

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

## III. Transformation von zylindersymmetrischen Potentialen — Rechenprogramm zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung in Zylinderkoordinaten

FRIEDRICH FRANZ SEELIG

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg

(Z. Naturforsch. 21 a, 1368—1372 [1966]; eingegangen am 29. April 1966)

3-dimensional one-electron wave functions of molecules with cylindrical symmetry (linear molecules) are evaluated on the basis of the wellknown variational and orthogonality principles. Before application of these principles the testfunctions  $\Phi_p(x, \varrho, \varphi)$  are split in two factors: an analytical one,  $e^{-R} \varrho^m \begin{cases} \cos(m\varphi) \\ \sin(m\varphi) \end{cases}$  with  $R = (m+1)^{-1} \sum_K Z_K r_K e$ ,  $m$ =magnetic quantum number,  $Z_K$ =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 with the same magnetic quantum number, i. e. all  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ... states respectively, and that generates cusps at the loci of the nuclei, and an unknown one,  $F_p$ , that is individual for the different states and is submitted to variation. The product inserted into the original 3-dimensional SCHRÖDINGER equation (expressed in cylindrical coordinates) yields a number of terms, of which all that cause singularities at the nuclei or on the cylindrical axis compensate mutually themselves and the potential of the nuclei. It remains a pseudo-potential which is generally discontinuous at the nuclei, but everywhere finite, contrary to the true potential. The expressions for the expectation value of the energy and its variation appear to be formally completely symmetric in the coordinates  $x$  and  $\varrho$ , save an analytical factor  $e^{-2R} \varrho^{2m+1}$ . Defining the unknown functions  $F_p$  in a 2-dimensional lattice with constant mesh, it is possible to gain best approximations to the true eigenfunctions by means of a digital computer. A program based on these special conditions and written in FORTRAN II is shortly described. The size of the field for the function  $F_p(x, \varrho)$  is 90×50 mesh points. The results for some  $\sigma$ - and  $\pi$ -states of H and  $H_2^+$  are satisfactory (error in energy less than 1.5%), compared to the time needed.

Während im vorangegangenen Teil I<sup>1</sup> dieser Reihe aus dem Variationsprinzip eine auf rein numerische Testfunktionen anwendbare Methode formuliert und ein für den analogen 2-dimensionalen Fall geschriebenes Rechenprogramm (FORTRAN II) skizziert wurde, wurde im Teil II<sup>2</sup> diese Methode aus rechentechnischen Gründen modifiziert. Es ergab sich im Falle 3-dimensionaler kartesischer Koordinaten eine Transformation des an den Kernen unendlichen Potentials in ein überall endliches Pseudopotential, wenn man die jeweilige Testfunktion als ein Produkt ansetzte. Dieses bestand aus einer für alle Zustände gleichen, für das Molekül spezifischen analytischen Funktion — es handelte sich um eine Exponentialfunktion mit Spitzen an den Kernen — und einer durch Variation zu bestimmenden numerischen Funktion, welche die für den betreffenden Zustand spezifischen Eigenschaften, insbesondere die Knotenflächen wiedergab. Mit diesen Umformungen konnte ein Rechenprogramm (ebenfalls in FORTRAN

II) erstellt werden, das für die wenigen streng lösbarer Fälle (wasserstoffähnliche Atome, Wasserstoffmolekülion) recht gute Resultate ergab.

Hier werden Moleküle mit zylindersymmetrischem, im übrigen aber beliebigem Potential betrachtet, für die sich gegenüber der in Teil II beschriebenen Methode Vereinfachungen insofern ergeben, als nun der analytische, molekülspezifische Faktor der Testfunktion für  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ - usw. Zustände unterschiedlich gewählt wird, womit noch mehr allgemeine Eigenschaften der endgültigen Wellenfunktion vorweggenommen werden. Die Variationsrechnung selbst ist dann formal nur noch 2-dimensional, wodurch der Rechenaufwand erheblich reduziert wird.

### 1. Produktansatz für die Wellenfunktion

Spezialisiert man sich im folgenden auf Moleküle, bei denen sowohl die potentielle Energie eines herangegriffenen Elektrons im Felde der Kerne als

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

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



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 digitized 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.

auch die potentielle Energie im gemittelten Feld der übrigen Elektronen in Zylinderkoordinaten  $x$ ,  $\varrho$  und  $\varphi$  derart ausgedrückt werden kann, daß sie vom Winkel unabhängig ist, so ist die geignete Form der 3-dimensionalen SCHRÖDINGER-Gleichung

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

mit

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial}{\partial \varrho} + \frac{1}{\varrho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}, \quad (2)$$

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

wobei  $x$  die Koordinate des herausgegriffenen Elektrons auf der Zylinderachse,  $\varrho$  der Abstand von der Zylinderachse und  $\varphi$  der Winkel des durch das Elektron gehenden Radialstrahls mit der  $x, y$ -Ebene sein soll.  $Z_K$  sei die Ladung des  $K$ -ten Kerns (in positiven Elementarladungen als Einheit),  $r_{K,e}$  der Abstand des herausgegriffenen Elektrons vom  $K$ -ten Kern, der wie alle anderen Kerne auf der Zylinderachse = Molekülachse liegen muß. Für das Elektronenabstoßungspotential  $V_{\text{El}}(x, \varrho)$  ist lediglich zu fordern, daß es überall endlich ist, was im Falle von self-consistent-field-Rechnungen durch den Mittelungsprozeß gewährleistet ist. Wie im allgemeinen 3-dimensionalen Fall des Teils II wird das Kernpotential am Ort der Kerne ( $r_{K,e} = 0$ ) unendlich.

Betrachtet man wieder nur reelle Wellenfunktionen  $\Psi$ , so kann man die Koordinate  $\varphi$  in bekannter Weise aus den weiteren Rechnungen eliminieren durch den Ansatz

$$\Psi(x, \varrho, \varphi) = f(x, \varrho) \cdot \begin{cases} \sin(m\varphi) \\ \cos(m\varphi) \end{cases}, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (4)$$

mit der Eigenschaft

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} = -m^2 f(x, \varrho) \cdot \begin{cases} \sin(m\varphi) \\ \cos(m\varphi) \end{cases} = -m^2 \Psi. \quad (5)$$

Aus Gl. (4) ergibt sich, daß alle Zustände außer denen mit  $m=0$  [hier ist nur  $\cos(0 \cdot \varphi) = 1$  eine nicht-triviale Funktion] zweifach entartet sind; die Zustände mit  $m=0, 1, 2, \dots$  werden im allgemeinen  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -... Zustände genannt.

Die aus Gl. (1) mit dem Ansatz Gl. (4) abgeleitete Differentialgleichung für die zu bestimmende Funktion  $f(x, \varrho)$  lautet demnach

$$-\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial f}{\partial \varrho} - \frac{m^2}{\varrho^2} f \right) - \sum_K \frac{Z_K}{r_{K,e}} f + V_{\text{El}} f = E f. \quad (6)$$

Wie man sieht, ist Gl. (6) nicht formal symmetrisch in den Koordinaten  $x$  und  $\varrho$ , außerdem enthält sie im Term  $f m^2 / \varrho^2$  eine zusätzliche Singularität an der gesamten Zylinderachse. Wie im Teil II soll eine Transformation des an den Kernen unendlichen Potentials in ein überall endliches Pseudopotential durch einen Produktansatz für die gesuchte Funktion  $f(x, \varrho)$  gesucht werden, die außerdem die formale Verschiedenheit der Koordinaten  $x$  und  $\varrho$  weitgehend beseitigen soll. Ein der Gl. (II, 7) [d. h. Gl. (7) im Teil II] entsprechender Ansatz ist hier ungeeignet, dagegen führt das Produkt \*

$$f(x, \varrho) = e^{-R} \varrho^m F(x, \varrho) \quad (7)$$

$$\text{mit } R = \frac{1}{m+1} \sum_K Z_K r_{K,e} \quad (8)$$

nach Einsetzen in Gl. (6) zur gewünschten Kompen-sation der genannten Singularitäten (wie im Anhang gezeigt wird), da

$$\frac{\partial^2 R}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 R}{\partial \varrho^2} = \frac{1}{\varrho} \frac{\partial R}{\partial \varrho} = \frac{1}{m+1} \sum_K \frac{Z_K}{r_{K,e}} \quad (9)$$

gilt [vgl. Gl. (II, 6)].

So nimmt denn schließlich die SCHRÖDINGER-Gleichung (1) mit den Ansätzen (4) und (7) die Form an

$$e^{-R} \varrho^m \begin{cases} \sin(m\varphi) \\ \cos(m\varphi) \end{cases} \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varrho^2} + \frac{\partial R}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial R}{\partial \varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} - \frac{2m+1}{2\varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} \right. \\ \left. + \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)^2 - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial R}{\partial \varrho} \right)^2 + V_{\text{El}} \right) F \right] = e^{-R} \varrho^m \begin{cases} \sin(m\varphi) \\ \cos(m\varphi) \end{cases} E F. \quad (10)$$

\* Der Faktor  $F$  ist für verschiedene Orbitale verschieden. Der Einfachheit halber soll trotzdem auf eine Indizierung verzichtet werden, wenn gerade nur ein Orbital betrachtet wird.

Wird nun eine Testfunktion  $\Phi$  ebenso wie  $\Psi$  in (4) und (7) angesetzt, so erhält man als Erwartungswert der Energie

$$\begin{aligned}
 W &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \Phi [-\frac{1}{2} \nabla^2 \Phi - \sum_K (Z_K/r_{K,e}) \Phi + V_{El} \Phi] \varrho d\varphi d\varrho dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \Phi^2 \varrho d\varphi d\varrho dx} \\
 &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-2R} \varrho^{2m} \left\{ \frac{\sin^2(m\varphi)}{\cos^2(m\varphi)} \right\} \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} F - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varrho^2} F + \frac{\partial R}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial x} F + \frac{\partial R}{\partial \varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} F \right.} \\
 &\quad \left. - \frac{2m+1}{2\varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} F + \left( -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)^2 - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial R}{\partial \varrho} \right)^2 + V_{El} \right) F^2 \right] \varrho d\varphi d\varrho dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} e^{-2R} \varrho^{2m} \left\{ \frac{\sin^2(m\varphi)}{\cos^2(m\varphi)} \right\} F^2 \varrho d\varphi d\varrho dx} \\
 &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} e^{-2R} \varrho^{2m+1} \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} F - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varrho^2} F + \frac{\partial R}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial x} F + \frac{\partial R}{\partial \varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} F - \frac{2m+1}{2\varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} F + V' F^2 \right] d\varrho dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} e^{-2R} \varrho^{2m+1} F^2 d\varrho dx}, \tag{11}
 \end{aligned}$$

wenn wieder ähnlich wie in Teil II das Pseudopotential

$$V' = -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)^2 - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial R}{\partial \varrho} \right)^2 + V_{El} \tag{12}$$

eingeführt wird, das aber hier ebenso wie die analytische Funktion  $e^{-2R} \varrho^{2m+1}$  nicht mehr für alle Zustände gleich, sondern für  $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -... Zustände verschieden ist.

Der zu (II, 12) analoge Ausdruck

$$\begin{aligned}
 W &= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} e^{-2R} \varrho^{2m+1} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial F}{\partial \varrho} \right)^2 + V' F^2 \right] d\varrho dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} e^{-2R} \varrho^{2m+1} F^2 d\varrho dx} \tag{13}
 \end{aligned}$$

entsteht wieder durch partielle Integration von Gl. (11), wenn man beachtet, daß die Ausdrücke

$$-\frac{1}{2} e^{-2R} \varrho^{2m+1} \frac{\partial F}{\partial x} F \quad \text{bzw.} \quad -\frac{1}{2} e^{-2R} \varrho^{2m+1} \frac{\partial F}{\partial \varrho} F$$

an den Grenzen  $-\infty$  und  $+\infty$  für  $x$  bzw. 0 und  $+\infty$  für  $\varrho$  verschwinden.

Die Orthogonalitätsrelation braucht wegen der ohnehin vorhandenen Orthogonalität der Winkelfunktionen nur für Funktionen  $\Phi_p$ ,  $\Phi_q$  mit gleicher Winkelfunktion, also gleichem  $m$  formuliert zu werden und lautet

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{\infty} e^{-2R} \varrho^{2m+1} F_p F_q d\varrho dx = 0 \quad \text{für alle } q < p. \tag{14}$$

Führt man nun eine im Koordinatensystem  $x, \varrho$  in einem Raster der Kantenlänge  $\Delta s$  definierte numerische Testfunktion  $F_{i,j}$  für  $F(x_i, \varrho_j)$  (den Wert der Testfunktion in der Mitte des in  $x$ -Richtung  $i$ -ten, in  $\varrho$ -Richtung  $j$ -ten Quadrats) ein und nimmt die zu Teil II analogen Umformungen vor, so findet man, daß man die Testfunktion für den Grundzustand so zu variieren hat, daß

$$\begin{aligned}
 W \approx \overline{W} &= \sum_i \sum_j X_{i,j} \left\{ \frac{1}{48(\Delta s)^2} [16(F_{i+1,j} - F_{i,j})^2 + 16(F_{i-1,j} - F_{i,j})^2 \right. \\
 &\quad - (F_{i+2,j} - F_{i,j})^2 - (F_{i-2,j} - F_{i,j})^2 + 16(F_{i,j+1} - F_{i,j})^2 + 16(F_{i,j-1} - F_{i,j})^2 \\
 &\quad \left. - (F_{i,j+2} - F_{i,j})^2 - (F_{i,j-2} - F_{i,j})^2] + V'_{i,j} F_{i,j}^2 \right\} / \sum_i \sum_j X_{i,j} F_{i,j}^2 \tag{15}
 \end{aligned}$$

mit  $X_{i,j} = (e^{-2R} \varrho^{2m+1})_{\substack{x=x_i \\ \varrho=\varrho_j}}$  (16)

zum Minimum wird.

Für die höheren Zustände muß gleichzeitig die Orthogonalitätsrelation

$$\sum_i \sum_j X_{i,j} (F_{i,j})_p (F_{i,j})_q = 0 \quad (17)$$

für alle  $q < p$  erfüllt sein.

Man erhält also in Gl. (15) und (17) die zu (II, 21) und (II, 22) völlig analogen zweidimensionalen Ausdrücke.

Wird nun der Funktionswert von  $F$  an der Stelle  $(m, n)$  um  $\Delta F$  variiert, betrachtet man also den Übergang  $F_{m,n} \rightarrow F_{m,n} + \Delta F$ , so erhält man eine Änderung von  $\bar{W}$  zu  $\bar{W} + \Delta \bar{W}$ , wobei  $\Delta \bar{W}$  wieder analog zu (II, 24) den Wert bekommt

$$\Delta \bar{W} = \frac{2 \Delta F \cdot (A + F_{m,n} B) + (\Delta F)^2 B}{N + \Delta N} \quad (18)$$

mit

$$A = A_x + A_\varrho, \quad (19)$$

$$B = B_x + B_\varrho + X_{m,n} (V'_{m,n} - \bar{W}), \quad (20)$$

$$N = \sum_i \sum_j X_{i,j} F_{i,j}^2, \quad (21)$$

$$\Delta N = X_{m,n} \cdot \Delta F \cdot (2 F_{m,n} + \Delta F), \quad (22)$$

$$\begin{aligned} A_x &= \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{ (X_{m+2,n} + X_{m,n}) F_{m+2,n} \\ &\quad + (X_{m-2,n} + X_{m,n}) F_{m-2,n} \\ &\quad - 16(X_{m+1,n} + X_{m,n}) F_{m+1,n} \\ &\quad - 16(X_{m-1,n} + X_{m,n}) F_{m-1,n} \}, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} B_x &= \frac{1}{48(\Delta s)^2} \{ 30X_{m,n} + 16X_{m+1,n} + 16X_{m-1,n} \\ &\quad - X_{m+2,n} - X_{m-2,n} \} \end{aligned} \quad (24)$$

und  $A_\varrho$  bzw.  $B_\varrho$  entsprechend wie  $A_x$  bzw.  $B_x$ , wie man durch Vergleich der Gl. (15), (17), (18), (19), (20), (21), (22), (23) und (24) mit den für 3-dimensionale kartesische Koordinaten gültigen und in Teil II bereits abgeleiteten Gl. (II, 21), (II, 22), (II, 24), (II, 25), (II, 26), (II, 27), (II, 28), (II, 29) und (II, 30) sofort einsieht, wobei man allerdings die unterschiedliche Bedeutung von  $\varrho$  dort (Exponent der analytischen, für alle Zustände eines Moleküls gleichen Funktion) und hier (radiale Zylinderkoordinate) beachten muß. Wie man sieht, gehen die im Gegensatz zu den kartesischen Koordinaten  $x, y, z$  nicht äquivalenten Zylinderkoordinaten  $x$  und  $\varrho$  lediglich in die analytische Funktion  $X$  in verschiedener Weise ein, während in den Ausdrücken für die zu bestimmende numerische Funktion  $F$  beide

Koordinaten in völlig gleicher Weise auftreten; man hat also hier ein echt 2-dimensionales Problem vorliegen.

Der noch für analytische Funktionen  $F$  gültigen Gl. (13) kann man zusammen mit den Gl. (3), (4), (8) entnehmen, daß die Verhältnisse im Spezialfall wasserstoffähnlicher Atome wegen

$$V_{\text{El}} = 0 \quad \text{und} \quad R = \frac{1}{m+1} Z \sqrt{x^2 + \varrho^2}$$

und damit

$$(\partial R / \partial x)^2 + (\partial R / \partial \varrho)^2 = Z^2 / (m+1)^2$$

sowie  $V' = -\frac{1}{2} Z^2 / (m+1)^2 = \text{const}$  besonders einfach werden: man erhält sofort den energieärmsten  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta \dots$  Zustand, indem man jeweils  $F = \text{const}$  setzt. Es ist dann  $\bar{W} = -\frac{1}{2} Z^2 / (m+1)^2$ . Ist die  $x$ -Achse Zylinderachse, so sind die erhaltenen besten Testfunktionen die exakten 1s, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>, 3d<sub>yz</sub>, 3d<sub>y+z</sub>... Funktionen mit den entsprechenden exakten Energien.

## 2. Rechenprogramm für Zylinderkoordinaten

Wie in den beiden vorangegangenen Arbeiten wurde auch in diesem Falle ein Rechenprogramm in FORTRAN II für einen Kernspeicher von 32 700 Wörtern geschrieben. Für die zu berechnende Funktion  $F$  stehen in  $x$ -Richtung 90, in  $\varrho$ -Richtung 50 Elementarquadrate zur Verfügung. Eine die Zylinderachse rechtwinklig schneidende Spiegelebene ist vorgesehen. Die Funktion  $F$  hat immer an der Zylinderachse eine verschwindende Steigung  $\partial F / \partial \varrho$ .

## 3. Beispiele

Wie im Teil II wurden auch hier vorläufig nur die exakt lösbarer Fälle der wasserstoffähnlichen Atome und zweiatomige Moleküle mit einem Elektron als Testbeispiele behandelt, speziell das H-Atom selbst und das H<sub>2</sub><sup>+</sup>-Molekül-Ion. Im Falle des H-Atoms sind der unterste  $\sigma$ -Zustand und die beiden untersten entarteten  $\pi$ ,  $\delta \dots$  Zustände dadurch charakterisiert, daß die jeweilige Funktion  $F$  konstant ist. Gibt man also für diese Zustände als Ausgangsfunktion eine Konstante vor, so darf außer am äußersten Rand keine Variation erfolgen.

Die Energien der berechneten Zustände sind in der Tabelle 1 den exakten Werten gegenübergestellt.

Molekül	Zu-stand	Re-chen-zeit [Min.] IBM 7090	Zahl der Itera-tionen	Ra-ster-breite $\Delta s [\text{Å}]$	Zahl der Rasterzellen auf der halben		Energie numerisch [at. Einh.]	Energie exakt [at. Einh.]	Fehler [%]
					x-Achse	$\varrho$ -Achse			
H-Atom	1 s	0,03	1	0,30	20	25	-0,49999996	-0,500000	+ 8 · 10 <sup>-6</sup>
	2 s	1,13	50	0,30	20	25	-0,12562689	-0,125000	-0,50
	2 p <sub>x</sub>	0,69	50	0,30	25	20	-0,12318749	-0,125000	+ 1,45
	2 p <sub>z</sub>	0,12	7	0,40	20	25	-0,12499335	-0,125000	+ 5,3 · 10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Molekül-Ion, Kernabst. $R = 2$ at. Einh.	1 s $\sigma_g$	0,27	16	0,20	25	25	-1,0914445	-1,102625	+ 1,01
	2 p $\sigma_u$	0,49	30	0,20	25	25	-0,66686577	-0,667535	+ 0,10
	2 p $\pi_u$	0,45	30	0,20	20	25	-0,42866828	-0,428775	+ 0,02

Tab. 1. Exakte und nach der numerischen Methode berechnete Elektronenenergien von H und H<sub>2</sub><sup>+</sup> für verschiedene Zustände.**Anhang**

Mit dem Ansatz (7) für  $f(x, \varrho)$  erhält man  $\frac{\partial f}{\partial x} = e^{-R} \varrho^m \left[ \frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial R}{\partial x} F \right]$ , (25)

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = e^{-R} \varrho^m \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - 2 \frac{\partial R}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial x} - \frac{\partial^2 R}{\partial x^2} F + \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)^2 F \right], \quad (26)$$

$$\frac{\partial f}{\partial \varrho} = e^{-R} \varrho^m \frac{\partial F}{\partial \varrho} + e^{-R} m \varrho^{m-1} F - e^{-R} \frac{\partial R}{\partial \varrho} \varrho^m F = e^{-R} \varrho^m \left[ \frac{\partial F}{\partial \varrho} + \frac{m}{\varrho} F - \frac{\partial R}{\partial \varrho} F \right], \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial \varrho^2} &= e^{-R} \varrho^m \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \varrho^2} + \frac{m}{\varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} - \frac{m}{\varrho^2} F - \frac{\partial R}{\partial \varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} - \frac{\partial^2 R}{\partial \varrho^2} F \right] \\ &\quad + e^{-R} m \varrho^{m-1} \left[ \frac{\partial F}{\partial \varrho} + \frac{m}{\varrho} F - \frac{\partial R}{\partial \varrho} F \right] - e^{-R} \varrho^m \frac{\partial R}{\partial \varrho} \left[ \frac{\partial F}{\partial \varrho} + \frac{m}{\varrho} F - \frac{\partial R}{\partial \varrho} F \right] \\ &= e^{-R} \varrho^m \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \varrho^2} + 2 \frac{m}{\varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} - \frac{m}{\varrho^2} F - 2 \frac{\partial R}{\partial \varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} - \frac{\partial^2 R}{\partial \varrho^2} F + \frac{m^2}{\varrho^2} F - 2 \frac{m}{\varrho} \frac{\partial R}{\partial \varrho} F + \left( \frac{\partial R}{\partial \varrho} \right)^2 F \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

Diese Gleichungen in (6) eingesetzt, ergeben

$$\begin{aligned} e^{-R} \varrho^m \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial R}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 R}{\partial x^2} F - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)^2 F - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varrho^2} - \frac{m}{\varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} + \frac{m}{2 \varrho^2} F + \frac{\partial R}{\partial \varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 R}{\partial \varrho^2} F \right. \\ \left. - \frac{m^2}{2 \varrho^2} F + \frac{m}{\varrho} \frac{\partial R}{\partial \varrho} F - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial R}{\partial \varrho} \right)^2 F - \frac{1}{2} \frac{\partial F}{\partial \varrho} - \frac{m}{2 \varrho^2} F + \frac{1}{2} \frac{\partial R}{\partial \varrho} F + \frac{m^2}{2 \varrho^2} F - \sum_K \frac{Z_K}{r_{K,e}} F + V_{El} F \right] \\ = e^{-R} \varrho^m E F, \end{aligned} \quad (29)$$

in der sich die Glieder mit  $1/\varrho^2$  untereinander und die Glieder mit  $\frac{\partial^2 R}{\partial x^2}$ ,  $\frac{\partial^2 R}{\partial \varrho^2}$  und  $\frac{1}{\varrho} \frac{\partial R}{\partial \varrho}$  nach (9) mit dem Glied  $- \sum_K \frac{Z_k}{r_{K,e}} F$  kompensieren.

Man erhält also

$$\begin{aligned} e^{-R} \varrho^m \left[ -\frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varrho^2} + \frac{\partial R}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial R}{\partial \varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} - \frac{2m+1}{2\varrho} \frac{\partial F}{\partial \varrho} - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial R}{\partial \varrho} \right)^2 F - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial R}{\partial x} \right)^2 F + V_{El} F \right] \\ = e^{-R} \varrho^m E F, \end{aligned} \quad (30)$$

woraus nach Multiplikation mit der Winkelfunktion Gl. (10) wird. Diese entspricht wieder der ursprünglichen SCHRÖDINGER-Gleichung, da beim Übergang von (1) nach (6) die Winkelfunktion als hinsichtlich  $x$  und  $\varrho$  konstanter Faktor weggelassen worden war.

Alle Programmerprobungen und Rechnungen erfolgten auf der IBM 7090 des Deutschen Rechenzentrums,

Darmstadt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Finanzierung der Rechenzeit gedankt.