

Laboratoire de Chimie Théorique de la Faculté des Sciences de Paris

Zur Verwendung der vollständigen Laguerre-Funktionen bei quantenchemischen Rechnungen

Von

WERNER KUTZELNIGG

Die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms wird in einer Matrixdarstellung unter Benutzung eines Satzes assoziierter Laguerre-Funktionen (7) als Basis gelöst. Die Eigenwerte der Hamilton-Matrix werden mit den exakten Eigenwerten verglichen, wobei ihre Abhängigkeit von der Dimension N der Basis sowie vom Parameter η besonders interessiert. Nur bei gleichzeitiger Erhöhung von N und Verkleinerung von η gelingt es, gute Näherungen für den Grundzustand und möglichst viele angeregte Zustände zu erhalten. Diese Überlegungen dienen als Grundlage für eine Diskussion der Anwendbarkeit dieser Basis für Rechnungen an höheren Atomen. Als einfachstes Beispiel dafür werden die *SCF*-Funktionen und -Energien des Heliums und der Helium-ähnlichen Ionen angegeben.

L'équation de Schrödinger de l'atome d'hydrogène est résolue dans une représentation matricielle utilisant les fonctions associées de Laguerre (7) comme base. L'effet de la variation de la dimension N et du paramètre η sur les valeurs propres est examiné. Il s'avère que seulement avec une dimension très grande et un η assez faible on réussit à trouver les énergies exactes de l'état fondamental et de plusieurs des premiers états excités. Les conséquences pour l'application de la même base aux calculs des atomes à plusieurs électrons et aux molécules sont discutées. Pour l'énergie *SCF* de l'atome d'hélium et des ions isoélectroniques on reproduit les meilleurs résultats publiés jusqu'ici.

The Schrödinger equation of the hydrogen atom is resolved in a matrix representation using the associated Laguerre functions (7), which form a complete set, as the basis. The effect of varying the dimension N of our representation as well as the parameter η is investigated. In order to get good energy values for both the ground state and a few of the excited states one is forced to choose a high value of N and a low one for η . The consequences of these results to the application of the same set of functions to higher atoms and molecules are discussed. In the same representation we get for the *SCF* energy of helium and its isoelectronic ions values as good as the best ones known from literature.

Einleitung

Eine Standardmethode der Quantenchemie ist das Ritzsche Verfahren (vgl. etwa [18]). Man geht davon aus, daß die Schrödinger-Gleichung (1) mathematisch äquivalent mit dem Variationsproblem (2) ist und entwickelt die gesuchte Funktion ψ nach einem gegebenen Satz von Funktionen φ_i (3). Dabei ist vorausgesetzt, daß die φ_i untereinander linear unabhängig sind; sie können dann im Prinzip orthogonalisiert werden. Wir fordern deshalb von vornherein die Orthogonalität. Minimieren nach den Koeffizienten c_i führt dann zu einem Eigenwertproblem (4), wobei die Matrixelemente H_{ik} durch (5) gegeben sind.

$$\mathbf{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

$$(\psi, \mathbf{H}\psi) = \text{Min!} \quad (2)$$

$$\psi = \sum_i c_i \varphi_i, \quad (\varphi_i, \varphi_k) = \delta_{ik} \quad (3)$$

$$\sum_k H_{ik} c_k = \lambda c_i \quad (4)$$

$$H_{ik} = (\varphi_i, \mathbf{H}\varphi_k) \quad (5)$$

Das Problem ist damit auf die Berechnung der Matrixelemente (5) und die Diagonalisierung der Matrix H_{ik} zurückgeführt. Die Eigenwerte λ_j von (4) sind obere Grenzen für die Eigenwerte E_j von (1). Wenn der Satz der Funktionen φ_i eine vollständige Basis des n -Teilchen-Hilbertraums ist, d. h. wenn es keine n -Teilchen-Funktion mit den gleichen Randbedingungen gibt, die zu sämtlichen φ_i orthogonal ist, so sind die Eigenwerte von (4) identisch mit denen von (1) und die Summe (3) konvergiert gegen die exakte Lösung von (1), in dem Sinne, daß

$$\int |\psi - \sum_{i=1}^N c_i \varphi_i|^2 d\tau \rightarrow 0 \text{ für } N \rightarrow \infty. \quad (6)$$

Eine vollständige Basis enthält immer unendlich viel Elemente, aber nicht jeder unendliche, die Randbedingungen erfüllende Funktionensatz ist vollständig. Ein klassisches Gegenbeispiel stellen die Eigenfunktionen des Wasserstoffs (11) — ohne die sog. Kontinuumsfunktionen — dar.

Wenn die Basis geeignet gewählt ist, erhält man bereits mit einer endlichen, kleinen Dimension N die Eigenwerte und Eigenfunktionen von (1) mit beliebiger Genauigkeit; offenbar kann aber ein einziger Funktionensatz diese Forderung raschster Konvergenz nicht für jedes beliebige Problem (mit gleicher Teilchenzahl), ja nicht einmal für sämtliche Eigenwerte eines einzigen Problems erfüllen. Man wird deshalb von einer brauchbaren Basis noch eine gewisse Flexibilität verlangen, d. h. man soll sie einem bestimmten Problem durch Variation eines oder mehrerer nichtlinearer Parameter anpassen können, ohne daß die genaue Wahl dieser Parameter wiederum sehr kritisch sein soll. Eine praktische Forderung an eine Basis ist schließlich, daß sich die Matrixelemente (5) leicht berechnen lassen.

Der Satz der assoziierten Laguerre-Funktionen (7) erfüllt anscheinend alle diese Forderungen; er wurde aber bisher nur wenig bei quantenchemischen Rechnungen angewandt, obwohl sich seiner bereits HYLLEAAS [12] im Zusammenhang mit dem Heliumproblem bediente. In jüngster Zeit wurden diese Funktionen für Rechnungen am Helium-Atom [11, 23], am Wasserstoff-Molekül [6] und zur Wechselwirkung zweier weit entfernter H -Atome [10] verwendet.

Um die Frage zu prüfen, wieweit dieser Funktionensatz für Rechnungen an Atomen und evtl. Molekülen geeignet ist, haben wir zunächst die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms, deren exakte Lösungen ja bekannt sind, in dieser Darstellung gelöst. Die Ergebnisse sind nicht sehr überraschend, aber doch sehr instruktiv, insbesondere in bezug auf das viel diskutierte Problem des Kontinuums.

Die vollständigen Laguerre-Funktionen und ihre Matrixelemente

Die Funktionen (7) werden als „assozierte Laguerre-Funktionen $(2l+2)$ ter Ordnung mit einheitlichem Orbital-Exponenten“ [11, 12, 23] bezeichnet. Da dieser Name etwas schwerfällig ist, einfach von „Laguerre-Funktionen“ zu sprechen, aber mißverständlich sein kann — auch die „wasserstoffähnlichen Funktionen“ (11) sind assoziierte Laguerre-Funktionen —, wollen wir für den Satz (7) die Bezeich-

nung „vollständige Laguerre-Funktionen“ vorschlagen. Dabei ist im Auge zu behalten, daß „vollständig“ nur einen Hinweis darauf darstellt, daß der Satz (7) eine vollständige Basis des Einelektronen-Hilbertraums darstellt, aber keinen unmittelbaren Sinn hat.

Bei den im folgenden behandelten Problemen ist der Hamilton-Operator (bzw. der Hartree-Fock-Operator) sphärisch symmetrisch, dabei kommen nur Lösungen mit einem definierten Wert sowohl der Nebenquantenzahl l als der Achsenquantenzahl m in Frage. Hierbei ist die Basis eines Unterraums des Gesamthilbertraums, charakterisiert durch einen festen Wert von l und m , bereits eine vollständige Basis. Für nicht sphärisch symmetrische Probleme bilden die Funktionen (7) erst eine vollständige Basis, wenn man alle Werte $l < n$ und $|m| \leq l$ zuläßt.

$$\psi_{nlm} = N_{nl} \cdot (2\eta r)^l \cdot L_{n+l-1}^{2l+2} (2\eta r) \cdot e^{-\eta r} \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \tag{7}$$

Hierbei sind n, l und m die Haupt-, Neben- und Achsenquantenzahl, analog wie bei den wasserstoffähnlichen Funktionen, Y_{lm} sind die normierten Kugelflächenfunktionen und L_q^p die assoziierten Laguerreschen Polynome, gegeben durch [21]:

$$L_q^p(x) = \sum_{k=0}^{q-p} (-1)^{k+1} \frac{(q!)^2}{(q-p-k)! (p+k)! k!} x^k \tag{8}$$

oder durch die komplexe Integraldarstellung

$$L_q^p(x) = \frac{q!}{2\pi i} \oint \frac{t^{p-q-1}}{(1-t)^{p+1}} \exp\left(\frac{-t}{1-t} x\right) dt \tag{9}$$

η ist ein nichtlinearer Parameter, der eine Flexibilität des Funktionensatzes gewährleistet. Der Normierungsfaktor N_{nl} ist gegeben durch

$$N_{nl} = (2\eta)^{\frac{3}{2}} \cdot [(n+l+1)!]^{-\frac{3}{2}} \cdot [(n-l-1)!]^{-\frac{1}{2}}. \tag{10}$$

Die vollständigen Laguerre-Funktionen (7) unterscheiden sich von den wasserstoffähnlichen Funktionen (11) wesentlich dadurch, daß der Exponentialfaktor unabhängig von der Hauptquantenzahl ist.

$$f_{nlm} = N'_{nl} \cdot \left(\frac{2Zr}{n}\right)^l L_{n+l}^{2l+1} \left(\frac{2Zr}{n}\right) e^{-\frac{Zr}{n}} \cdot Y_{lm}(\vartheta, \varphi). \tag{11}$$

Zur Berechnung der Matrixelemente eines Einzentren-Eielektronenproblems benötigt man folgende Integrale:

$$\begin{aligned} S_{nn'} &= (\psi_{nlm}, \psi_{n'lm}) \\ V_{nn'l} &= \left(\psi_{nlm}, \frac{Z}{r} \psi_{n'lm} \right) \\ T_{nn'l} &= \left[\psi_{nlm}, \left(-\frac{1}{2} \Delta \right) \psi_{n'lm} \right] \end{aligned} \tag{12}$$

Man berechnet diese Integrale am besten, wenn man von der komplexen Integraldarstellung (9) der Laguerreschen Polynome bzw. von ihrer erzeugenden Funktion ausgeht. Im Prinzip wurden diese Integrale bereits von SCHRÖDINGER [21] angegeben, bzgl. einer detaillierten Ableitung vgl. [10]. Die Ausdrücke für die Integrale sind überaus einfach.

$$\begin{aligned} V_{nn'l} &= V'_{n'l} = \eta \cdot Z \cdot \frac{1}{l+1} \sqrt{\frac{(n+l+1)! (n'-l-1)!}{(n-l-1)! (n'+l+1)!}} \\ T_{nn'l} &= T'_{n'l} = \eta^2 \cdot \left(\frac{2n+1}{2l+3} \sqrt{\frac{(n+l+1)! (n'-l-1)!}{(n-l-1)! (n'+l+1)!}} - \frac{1}{2} \delta_{nn'} \right) \end{aligned} \tag{13}$$

Hierbei ist n der kleinere und n' der größere der beiden Indices. Die Funktionen sind orthogonal, d. h. $S_{nn'} = \delta_{nn'}$.

Leider erhält man für die Elektronen-Wechselwirkungs-Integrale keine derartig einfachen Ausdrücke. Das klassische Verfahren zu ihrer Berechnung [12, 22, 23] besteht darin, die Laguerre-Funktionen als Linearkombinationen von Slater-Funktionen aufzufassen und die Integration über die Winkelvariablen nach CONDON-SHORTLEY [3] durchzuführen. Neuerdings wurden allgemeine Formeln für die Wechselwirkungsintegrale veröffentlicht [2, 13]. Wir verzichten deshalb darauf, die von uns verwendeten Formeln anzugeben.

Berechnung des Wasserstoffatoms mit vollständigen Laguerre-Funktionen und Diskussion der Ergebnisse

Die Eigenwerte des Hamilton-Operators (14) des Wasserstoffatoms

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z}{r}, \quad Z = 1 \quad (14)$$

in Matrixdarstellung, entwickelt nach vollständigen Laguerre-Funktionen, sind — in Abhängigkeit vom Parameter η und der Dimension N — in den Tab. 1 bis 3 zusammengestellt. Alle Zahlenwerte sind dabei in reduzierten atomaren Einheiten [22, 8] angegeben. Wir beschränken uns auf s -Zustände, d. h. $l = 0$. (Für andere Werte von l erhält man im wesentlichen den gleichen Befund.)

SHULL und LÖWDIN [23] bemerkten bei ihren Rechnungen am Heliumatom, daß die geeignete Wahl von η einen Einfluß auf das Ergebnis (die Energie des Grundzustandes) hat und daß der optimale Wert von η sich allerdings mit Vergrößerungen der Basis verschiebt, wobei das Energieminimum gleichzeitig immer flacher wird. Natürlich wird bei unendlicher Basis der Energieeigenwert unabhängig von η . Dennoch muß man mit der Interpretation dieser Aussage vorsichtig sein, wie ein Blick auf unsere Tabellen zeigt.

Für Tab. 1 wurde $\eta = 1$ gewählt. (Für diese Wahl ist die $1s$ -Laguerre-Funktion identisch* mit der $1s$ -Wasserstoff-Eigenfunktion, für den $1s$ -Zustand erhält man also trivialerweise, unabhängig von N , den exakten Energiewert.) Sieht man — etwas willkürlich — einen Energiewert dann als *richtig* an, wenn er sich vom exakten Wert um weniger als 10^{-4} Einheiten unterscheidet (diese Werte sind in den Tabellen fettgedruckt), so erhält man die *richtige* $2s$ -Energie erst für $N = 8$ und diejenige des $3s$ -Zustandes nicht einmal bei $N = 12$. Will man durch Erhöhung der Dimension die Energien niedriger angeregter Zustände verbessern, so muß man dafür eine große Zahl positiver Eigenwerte in Kauf nehmen. Diese positiven Energien verschwinden ja nicht, wenn N gegen ∞ geht, sie nehmen im Gegenteil an Zahl und Mächtigkeit zu. Man erkennt das deutlich, wenn man die Spur der Hamilton-Matrix angibt, die ja gleich der Summe ihrer Eigenwerte ist. (Hier für den Fall $l = 0$)

$$\begin{aligned} \text{Spur}(\mathbf{H}) &= \sum_{i=1}^N \lambda_i = \sum_{n=1}^N H_{nn} = \sum_{n=1}^N \left[\eta^2 \left(\frac{2n+1}{3} - \frac{1}{2} \right) - \eta \cdot Z \right] \\ &= \frac{\eta^2}{3} N^2 + \left(\frac{\eta^2}{6} - \eta \cdot Z \right) N \end{aligned} \quad (15)$$

* Bis auf einen historisch bedingten, physikalisch bedeutungslosen Faktor —1

Spur (H) geht als quadratische Funktion von N gegen $+\infty$, während die Summe der diskreten Wasserstoff-Eigenwerte endlich und negativ ist.

$$\sum_{n=1}^{\infty} E_n = -\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = -\frac{\pi^2}{12}. \quad (16)$$

Die positiven Eigenwerte sind in unseren Tabellen kursiv gedruckt.

Wenn eine Funktion eine Linearkombination von diskreten Wasserstoff-Eigenfunktionen ist, so ist ihr Erwartungswert für die Energie, wie man leicht sieht, negativ. Die zu positiven Eigenwerten gehörenden Funktionen haben offenbar einen starken Anteil an Kontinuumsfunktionen des Wasserstoffs. Man kommt zum gleichen Schluß auch auf folgende Weise. Man denke sich die vollständigen Laguerre-Funktionen nach Eigenfunktionen des Wasserstoffs, einschließlich Kontinuumsfunktionen entwickelt. Für $\eta = 1$ ist die $1s$ -Laguerre-Funktion identisch mit der $1s$ -Wasserstoff-Funktion, entwickeln wir die $2s$ -Laguerre-Funktion nach Wasserstoff-Funktionen, so beträgt der Anteil des Kontinuums bereits mehr als 40% [23], bei den höheren Laguerre-Funktionen steigt dieser Anteil noch. Nehmen wir jetzt die Laguerre-Funktionen als Basis und

Tabelle 1.

Die Eigenwerte des Hamilton-Operators des Wasserstoffatoms in Matrixdarstellung in Abhängigkeit von der Dimension für $l = 0$ und $\eta = 1$ (s -Zustände).

$\frac{N}{n}$	1	2	4	6	8	10	12	Exakt
1	-0.500000							-0.500000
2		-0.500000 +0.166667	-0.500000 -0.113590	-0.500000 -0.124338	-0.500000 -0.124972	-0.500000 -0.124999	-0.500000 -0.125000	-0.500000 -0.125000
3			+0.214014	-0.007598	-0.044109	-0.052824	-0.054971	-0.055556
4			+2.399575	+0.257119	+0.062225	+0.006352	-0.015172	-0.031250
5				+1.107899	+0.288311	+0.114495	+0.048976	-0.020000
6				+6.266919	+0.814670	+0.311635	+0.155067	-0.013889
7					-2.411367	+0.694473	+0.329755	-0.010204
8					+11.759175	+1.555456	+0.631618	-0.007813
9						+4.121220	+1.204447	-0.006173
10						+18.874179	+2.477292	-0.005000
11							+6.236775	-0.004132
12							+27.611187	-0.003472

Tabelle 2
Die Eigenwerte des Hamilton-Operators des Wasserstoffatoms in Matrixdarstellung in Abhängigkeit von der Dimension für $l=0$ und $\eta=0.25$ (*s-Zustände*).

$\frac{N}{n}$	1	2	4	6	8	10	12	14	Exakt
1	-0.218750	-0.308156	-0.421641	-0.474578	-0.493476	-0.498600	-0.499732	-0.499952	-0.500000
2		-0.087677	-0.117715	-0.124375	-0.124972	-0.125000	-0.125000	-0.125000	-0.125000
3			-0.054395	-0.055545	-0.055556	-0.055556	-0.055556	-0.055556	-0.055556
4			-0.031250	-0.031250	-0.031250	-0.031250	-0.031250	-0.031250	-0.031250
5				-0.019397	-0.019995	-0.020000	-0.020000	-0.020000	-0.020000
6				+0.017645	-0.012463	-0.013803	-0.013887	-0.013889	-0.013889
7					+0.006763	-0.007709	-0.009807	-0.010159	-0.010204
8					+0.147615	+0.006565	-0.004104	-0.006786	-0.007813
9						+0.053097	+0.007636	-0.001225	-0.006173
10						+0.379754	+0.035204	+0.008886	-0.005000
11							+0.122497	+0.028661	-0.004132
12							+0.718997	+0.074036	-0.003472
13								+0.216287	-0.002959
14								+1.165111	-0.002551

Tabelle 3. Die Eigenwerte des Hamilton-Operators des Wasserstoffatoms in Matrixdarstellung in Abhängigkeit von η bei gleicher Dimension ($N=8$).

$\frac{\eta}{n}$	0.15	0.25	0.4	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	Exakt
1	-0.435313	-0.493476	-0.499942	-0.499999	-0.500000	-0.500000	-0.499999	-0.499942	-0.499443	-0.500000
2	-0.119633	-0.124972	-0.125000	-0.125000	-0.124972	-0.121870	-0.103256	-0.057167	+0.020238	-0.125000
3	-0.054608	-0.055556	-0.055550	-0.055554	-0.044109	+0.029077	+0.186448	+0.432055	+0.761428	-0.055556
4	-0.031033	-0.031250	-0.031148	-0.029530	+0.062225	+0.324621	+0.770264	+1.394715	+2.195722	-0.031250
5	-0.019949	-0.019995	-0.014335	+0.002199	+0.283311	+0.928707	+1.936729	+3.297818	+5.015852	-0.020000
6	-0.013868	-0.012463	+0.023127	+0.080665	+0.814670	+2.304783	+4.560144	+7.560744	+11.313986	-0.013889
7	-0.010077	+0.006763	+0.146375	+0.331755	+2.411367	+6.394510	+12.278970	+20.047858	+29.705406	-0.010204
8	-0.003332	+0.147615	+0.982015	+1.962131	+11.759175	+29.620604	+55.534216	+89.490533	+131.486680	-0.007813

sieben mittels des Ritzschen Prinzips die diskreten Funktionen niedriger Energie heraus, so müssen die verbleibenden Funktionen im wesentlichen Kontinuumsanteile haben.

Damit soll natürlich nicht behauptet werden, daß diese Funktionen als Näherungen für wirkliche Kontinuumsfunktionen, bzw. besser Kontinuums-Eigen-differentiale (denn nur letztere bilden mit den diskreten Funktionen ein im herkömmlichen Sinn orthonormales System) darstellen. Das ist zumindest für eine endliche Basis sicher nicht der Fall. Welchen Sinn das Variationsprinzip für Kontinuumszustände hat, soll hier nicht diskutiert werden. Man kann aber jedenfalls sagen, daß bei der Behandlung eines quantenmechanischen Problems in Matrixdarstellung unter Verwendung eines endlichen Ausschnittes einer vollständigen Basis das Kontinuum sich bereits bei einer sehr kleinen Dimension bemerkbar macht.

Die positiven Energiewerte lassen sich zurückdrängen, wenn es gelingt, $\text{Spur}(H)$ zu verkleinern. Das ist — bei endlichem und festem N — nur möglich durch Verkleinerung von η . Wie sich diese Verkleinerung auswirkt, sieht man an Hand von Tab. 2 bis 3. Will man gleichzeitig gute Ergebnisse für den Grundzustand und möglichst viele angeregte Zustände erhalten, empfiehlt es sich, die Vergrößerung von N und die Verkleinerung von η zu kombinieren. Zum Beispiel erhält man mit $N = 14$ und $\eta = 0.25$ sehr gute Näherungen für die ersten sieben Energie-Niveaus des Wasserstoffs (Tab. 2).

Diese Diskussion wirft ein Licht auf andere Beobachtungen, die in letzter Zeit bei quantenmechanischen Rechnungen gemacht wurden. Beispielsweise wurde bemängelt [7], daß die Energien für die angeregten Zustände bei der *MO-LCAO*-Methode nicht gegen die Ionisationsgrenze konvergieren, d. h. daß angeregte *molecular orbitals* Energien haben, die höher liegen als das Ionisationspotential. Natürlich sind die *atomic orbitals* der *LCAO*-Basis nicht ohne weiteres mit den vollständigen Laguerre-Funktionen zu vergleichen. Trotzdem gilt zweifellos auch hier, daß eine Basis, die den Grundzustand gut darstellt, nicht notwendigerweise auch gute Näherungen für die angeregten Zustände ergibt. Umgekehrt ist aber auch die Tatsache, daß die *LCAO*-Basis die Rydberg-Serien eines Moleküls nicht zu erfassen erlaubt, kein Argument dagegen, daß sie doch viele Eigenschaften des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes richtig zu beschreiben geeignet ist.

Legt man nicht Wert darauf, einen möglichst großen Ausschnitt des diskreten Energie-Spektrums zu berechnen, sondern interessiert man sich nur für einen Eigenwert, so liegen die Verhältnisse wesentlich günstiger. Man kommt mit einer verhältnismäßig kleinen Basis aus und die Wahl von η ist nicht sehr kritisch (Tab. 3). Bei $N = 8$ sind etwa zur Berechnung des Grundzustandes η -Werte zwischen 0.4 und 2.5 erlaubt.

Diese Tatsache veranlaßt uns zu dem Vorschlag, in η nicht einen Variationsparameter im eigentlichen Sinne zu sehen, d. h. den Wert von η nur in groben Schritten zu variieren, von Fall zu Fall heuristisch plausible Werte zu nehmen (wozu unsere Tabellen Anhaltspunkte geben), nicht aber η durch eine Minimumforderung zu bestimmen. Eine solche Bestimmung wäre auch gar nicht praktisch, da man das optimale η nur durch Probieren finden kann. Es ist i. a. ökonomischer, eine größere Basis zu wählen, als bei kleinerer Basis lange nach dem günstigsten Wert von η zu suchen.

Für jeden Eigenzustand des H -Atoms existiert ein günstiger η -Bereich. (Es sei allerdings bemerkt, daß wegen der Beziehung zwischen Wasserstoff-Eigenfunktionen und vollständigen Laguerre-Funktionen die ns -Wasserstoff-Eigenfunktion sich exakt als Linearkombination der ersten n -Laguerre-Funktionen darstellen läßt, sofern $\eta = Z/n$. Daß hier die optimalen η -Werte dieser Beziehung entsprechen, ist also nicht verwunderlich, bemerkenswerter ist, daß man auch für von diesem optimalen η stark abweichende Werte ähnlich gute Energien erhält.)

Die Verwendung einer abgeänderten Basis für angeregte Zustände ist ein durchaus übliches Verfahren (vgl. etwa [1]), auch die in jüngster Zeit vorgeschlagene *verbesserte MO-Methode* [17], in der für verschiedene *molecular orbitals* verschiedene Exponentialfaktoren der *atomic orbitals* verwendet werden, geht in diese Richtung.

Ein großer Vorteil der Laguerre-Funktionen gegenüber anderen Funktionensätzen besteht schließlich in ihrer Orthogonalität, die nicht nur die Rechnung vereinfacht, sondern die auch gestattet, die Dimension beliebig groß zu wählen, während beispielsweise die einfachen Exponentialfunktionen oder die Gaußschen Funktionen nur bei $N < 5$ (diese Grenze hängt allerdings von der Stellenzahl ab, mit der man rechnet), numerisch als linear unabhängig angesehen werden können [1].

Anwendung auf Mehrelektronen-Atome und Moleküle

Die Hartree-Focksche Methode stellt i. a. eine gute erste Näherung für die Behandlung des quantenmechanischen Mehrteilchenproblems dar. Es liegt deshalb nahe, zunächst zu untersuchen, zu welchem Erfolg die vollständigen Laguerre-Funktionen im Rahmen dieser Methode führen.

Das Problem, die Hartree-Fock-Gleichungen eines Atoms in Matrixdarstellung [19] mit den Laguerre-Funktionen als Basis zu lösen, ist in gewissem Sinne verwandt mit demjenigen, gleichzeitig gute Näherungen für mehrere Eigenwerte des Wasserstoffatoms zu erreichen. Gehen wir davon aus, daß die analytischen Näherungen für die Hartree-Fock-Funktionen, bestimmt nach den Regeln von SLATER [24] oder entnommen den Tabellen von MORSE, YOUNG und HAURWITZ [15] oder DUNCANSON und COULSON [4], das Verhalten der *SCF-orbitals* im großen und ganzen richtig beschreiben, so muß unsere Basis so beschaffen sein, daß sie gleichzeitig gute Näherungen für Slater-Funktionen mit sehr verschiedenen Exponentialfaktoren gibt. Im Falle des Neon-Atoms im Grundzustand sind die Faktoren von r in der Exponentialfunktion [15] $a\mu = 9.75$ für $1s$, $\mu = 2.86$ für $2s$, $c\mu = 2.80$ für $2p$. Man wird hier eine solche Basis verwenden können, die erlaubt, die ersten vier angeregten Zustände des Ne^{9+} -Ions richtig wiederzugeben. Für dieses sind nämlich die Slater-Exponenten 10; 5; 3.3333; 2.5. Durch Vergleich mit den Tabellen sieht man, daß etwa $\eta = 5$ und $N = 12$ oder $\eta = 4$ und $N = 10$ zu wählen ist. (Für $Z \neq 1$ muß man sinngemäß in (8) die Transformation $\eta' = Z \cdot \eta$ durchführen und die Energiewerte in den Tabellen mit Z^2 multiplizieren.)

Wendet man eine Methode an, die auch die Elektronenkorrelation zu erfassen gestattet — das wollen wir in einem anderen Zusammenhang genauer ausführen —, so muß man unter Umständen eine noch größere Basis wählen. Wenn SHULL und LÖWDIN [23] mit der Methode der Konfigurationswechselwirkung nicht den experimentellen Wert für die Energie des Helium-Grundzustandes erhalten, obwohl

Tabelle 4. SCF-Energien und Diagonalelemente des HF-Operators für das He-Atom und die isoelektronischen Ionen

Atom	η	N	diese Arbeit		Vergleichswerte					$E_{\text{exp.}} [14]$
			E_{SCF}	ϵ	$E [5]$	$E [20]$	$E [26]$	$\epsilon [20]$	$\epsilon [26]$	
H ⁻	0.8	4	-0.487443	-0.044305						
	1.0	4	-0.486352	-0.040336						
	0.8	6	-0.487913	-0.046105						
	1.0	6	-0.487822	-0.045533	-0.487825		-0.4885		-0.0464	-0.52773
He	1.5	4	-2.86103	-0.91756						
	1.7	4	-2.86149	-0.91779						
	2.0	4	-2.86158	-0.91768						
	2.5	4	-2.86033	-0.91464						
	2.0	6	-2.86168	-0.91796						
	2.5	6	-2.86166	-0.91789	-2.86167	-2.86167	-2.8616	-0.91795	-0.918	-2.90376 [6]
Li ⁺	3.0	4	-7.23636	-2.79227						
	3.5	4	-7.23619	-2.79182						
	3.0	6	-7.23641	-2.79236	-7.23640	-7.23641	-7.236	-2.79236	-2.792	-7.28039
Be ²⁺	4.0	4	-13.61124	-5.66703						
	4.0	6	-13.61130	-5.66711	-13.61130	-13.61130	-13.611	-5.66711	-5.667	-13.6572
B ³⁺	5.0	4	-21.98616	-9.54189						
	5.0	6	-21.98624	-9.54198	-21.98623	-21.98623	-21.986	-9.54198	-9.542	-22.0357
C ⁴⁺	6.0	4	-32.36111	-14.41679						
	6.0	6	-32.36120	-14.41689	-32.36119	-32.36119	-32.363	-14.41689	-14.418	-32.4171
N ⁵⁺	7.0	4	-44.73608	-20.29173						
	7.0	6	-44.73617	-20.29183	-44.73616	-44.73616		-20.29183		-44.80290
O ⁶⁺	8.0	4	-59.11106	-27.16667						
	8.0	6	-59.11116	-27.16679	-59.11114	-59.11114		-27.16679		-59.19387

Tabelle 5. Koeffizienten der SCF-orbitals des Heliums und der isoelektronischen Ionen, entwickelt nach vollständigen Laguerre-Funktionen, unter Beschränkung auf $l = 0, m = 0$, mit $\eta = Z$ und $N = 6$.

	H ⁻	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ⁶⁺
1s	0.92299904	0.98373175	0.99318501	0.99627764	0.99765923	0.99839353	0.99882955	0.99910952
2s	-0.31343565	-0.16745172	-0.11128895	-0.08308563	-0.06623162	-0.05504458	-0.04708342	-0.04113086
3s	0.49787653	0.06447131	0.03458242	0.02288746	0.01688151	0.01328795	0.01091815	0.00924688
4s	-0.09137023	-0.00780780	0.00009652	0.00160211	0.00190872	0.00190385	0.00180949	0.00169331
5s	0.04630968	0.00375643	0.00154048	0.00108171	0.00088281	0.00076022	0.00067203	0.00060373
6s	-0.01351970	-0.00017169	0.00019658	0.00021747	0.00020497	0.00018846	0.00017281	0.00015891

(vgl. Tab. 4) die von ihnen verwendete Basis vollausreicht, um die SCF-Energie zu berechnen, so liegt das offenbar daran, daß diese Basis eine gute Näherung für das niedrigste *natural orbital*, aber nur schlechte Näherungen für die höheren *natural orbitals* liefert.

Wir beschränken uns hier darauf, die SCF-Energien des Heliums und der Helium-ähnlichen Ionen, berechnet mit Laguerre-Funktionen als Basis der Darstellung anzugeben* (Tab. 5). Die Übereinstimmung mit früher veröffentlichten Werten, ausgehend von numerischen SCF-Funktionen [25, 26] oder von analytischen Darstellungen [5, 20], ist erstaunlich gut. Wählen wir $\eta = Z$, d. h. gleich der Kernladung, so erhält man für $N = 6$ sozusagen die theoretische SCF-Energie, aber bereits für $N = 4$ ist die Abweichung davon kleiner als 10^{-4} . Durch Variation von η [20] kann man auch für $N = 4$ die *theoretischen* Werte erhalten, aber wir wollen η bewußt nicht als eigentlichen Variationsparameter verwenden. Für $N = 6$ hat die Variation von η kaum mehr einen Einfluß.

Einzig das Ion H^- fällt etwas aus der Reihe, auch schon dadurch, daß, während bei den übrigen Ionen 5 bis 12 Iterationen bis zur *Selbst-Konsistenz* ausreichen, bei H^- je nach η und N 20 bis 40 Iterationen nötig sind. Offenbar ist das SCF-orbital des H^- so wenig wasserstoffähnlich, daß hier eine größere Basis als $N = 6$ erforderlich ist.

Zusammen mit den SCF-Energien sind auch die Eigenwerte des Hartree-Fock-Operators angegeben. Die SCF-Funktionen, d. h. ihre Koeffizienten, sind für $\eta = Z$ und $N = 6$ in Tab. 5 zusammengestellt.

Da die Berechnung der exzentrischen Potentialintegrale keine grundsätzlichen Schwierigkeiten macht, eignen sich die vollständigen Laguerre-Funktionen im Prinzip auch für Rechnungen an Molekülen in Einzentrenentwicklung. Die bisherigen Erfahrungen [6] sind nicht sehr ermutigend, das letzte Wort ist aber wohl noch nicht gesprochen. Für Mehrzentrenentwicklungen erscheint der Satz weniger geeignet, weil die Berechnung der Mehrzentren-Elektronenwechselwirkungsintegrale überaus problematisch ist, ganz abgesehen von den Schwierigkeiten, die die Übervollständigkeit einer Mehrzentrenbasis mit sich bringt.

* Die SCF-Orbitale sind notwendigerweise [19] reine s -Funktionen, d. h. es genügt die Beschränkung auf Basis-Funktionen mit $l = 0$.

Die *SCF*-Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit einem vollautomatischen Programm, abgefaßt in *Fortran*, bei dem nur Z , η und N als Daten eingegeben wurden, auf der Elektronenrechenmaschine IBM 1620 durchgeführt. Die Elektronenwechselwirkungsintegrale zwischen Laguerre-Funktionen für $\eta = 1$ (sie sind η proportional) haben wir ein für allemal berechnet und vor der *SCF*-Rechnung eingelesen. Das Programm für diese Integrale wurde im *SPS*-Code mit gleitendem Komma und variabler Stellenzahl abgefaßt. Für die intermediär auftretenden Eigenwertprobleme bedienten wir uns der Gradienten- oder *steepest descent*-Methode [9]. Für die Eigenwertprobleme im ersten Teil der Arbeit benutzten wir die klassische Jakobische Methode.

Der Verfasser dankt Herrn Prof. Dr. B. PULLMAN von der Faculté des Sciences der Universität Paris dafür, daß er die Arbeit in dessen Institut, dem Laboratoire de Chimie Théorique durchführen konnte und daß ihm dort die Elektronenrechenmaschine IBM 1620 zur Verfügung stand. Er ist ferner dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Nato-Forschungsspendiums zu besonderem Dank verpflichtet. Schließlich ist an dieser Stelle Herrn Dr. G. BERTHIER für viele wertvolle Hinweise und Diskussionen Dank zu sagen.

Literatur

- [1] BAILEY, T. L., and J. L. KINSEY: Preprint Nr. 45, Juli 1960. Quantum Chemistry Group, Uppsala.
- [2] BROWNE, J. C., and J. MILLER: J. chem. Physics **36**, 2324 (1962).
- [3] CONDON, E. U., and G. H. SHORTLEY: The Theory of Atomic Spectra, Cambridge: University Press 1951.
- [4] DUNCANSON, W. F., and C. A. COULSON: Proc. Royal Soc. Edinburgh A **62**, 37 (1944).
- [5] GREEN, L. C., M. M. MULDER, M. N. LEWIS and J. W. WOLL: Physic. Rev. **93**, 757 (1954).
- [6] HAGSTROM, S., and H. SHULL: J. chem. Physics **30**, 1314 (1959).
- [7] HARTMANN, H.: Z. Naturforsch. **15a**, 993 (1960).
- [8] HARTREE, D.: Proc. Cambridge phil. Soc. **24**, 89 (1928).
- [9] HESTENES, M. R., and W. KARUSH: J. Research N.B.S. **47**, 45 (1951).
- [10] HIRSCHFELDER, J. O., and P. O. LÖWDIN: Mol. Physics **2**, 229 (1959).
- [11] HOLØIEN, E.: Physic. Rev. **104**, 1301 (1956).
- [12] HYLLEAAS, E. A.: Z. Physik **48**, 469 (1928); **54**, 347 (1929).
- [13] JONES, W. D., and F. L. BROOKS: J. chem. Physics **32**, 124 (1960).
- [14] MOORE, C. E.: Atomic Energy Levels, Ntl. Bur. Stand. Circ. No. 467, Washington 1949.
- [15] MORSE, P. M., L. A. YOUNG and E. S. HAURWITZ: Physic. Rev. **48**, 948 (1935).
- [16] PEKERIS, C. L.: Physic. Rev. **112**, 1649 (1958).
- [17] PHILLIPSON, P. E., and R. S. MULLIKEN: J. chem. Phys. **28**, 1248 (1958).
- [18] PREUSS, H.: Grundriß der Quantenchemie, S. 41. Mannheim: Bibliograph. Inst. 1962.
- [19] ROTHHAAN, C. C. J.: Rev. mod. Physics **23**, 69 (1951).
- [20] ROTHHAAN, C. C. J., L. M. SACHS and A. W. WEISS: Rev. mod. Physics **32**, 186 (1960).
- [21] SCHRÖDINGER, E.: Ann. Physik, 4. Folge, **80**, 483 (1926).
- [22] SHULL, H., and G. G. HALL: Nature **184**, 1559 (1959).
- [23] —, and P. O. LÖWDIN: J. chem. Physics **30**, 617 (1959).
- [24] SLATER, J. C.: Physic. Rev. **36**, 57 (1930).
- [25] WILSON, W. S.: Physic. Rev. **48**, 536 (1935).
- [26] ZIUNAITIS, G. K., W. W. KYBARTAS und A. P. JUCYS: Optika i Spektroskopia (UdSSR) **1**, 5 (1956).

(Eingegangen am 3. Januar 1963)