

Smp. 111°, $[\alpha]_D^{20} = +109^\circ$ ($c = 0,29$ in Äthanol). Für die Analyse wurde im HV. bei 130° sublimiert.

$C_{15}H_{22}O_4N_2$	Ber. C 61,18	H 7,54	O 21,76%
(294,36)	Gef. „ 61,20	„ 7,43	„ 21,75%

Zusammenfassung.

Es wird die Synthese von Pyruvoyl- und Dimethylpyruvoyl-L-phenylalanyl-L-prolin, der sauren Peptidreste, die bei der alkalischen Hydrolyse von Ergotamin bzw. Ergocristin anfallen, beschrieben. Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid gehen diese offenen sauren Peptide unter Abspaltung von Wasser und Umlagerung des Prolinrestes von der L- in die D-Form in zyklische, neutrale, gesättigte Verbindungen über, die mit den thermischen Spaltprodukten von Ergotamin bzw. Ergocristin identisch sind. Ferner wurden auch Dimethyl-pyruvoyl-L-leucyl-L-prolin und Dimethylpyruvoyl-L-valyl-L-prolin, die Peptidsäuren aus der alkalischen Spaltung von Ergokryptin bzw. Ergocornin, zyklisiert und mit den Produkten der thermischen Spaltung dieser Alkaloide als identisch befunden.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium
„Sandoz“, Basel.

139. Linearkombination *Hermite*'scher Orthogonalfunktionen, ein Verfahren zur Behandlung eindimensionaler Molekel-Modelle der Quanten-Chemie.

1. Mitteilung

von E. Heilbronner, Hs. H. Günthard und R. Gerdil.

(18. IV. 56.)

Zahlreiche Probleme der Quanten-Chemie führen zu Modellvorstellungen, in denen die beobachtbaren chemischen und physikalischen Eigenschaften gewisser Molekeln mit der eindimensionalen Bewegung einer Partikel (Elektron, Proton usw.) in einem vorgegebenen Potential verknüpft werden können. Als repräsentative Beispiele seien angeführt: a) Die Deutung der spektroskopischen und thermodynamischen Eigenschaften von Wasserstoff-Brücken des Typs $A \cdots H \cdots B$ durch ein Modell, in welchem sich das Wasserstoffatom H in einem Potential bewegt, das zwei, durch eine Potentialschwelle getrennte Minima aufweist¹⁾, und b) die Vorausberechnung spektroskopischer und chemischer Eigenschaften von Verbindungen die ein lineares π -Elektronen-System aufweisen mittels des sog. Kasten-

¹⁾ Vgl. K. S. Pitzer, J. chem. Phys. 7, 251 (1939).

modells²⁾. Solche Modelle lassen sich im allgemeinen nur für eine eng begrenzte Auswahl von Potentialen bequem berechnen.

Es ist nun von besonderem Interesse, den Einfluss einer ausgedehnteren Reihe von Potentialen auf die Eigenwerte und Eigenfunktionen solcher Modelle zu untersuchen, da man sich von der dadurch erzielbaren Verfeinerung eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten versprechen kann.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, wie sich durch die Verwendung von Linearkombinationen *Hermite'scher* Orthogonalfunktionen die gestellte Aufgabe lösen lässt.

a) Vorbereitende Bemerkungen: Der lineare, harmonische Oszillator und seine Eigenfunktionen³⁾.

Wirkt auf ein Teilchen der Masse m eine Kraft $F = -kx$, welche sich als negative Ableitung des Potentials $V(x) = -\frac{1}{2}kx^2$ darstellen lässt, so lautet die Wellengleichung des Systems

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2 u = E u, \quad (1)$$

worin $u = u(x)$ die Eigenfunktionen des linearen, harmonischen Oszillators bedeuten. Die normierten Lösungen der Wellengleichung (1) heissen:

$$u_n(x) = N'_n H_n(\alpha x) e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}; \quad \alpha^4 = \frac{mk}{\hbar^2} = \left(\frac{m\omega_0}{\hbar}\right)^2, \quad (2)$$

wobei dem Normierungsfaktor N'_n der folgende Wert zuzuordnen ist:

$$N'_n = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!}\right)^{1/2}. \quad (3)$$

Schliesslich lässt sich die Lösung (2) durch die Substitution $\xi = \alpha x$ auf die für uns bequemste Form (4) bringen:

$$u_n(\xi) = N_n H_n(\xi) e^{-\frac{1}{2}\xi^2}. \quad (4)$$

Dabei bedeuten in den Formeln (2) und (4) die $H_n(\xi)$ die sogenannten *Hermite'schen* Polynome

$$H_n(\xi) = \sum_{r=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^r n!}{r!(n-2r)!} (2\xi)^{n-2r} = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n}{d\xi^n} e^{-\xi^2}. \quad (5)$$

Für diese *Hermite'schen* Polynome gelten die Orthogonalitäts-Relation (6), die Rekursionsformel (7) und die Differential-Rekursion (8)⁴⁾:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2^n n!} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) d\xi = \delta_{nm} \frac{1}{\sqrt{\pi}}, \quad (6)$$

²⁾ Vgl. *N. S. Bayliss*, J. chem. Phys. **16**, 287 (1948); *H. Kuhn*, Helv. **31**, 1441 (1948); *D. M. Simpson*, J. chem. Phys. **16**, 840 (1948).

³⁾ Siehe Standardwerke der Quantenmechanik, so z. B. *L. I. Schiff*, Quantum Mechanics, New York 1949, Seite 60; *L. Pauling & E. B. Wilson jr.*, Introduction to Quantum Mechanics, New York 1935, Seite 67.

⁴⁾ Siehe z. B. *E. Madelung*, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, New York 1943, Seite 59.

$$\xi H_n(\xi) = n H_{n-1}(\xi) + \frac{1}{2} H_{n+1}(\xi), \quad (7)$$

$$\frac{dH_n(\xi)}{d\xi} = H'_n(\xi) = 2n H_{n-1}(\xi). \quad (8)$$

b) Molekelmodell und Eigenwertproblem.

In Anlehnung an das übliche Verfahren der MO-Theorie in ihrer „chemischen“ Näherung⁵⁾ sowie an das Elektronengas-Modell²⁾⁶⁾ sei das zu behandelnde Problem auf die Lösung des Eigenwertproblems (9) für die Bewegung eines einzigen Teilchens der Masse m (Elektron) in einem durch die Molekel bestimmten Potentialfeld $V(x, y, z)$ reduziert⁷⁾.

$$\mathfrak{H}_{op} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z). \quad (9)$$

Setzt man voraus, dass der Operator \mathfrak{H}_{op} der Gleichung (9) die folgende Gestalt (10) besitzt:

$$\mathfrak{H}_{op} = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_x(x) + V_y(y) + V_z(z), \quad (10)$$

so lässt sich die gestellte Aufgabe bekanntlich auf die folgenden drei Teilaufgaben (11) zurückführen:

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dt^2} + V_t(t) \right\} \psi_t(t) = E_t \psi_t(t), \quad t = x, y, z. \quad (11)$$

Die zu (9) gehörigen Eigenfunktionen und ihre zugeordneten Eigenwerte E lauten dann:

$$\Psi(x, y, z) = \psi_x(x) \psi_y(y) \psi_z(z), \quad E = E_x + E_y + E_z. \quad (12)$$

Auf diese Art kann, unter der Voraussetzung (10), ein dreidimensionales Problem auf den eindimensionalen Fall zurückgeführt werden.

Substituiert man die Koordinate t der Gleichung (11) durch die reduzierte Koordinate ξ ($\xi = \alpha t$, vergleiche die Formel (4)), so lautet die sich aus (11) für jede einzelne Koordinate x , y und z ergebende Differentialgleichung:

$$\left\{ \frac{-\alpha^2 \hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\xi^2} + V(\xi) \right\} \psi(\xi) = E \psi(\xi). \quad (13)$$

c) Ansätze für Eigenfunktionen und Potentialfunktion.

Zur Lösung der Gleichung (13) im Rahmen des hier zu beschreibenden Modells werden die beiden folgenden Ansätze gemacht:

Ansatz 1. Die Funktion $\psi(\xi)$ der Gleichung (13) soll durch eine endliche Summe *Hermite'scher* Orthogonalfunktionen (Oszillator-Eigenfunktionen) genähert werden:

$$\Phi(\xi) = \sum_{n=0}^N c_n u_n(\xi). \quad (14)$$

⁵⁾ Vgl. C. A. Coulson, Valence, Oxford 1952; B. Pullman & A. Pullman, Les Théories Electroniques de la Chimie Organique, Paris 1952.

⁶⁾ Vgl. N. S. Bayliss, Quart. Rev. 6, 319 (1952).

⁷⁾ Durch diese Näherung wird vor allem die Wechselwirkung der Elektronen bei mehrfacher Besetzung der so bestimmten MO's vernachlässigt.

Ansatz 2. Das Potential $V(\xi)$ der Gleichung (13) soll durch ein Polynom der geraden Ordnung k von ξ dargestellt werden:

$$V(\xi) = v'_0 + \sum_{l=1}^k v'_l \xi^l. \quad (15)$$

Wir wollen annehmen – was ohne Verlust an Allgemeingültigkeit getan werden darf –, dass v'_0 immer gleich Null sei. Es erweist sich in der Folge als vorteilhaft, das Potential (15) in folgender Form (16) zu schreiben:

$$V(\xi) = \frac{\hbar \omega_0}{4} \sum_{l=1}^k v_l \xi^l, \quad (16)$$

wobei ω_0 die klassische Eigenfrequenz jenes linearen Oszillators bedeutet, zu dem die Eigenfunktionen des Ansatzes (14) gehören. Ausserdem gilt: $v_l = 4 v'_l / \hbar \omega_0$.

Gemäss den Regeln der Variationsrechnung reduziert sich das gestellte Problem darauf, die Wurzeln E_j der Säkular determinante (17) zu bestimmen.

$$\|\mathbf{H}_{nm} - \mathbf{S}_{nm} E\| = 0. \quad (17)$$

Die Grössen \mathbf{H}_{nm} und \mathbf{S}_{nm} der Säkular determinante (17) haben die folgende Bedeutung:

$$\mathbf{S}_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} u_n(\xi) u_m(\xi) d\xi = \delta_{nm}; \quad (18)$$

$$\mathbf{H}_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} u_n(\xi) \left\{ -\frac{\hbar \omega_0}{2} \frac{d^2}{d\xi^2} + V(\xi) \right\} u_m(\xi) d\xi. \quad (19)$$

d) Berechnung der Matrixelemente \mathbf{H}_{nm} .

Es lässt sich zeigen, dass durch die beiden Ansätze 1 und 2 (Formeln (14) und (16)) die Berechnung der Grösse \mathbf{H}_{nm} zu sehr einfachen Ausdrücken führt.

Dazu ist es vorteilhaft, den Ausdruck (19) wie folgt in zwei Teile zu zerlegen:

$$\mathbf{H}_{nm} = -\mathbf{H}'_{nm} + \mathbf{H}^v_{nm}, \quad (20)$$

$$\mathbf{H}'_{nm} = \frac{\hbar \omega_0}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} u_n(\xi) \frac{d^2}{d\xi^2} u_m(\xi) d\xi, \quad (21)$$

$$\mathbf{H}^v_{nm} = \int_{-\infty}^{+\infty} u_n(\xi) V(\xi) u_m(\xi) d\xi. \quad (22)$$

α) Berechnung von \mathbf{H}'_{nm} . Wendet man die Differentialrekursion (8) zweimal auf die Funktion $u_m(\xi)$ an, so erhält man:

$$\frac{d^2 u_m(\xi)}{d\xi^2} = N_m e^{-\frac{1}{2} \xi^2} \left(m(m-1) H_{m-2}(\xi) - \left(m + \frac{1}{2} \right) H_m(\xi) + \frac{1}{4} H_{m+2}(\xi) \right), \quad (23)$$

und somit durch Einsetzen von (23) in (21) für die Grösse \mathbf{H}'_{nm} :

$$\mathbf{H}'_{nm} = \frac{N_n N_m \hbar \omega_0}{2} \left[m(m-1) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n H_{m-2} d\xi - \right. \\ \left. - \left(m + \frac{1}{2}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n H_m d\xi + \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n H_{m+2} d\xi \right]. \quad (24)$$

Offensichtlich ist \mathbf{H}'_{nm} nur dann von Null verschieden, wenn $n - m = -2, 0$ oder $+2$ ist. Dabei gilt im speziellen:

$\mathbf{H}'_{n n+2} = \frac{\hbar \omega_0}{4} \cdot \sqrt{(n+2)(n+1)}$ $\mathbf{H}'_{n n} = -\frac{\hbar \omega_0}{4} \cdot 2 \left(n + \frac{1}{2}\right)$ $\mathbf{H}'_{n n-2} = \frac{\hbar \omega_0}{4} \sqrt{n(n-1)}.$	(25)
---	------

Schliesslich sei daran erinnert, dass immer $\mathbf{H}'_{nm} = \mathbf{H}'_{mn}$ ist.

β) Berechnung von \mathbf{H}_{nm}^v . Setzt man den Potentialansatz (16) in die Definitionsgleichung (22) von \mathbf{H}_{nm}^v ein, so erhält man:

$$\mathbf{H}_{nm}^v = \int_{-\infty}^{+\infty} u_n(\xi) V(\xi) u_m(\xi) d\xi = \frac{\hbar \omega_0}{4} \sum_{l=1}^k v_l h_{nm}^{(l)}, \quad (26)$$

wobei die Grössen $h_{nm}^{(l)}$ die folgende Bedeutung haben sollen:

$$h_{nm}^{(l)} = \int_{-\infty}^{+\infty} u_n(\xi) \xi^l u_m(\xi) d\xi. \quad (27)$$

Zur Berechnung der $h_{nm}^{(l)}$, die durch (27) definiert sind, benötigen wir einzig eine Erweiterung der Rekursionsformel (7) für Produkte der Form $\xi^l H_m(\xi)$:

$$\xi^l H_m(\xi) = \sum_{\nu=0}^l a_\nu^{(l)}(m) H_{m-l+2\nu}(\xi). \quad (28)$$

In dieser Formel (28) sind die *Hermite'schen* Polynome $H_{m-l+2\nu}(\xi)$, deren unterer Index $(m - l + 2\nu) < 0$ ist, identisch gleich Null zu setzen.

Für die Koeffizienten $a_\nu^{(l)}(m)$ gilt die Rekursionsformel (29), wobei die Koeffizienten $a_{-1}^{(l)}(m)$ und $a_{l+1}^{(l)}(m)$ gleich Null zu setzen sind.

$$a_\nu^{(l+1)}(m) = (n-l+2\nu) a_\nu^{(l)}(m) + \frac{1}{2} a_{\nu-1}^{(l)}(m). \quad (29)$$

Da die Formel (29) keine einfachen Zusammenhänge für die Koeffizienten $a_\nu^{(l)}(m)$, die zum gleichen oberen Index l gehören, ergibt, ist

Tabelle I.
Koeffizienten $a_p^{(l)}$ der Formel (28).

l	$p =$	1	2	3	4	5	6
0	$H_n(\xi)$	1					
1	$\xi H_n(\xi)$	$\frac{1}{2}n$					
2	$\xi^2 H_n(\xi)$	$n + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$				
3	$\xi^3 H_n(\xi)$	$\frac{3}{2}n^2$	$\frac{3}{4}(n+1)$	$\frac{1}{8}$			
4	$\xi^4 H_n(\xi)$	$n(n-1)(2n-3)$	$\frac{3}{4}(2n^2+2n+1)$	$\frac{1}{4}(2n+3)$	$\frac{1}{16}$		
5	$\xi^5 H_n(\xi)$	$n(n-1)(n-2)(n-4)$	$\frac{5}{4}n(2n^2+1)$	$\frac{5}{8}(2n^2+4n+3)$	$\frac{5}{16}(n+2)$	$\frac{1}{32}$	
6	$\xi^6 H_n(\xi)$	$n(n-1)(n-2)(n-3)(n-5)$	$\frac{15}{4}n(n-1)(n^2-n+1)$	$\frac{1}{8}(20n^3+30n^2+32n+15)$	$\frac{15}{16}(n^2+3n+3)$	$\frac{3}{32}(2n+5)$	$\frac{1}{64}$

es von Vorteil, die $a_v^{(l)}(m)$ zu tabellieren⁸⁾. Für die ersten sechs Potenzen von ξ ($l = 1$ bis 6) sind in der Tab. I die Koeffizienten $a_v^{(l)}(m)$ der Gleichung (28) angegeben worden.

Setzt man (28) in (27) ein, so erhält man:

$$h_{nm}^{(l)} = N_n N_m \sum_{\nu=0}^l a_\nu^{(l)}(m) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_{m-l+2\nu}(\xi) d\xi. \tag{30}$$

Infolge der Orthogonalitätsrelation (6) sind die $h_{nm}^{(l)}$ nur dann von Null verschieden, wenn $(n - m + l)/2 = \nu = \text{ganze Zahl}$ ist. In diesem Fall beträgt der Wert von $h_{nm}^{(l)}$

$$h_{nm}^{(l)} = \frac{N_n N_m}{N_n} \frac{a_{\frac{m-n+l}{2}}^{(l)}(m)}{\frac{2}{2}} = \frac{N_n}{N_m} \frac{a_{\frac{m-n+l}{2}}^{(l)}(n)}{2}, \tag{31}$$

Schliesslich erhält man für die Grösse H_{nm}^v durch Einsetzen von (31) in (26) den Ausdruck:

$$H_{nm}^v = \frac{\hbar \omega_0}{2} \sqrt{2^{m-n} \frac{m!}{n!}} \sum_{l=1}^k v_l a_{\frac{m-n+l}{2}}^{(l)}(n). \tag{32}$$

$\gamma)$ Matricelemente H_{nm} . Aus den so bestimmten Teilelementen H'_{nm} und H''_{nm} lässt sich entsprechend der Formel (20) das Matricelement H_{nm} berechnen. In der folgenden Tab. II haben wir als Beispiel sämtliche Matricelemente H_{nn-r} für einen Potentialansatz $V(\xi)$ der grössten Potenz $k = 6$ berechnet und ihre numerischen Werte für die ersten 12 *Hermite*'-schen Orthogonalfunktionen ($n = 0, 1, 2 \dots 10, 11$) in Tab. III vereinigt.

Tabelle II.

Matricelemente H_{nn-r} in $(\hbar \omega_0)/4$ -Einheiten.

r	H_{nn-r}
0	$H_{nn} = 2\left(n + \frac{1}{2}\right)(1 + v_2) + \frac{3}{2}(2n^2 + 2n + 1)v_4 + \frac{1}{4}(20n^3 + 30n^2 + 32n + 15)v_6$
1	$H_{nn-1} = \sqrt{2n}v_1 + \frac{3}{2}n\sqrt{2n}v_3 + \frac{5}{4}(2n^2 + 1)\sqrt{2n}v_5$
2	$H_{nn-2} = \sqrt{n(n-1)}(v_2 - 1) + (2n - 1)\sqrt{n(n-1)}v_4 + \frac{15}{4}(n^2 - n + 1)\sqrt{n(n-1)}v_6$
3	$H_{nn-3} = \sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{2}}v_3 + \frac{5}{2}(n-1)\sqrt{\frac{n(n-1)(n-2)}{2}}v_5$
4	$H_{nn-4} = \frac{1}{2}\sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)}v_4 + \frac{3}{4}\sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)}(2n-3)v_6$
5	$H_{nn-5} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)}v_5$
6	$H_{nn-6} = \frac{1}{4}\sqrt{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)(n-5)}v_6$

⁸⁾ Eine gewisse Kontrolle liefert dabei die folgende Relation zwischen den Koeffizienten einer Zeile l der Tabelle I:

$$\frac{a_{l-r}^{(l)}(m+1)}{\frac{2}{2}} \Big/ \frac{a_{l+r}^{(l)}(m)}{\frac{2}{2}} = 2^r (m+1)(m+2) \dots (m+r).$$

Tabelle III.

Numerische Werte der Matrixelemente $H_{nn-\gamma}$ für $n = 0, 1, \dots, 10, 11$. Alle Werte sind in $(\hbar \omega_0)/4$ -Einheiten angegeben. Genauigkeit: $\pm \frac{1}{2}$ Einheit der letzten Stelle.

H_{nn} n	Koeffizient von:		
	$(1 + v_2)$	v_4	v_6
0	1	1,5	3,75
1	3	7,5	24,25
2	5	19,5	89,75
3	7	37,5	230,25
4	9	61,5	475,75
5	11	91,5	856,25
6	13	127,5	1401,75
7	15	169,5	2142,25
8	17	217,5	3107,75
9	19	271,5	4328,25
10	21	331,5	5833,75
11	23	397,5	7654,25

H_{nn-1} n	Koeffizienten von		
	v_1	v_3	v_5
0	0	0	0
1	1,414214	2,121321	5,30330
2	2,00000	6,00000	22,5000
3	2,449490	11,02271	58,1754
4	2,828427	16,97056	116,6726
5	3,162278	23,71709	201,595
6	3,464102	25,98077	316,099
7	3,741657	39,28740	463,030
8	4,00000	48,0000	645,000
9	4,242641	57,27565	864,438
10	4,472136	67,08204	1123,62
11	4,690416	77,39186	1424,71

H_{nn-2} n	Koeffizienten von		
	$(v_2 - 1)$	v_4	v_6
0	0	0	0
1	0	0	0
2	1,41421	4,24264	15,9099
3	2,44949	12,2475	64,2991
4	3,46410	24,2487	168,875
5	4,47214	40,2492	352,181
6	5,47723	60,2495	636,728
7	6,48074	84,2496	1045,019
8	7,48332	112,2497	1599,56
9	8,48528	144,2498	2322,85
10	9,48683	180,2498	3237,38
11	10,48809	220,2499	4365,68

H_{nn-3} n	Koeffizienten von	
	v_3	v_5
0	0	0
1	0	0
2	0	0
3	1,73205	8,66025
4	3,46410	25,9808
5	5,47723	54,7723
6	7,74597	96,8246
7	10,2470	153,705
8	12,9615	226,826
9	15,8745	317,490
10	18,9737	426,908
11	22,2486	556,215

H_{nn-4} n	Koeffizienten von	
	v_4	v_6
0	0	0
1	0	0
2	0	0
3	0	0
4	2,44949	18,3711
5	5,47723	57,5109
6	9,48683	128,072
7	14,4914	239,107
8	20,4939	399,631
9	27,4955	618,649
10	35,4965	905,161
11	44,4972	1268,169

H_{nn-5}	Koeffizienten von
n	v_5
0	0
1	0
2	0
3	0
4	0
5	3,87298
6	9,48683
7	17,7482
8	28,9828
9	43,4741
10	61,4816
11	83,2466

H_{nn-6}	Koeffizienten von
n	v_6
0	0
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0
6	6,70820
7	17,7482
8	35,4965
9	61,4817
10	97,2111
11	144,1874

Abschliessend sei nochmals darauf hingewiesen, dass durch die Wahl der Ansätze 1 und 2 (Formeln (14) und (16)) die durch die Definition der Matrixelemente H_{nm} und S_{nm} notwendige Integration (Formeln (18) und (19)) umgangen wurde, so dass die Berechnung dieser Matrixelemente auf einfache, exakt angebbare algebraische Ausdrücke zurückgeführt werden konnte.

Es ist klar, dass Störungsrechnungen mit Störpotentialen der Form (16) ebenfalls auf die gleiche einfache Art bewältigt werden können.

e) Bemerkungen.

Da der Potentialansatz (16) eines relativ zum Koordinatenursprung symmetrischen Molekelmodells nur die geraden Potenzen von ξ aufweist (das heisst, dass l immer eine gerade Zahl ist) so lässt sich für diesen speziellen Fall aus den Ausdrücken (15) und (32) ablesen, dass dann niemals Matrixelemente H_{nm} mit gemischten Indizes auftreten können. In anderen Worten: n und m müssen beide gleichzeitig gerade oder ungerade sein.

Die Säkulardeterminante (17) nimmt dann die folgende Form an:

$$0 = \begin{vmatrix} H_{00} - E & 0 & H_{02} & 0 & H_{04} & \dots \\ 0 & H_{11} - E & 0 & H_{13} & 0 & \dots \\ H_{20} & 0 & H_{22} - E & 0 & H_{24} & \dots \\ 0 & H_{31} & 0 & H_{33} - E & 0 & \dots \\ H_{40} & 0 & H_{42} & 0 & H_{44} - E & \dots \\ 0 & H_{51} & 0 & H_{53} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad (34)$$

Durch Transposition der Kolonnen und Zeilen zerfällt die Säkulardeterminante (34) in zwei Unterdeterminanten, von denen die eine

die Matrixelemente mit geraden, die andere die Matrixelemente mit ungeraden Indizes enthält.

$$0 = \left\| \begin{array}{ccc|ccc} H_{00}-E & H_{02} & H_{04} & \cdots & & \\ H_{20} & H_{22}-E & H_{24} & \cdots & & \\ H_{40} & H_{42} & H_{44}-E & \cdots & & \\ \vdots & \vdots & \vdots & & & \\ \hline & & & & H_{11}-E & H_{13} & H_{15} & \cdots \\ & & & & H_{31} & H_{33}-E & H_{35} & \cdots \\ & & & & H_{51} & H_{53} & H_{55}-E & \cdots \\ & & & & \vdots & \vdots & \vdots & \end{array} \right\| \quad (35)$$

Als einfachste Illustration soll hier ein harmonischer Oszillator der Frequenz $2\omega_0$ — entsprechend der Potential-Funktion $V(\xi) = (\hbar\omega_0/2)\xi^2$ — durch eine Linearkombination von Oszillator-Eigenfunktionen eines harmonischen Oszillators der halben Frequenz ω_0 beschrieben werden.

Die Linearkombination (14) erstreckte sich sukzessive über die ersten 2, 4 und 6 *Hermite'schen* Orthogonalfunktionen, so dass die Säkulardeterminante (35) im letzteren Fall folgendes Aussehen hat:

$$0 = \left\| \begin{array}{ccc|ccc} 3-E & \sqrt{2} & 0 & & & \\ \sqrt{2} & 15-E & \sqrt{12} & & & \\ 0 & \sqrt{12} & 27-E & & & \\ \hline & & & 9-E & \sqrt{6} & 0 \\ & & & \sqrt{6} & 21-E & \sqrt{20} \\ & & & 0 & \sqrt{20} & 33-E \end{array} \right\|$$

Alle Energien sind dabei in Einheiten von $\hbar\omega_0/4$ angegeben.

In der folgenden Tab. sind die wahren und die genäherten Eigenwerte vereinigt, wobei sich die Näherungswerte auf die untenstehenden Linearkombinationen von *Hermite'schen* Orthogonalfunktionen beziehen.

Wahrer Eigenwert ⁹⁾	Nr.	Genäherte Eigenwerte: berechnet		
		mit Hilfe der Linearkombination		
		I	II	III
$\frac{\hbar\omega_0}{4}$		$\frac{\hbar\omega_0}{4}$	$\frac{\hbar\omega_0}{4}$	$\frac{\hbar\omega_0}{4}$
2,8284	1	3,0000	2,8356	2,8287
8,4853	1	9,0000	8,5193	8,4870
14,1421	2		15,1644	14,2377
19,7990	3		21,4807	20,0061
25,5559	4			27,9335
31,1127	5			34,5069

⁹⁾ Berechnet nach $E = \hbar\omega_0 \cdot 2\sqrt{2}(n+1/2)$.

Die dazugehörigen Linearkombinationen lauten:

Linearkombination I:

$$\Phi_0(\xi) = 1,0000 u_0(\xi); \Phi_1(\xi) = 1,0000 u_1(\xi).$$

Linearkombination II:

$$\Phi_0(\xi) = 0,9933 u_0(\xi) - 0,1154 u_2(\xi),$$

$$\Phi_1(\xi) = 0,9813 u_1(\xi) - 0,1926 u_3(\xi),$$

$$\Phi_2(\xi) = 0,1154 u_0(\xi) + 0,9933 u_2(\xi),$$

$$\Phi_3(\xi) = 0,1926 u_1(\xi) + 0,9813 u_3(\xi).$$

Linearkombination III:

$$\Phi_0(\xi) = 0,9926 u_0(\xi) - 0,1202 u_2(\xi) + 0,0171 u_4(\xi),$$

$$\Phi_1(\xi) = 0,9781 u_1(\xi) - 0,2048 u_3(\xi) + 0,0374 u_5(\xi),$$

$$\Phi_2(\xi) = 0,1206 u_0(\xi) + 0,9580 u_2(\xi) - 0,2600 u_4(\xi),$$

$$\Phi_3(\xi) = 0,2059 u_1(\xi) + 0,9253 u_3(\xi) - 0,3185 u_5(\xi),$$

$$\Phi_4(\xi) = 0,0157 u_0(\xi) + 0,2773 u_2(\xi) + 0,9606 u_4(\xi),$$

$$\Phi_5(\xi) = 0,0297 u_1(\xi) + 0,3093 u_3(\xi) + 0,9505 u_5(\xi).$$

Anwendungen des hier beschriebenen Verfahrens auf verschiedene Probleme der Quantenchemie sollen in den folgenden Mitteilungen beschrieben werden.

E. Heilbronner dankt der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY.

If a particle moves in a one-dimensional field $V(x)$ given as a polynomial of even order ($V(x) = v_0 + v_1x + v_2x^2 + \dots + v_kx^k$; k even) and if the corresponding wave-function $\psi(x)$ is approximated by a linear combination $\Phi(x)$ of hermitean orthogonal functions

$$\Phi(x) = \sum_{n=0}^N c_n u_n(x),$$

then it can be shown that the matrix elements of the secular determinant can be easily calculated in closed form as functions of n without involving further approximations.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.