Es ist geplant, in den endgültigen Programmen die 4 genannten Felder in einem Plattenspeicher unterzubringen und im Kernspeicher jeweils nur die zweidimensionalen Schichten vorübergehend zu speichern, die gerade zur Rechnung benötigt werden, wobei die zur Berechnung der nächsten Schicht benötigten neuen Schichten simultan zur Rechnung die im selben Zyklus nicht mehr benötigten Schichten überschreiben sollen. Dadurch können die Schichten gegenüber dem jetzigen Programm wesentlich umfangreicher werden, während in der dazu senkrechten Richtung eine Begrenzung nur noch durch die sehr große Speicherkapazität des Plattenspeichers besteht.

Man sollte erwarten, daß der Übergang von Gl. (14) bzw. (13) zu (21) bzw. (22) geringere Fehler mit sich bringt, wenn statt der Exponentialfunk-

tion e^{-2e} bzw. dem Pseudopotential V' am Mittelpunkt einer Rasterzelle der jeweilige Mittelwert für die Rasterzelle in den Gln. (21) bzw. (22) verwendet wird. Die erhaltenen Werte für die Funktion F_p sind dann ebenfalls eher Mittelwerte der einzelnen Zellen als Funktionswerte für die Koordinaten der Mittelpunkte. Der Unterschied zwischen beiden verschwindet allerdings mit abnehmendem Δs . Die bisherigen Ergebnisse bestätigen aber nicht diese Erwartung.

Die Mittelwerte von Exponentialfunktion und Pseudopotential in einer Rasterzelle werden in einfacher Weise dadurch approximiert, daß jede Rasterzelle in 8 gleiche Unterzellen unterteilt, für deren Mittelpunkte die betreffenden Werte berechnet und aus diesen die jeweiligen Mittelwerte gebildet werden. Die endgültigen Funktionen werden in diesem Programm auf einem Magnetband gespeichert. Da dieses Programm nur zur Prüfung der Methode dient und nur das Wasserstoffatom und Wasserstoffmolekulation als Testbeispiele gerechnet wurden, brauchte für das Abstoßungspotential der übrigen Elektronen bei diesen einelektronigen Molekülen keine Vorsorge getroffen zu werden. Bei Anwendung auf Moleküle mit mehr als einem Elektron kann aber das Programm einfach dahingehend geändert werden, daß V_{El} am Anfang als 0-te Näherung sinnvoll vorgegeben wird und nach Erhalt der Wellenfunktionen aus diesen nach irgendeiner self-consistent-field-Methode berechnet und den Iterationen immer wieder bis zum Erreichen der Selbstkonsistenz zugeführt wird. Die Berechnung der 0. Näherung von V_{El} ist bereits einprogrammiert, die nötigen Parameter können mit den Daten eingegeben werden. Wie in dem im Teil I beschriebenen 2-dimensionalen Programm wird die Testfunktion am Rand gleich Null gesetzt, der Rand selbst den Konturen des Moleküls dadurch angepaßt, daß er auf eine Fläche mit ungefähr gleichem, hinreichend kleinem e^{-2e} gelegt wird. Beginn der Rechnung in einem groben Raster und Verfeinerung des Rasters ist zwar im Programm vorgesehen, kann aber im allgemeinen nicht ausgenutzt werden, da sonst das Raster am Anfang zu grob und damit die Fehler zu groß werden oder aber die Rechnung wegen der Bedingung $B > 0$ [s. Gl. (33)] sogar instabil wird.

Als Ausgangstestfunktion dient beim totalsymmetrischen Grundzustand ($p = 1$) eine Konstante, sonst eine Funktion vom Typ $a + b(x + y + z)$ ($p = 1$), die im Falle einer Antisymmetrie z. B. in x -Richtung

mit der Koordinate x selbst multipliziert wird. Die Variation ΔF wird zunächst gemäß Gl. (32) berechnet, dann aber ähnlich wie bei der von anderen Voraussetzungen ausgehenden, aber zu ähnlichen Endformeln gelangenden Relaxationsmethode im Sinne einer Überrelaxation⁴ übertrieben, was zu einer schnelleren Konvergenz führt. So wird tatsächlich als Variation der 1,5-fache Wert von ΔF_0 nach Gl. (32) genommen, der entsprechende Wert für die Energieerniedrigung ist $0,75 \cdot \Delta \bar{W}_0$, trotzdem ist die gesamte Energieerniedrigung nach einem Variationszyklus größer als ohne diese Übertreibung, da ja $\Delta \bar{W}_0$ nach Gl. (34) auf Grund der noch schlecht angepaßten Umgebung $F_{l+1,m,n}$, $F_{l-1,m,n}$ usw. berechnet wird. Wieder wird wie beim 2-dimensionalen Programm im Falle höherer Funktionen nicht nach jeder Variation orthogonalisiert, sondern nach jedem 1., dann 2., 3., ... Male, je nachdem wieviele Anteile niedrigerer Funktionen bei der vorigen Orthogonalisierung gefunden wurden.

3. Beispiele

Um die Methode selbst, unabhängig von Approximationen, die schon im Potentialanteil V_{EL} z. B. liegen, zu testen und weil die relativ wenigen Rasterzellen ohnehin nur die Behandlung sehr kleiner Moleküle erlauben, wurden die Berechnungen mit den vorliegenden Programmen nur auf die ganz wenigen *exakt* [im Sinne der SCHRÖDINGER-Gleichung (1)] lösbaren Probleme beschränkt: wasserstoffähnliche Atome und zweiatomige Moleküle mit nur einem Elektron; es wurden speziell das H-Atom und das Wasserstoffmolekülion H_2^+ berechnet. In beiden Fällen ist $V_{EL} = 0$. Die strenge Lösung von Gl. (1) gelingt im Falle des H-Atoms bekanntlich durch Separation in sphärischen, im Falle bei H_2^+ in elliptischen Koordinaten. Die Energien und Wellenfunktionen der unteren Zustände können im Falle des H-Atoms sehr leicht berechnet werden, im Falle des H_2^+ jedoch entstehen Darstellungen durch unendliche Reihen; hier wurden Tabellen von BATES, LEDSHAM und STEWART⁵ zum Vergleich herangezogen. Die Resultate wurden im Falle des Grundzustandes von H_2^+ außerdem mit der üblichen LCAO-Methode (unter Verwendung von H-Atom-1s-Funktionen ohne scal-

ing-factor) und der Methode von CONROY³ verglichen. Wie im Zusammenhang mit den Gln. (4) bis (7) bereits angedeutet, ist der Faktor e^{-e} im Falle des Grundzustandes des Wasserstoffatoms bis auf die Normierungskonstante schon selbst die gesuchte Eigenfunktion. Die Funktion F ist also in diesem Falle konstant. Gibt man als Ausgangstestfunktion F irgendeine Konstante vor, so dürfen keine Variationen stattfinden, wenn das beschriebene Verfahren gegen die theoretische Funktion konvergieren soll. Tatsächlich wird die Funktion völlig konstant gelassen, bis auf die äußersten Bezirke unmittelbar am Rand, wo zunächst ein steiler Übergang auf Null vorliegt: hier wird diese scharfe Kante durch einmalige Variation etwas abgerundet.

Bei allen übrigen Zuständen des H-Atoms und bei sämtlichen Zuständen des H_2^+ , wo V' nicht mehr konstant ist, erfolgt echte Rechnung, ebenso beim Grundzustand des H-Atoms, wenn man absichtlich eine falsche Anfangstestfunktion vorgibt.

Die Energien der berechneten Zustände von H und H_2^+ sind in der folgenden Tabelle dargestellt und mit den exakten Werten und teilweise mit nach anderen Näherungsmethoden erhaltenen Werten verglichen. In Abb. 5 ist die Wellenfunktion des Grund-

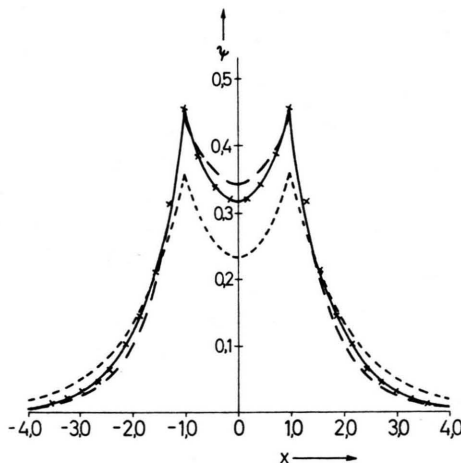


Abb. 5. Vergleich der normierten Wellenfunktion des $1s \sigma_g$ -Zustandes (Grundzustand) des H_2^+ -Molekül-Ions nach verschiedenen Methoden: exakte Lösung (—) sowie Approximationen nach der LCAO-MO-Methode (---), nach CONROY (— · —) und nach der NEMO-Methode (x x x x). Alle Größen in atomaren Einheiten.

⁴ E. STIEFEL, Einführung in die numerische Mathematik, B. G. Teubner Verlagsges., Stuttgart 1963, S. 173. Den Hinweis auf diese Möglichkeit verdanke ich Herrn Dr. F. BÄR, Marburg.

⁵ R. BATES, K. LEDSHAM u. A. L. STEWART, Phil. Trans. Roy. Soc. London A **246**, 215 [1953].

Molekül	Zustand	Rechen- zeit [Min.]	Zahl der Ita- tionen	Ra- ster- breite $\Delta s[\text{\AA}]$	Zahl der Raster- zellen auf der halben			Energie (NEMO) [at. Einh.]	Energie (exakt) [at. Einh.]	Fehler %
					x- Achse	y- Achse	z- Achse			
H-Atom	1 s, a *	0,22	1	0,35	16	16	16	-0,49999952	-0,500000	+ 0,96 · 10 ⁻⁴
	1 s, b *	1,15	13	0,35	16	16	16	-0,49999915	-0,500000	+ 1,70 · 10 ⁻⁴
	2 s	5,02	50	0,35	16	16	16	-0,12218560	-0,125000	+ 2,25
	2 p _x	7,04	50	0,30	20	16	16	-0,12589273	-0,125000	- 0,71
H ₂ ⁺ -Mole- kül-Ion, Kernabstd. $R = 2$ at. Einheiten	1 s σ_g , a **	5,16	37	0,15	20	16	16	-1,1128363	-1,102625	- 0,93
	1 s σ_g , b **	5,16	37	0,15	20	16	16	-1,1027966	-1,102625	- 1,56 · 10 ⁻²
	2 p σ_u , a **	6,88	50	0,15	20	16	16	-0,67700697	-0,667535	- 1,42
	2 p σ_u , b **	6,89	50	0,15	20	16	16	-0,66613172	-0,667535	+ 0,21
	2 p π_u	5,52	50	0,18	16	16	18	-0,43824384	-0,428775	- 2,21

a* bei Vorgabe einer konstanten Anfangsfunktion F (= bis auf Normierung exakte Funktion);

b* bei Vorgabe einer absichtlich falschen Anfangsfunktion F der Form $a+c(x+y+z)$;

a** mit, b** ohne Mittelung von $\exp(-2\varrho)$ und V' über jede einzelne Rasterzelle. Zum Vergleich: 1s σ_g -Energien (at. Einh.) und Fehler (in Klammern) nach CONROY¹: -1,0959 (+0,61%), nach der einfachen LCAO-Methode mit H-1s-Funktionen ohne scaling-factor: -1,05377 (+4,43%) (W. KAUFMANN, Quantum Chemistry, Academic Press, New York 1957, p. 380).

Tab. 1. Exakte und nach der NEMO-Methode berechnete Elektronenenergien verschiedener Zustände von H und H₂⁺.

zustandes (1s σ_g) des H₂⁺ entlang einer durch die beiden Kerne gehenden Geraden dargestellt.

Da auf der durch die beiden Kerne von H₂⁺ gehenden x-Achse selbst keine Mittelpunkte von Rasterzellen lagen, mußten die in Abb. 5 durch Kreuzchen dargestellten Funktions-Werte des Grundzustands von H₂⁺ nach der NEMO-Methode an den Orten (x; 0; 0) durch quadratische Extrapolation der Werte $F(x; 0,5 \Delta s; 0,5 \Delta s)$ und $F(x; 1,5 \Delta s; 1,5 \Delta s)$ und Multiplikation mit $e^{-\varrho}$ berechnet werden. Wie man aus dieser Abbildung sieht, liegen die Funktionswerte nach der NEMO-Methode praktisch auf der Kurve der exakten Wellenfunktion.

Wie man der Tab. 1 entnimmt, werden weniger gute Resultate für die angeregten Zustände von H und H₂⁺ erhalten, wobei die Fehler in der Energie um so größer sind, je weniger kompakt die Wellenfunktion ist, da dann die Rasterbreite Δs größer gewählt werden muß, um die Funktion nicht zu früh,

d. h. bei zu großen Werten schon abzuschneiden. Besonders schlecht sind die Resultate, wenn orthogonalisiert werden muß (2s bei H), da die Zahlen der Rasterzellen mit positiven bzw. negativen Funktionswerten stark verschieden sind (bei 2s von H: 17 Zellen mit negativem F gegenüber ca. 2100 Zellen mit positivem F). Hier sind erst mit dem erweiterten Programm bessere Resultate zu erwarten.

Eine Abkürzung der Rechenzeit ist zu erwarten, wenn man nicht wie hier die Funktionen gewissermaßen aus dem Nichts aufbaut, sondern als Ausgangstestfunktionen die Ergebnisse nach irgendeiner einfachen Näherungsmethode (z. B. LCAO) verwendet. Die NEMO-Methode wäre dann noch eine Nachverbesserung, aber im Endergebnis dennoch unabhängig von der LCAO-Näherung.

Alle Rechnungen erfolgten auf der IBM 7090 des Deutschen Rechenzentrums, Darmstadt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Finanzierung der Rechenzeit gedankt.

Anhang

Werden die Bezeichnungen

$$C_x = \sum_i \sum_j \sum_k X_{i,j,k} \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{16(F_{i+1,j,k} - F_{i,j,k})^2 + 16(F_{i-1,j,k} - F_{i,j,k})^2 - (F_{i+2,j,k} - F_{i,j,k})^2 - (F_{i-2,j,k} - F_{i,j,k})^2\} \quad (36)$$

(C_y, C_z entsprechend),

$$D = \sum_i \sum_j \sum_k X_{i,j,k} V'_{i,j,k} F_{i,j,k}^2 \quad (37)$$

$$\text{eingeführt, so schreibt sich Gl. (21) mit (27)} \quad \overline{W} = (C_x + C_y + C_z + D)/N. \quad (38)$$

Daraus ergibt sich beim Übergang von $F_{l,m,n}$ zu $F_{l,m,n} + \Delta F$ $\overline{W} + \Delta \overline{W}$ statt \overline{W} , wobei $\Delta \overline{W}$ analog zu (I, 28) und (I, 29) wird

$$\Delta \overline{W} = (\Delta C_x + \Delta C_y + \Delta C_z + \Delta D - \overline{W} \Delta N) / (N + \Delta N). \quad (39)$$

Für $\Delta D - \overline{W} \Delta N$ erhält man wieder ähnlich wie in (I, 32)

$$\Delta D - \overline{W} \Delta N = X_{l,m,n} \Delta F (2 F_{l,m,n} + \Delta F) (V'_{l,m,n} - \overline{W}), \quad (40)$$

während für ΔC_x , ΔC_y , ΔC_z wieder Beiträge vom Punkt (l, m, n) und mehreren Nachbarpunkten in x -, y - und z -Richtung auftreten. Betrachten wir zunächst ΔC_x .

Beitrag vom Punkt (l, m, n) :

$$\begin{aligned} & X_{l,m,n} \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{ 16(F_{l+1,m,n} - F_{l,m,n} - \Delta F)^2 + 16(F_{l-1,m,n} - F_{l,m,n} - \Delta F)^2 \\ & \quad - (F_{l+2,m,n} - F_{l,m,n} - \Delta F)^2 - (F_{l-2,m,n} - F_{l,m,n} - \Delta F)^2 - 16(F_{l+1,m,n} - F_{l,m,n})^2 \\ & \quad - 16(F_{l-1,m,n} - F_{l,m,n})^2 + (F_{l+2,m,n} - F_{l,m,n})^2 + (F_{l-2,m,n} - F_{l,m,n})^2 \} \\ &= X_{l,m,n} \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{ -32 \Delta F \cdot F_{l+1,m,n} + 32 \Delta F \cdot F_{l,m,n} + 16(\Delta F)^2 - 32 \Delta F \cdot F_{l-1,m,n} + 32 \Delta F \cdot F_{l,m,n} \\ & \quad + 16(\Delta F)^2 + 2 \Delta F \cdot F_{l+2,m,n} - 2 \Delta F \cdot F_{l,m,n} - (\Delta F)^2 + 2 \Delta F \cdot F_{l-2,m,n} - 2 \Delta F \cdot F_{l,m,n} - (\Delta F)^2 \} \\ &= X_{l,m,n} \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{ 2 \Delta F [30 F_{l,m,n} - 16 F_{l+1,m,n} - 16 F_{l-1,m,n} + F_{l+2,m,n} + F_{l-2,m,n}] + 30(\Delta F)^2 \}; \end{aligned}$$

Beitrag vom Punkt $(l+1, m, n)$:

$$\begin{aligned} & X_{l+1,m,n} \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{ 16(F_{l,m,n} + \Delta F - F_{l+1,m,n})^2 - 16(F_{l,m,n} - F_{l+1,m,n})^2 \} \\ &= X_{l+1,m,n} \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{ 2 \Delta F \cdot 16(F_{l,m,n} - F_{l+1,m,n}) + 16(\Delta F)^2 \}; \end{aligned}$$

Beitrag vom Punkt $(l+2, m, n)$:

$$\begin{aligned} & X_{l+2,m,n} \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{ - (F_{l,m,n} + \Delta F - F_{l+2,m,n})^2 + (F_{l,m,n} - F_{l+2,m,n})^2 \} \\ &= X_{l+2,m,n} \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{ 2 \Delta F (F_{l+2,m,n} - F_{l,m,n}) - (\Delta F)^2 \}. \end{aligned}$$

Da die Beiträge der Punkte $(l-1, m, n)$ und $(l-2, m, n)$ analog sind zu den Beiträgen der Punkte $(l+1, m, n)$ und $(l+2, m, n)$, so erhält man

$$\begin{aligned} \Delta C_x &= 2 \Delta F \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{ (X_{l+2,m,n} + X_{l,m,n}) F_{l+2,m,n} + (X_{l-2,m,n} + X_{l,m,n}) F_{l-2,m,n} \\ & \quad - 16(X_{l+1,m,n} + X_{l,m,n}) F_{l+1,m,n} - 16(X_{l-1,m,n} + X_{l,m,n}) F_{l-1,m,n} \} \\ & \quad + 2 \Delta F \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{ 30 X_{l,m,n} + 16 X_{l+1,m,n} + 16 X_{l-1,m,n} - X_{l+2,m,n} - X_{l-2,m,n} \} F_{l,m,n} \\ & \quad + (\Delta F)^2 \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{ 30 X_{l,m,n} + 16 X_{l+1,m,n} + 16 X_{l-1,m,n} - X_{l+2,m,n} - X_{l-2,m,n} \} \end{aligned} \quad (41)$$

$$\text{und mit Gln. (29) und (30)} \quad \Delta C_x = 2 \Delta F A_x + 2 \Delta F \cdot F_{l,m,n} B_x + (\Delta F)^2 B_x. \quad (42)$$

Da sich ΔC_y bzw. ΔC_z völlig analog aus Beiträgen der Punkte (l, m, n) , $(l, m+1, n)$, $(l, m-1, n)$, $(l, m+2, n)$, $(l, m-2, n)$ bzw. (l, m, n) , $(l, m, n+1)$, $(l, m, n-1)$, $(l, m, n+2)$, $(l, m, n-2)$ berechnen lassen, ergeben sich für ΔC_y bzw. ΔC_z entsprechende Ausdrücke wie Gl. (42) mit A_y und B_y bzw. A_z und B_z an Stelle von A_x und B_x . Hieraus und aus den Gln. (25), (26), (39) und (40) ergibt sich der Ausdruck für $\Delta \overline{W}$ gemäß Gl. (24).

Im Fall wasserstoffähnlicher Atome ergibt sich $V' = -\frac{1}{2} Z^2$, also eine Konstante. Es wurde darauf

hingewiesen, daß für den Grundzustand der Faktor F in der exakten Wellenfunktion ebenfalls eine Konstante ist und daß hier $\overline{W} = E = V'$. Wie man aus den Gln. (25), (26), (29), (30) und der Tatsache, daß hier $V_{l,m,n} - \overline{W} = 0$ ist, sieht, ergibt sich $A = -B \cdot F_{l,m,n}$ und damit nach Gl. (32) $\Delta F = 0$.

Es folgt also zwangsläufig das tatsächlich gefundene Resultat, daß in diesem Spezialfall bei Vorgabe der theoretischen Funktion diese außer am äußersten Rand völlig erhalten bleibt.