

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung als eindimensionales Problem.

III. Einelektronensysteme mit verbesserten Diskretisierungsmethoden

H. Preuß und M. Pernpointner

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

Z. Naturforsch. **51 a**, 257–266 (1996); received February 24, 1996

Solving the Schrödinger-equation as a One-dimensional Problem.

III. One-electron Systems with Improved Discretization Algorithms

After the calculations on one-electron atoms with simple discretization methods in part II of this work, more powerful techniques are presented here. The method of ARICKX was transferred to our one-dimensional calculations, and a fast „energy profile method“ is used with which the excited states of one-electron atoms can be reproduced with high accuracy. The simplest polyatomic particle, H_2^+ , can be integrated into the formalism without any difficulties because of the general applicability of the integral kernel. Good results are available for this system, and a geometry optimization yields the same core distance as given in the literature.

Key words: One-electron Systems, Hill-Wheeler Equation, One-dimensional Formalism, Energy Profile Method, Arickx Algorithm.

In [1] wurde ein Formalismus zur eindimensionalen Darstellung der Schrödinger-Gleichung vorgestellt, bei welchem unter Anwendung einer Integraltransformation und approximativ raumfüllender Kurven die HILL-WHEELER-Gleichung in eindimensionaler Darstellung resultiert. Mit dieser Gleichung wurden in [2], unter Anwendung einer bestimmten Kurvenparametrisierung, Testrechnungen an Einelektronenatomen vorgenommen. Diese Parametrisierung führt zwar nicht auf eine fraktale Struktur, kann jedoch für die praktische Anwendung beliebig dicht gemacht werden. Als erste Lösungsmethode der Gl. (2) in [2] wurde eine Diskretisierungsmethode durchgeführt, bei welcher die Punkte im betreffenden Integrationsbereich statistisch verteilt waren. Gerade im Zusammenhang mit den sogenannten Generatorkoordinatenmethoden [3] im Bereich der Kernphysik sind aber verbesserte Verfahren für die Behandlung der HILL-WHEELER-Gleichung im Einsatz, die auf die eindimensionale Formulierung übertragen wurden. Durch Einführung einer besonders schnellen Methode zur Punkterzeugung konnten auch angeregte Zustände mit hoher Genauigkeit erfaßt werden.

Variationelle Diskretisierung

Die einfachste Möglichkeit, die eindimensionale Form der HILL-WHEELER-Gleichung

$$\int [H(t', t) - \varepsilon S(t', t)] f(t) dt = 0 \quad (1)$$

zu behandeln, besteht in der Wahl von äquidistant verteilten Diskretisierungspunkten t_k und Auswertung der Gleichung an diesen Punkten (siehe zum Beispiel [4]):

$$h \sum_{k=1}^n [H(t'_i, t_k) - \varepsilon S(t'_i, t_k)] f(t_k) = 0, \quad (2)$$
$$i = 1, \dots, n.$$

Auch kann das auftretende Integral mittels eines Gauß-Legendre-Quadraturverfahrens behandelt werden, wobei entsprechende Gewichtungsfaktoren auftreten. Beide Integralkonkreterisierungen führten bei Anwendung auf (1) in Verbindung mit approximativ raumfüllenden Kurven zu schnell einsetzenden linearen Abhängigkeiten, und es konnte keine befriedigende Lösung erhalten werden. Da die Kurve den Generatorraum der Integraltransformation nur approximativ erfassen kann und bestimmte Punkte auf dieser Kurve schneller zur Konvergenz führen als andere,

Reprint requests to
Prof. Dr. H. Preuß or Dr. M. Pernpointner.

0932-0784 / 96 / 0400-0257 \$ 06.00 © – Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 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.

wird ein flexibleres Verfahren der Diskretisierung erforderlich. Im Falle der variationellen Diskretisierung werden diese Punkte so gewählt, daß eine möglichst schnelle Konvergenz des zugehörigen tiefsten Energieeigenwertes erreicht wird. Broeckhove und Deumens geben in [5] eine mathematische Rechtfertigung dieser Vorgehensweise, welche sich problemlos auf die eindimensionale Darstellung übertragen läßt.

Durch die Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{x})$ wird der Systemzustand vollständig charakterisiert, wobei \mathbf{x} die dynamischen Koordinaten darstellen. Wird $\Psi(\mathbf{x})$ nun nach

$$\Psi(\mathbf{x}) = \int K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t)) f(t) dt \quad (3)$$

generiert, so bildet

$$\Gamma = \{K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t)) | t \in \mathbf{R}\} \quad (4)$$

eine kontinuierliche Familie von Zuständen, und durch Bildung der linearen Hülle $\mathcal{H} = \overline{LH\{\Gamma\}}$ entsteht ein Unter-Hilbert-Raum des \mathcal{L}^2 . Da Hilbert-Räume gemäß der Theorie separabel sind, existiert als Basis von \mathcal{H} eine abzählbare Untermenge von Zuständen $K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t_i))$, für die gilt

$$\mathcal{H} = \overline{LH\{\Gamma_0\}} \text{ mit } \Gamma_0 = \{K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t_i)) | i \in \mathbf{N}\} \subset \Gamma. \quad (5)$$

Somit kann $\Psi(\mathbf{x})$ auch geschrieben werden als

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t_i)). \quad (6)$$

Das Variationsprinzip zur Ermittlung der optimalen Koeffizienten c_i führt nun auf die unendlichdimensionale Gleichung

$$\sum_{k=1}^{\infty} [H(t'_i, t_k) - \varepsilon S(t'_i, t_k)] c_k = 0, \quad i = 1, \dots, \infty, \quad (7)$$

welche zur numerischen Behandlung auf eine endliche Ordnung n gebracht werden muß. Die Wahl der t_i ist nun aber beliebig, da kein spezielles Verfahren zur Integraldiskretisierung vorausgesetzt wurde. So können die t_i in der Weise variationell bestimmt werden, daß die Gleichung endlicher Ordnung

$$\sum_{k=1}^n [H(t'_i, t_k) - \varepsilon_{\lambda} S(t'_i, t_k)] c_{k\lambda} = 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad \lambda = 1, \dots, n \quad (8)$$

mit möglichst wenig Punkten zum tiefsten Energieeigenwert ε_0 konvergiert. Ebenso kann aber die Wahl der Punkte auf die möglichst gute Erfassung der angeregten Zustände hin optimiert werden. Beide Sätze von Punkten lassen sich dann ohne Schwierigkeiten kombinieren (s.u.). In jedem Fall ergibt sich die Wellenfunktion Ψ_{λ} zum Eigenwert λ nach Lösung von (8) mittels

$$\Psi_{\lambda}(\mathbf{x}) \approx \sum_{i=1}^n c_{i\lambda} K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t_i)), \quad t_i \in \mathbf{R}. \quad (9)$$

Die Gleichung (8), welche mit Gl. (3) in [2] identisch ist, dient nun in Verbindung mit speziellen Punktauswahlverfahren als Ausgangspunkt für die verbesserten Rechnungen an Einelektronensystemen.

Punktauswahlverfahren

Wie oben gezeigt, besteht nun die Möglichkeit, durch günstige Verfahren die Diskretisierungspunkte derart auszuwählen, daß eine schnellstmögliche Konvergenz eintritt.

Bei der Methode nach Caurier [6], welche auf unser Problem übertragen wurde, wird der erste Diskretisierungspunkt an der Stelle t_1 so bestimmt, daß der Ausdruck

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle K(\mathbf{x}, t_1) | \hat{H} | K(\mathbf{x}, t_1) \rangle}{\langle K(\mathbf{x}, t_1) | K(\mathbf{x}, t_1) \rangle} \quad (10)$$

zum Minimum wird, wobei als vereinfachte Schreibweise $K(\mathbf{x}, t_j)$ anstatt $K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t_j))$ bei festgelegter funktionaler Form von $\mathbf{u}(t_j)$ verwendet wird. Zur Ermittlung des nächsten Punktes t_2 wird mit den zugehörigen Integralkernen $K(\mathbf{x}, t_1)$ und $K(\mathbf{x}, t_2)$ eine 2×2 Hamiltonmatrix der Form

$$\begin{pmatrix} \langle K(\mathbf{x}, t_1) | \hat{H} | K(\mathbf{x}, t_1) \rangle & \langle K(\mathbf{x}, t_1) | \hat{H} | K(\mathbf{x}, t_2) \rangle \\ \langle K(\mathbf{x}, t_2) | \hat{H} | K(\mathbf{x}, t_1) \rangle & \langle K(\mathbf{x}, t_2) | \hat{H} | K(\mathbf{x}, t_2) \rangle \end{pmatrix} \quad (11)$$

aufgebaut und diagonalisiert. Wiederum wird t_2 innerhalb des Integrationsbereiches so lange variiert, bis der kleinste Eigenwert von (11) minimal wird. Auf diese Weise fährt man fort, wobei für den n -ten Punkt jeweils das $n \times n$ Problem zu lösen ist. Durch die Verwendung raumfüllender Kurven ist der zu diskretisierende Integrationsbereich jedoch sehr ausgedehnt, wodurch eine große Zahl an Abtastpunkten zu

erfassen ist und dieses Verfahren dadurch sehr rechenintensiv wird. Des weiteren werden viele Diskretisierungspunkte benötigt ($n > 100$), um bei der Abtastung des drei- oder höherdimensionalen Generatorraumes die nötige Genauigkeit zu erreichen. Die feine Abtastung des Integrationsbereiches und die hohe Zahl benötigter Diskretisierungspunkte motivierten den Einsatz schnellerer Verfahren. Hier ist eine Methode von Arickx [7] zu nennen, welche für unsere Problemstellung implementiert wurde, und ein „Energieprofilverfahren“, welches auch die angeregten Zustände der Eielektronatome in sehr guter Weise wiederzugeben vermag.

Implementation des Arickx-Verfahrens

Das in [7] beschriebene Verfahren wurde von uns in folgender Weise auf die eindimensionalisierte Darstellung angewandt:

Der erste Diskretisierungspunkt t_1 wird nun - wie bei Caurier - so bestimmt, daß die Energie

$$E^{(1)}(t_1) = \frac{H_{11}(t_1)}{S_{11}(t_1)} = \frac{\int d\mathbf{x} K(\mathbf{x}, t_1) \hat{H} K(\mathbf{x}, t_1)}{\int d\mathbf{x} K(\mathbf{x}, t_1) K(\mathbf{x}, t_1)} \quad (12)$$

am Testpunkt t_1 ein Minimum wird. Als erste Wellenfunktionsapproximation kann somit

$$\Psi^{(1)}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{S_{11}}} K(\mathbf{x}, t_1) \quad (13)$$

mit dem ersten Punkt t_1 angesehen werden. Zur Bestimmung der nächsten Punkte wird eine Testfunktion $\Phi(\mathbf{x})$ mit dem Testpunkt \tilde{t} durch

$$\begin{aligned} \Phi^{(2)}(\mathbf{x}) &= c_1 \Psi^{(1)} + c_2 K(\mathbf{x}, \tilde{t}) \\ &= c_1 K(\mathbf{x}, t_1) + c_2 K(\mathbf{x}, \tilde{t}) \end{aligned} \quad (14)$$

konstruiert, welche den Energieerwartungswert $E^{(2)}$ liefert.

Die Bildung der Ausdrücke $\partial E / \partial c_1$ bzw. $\partial E / \partial c_2$ führt auf ein 2×2 Säkularproblem. Auf diese Weise erhält man t_2 und eine Approximation $\Psi^{(2)}(\mathbf{x})$:

$$\Psi^{(2)}(\mathbf{x}) = c_1 \Psi^{(1)}(\mathbf{x}) + c_2 K(\mathbf{x}, t_2). \quad (15)$$

Die Koeffizienten c_1 und c_2 ergeben sich nach jeder Bestimmung des Testpunktes neu. Auch für den n -ten Punkt löst man nur das 2×2 Säkularproblem, wogegen man bei Caurier das vollständige $n \times n$ Problem

zu lösen hat. Das 2×2 Problem wird für den n -ten Testpunkt nach

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & a_{22} \end{pmatrix}$$

mit

$$a_{11} = \langle \Psi^{(n-1)} | \hat{H} | \Psi^{(n-1)} \rangle - E \langle \Psi^{(n-1)} | \Psi^{(n-1)} \rangle, \quad (16)$$

$$a_{12} = \langle \Psi^{(n-1)} | \hat{H} | K(\mathbf{x}, t_n) \rangle - E \langle \Psi^{(n-1)} | K(\mathbf{x}, t_n) \rangle,$$

$$a_{22} = \langle K(\mathbf{x}, t_n) | \hat{H} | K(\mathbf{x}, t_n) \rangle - E \langle K(\mathbf{x}, t_n) | K(\mathbf{x}, t_n) \rangle$$

gebildet. Die Elemente a_{ij} der symmetrischen Matrix ergeben sich zu

$$\langle \Psi^{(n-1)} | \hat{H} | \Psi^{(n-1)} \rangle = \sum_{i,j}^{n-1} c_i c_j H_{ij}, \quad (17)$$

$$\langle \Psi^{(n-1)} | \Psi^{(n-1)} \rangle = \sum_{i,j}^{n-1} c_i c_j S_{ij}, \quad (18)$$

$$\langle \Psi^{(n-1)} | \hat{H} | K(\mathbf{x}, t_n) \rangle = \sum_{i=1}^{n-1} c_i H_{in} \quad (19)$$

$$= \sum_{i=1}^{n-1} c_i H_{ni},$$

$$\langle \Psi^{(n-1)} | K(\mathbf{x}, t_n) \rangle = \sum_{i=1}^{n-1} c_i S_{in} \quad (20)$$

$$= \sum_{i=1}^{n-1} c_i S_{ni}.$$

Dabei ist

$$H_{ij} = \int d\mathbf{x} K(\mathbf{x}, t_i) \hat{H} K(\mathbf{x}, t_j), \quad (21)$$

und

$$S_{ij} = \int d\mathbf{x} K(\mathbf{x}, t_i) K(\mathbf{x}, t_j). \quad (22)$$

In [7] wird diese Methode mit einem dimensionserhaltenden Generatoransatz getestet. Dabei soll für das H-Atom die Grundzustandswellenfunktion nach

$$e^{-r} = \int \phi(r, b) f(b) db = \int e^{-r^2/b^2} f(b) db \quad (23)$$

erzeugt werden. Hier wird die Exponentialfunktion durch Überlagerung kernzentrierter Gauß-Funktionen verschiedener Breite dargestellt, was im Prinzip einer kontinuierlichen STO-nG-Methode entspricht. In unserem Fall wird dieser Formalismus aber auf die dimensionsreduzierende Darstellung

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = \int_0^T K(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{u}_1(t), \dots) f(t) dt \quad (24)$$

übertragen. Obwohl in [7] für das H-Atom keine angeregten Zustände angegeben werden, sollte das Verfahren nach Ermittlung der n Diskretisierungspunkte die höheren $n - 1$ Eigenwerte und Eigenvektoren liefern. Bei Verwendung des dimensionsreduzierenden Ansatzes (24) zeigte sich, daß schon mit wenigen Punkten gute Grundzustandsenergien für die wasserstoffanalogen Systeme erhalten werden, die angeregten Zustände jedoch nicht richtig wiedergegeben werden. Trotzdem konvergierte das Verfahren schnell gegen die Grundzustandsenergie, wobei beachtet werden muß, daß es sich im Vergleich zum Generatoransatz für die Exponentialfunktion um ein wesentlich komplexeres Problem handelt, bei welchem eine dimensionsreduzierende Transformation und approximativ raumfüllende Kurven zur Anwendung kommen. Daher ist zum einen auch eine höhere Zahl an Diskretisierungspunkten erforderlich, zum anderen wird man vorerst Einbußen an Genauigkeit hinnehmen müssen. Die Ergebnisse für die wasserstoffanalogen Systeme unter Anwendung des angepassten ARICKX-Verfahrens finden sich in Tabelle 4.

Es zeigt sich, daß die Konditionszahlen der Matrizen gutartig sind, wodurch keine numerischen Probleme entstehen. Allerdings ist aufgrund der ausgedehnten Integrationsbereiche die Zahl der Abtastpunkte für eine hinreichende Genauigkeit sehr hoch, was in Verbindung mit der relativ aufwendigen Berechnung der Matrixelemente (s.u.) eine hohe Rechenzeit nach sich zieht. In [7] sind die Ausdrücke für die Überlappungs- bzw. Hamiltonmatrix jedoch sehr einfach und auch die Zahl der Diskretisierungspunkte kann klein gehalten werden, um eine quasi exakte Energie zu erhalten. Wie aus Tab. 4 zu ersehen ist, können auch mit 50 Punkten noch keine guten angeregten Zustände erhalten werden, so daß die Zahl der Punkte deutlich gesteigert werden muß und ein alternatives Verfahren notwendig wird, welches im folgenden als „Energieprofilmethode“ bezeichnet werden soll.

Die Energieprofilmethode

Für angeregte Zustände sehr gut geeignet zeigte sich die „Energieprofilmethode“. Hier wird im Integrationsbereich $[0 \dots T]$ mit möglichst feinem Abtastintervall Δt der Ausdruck

$$E(t) = \frac{H(t, t)}{S(t, t)} = \frac{\int K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t)) \hat{H} K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t)) d\mathbf{x}}{\int K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t)) K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t)) d\mathbf{x}} \quad (25)$$

berechnet, welcher als Energieerwartungswert der Wellenfunktion, welche mit einem einzelnen Integral kern dargestellt wird, verstanden werden kann. Der momentane Aufpunkt im Raum und der zugehörige Exponent werden dabei durch t festgelegt. Der Ausdruck besitzt diese Interpretation aufgrund von (2a) in [2] nur, falls $t' = t$ ist. Dieser Erwartungswert wird innerhalb des Integrationsbereiches in bestimmten Grenzen schwanken, wobei die untere Schranke die Grundzustandsenergie des wasserstoffanalogen Systems ist. Durch numerische Differentiation der entstehenden Funktion lassen sich die t -Werte der lokalen Minima ermitteln und ihrer Tiefe entsprechend ordnen. Die Diskretisierungspunkte werden dann, vom tiefsten Minimum ausgehend, an den zugehörigen t -Werten plziert, wobei dieses Profil für eine gegebene Parametrisierung nur einmal zu erstellen ist.

Berechnung für die Einelektronatome

Um die Wellenfunktion der Einelektronatome besser zu erfassen, wurde nicht nur die variationelle Diskretisierung angewandt, sondern auch der Integralkern $K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t))$ durch einen ebenfalls parameterabhängigen Exponentialterm erweitert, so daß an Stelle von (2a) in [2] der Kern

$$K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t)) = \exp \{ -\alpha(t) |\mathbf{x} - \mathbf{u}(t)|^2 \} \quad (26)$$

zum Einsatz kommt. Die Matrixelemente $H(t', t)$ bzw. $S(t', t)$ ergeben sich dann zu

$$S(t', t) = \left(\frac{\pi}{\alpha(t') + \alpha(t)} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp \left\{ -\frac{\alpha(t')\alpha(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} |\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2 \right\}, \quad (27)$$

$$\begin{aligned}
H(t', t) = & \frac{\alpha(t')\alpha(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} \\
& \times \left[3 - \frac{2\alpha(t')\alpha(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} |\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2 \right] \\
& \times \left(\frac{\pi}{\alpha(t') + \alpha(t)} \right)^{\frac{3}{2}} \\
& \times \exp \left\{ -\frac{\alpha(t')\alpha(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} |\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2 \right\} \\
& - \frac{2\pi Z}{\alpha(t') + \alpha(t)} \exp \left\{ -\frac{\alpha(t')\alpha(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} |\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2 \right\} \\
& \times F_0 \left\{ (\alpha(t') + \alpha(t)) \left| \frac{\alpha(t')\mathbf{u}(t') + \alpha(t)\mathbf{u}(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} \right|^2 \right\}, \quad (28)
\end{aligned}$$

wobei Z die Kernladung des Eielektronatoms darstellt. Für die Parametrisierung der im vierdimensionalen Raum verlaufenden Kurve wurde der Ansatz

$$u_i(t) = Q \sin(P_i \pi t), \quad i = 1, 2, 3, \quad (29)$$

$$\alpha(t) = \tilde{Q} [\sin(P_4 \pi t) + 1] + \delta \quad (30)$$

als erweiterte Form gewählt. An die Stelle der Kosinusfunktionen treten nun Sinusfunktionen, wodurch erreicht werden kann, daß für $t = 0$ der Integralkern am Ort des Kernes lokalisiert ist. Dies entspricht einer Wellenfunktionsapproximation mit nur einer am Zentrum lokalisierten Gauß-Funktion. Ferner werden durch die spezielle Wahl der Parametrisierung von $\alpha(t)$ nur Werte mit $\alpha(t) \geq \delta$ und $\delta > 0$ zugelassen, da negative Werte des Exponentialparameters auf nicht normierbare Ausdrücke in (26) führen würden. Die zugehörigen optimalen Gauß-Exponenten α_0 können nach [8] analytisch bestimmt werden und seien für die hier behandelten Eielektronensysteme mit den zugehörigen Energien in Tab. 1 angegeben.

α_0	$E(\text{Hartree})$	Tab. 1. Optimierte Gauß-Exponenten für die Eielektronensysteme H, He ⁺ und Li ²⁺ . Der Wert für H findet sich in [8].
0.2829	-0.4244	
1.1318	-1.6977	
2.5465	-3.8197	

Ferner ist der mögliche Ausdehnungsbereich der raumfüllenden Kurve unabhängig von demjenigen des Gauß-Exponenten, was durch zwei verschiedene Parameter Q und \tilde{Q} erreicht wird. Es liegt somit ein vierdimensionaler Hyperquader vor, welcher

durch die Kurve möglichst gut ausgefüllt werden muß. Im Idealfall der vollständigen Raumfüllung wäre dann an jedem Raumpunkt - festgelegt durch $u_1(t)$, $u_2(t)$, $u_3(t)$ - jeder mögliche Wert des Gauß-Exponenten innerhalb des durch (30) bestimmten Bereiches abrufbar. Führt der an diesem Punkt nach (25) errechnete Energieerwartungswert zu einem tiefen lokalen Minimum, wird dort ein Diskretisierungspunkt gesetzt. Für alle eingesetzten Punktauswahlverfahren berechnet sich $\alpha(t)$ nach

$$\alpha(t) = \begin{cases} \alpha_0 & t = 0 \\ \tilde{Q} \sin P_4 \pi t & t > 0 \end{cases} \quad (31)$$

Obwohl es methodisch gesehen nicht nötig ist, den Punkt $t = 0$ gesondert zu behandeln, dient dies doch der Konvergenzbeschleunigung für die Grundzustandsenergie und widerspricht nicht der eindimensionalen Formulierung.

Ergebnisse für die Eielektronatome

Der räumliche Ausdehnungsbereich der Integralkernaufpunkte wird durch Q , die maximale Steilheit eines Gauß-Kerns am Ort $\mathbf{u}(t)$ durch \tilde{Q} bestimmt. Daher können diffusere Zustände nur durch eine Vergrößerung von Q besser erfaßt werden, wogegen bei komprimierteren Zuständen höherer Kernladungszahl der mögliche Bereich der Steilheit ausgedehnt werden muß. Man hat daher für jedes der drei betrachteten Eielektronatome die Parameter Q bzw. \tilde{Q} entsprechend zu wählen, um sowohl die kernnahen als auch die diffuseren Zustände gut erfassen zu können. Durch Testrechnungen wurden zunächst die in Tab. 2 verzeichneten Parameterpaare zur Erfassung von Grund- und angeregten Zuständen der einzelnen Systeme bestimmt.

Atom	Q	\tilde{Q}
H	3.5	3.5
He ⁺	3.0	5.5
Li ²⁺	2.5	7.0

Tab. 2. Optimierte Parameter Q bzw. \tilde{Q} für die Eielektronensysteme H, He⁺ und Li²⁺.

Ferner wurde die in Teil II dieser Arbeit eingeführte, nichtganzzahlige Parametrisierung eingesetzt, wobei die vier Kurvenparameter folgende Werte besitzen: $P_1 = 1.033$, $P_2 = 1.528$, $P_3 = 1.909$, $P_4 = 2.213$. Damit ergibt sich ein oberer Integrationsbereich von $T = 2000$. Ferner seien ab sofort die Punktzahlen mit

N bezeichnet, da n die betrachtete Hauptquantenzahl angibt.

Um die erhaltenen Ergebnisse schneller mit den exakten Resultaten vergleichen zu können, seien letztere in Tabelle 3 bis zur Hauptquantenzahl $n = 4$ aufgeführt. Die exakten Lösungen der Einelektronatome berechnen sich nach der bekannten Gleichung $E(Z, n) = -Z^2/2n^2$ mit dem Entartungsgrad $g_n = n^2$.

n	H	He ⁺	Li ²⁺
1	-0.500	-2.000	-4.500
2	-0.125	-0.500	-1.125
3	-0.055	-0.222	-0.500
4	-0.031	-0.125	-0.281

Tab. 3. Exakte Energien (in Hartree) der Einelektronatome bis zur Hauptquantenzahl $n = 4$.

Zunächst seien für die drei betrachteten Eielektronatome und dem Punktauswahlverfahren nach ARICKX die tiefsten Energieeigenwerte in Tab. 4 dargestellt.

Tab. 4. Tiefste Energieeigenwerte (in Hartree) der Eielektronatome für $N = 50$ Punkte, bestimmt nach dem ARICKX-Punktauswahlverfahren. Unter $C(\mathbf{H})$ und $C(\mathbf{S})$ sind die Konditionszahlen der Matrizen $H(t', t)$ bzw. $S(t', t)$ angegeben.

n	H	He ⁺	Li ²⁺
1	-0.49798	-1.97859	-4.41039
2	-0.06904	-0.45312	-0.86992
	-0.06234	-0.30866	-0.22703
	-0.05620	-0.18245	0.36579
	-0.01274	-0.02795	1.88217
$C(\mathbf{H})$	6.48649E+02	2.39700E+03	4.70268E+03
$C(\mathbf{S})$	4.82893E+04	9.67084E+04	8.87917E+04

Es zeigt sich, daß für dieses Punktauswahlverfahren, angewandt auf den eindimensionalen Formalismus, eine deutlich verbesserte Erfassung der Grundzustandsenergien im Vergleich zu den Resultaten aus [2] auftritt, wogegen die angeregten Zustände noch nicht richtig wiedergegeben werden. Das Verfahren ist aufgrund der guten Konditionierung der Matrizen numerisch unproblematisch.

Für die gute Wiedergabe der angeregten Zustände erweist sich das Punktauswahlverfahren nach der Energieprofilmethode als vorteilhafter. Zunächst seien in Tab. 5 die Ergebnisse für $N = 500$ Punkte und obige Parameter bis zu $n = 3$ angegeben.

Tab. 5. Tiefste Energieeigenwerte (in Hartree) der Eielektronatome für $N = 500$ Punkte mit den entsprechenden Konditionszahlen bestimmt nach der Energieprofilmethode.

n	H	He ⁺	Li ²⁺
1	-0.48466	-1.84496	-4.34001
2	-0.11562	-0.49942	-1.12383
	-0.11517	-0.49937	-1.12319
	-0.11496	-0.49907	-1.12293
	-0.10292	-0.47860	-1.10422
3	0.00766	-0.21024	-0.49886
	0.00871	-0.20964	-0.49870
	0.00965	-0.20933	-0.49859
	0.01111	-0.20903	-0.49854
	0.01197	-0.20882	-0.49848
	0.08021	-0.19246	-0.49605
	0.08289	-0.19121	-0.49601
	0.08514	-0.19049	-0.49528
	0.12097	-0.16721	-0.48763
4	0.12226	-0.05587	-0.25509
	⋮	⋮	⋮
$C(\mathbf{H})$	8.0551E+13	1.5040E+14	4.6772E+14
$C(\mathbf{S})$	4.9481E+14	3.4764E+14	5.8630E+14

Im Vergleich zu den Ergebnissen unter Anwendung der Punktwahl nach ARICKX verschlechtert sich der Grundzustand um bis zu 133 mHartree beim He⁺, jedoch erhält man speziell für He⁺ und Li²⁺ bis zu $n = 3$ sehr gute Werte für die angeregten Zustände. Im Gegensatz zum ARICKX-Verfahren werden die Punkte nicht durch Energieminimierung des mit der intermediären Wellenfunktion gebildeten Erwartungswertes ausgewählt, sondern es werden nur die Diagonalglieder $H(t, t)/S(t, t)$ betrachtet, die einer Wellenfunktionsapproximation mit nur einem Kern entsprechen. Daher optimiert das Verfahren nach ARICKX den Grundzustand, wenn keine weiteren Einschränkungen gemacht werden. Im allgemeinen kann für einen festgelegten Parametersatz die Genauigkeit durch Erhöhung der Punktzahl verbessert werden, wobei beachtet werden muß, daß die Konditionszahlen der Matrizen nicht zu hoch werden. Die Genauigkeit der angeregten Zustände kann ferner durch Vergrößerung des Parameters Q verbessert werden, wobei die Dichte der Kurve aber in kernnahen Bereichen verringert wird und die Grundzustände schlechter werden.

Da durch die Methode der variationellen Diskretisierung keine Einschränkungen bezüglich der Punktwahl vorliegen, können die für den Grundzustand optimalen ARICKX-Punkte mit den für die angeregten Zustände geeigneten Profilpunkten kombiniert

Tab. 6. Energieeigenwerte (in Hartree) der Einelektronatome mit $N = 550$ kombinierten Punkten.

n	H	He ⁺	Li ²⁺
1	-0.49839	-1.97908	-4.41272
2	-0.11587	-0.49987	-1.12485
	-0.11545	-0.49985	-1.12479
	-0.11527	-0.49976	-1.12448
	-0.10629	-0.49711	-1.11375
3	0.00719	-0.21032	-0.49890
	0.00748	-0.20974	-0.49872
	0.00773	-0.20947	-0.49864
	0.01023	-0.20937	-0.49856
	0.01043	-0.20898	-0.49852
	0.07715	-0.19331	-0.49680
	0.08080	-0.19170	-0.49640
	0.08225	-0.19107	-0.49579
	0.11919	-0.17811	-0.49083
4	0.11972	-0.05617	-0.25547
	⋮	⋮	⋮
$C(\mathbf{H})$	1.0709E+14	1.6817E+14	5.1315E+14
$C(\mathbf{S})$	6.6445E+14	3.9345E+14	6.7096E+14

werden. Die Ergebnisse dieser Vorgehensweise finden sich in Tab. 6 und vereinen die Vorteile beider Methoden.

Obwohl die Konditionszahlen der Matrizen \mathbf{H} und \mathbf{S} bei ausschließlicher Anwendung des ARICKX-Verfahrens in moderaten Bereichen liegen, kann nach Kombination mit der Energieprofilmethode die Punktzahl zur Verbesserung der Resultate nicht mehr stark gesteigert werden. Um die angeregten Zustände besser zu erfassen, muß der Parameter Q ausgedehnt werden, wobei \tilde{Q} aber unverändert bleibt. In Tab. 7 finden sich die erweiterten Parameter und in Tab. 8 die zugehörigen Rechnungen, wobei zur guten Erfassung des Grundzustandes wiederum Diskretisierungspunkte nach ARICKX mit denen der Profilmethode kombiniert wurden.

Atom	Q	\tilde{Q}
H	5.5	3.5
He ⁺	4.5	5.5
Li ²⁺	5.0	7.0

Tab. 7. Modifizierte Q -Parameter zur besseren Erfassung der angeregten Zustände für die Einelektronatome.

Hier wird deutlich, daß eine Erweiterung von Q zur besseren Erfassung diffuserer Zustände nötig ist, jedoch leichte Genauigkeitseinbußen bezüglich der komprimierteren Zustände in Kauf genommen werden müssen (siehe z. B. $n = 2$ für Li²⁺ im Vergleich zu Tabelle 6).

Tab. 8. Grund- und angeregte Zustände der Einelektronatome für $N = 550$ Punkte mit den besser angepaßten Q -Parametern und kombinierten Punktauswahlverfahren.

n	H	He ⁺	Li ²⁺	n	He ⁺	Li ²⁺
1	-0.49725	-1.97146	-4.35475	4	-0.07074	-0.26847
2	-0.11899	-0.49978	-1.12308		-0.06954	-0.26783
	-0.11878	-0.49937	-1.12115		-0.06810	-0.26730
	-0.11868	-0.49927	-1.11916		-0.06728	-0.26695
	-0.11231	-0.49626	-1.10584		-0.06709	-0.26691
3	-0.00797	-0.21378	-0.49958		-0.06647	-0.26658
	-0.00730	-0.21362	-0.49957		-0.06599	-0.26614
	-0.00708	-0.21326	-0.49950		-0.00243	-0.24662
	-0.00528	-0.21273	-0.49945		-0.00074	-0.24622
	-0.00480	-0.21266	-0.49929		0.00224	-0.24462
	0.04887	-0.20088	-0.49817		0.00666	-0.24262
	0.05112	-0.20057	-0.49736		0.00726	-0.24179
	0.05189	-0.19879	-0.49658		0.05663	-0.22306
	0.08762	-0.18937	-0.49245		0.05732	-0.22090
$C(\mathbf{H})$	3.9117E+10	6.9902E+10	6.2995E+09		0.05914	-0.21858
$C(\mathbf{S})$	3.1434E+11	2.5033E+11	1.3117E+10		0.06116	-0.20292

Es zeigt sich an diesen Ergebnissen, daß für $n = 3$ d -Zustände des He⁺ bzw. Li²⁺ und für $n = 4$ sogar f -Zustände des Li²⁺ gut erfaßt werden können. Ein einfach gebauter Integralkern ermöglicht somit im Prinzip unter Anwendung der Transformation (3) die Darstellung des gesamten Spektrums mittels einer eindimensionalen Erzeugenden. Obwohl im Ansatz für den Integralkern keinerlei Symmetrieelemente enthalten sind, werden doch auch Zustände hoher Symmetrie erfaßt.

Das WasserstoffmolekÜlion

Ein wichtiges molekulares Einelektronensystem ist das WasserstoffmolekÜlion H₂⁺, dessen geometrische Parameter in Abb. 1 gezeigt sind. Hier kommt als weiterer Freiheitsgrad der Kernabstand R_{AB} hinzu, für den gilt: $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$. Es ist also auch die Frage zu untersuchen, ob im Rahmen der eindimensionalen Darstellung eine Geometrieoptimierung bezüglich des Kernabstandes möglich ist. Es wird sich zeigen, daß sich unter Anwendung von (1) für verschiedene Kernabstände ein Minimum ergibt, welches dem in der Literatur angegebenen entspricht.

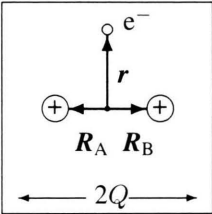


Abb. 1. Geometrie des WasserstoffmolekÜlions.

Um sich a priori nicht einschränken zu müssen, wurde zur Berechnung der Matrixelemente für dieses System wiederum der erweiterte Integralkern (26) verwendet. Die Terme der Überlappungsmatrix $S(t', t)$ sind dann denen der Eielektronatome äquivalent. Für $H(t', t)$ ergibt sich

$$\begin{aligned}
 H(t', t) = & \frac{\alpha(t')\alpha(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} \\
 & \times \left[3 - \frac{2\alpha(t')\alpha(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} |\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2 \right] \\
 & \times \left(\frac{\pi}{\alpha(t') + \alpha(t)} \right)^{\frac{3}{2}} \\
 & \times \exp \left\{ -\frac{\alpha(t')\alpha(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} |\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2 \right\} \\
 & - \frac{2\pi}{\alpha(t') + \alpha(t)} \exp \left\{ -\frac{\alpha(t')\alpha(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} |\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2 \right\} \\
 & \times F_0 \left\{ (\alpha(t') + \alpha(t)) \left| \frac{\alpha(t')\mathbf{u}(t') + \alpha(t)\mathbf{u}(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} - \mathbf{R}_A \right|^2 \right\} \\
 & - \frac{2\pi}{\alpha(t') + \alpha(t)} \exp \left\{ -\frac{\alpha(t')\alpha(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} |\mathbf{u}(t') - \mathbf{u}(t)|^2 \right\} \\
 & \times F_0 \left\{ (\alpha(t') + \alpha(t)) \left| \frac{\alpha(t')\mathbf{u}(t') + \alpha(t)\mathbf{u}(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)} - \mathbf{R}_B \right|^2 \right\}.
 \end{aligned} \quad (32)$$

Die Kurvenparametrisierung für den vierdimensionalen Raum wurde nun nicht mit Sinus- sondern mit Kosinusfunktionen angesetzt. Der Punkt $t = 0$ entspricht somit nicht mehr einer Kernposition, wodurch keinerlei Einschränkung der Allgemeinheit bezüglich der Kurvenkonstruktion vorliegt:

$$\begin{aligned}
 u_i(t) &= Q \cos(P_i \pi t), \quad i = 1, \dots, 3 \\
 \alpha(t) &= \tilde{Q} [\cos(P_4 \pi t) + 1] + \delta
 \end{aligned} \quad (33)$$

Die in [9] angegebenen Referenzwerte für das Wasserstoffmolekül sind in Tab. 9 aufgeführt.

Tab. 9. Referenzwerte für das Wasserstoffmolekül nach [9].

Gleichgewichtsabstand R_e	1.9972 a.u. = 1.06 Å
Elektronische Energie E_{el} für R_e	-1.1033 Hartree
Gesamtenergie $E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + 1/R_e$	-0.6026 Hartree

Tab. 10. Energieeigenwerte von H_2^+ (in Hartree) bei Anwendung der Energieprofilmethode mit $\alpha(t) \equiv 1$, $R_{AB} = R_e$.

N	E_{el}	E_{tot}	cond(H)	cond(S)
100	-1.0626	-0.5619	0.83744E+10	0.42286E+11
200	-1.0787	-0.5780	0.23654E+12	0.19505E+13
300	-1.0866	-0.5859	0.12851E+13	0.13019E+14
400	-1.0898	-0.5891	0.46114E+13	0.48130E+14
500	-1.0912	-0.5905	0.90164E+13	0.10252E+15
600	-1.0923	-0.5916	0.13377E+14	0.17657E+15
700	-1.0931	-0.5924	0.25541E+14	0.32194E+15
800	-1.0939	-0.5932	0.33752E+14	0.44144E+15
900	-1.0945	-0.5938	0.43476E+14	0.63672E+15
1000	-1.0949	-0.5942	0.61209E+14	0.96127E+15
1100	-1.0952	-0.5946	0.74122E+14	0.12619E+16
1200	-1.0955	-0.5948	0.96794E+14	0.17919E+16
1300	-1.0957	-0.5950	0.11206E+15	0.15220E+16
1400	-1.0959	-0.5952	0.13074E+15	0.16943E+16
1500	-1.0960	-0.5953	0.14980E+15	0.32198E+17

Tab. 11. Energieeigenwerte von H_2^+ (in Hartree) mit optimiertem $\alpha = 0.8$ und $R_{AB} = R_e$.

N	E_{el}	E_{tot}	cond(H)	cond(S)
100	-1.0764	-0.5757	0.42162E+11	0.20835E+12
200	-1.0853	-0.5846	0.45378E+13	0.29722E+14
300	-1.0904	-0.5897	0.33290E+14	0.25519E+15
400	-1.0921	-0.5914	0.11757E+15	0.10934E+16
500	-1.0930	-0.5923	0.34215E+15	0.28362E+16
600	-1.0938	-0.5931	0.93500E+15	0.11044E+17
700	-1.0945	-0.5938	0.10456E+16	0.66340E+17
800	-1.0951	-0.5944	0.36744E+16	0.14946E+17
900	-1.0955	-0.5948	0.51291E+16	0.86570E+17

Zunächst wurde dieses System mit der Vereinfachung $\alpha(t) \equiv 1$ berechnet. Damit werden die Parameter \tilde{Q} und P_4 zunächst nicht benötigt. Die Kurvenparametrisierung erfolgt mit $P_1 = 1.052$, $P_2 = 1.876$, $P_3 = 2.371$, $Q = 4$, wobei wegen (33) nur eine Integrationsgrenze von $T = 1000$ erforderlich ist. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 10.

Schon mit dem einfachen Ansatz $\alpha(t) \equiv 1$ können bei $N = 100$ Punkten 93.2% der Gesamtenergie E_{tot} erhalten werden und bei 1000 Punkten sind dies 98.6%. Trotz starker Steigerung der Punktzahlen nähert man sich nur langsam dem exakten Wert von -0.6026 Hartree und man stößt dann an die Grenzen der numerischen Berechenbarkeit, wie an den hohen Konditionszahlen der beteiligten Matrizen zu sehen ist. Eine schnellere Konvergenz bezüglich der Punktzahl wird durch Optimierung von $\alpha(t) \equiv \alpha$ mit $\alpha \neq 1$ erreicht. Die Werte für $\alpha(t) \equiv \alpha = 0.8$ finden sich in Tabelle 11.

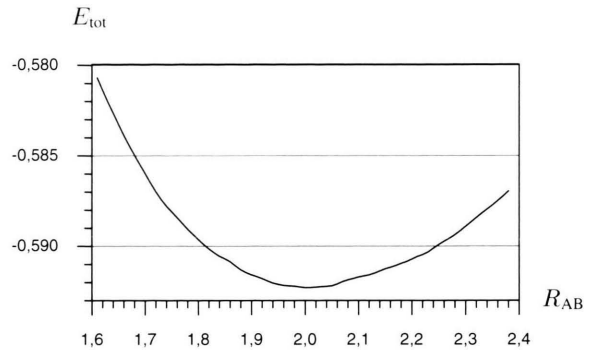
Tab. 12. Energieeigenwerte von H_2^+ (in Hartree) mit vollem Integralkern (26) und $R_{AB} = R_e$.

P_4	E_{el}	E_{tot}	cond(H)	cond(S)
2.781	-1.0728	-0.5721	0.83399E+13	0.95367E+13
2.782	-1.0793	-0.5786	0.27504E+14	0.94082E+12
2.783	-1.0346	-0.5339	0.79861E+13	0.67433E+13
2.784	-1.0705	-0.5698	0.21455E+13	0.22180E+13
2.785	-1.0732	-0.5725	0.23914E+13	0.35716E+12
2.786	-1.0837	-0.5830	0.52405E+13	0.18465E+13
2.787	-1.0742	-0.5735	0.38255E+12	0.30564E+12
2.788	-1.0771	-0.5765	0.16710E+14	0.10760E+13
2.789	-1.0711	-0.5704	0.63707E+12	0.11308E+13
2.790	-1.0467	-0.5460	0.31893E+12	0.36877E+12

Aufgrund der Optimierung sind nun weniger Punkte bei gleicher Qualität erforderlich, eine Steigerung der Punktzahl über $N = 900$ war jedoch nicht möglich. Interessanterweise konnte im Gegensatz zu den Eielektronatomen unter Verwendung des vollen Integralkernes (26) mit dem parameterabhängigen Exponenten $\alpha(t)$ und der zugehörigen Kurvenparametrisierung (33) keine Verbesserung erzielt werden. Die Abhängigkeit des tiefsten Energieeigenwertes vom Parameter P_4 ist unsystematisch und erschwert die Suche nach einem optimalen P_4 , wie Tab. 12 für $\tilde{Q} = 2$ und $N = 300$ zeigt (die anderen Parameter wurden unverändert gelassen).

Bei Variation von P_4 über einen größeren Bereich konnte nie ein Energiewert $E_{el} \leq -1.0900$ Hartree erhalten werden. Es darf angenommen werden, daß im Prinzip eine Flexibilisierung des Integralkernes mittels $\alpha(t)$ eine Verbesserung erbringen sollte. Da nun aber die Kurve $\mathbf{u}(t)$ Element des \mathbf{R}^4 ist, wird die Raumfüllung und damit die Abtastung der relevantesten Punkte nicht mehr so gut sein, wie im Fall $\mathbf{u}(t) \in \mathbf{R}^3$.

Zur Geometrieoptimierung des Moleküls wurden die Parameter $P_1 - P_3$ und Q unverändert übernommen, wobei $\alpha(t) \equiv 0.8$ gesetzt wurde. Die Kurve $\mathbf{u}(t)$ ist somit Element des \mathbf{R}^3 . Die jeweiligen Energien für verschiedene Kernabstände wurden mit einer Punktzahl von $N = 500$ ermittelt, wobei für jeden Kernabstand das Energieprofil neu zu erzeugen ist, da sich die Lage der Kerne relativ zur Kurve ändert. Obwohl die Kurvenparametrisierung bei den einzelnen Kernabständen unverändert bleibt, verschieben sich doch die lokalen Minima. In Abb. 2 sind graphisch für verschiedene Kernabstände in Schritten von 0.01 a.u. die sich ergebenden Gesamtenergien aufgetragen. Dabei

Abb. 2. Gesamtenergie des H_2^+ Moleküls in Abhängigkeit vom Kernabstand R_{AB} mit einem Minimum bei R_e nach [9].

wird deutlich, daß im Rahmen der eindimensionalen Formulierung auch eine gute Geometrieoptimierung erfolgen kann.

Wellenfunktionsapproximationen

Nachdem mittels (8) zum Eigenwert ε_λ die Koeffizienten $c_{k\lambda}$ bestimmt wurden, kann die nach (9) bestimmte Wellenfunktionsapproximation mit der bekannten analytischen Lösung verglichen werden. Für das He^+ -Ion und die zugehörigen optimierten Parameter aus Tab. 2 wurde die 1s- und 2s-Wellenfunktion nach (9) bestimmt. In Abb. 3 sind für diese beiden Fälle die Wellenfunktionen graphisch wiedergegeben.

Die Energiedifferenz zur exakten Grundzustandsenergie des He^+ beträgt nach Tab. 8 29 mHartree. Diese Differenz ist im Vergleich zur Qualität der angeregten Zustände doch noch beträchtlich. Daher ist es auch verständlich, daß im kernnahen Bereich die Abweichungen der berechneten Wellenfunktionen am größten sind. Während die exakte Wellenfunktion den Cusp aufweist, verhält sich die eindimensional erzeugte Funktion gaußartig. Bei größeren Werten für R wird dann die Übereinstimmung besser. Man kann dieses Problem verringern, wenn man die Kurvenparametrisierung derart anlegt, daß bei ganzzahligen Vielfachen von T jeweils verschiedene gewichtete Integralkerne am Kernort zu liegen kommen, während innerhalb des Integrationsbereiches $[0 \dots T]$ die schon bekannte Parametrisierung einsetzt. Dies ist jedoch nur eine programmtechnische Frage und berührt nicht das Prinzip der eindimensionalen Darstellung.

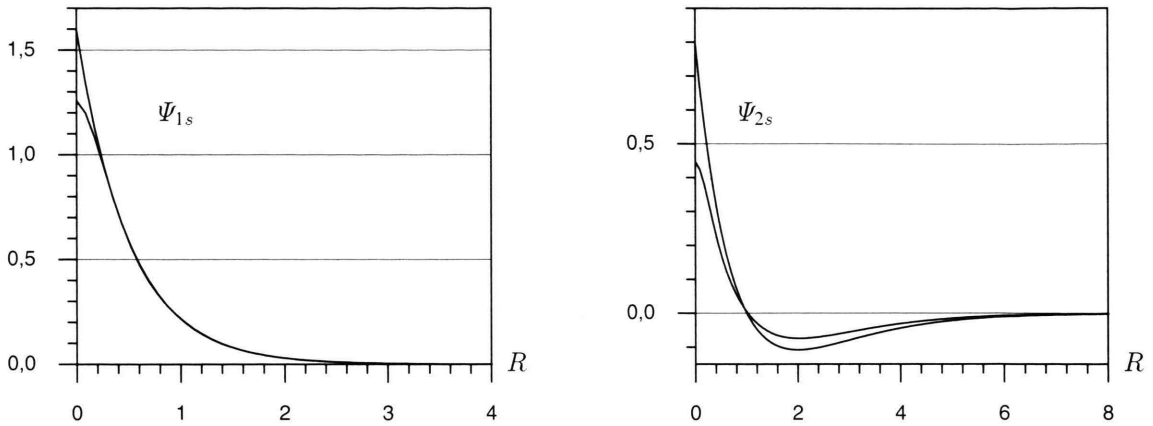


Abb. 3. Vergleich zwischen exakter und eindimensional generierter 1s bzw. 2s Wellenfunktion für He^+ in atomaren Einheiten. Die exakten Wellenfunktionen weisen den Cusp am Kernort auf.

- [1] H. Preuß, Z. Naturforsch. **49 a**, 746 (1994).
- [2] H. Preuß u. M. Pernpointner, Z. Naturforsch. **50 a**, 775 (1995).
- [3] D. L. Hill u. J. A. Wheeler, Phys. Rev. **89**, 1102 (1953).
- [4] H. Flocard u. D. Vautherin, Nucl. Phys. **A 264**, 197 (1976).
- [5] J. Broeckhove u. E. Deumens, Z. Phys. **A 292**, 243 (1979).
- [6] E. Caurier in M. Bouten u. P. Van Leuven, Proceedings of the Second International Seminar on the Generator Coordinate Method for Nuclear Bound States and Reactions, BLG 484, 200 (1975).
- [7] F. Arickx, J. Broeckhove, E. Deumens u. P. Van Leuven, J. Comp. Physics **39**, 272 (1981).
- [8] C. M. Reeves, J. Chem. Phys. **39**, 1 (1963).
- [9] L. J. Schaad u. W. V. Hicks, J. Chem. Phys. **53**, 851 (1970).