

Laboratoire de chimie théorique, Université de Paris

Die Lösung des quantenmechanischen Zwei-Elektronenproblems durch unmittelbare Bestimmung der natürlichen Einelektronenfunktionen

I. Theorie

Von

WERNER KUTZELNIGG

Die Konvergenzschwierigkeiten bei der Methode der Konfigurationswechselwirkung lassen sich überwinden, wenn man als Basis die von LÖWDIN definierten natürlichen Einelektronenfunktionen (*NO*) verwendet. Diese lassen sich im Zweielektronenfall verhältnismäßig einfach als Lösungen eines Systems von Integrodifferentialgleichungen iterativ berechnen, wobei das anschauliche Hartree-Fock-Schema als erste Näherung dient. Eine Diskussion der Entartung der Dichtematrix 1. Ordnung und der Symmetrieeigenschaften der *NO* legt verschiedene Ansätze und entsprechend verschiedene Gleichungssysteme für einen Singlett-Grundzustand, einen nicht-symmetrischen Singlett- und einen Triplet-Zustand nahe.

The convergence difficulties in the method of configurational interaction can be overcome by the use of LÖWDIN's natural orbitals (*NO*) as basis functions. In the two electron case these can be determined rather easily as the solutions of a system of integro-differential equations by an iteration method of which the conventional Hartree-Fock-Scheme is the first approximation. The discussion of the degeneracy of the first order density matrix and the symmetry properties of the *NO* suggests different forms of the natural expansion as well as different systems of equations for a ground state, a non symmetrical singlet and a triplet state.

Les difficultés de convergence rencontrées dans la méthode d'interaction de configurations peuvent être surmontées si l'on se sert des orbitales naturelles, définies par LÖWDIN, comme base. Dans le cas de deux électrons celles-ci peuvent être obtenues comme solutions d'un système d'équations intégrodifférentielles. On résout ce système d'une manière assez simple par un procédé itératif dont la méthode de Hartree-Fock est la première approximation. Une discussion de la dégénérescence de la matrice densité du premier ordre nous mène à utiliser des développements différents pour l'état fondamental, l'état singlet non-symétrique et l'état triplet.

Einleitung

Das quantenmechanische Mehrteilchenproblem ist in mathematisch geschlossener Form nicht lösbar. Unter den auf dem Variationsprinzip basierenden Methoden, die im Prinzip eine beliebig genaue Lösung der Schrödingergleichung gestatten, zeichnet sich die sog. Konfigurationswechselwirkung durch formale Einfachheit und universelle Anwendbarkeit aus. Voraussetzung für ihre erfolgreiche Anwendung ist allerdings eine günstige Wahl der Basis von Einelektronenfunktionen. Andernfalls treten zu hochgradige Säkulargleichungen auf, und die Konvergenz gegen die exakte Funktion wird zu schlecht.

Die optimale Basis für ein bestimmtes Problem stellen die von LÖWDIN [23] definierten natürlichen Einelektronenfunktionen dar. Diese lassen sich — jeden-

falls für Zweielektronensysteme — in einfacher Weise unmittelbar, d.h. ohne vorherige Kenntnis der gesuchten Mehrelektronenfunktion, berechnen. Bei dem Verfahren, das wir vorschlagen, und dessen Erweiterung auf Mehrelektronensysteme keine grundsätzlichen Schwierigkeiten zu bereiten scheint, wird die Zweielektronenfunktion in sukzessiver Näherung aufgebaut, wobei das anschauliche Modell der unabhängigen Teilchen (das Hartree-Fock-Schema) die erste Näherung darstellt.

Die Methode der Konfigurationswechselwirkung

Im Zweielektronenfall ist (in der nichtrelativistischen Näherung, auf die wir uns grundsätzlich beschränken wollen) die Trennung von Orts- und Spinvariablen immer möglich. Sei Ψ eine Orts-Spin-Funktion, Φ eine reine Orts- und σ eine reine Spinfunktion, so gilt:

$$\Psi(1,2) = \Phi(1,2) \cdot \sigma(1,2). \quad (1)$$

Für einen Singlett-Zustand ist Φ symmetrisch in bezug auf die Vertauschung der Elektronen, für ein Triplet antisymmetrisch. Φ ist Lösung der Schrödingergleichung (2) oder (was gleichbedeutend ist) absolutes Minimum der Extremalforderung (3) mit der Nebenbedingung, daß Φ normiert ist.

$$\mathfrak{H}(1,2)\Phi(1,2) = E\Phi(1,2) \quad (2)$$

$$\mathfrak{H}(1,2) = H(1) + H(2) + 1/r_{12}$$

$$(\Phi, \mathfrak{H}\Phi) = \text{Min!} \quad (3)$$

Es sei φ_i ein (orthonormaler) Satz von spinfreien Einelektronenfunktionen, dann läßt sich Φ entwickeln

$$\Phi = \sum_{i,j} c_{ij} \varphi_i(1) \varphi_j(2). \quad (4)$$

Definiert man die Integrale

$$H_{ik} \equiv (\varphi_i, H\varphi_k)$$

$$(ik | jl) \equiv \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k(1) \varphi_l(2) d\tau_1 d\tau_2, \quad (5)$$

so lassen sich die c_{ik} aus der Säkulargleichung (6) berechnen.

$$\sum_{i,j} c_{ij} \cdot [ij, kl] = E \cdot c_{kl} \quad (6)$$

$$[ij, kl] \equiv H_{ik} \delta_{jl} + H_{jl} \delta_{ik} + (ik | jl). \quad (7)$$

Dieser klassische Ansatz konvergiert *i.a.* nur schlecht, sofern die Basis φ_i nicht bestimmten Forderungen genügt. Fordert man, daß (6) mit einer möglichst kleinen Dimension eine möglichst gute Lösung ergibt, so erhält man als Bedingung, daß die φ_i die von LÖWDIN [23] definierten natürlichen Einelektronenfunktionen sind.

Anstatt eine kleine Dimension von (6) anzustreben, kann man auch dafür sorgen, daß diese Säkulargleichung so beschaffen ist, daß man ihren niedrigsten Eigenwert und den zugehörigen Eigenvektor in guter Näherung durch einen Störungsansatz berechnen kann, ohne (6) wirklich zu lösen. Die Voraussetzung für die Anwendung der Störungsrechnung ist dann gegeben, wenn φ_1 der Hartree-Fock-Gleichung (8) genügt.

$$(H + J^1) \varphi_1 = \lambda_1 \varphi_1$$

$$J^1 \varphi(1) \equiv \int \varphi(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_1^*(2) \varphi_1(2) d\tau_2. \quad (8)$$

In diesem Fall liegt nämlich das Matrixelement $[11,11] \equiv E_{SCF} \equiv E_{HF}$ so nahe an E (der exakten nicht-relativistischen Energie), dem niedrigsten Eigenwert von (6), wie das ein einzelnes Matrixelement überhaupt sein kann. Außerdem verschwinden alle Wechselwirkungsmatrixelemente zwischen der Grundkonfiguration $\Phi^0 = \varphi_1(1) \varphi_1(2)$ und sämtlichen „einfach angeregten“ Funktionen $\varphi_1(1) \varphi_i(2)$ (Brillouinsches Theorem [5, 29, 31]).

Die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation durch eine störungstheoretische Behandlung der Konfigurationswechselwirkung [43—47] ist deshalb so verlockend, weil das anschauliche und vertraute Hartree-Fock Schema dabei als erste Näherung dient. Nachteile sind, daß der störungstheoretische Formalismus keineswegs besonders einfach ist (Gleichungen 9—11), dabei ist ω die Störung erster Ordnung der Funktion, ΔE die Korrelationsenergie [24]), und die Tatsache, daß die Störungstheorie eben doch auf einer bestimmten Näherungsstufe halt macht. Schließlich gibt die Störungsrechnung nicht ohne weiteres obere Grenzen für die Energie — im Gegensatz zu den Methoden, wo (6) wirklich gelöst wird. Alle diese Schwierigkeiten fallen allerdings weg, wenn man Störungsrechnung und natürliche Entwicklung kombiniert.

$$\mathfrak{M}(1,2) \equiv 1/r_{12} - J^1(1) - J^1(2) + (11 | 11) \quad (9)$$

$$(\mathfrak{S} - E_{SCF}) \omega = -\mathfrak{M} \Phi \quad (10)$$

$$\Delta E = (\omega, \mathfrak{M} \Phi) / [1 + (\omega, \omega)] \sim (\omega, \mathfrak{M} \Phi). \quad (11)$$

Die natürlichen Einelektronenfunktionen

Es seien zunächst die spinfreien Dichtematrizen 2. und 1. Ordnung für ein Zweiteilchensystem definiert. Wir schließen uns an die Nomenklatur und Normierung McWENNY'S [28, 29] an, von der diejenigen anderer Autoren [7, 23] etwas abweichen.

$$P_2(1,2; 1', 2') = 2 \Phi(1,2) \Phi^*(1', 2') \quad (12)$$

$$P_1(1,1') = 2 \int \Phi(1,2) \Phi^*(1',2) d\tau_2 = 2 \sum_{i,j,k} c_{ij} c_{kj} \varphi_i(1) \varphi_k(1'). \quad (13)$$

P_1 hat als Matrix im Hilbertraum die Elemente

$$[P_1]_{ik} = 2 \sum_j c_{ij} c_{kj}^*. \quad (14)$$

Da $[P_1]$ eine hermitesche Matrix ist, läßt sie sich durch eine unitäre Transformation der Basis (15) auf Diagonalgestalt (16) bringen.

$$\chi_i = \sum_k U_{ik} \varphi_k \quad (15)$$

$$P_1 = \sum_i v_i \chi_i(1) \chi_i^*(1)$$

$$[P_1]_{ik} = \delta_{ik} v_i = \sum_j b_{ij} b_{kj}^*. \quad (16)$$

Dabei sind b_{ij} die Koeffizienten von Φ in der „natürlichen Entwicklung“ (17).

$$\Phi = \sum_{ij} b_{ij} \chi_i(1) \chi_j(2). \quad (17)$$

Nach LÖWDIN [23] bezeichnet man die χ_i als „natural orbitals“ (*NO*), wofür die deutsche Bezeichnung „natürlichen Einelektronenfunktionen“ vorgeschlagen wurde [34]. Die ν_i heißen die Besetzungszahlen (occupation numbers) der entsprechenden χ_i . Es läßt sich zeigen [6, 23, 37], daß $0 \leq \nu_i \leq 2$ für ein Singlett und $0 \leq \nu_i \leq 1$ für ein Triplett gilt. Ferner ist $\sum_i \nu_i = 2$. Die *NO* sind nur dann eindeutig definiert, wenn $[P_1]$ nicht entartet ist. Diese Voraussetzung ist allerdings in der Regel nicht erfüllt.

Die Verwendung der *NO* in der Säkulargleichung (6) zur Lösung des quantenmechanischen Problems scheint zunächst daran zu scheitern, daß die χ_i a priori nicht bekannt sind, sondern daß vielmehr zu ihrer Bestimmung gemäß (15), (16) die Kenntnis von Φ , d. h. die Lösung der Schrödingergleichung (2) bereits vorausgesetzt wird. Tatsächlich wurden natürliche Einelektronenfunktionen bisher auch nur indirekt bestimmt, entweder anschließend an eine herkömmliche (d. h. schlecht konvergierende) Konfigurationswechselwirkung [41] oder ausgehend von auf andere Weise gewonnenen Zweielektronenfunktionen [2, 8, 39].

Die unmittelbare Bestimmung der natürlichen Einelektronenfunktionen

Es liegt nahe und es wurde schon verschiedentlich vorgeschlagen [16—18, 23], die optimalen Basisfunktionen dadurch zu bestimmen, daß man das Energieintegral (3) nicht nur nach den Koeffizienten c_{ij} , sondern auch nach den Funktionen φ_i minimisiert. Da die Variation der φ_i nicht unabhängig von derjenigen der c_{ij} ist (vgl. [42]), ist dieses Verfahren nur unter bestimmten Zusatzvoraussetzungen zulässig. Bezüglich der Variation der φ_i wollen wir zwei Fälle unterscheiden:

Im ersten Fall lassen wir nur solche Variationen der φ_i zu, bei denen der Unterraum des Hilbertraums, den die φ_i aufspannen, invariant bleibt. Invariant ist dieser bekanntlich gegenüber jeder unitären Transformation der Basis. Behandeln wir unser Problem in Matrixdarstellung mit einer festen Ausgangsbasis, so liegt immer dieser Fall vor. Insbesondere gilt das auch für den Grenzfall einer vollständigen Basis. Das absolute Minimum der Energie wird bereits durch bloße Variation der c_{ij} erreicht. Durch zusätzliche Variation der φ_i läßt es sich nicht mehr verbessern. Es gibt bei dieser Betrachtungsweise keinen ausgezeichneten Satz von Basisfunktionen. Man kann indessen sehr wohl nach den c_{ij} und den φ_i gleichzeitig minimisieren, wenn man der Tatsache, daß diese Variationen nicht unabhängig voneinander sind, Rechnung trägt, indem man etwa gewisse Relationen zwischen den c_{ij} und den φ_i , und zwar genau so viele, daß die Übervollständigkeit der Variationsparameter beseitigt wird, als Nebenbedingungen, versehen mit Lagrange-Multiplikatoren hinzufügt. Als solche Zusatzbedingung bietet sich die Forderung an, daß die Dichtematrix 1. Ordnung Diagonalgestalt haben soll, d. h. daß (16) gilt. Bei Berücksichtigung dieser Zusatzbedingung werden die Variationen der φ_i und der c_{ij} wieder unabhängig voneinander.

Im zweiten Fall sei die Basis endlich gedacht, und es werden beliebige Variationen der φ_i zugelassen. Offenbar kann man dann durch Variation der φ_i den Unterraum des Hilbertraums, den diese aufspannen, variieren und damit das Energieminimum verbessern [23]. Man erhält die sog. „erweiterten Hartree-Fock-Gleichungen“ [23, 16—18, 42]. Allerdings ist auch hier zu bedenken, daß die

Variationen der φ_i und der c_{ij} nicht unabhängig voneinander sind, denn für bestimmte Variationen bleibt der Unterraum des Hilbertraums und damit auch das Energieminimum automatisch invariant, so daß man auch hier Nebenbedingungen, etwa (16) hinzufügen muß. Das kann dann unterbleiben, wenn bei einer Entwicklung mit nur wenigen Konfigurationen die c_{ij} durch Symmetrieforderungen bereits eindeutig bestimmt sind, so daß man nach ihnen gar nicht variiert, oder wenn der Ansatz (17) notwendig die Diagonalgestalt von P_1 bedingt. Für den allgemeinen Fall sind jedenfalls die Löwdinschen Gleichungen [23] unvollständig, weil bei deren Ableitung zwar die Diagonalgestalt von P_1 explizit berücksichtigt, aber die Variation von P_2 zu Unrecht als von den übrigen Variationen unabhängig angesehen wurde.

Die obigen Überlegungen gelten im Prinzip für den allgemeinen Fall der n -Elektronensysteme. Bei Zweielektronensystemen bietet sich noch ein einfacherer Weg an. Betrachten wir als Beispiel einen Singlettzustand. Eine feste Basis von orthonormalen Eielektronenfunktionen φ_i ($i = 1, \dots, N$) sei gegeben. Eine beliebige andere Eielektronenfunktion $\psi_k = \sum_i a_k^i \varphi_i$ ist durch N -Koeffizienten a_k^i bestimmt, sofern man die Normierung von ψ_k — wie üblich — als Nebenbedingung berücksichtigt. Die Funktion Φ ist gemäß (4) durch N^2 -Koeffizienten c_{ij} bestimmt, von denen wegen $c_{ij} = c_{ji}$ nur $M = N(N+1)/2$ unabhängig sind, sofern man wieder die Normierung von Φ als Nebenbedingung ansieht. Die natürlichen Eielektronenfunktionen χ_i sind durch die unitäre Matrix U_{ik} gemäß (15) bestimmt, diese hat $M' = N(N-1)/2$ unabhängige Elemente. Variiert man also die Basisfunktionen φ_i , so verbleiben noch $M - M' = N$ unabhängige Variationsparameter. Von den M -Koeffizienten c_{ij} darf man also nur N -Koeffizienten variieren oder man muß $M - N = M'$ weitere Nebenbedingungen hinzufügen, d. h. z. B. die M' -Gleichungen (16). In der natürlichen Entwicklung (17) dürfen nur N -Koeffizienten voneinander unabhängig sein. Gelingt es, (17) so zu formulieren, daß überhaupt nur N -Koeffizienten auftreten, so ist das Problem praktisch gelöst, denn dann kann man nach den c_{ij} und den φ_i unabhängig minimisieren, ohne sich um Nebenbedingungen zu kümmern. Eine solche Formulierung ist aber immer möglich.

Die natürliche Entwicklung einer Zweielektronenfunktion

Bezeichnen wir die Matrix der Koeffizienten b_{ij} in (17) als B , so ist B eine normale Matrix, denn nach (16) ist

$$B B^\dagger = B^\dagger B = [P_1]. \quad (18)$$

B wird also durch eine unitäre Transformation auf Diagonalgestalt gebracht, und zwar durch die gleiche wie B^\dagger , die Eigenwerte μ_i von B und μ_i' von B^\dagger sind paarweise konjugiert komplex und stehen mit Diagonalelementen ν_i von P_1 im Zusammenhang

$$\mu_i \mu_i^* = \nu_i. \quad (19)$$

Man erkennt leicht, daß B und $[P_1]$ vertauschbar sind, denn

$$[P_1] B = B B^\dagger B = B [P_1]. \quad (20)$$

Nach einem bekannten Satz der Matrizenrechnung ist eine Matrix B nur dann mit einer Diagonalmatrix D vertauschbar, wenn B derartig faktorisiert ist, daß B_{ij}

nur dann von o verschieden ist, wenn $D_{ii} = D_{jj}$. Die Matrix $A_{ij} = b_{ij}/N_i$ mit $N_i = |\sqrt{\nu_i}|$ ist in der gleichen Weise faktorisiert wie b_{ij} (wegen $N_i = N_j$) und unitär

$$A_{ij} A_{kj}^* = (1/N_i N_k) \delta_{ik} \nu_i = \delta_{ik}. \quad (21)$$

Die natürliche Entwicklung muß also notwendigerweise die Gestalt haben:

$$\begin{aligned} \Phi(1,2) &= \sum_k N_k \Phi_k(1,2) \\ \Phi_k(1,2) &= \sum_{i,j=1}^K A_{ij}^k \chi_i^k(1) \chi_j^k(2). \end{aligned} \quad (22)$$

Dabei ist K der Entartungsgrad (die Multiplizität) des Eigenwertes ν_k von P_1 , A_{ij}^k eine unitäre Matrix der Dimension K , χ_i^k und χ_j^k sind NO mit der gleichen Besetzungszahl — nur solche „mischen miteinander“. Die Funktionen Φ_i und Φ_k sind normiert und „stark orthogonal“ zueinander, d. h. bereits die Integration über die Koordinaten eines Elektrons $\int \Phi_i \Phi_k d\tau_1$ ergibt null.

Wenn P_1 nicht entartet ist, so wird aus (22) die bereits von SHULL und LÖWDIN [41] angegebene Entwicklung

$$\Phi(1,2) = \sum_k N_k \chi_k(1) \chi_k(2). \quad (23)$$

Ist P_1 entartet — und das ist in der Regel der Fall — so ist die Form (23) zwar hinreichende, aber nicht notwendige Bedingung für die Diagonalgestalt von P_1 .

Sieht man von einer zufälligen Entartung ab, so beruht die Entartung von P_1 auf gewissen Symmetrieforderungen, denen Φ genügen muß — einerseits der Symmetrie, bzw. Antisymmetrie in bezug auf die Vertauschung der Elektronen, andererseits der Forderung, daß Φ sich wie eine irreduzible Darstellung der Symmetriegruppe des Systems transformieren soll, bzw. Eigenfunktion der mit dem Hamiltonoperator vertauschbaren Operatoren des Drehimpulses sein soll. Wir wollen abgekürzt davon sprechen, daß Φ reine Symmetriefunktion sein soll. Es liegt nahe, die durch die Entartung bedingte Mehrdeutigkeit der NO (ähnlich wie das in der Hartree-Fock'schen Theorie üblich ist) [35] — soweit das mit ihrer Definition vereinbar ist — durch die Forderung zu beseitigen, daß auch die NO reine Symmetriefunktionen sein sollen. In einigen wichtigen Fällen gelingt es tatsächlich, in dieser Weise die Definition der NO zu verschärfen. Das soll im nächsten Abschnitt gezeigt werden. Eine genauere Diskussion des Problems soll an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Anstelle der natürlichen Entwicklung (22) empfiehlt sich eine abgewandelte Formulierung dann, wenn die Funktion Φ reell ist. Das ist sicher der Fall, wenn Φ nicht entartet ist, denn mit Φ ist immer auch Φ^* Lösung der Schrödingergleichung zur gleichen Energie. Wenn Φ reell ist, so kann man leicht zeigen (24), (25), daß zu χ_i auch χ_i^* ein NO ist, und zwar mit der gleichen Besetzungszahl. Wenn χ_i komplex ist, ist ν_i zweifach entartet.

$$\sum_{i,j} b_{ij} \chi_i(1) \chi_j(2) = \sum_{i,j} b_{ij}^* \chi_i^*(1) \chi_j^*(2) \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i,j,k} b_{ij} b_{kj}^* \chi_i(1) \chi_k^*(1') &= \sum_{i,j,k} b_{ij}^* b_{kj} \chi_i^*(1) \chi_k(1') = \sum_i \nu_i \chi_i(1) \chi_i^*(1') \\ &= \sum_i \nu_i \chi_i^*(1) \chi_i(1'). \end{aligned} \quad (25)$$

Man kann dann statt (17) auch schreiben

$$\Phi = \sum_{i,j} d_{ij} \chi_i(1) \chi_j^*(2). \quad (26)$$

Man sieht leicht, daß d_{ij} hermitisch (für ein Singlett), bzw. antihermitisch (für ein Triplett) ist und infolgedessen reelle, bzw. rein imaginäre Eigenwerte hat.

$$\sum_{i,j} d_{ij} \chi_i(1) \chi_j^*(2) = \sum_{i,j} d_{ji} \chi_j(1) \chi_i^*(2) = \sum_{i,j} d_{ji}^* \chi_j^*(1) \chi_i(2) = \pm \sum_{i,j} d_{ji}^* \chi_j^*(2) \chi_i(1) \quad (27)$$

d_{ij} ist in der gleichen Weise faktorisiert wie b_{ij} . Die Φ_k in (22) werden damit zu

$$\Phi_k = \sum_{i,j=1}^K D_{ij}^k \chi_i^k(1) \chi_j^{k*}(2) \quad (28)$$

wobei D jetzt sowohl hermitisch (bzw. antihermitisch) und unitär ist und deshalb die Eigenwerte ± 1 (bzw. $\pm i$) hat. Wenn keine weiteren Ursachen für eine Entartung von P_1 vorhanden sind, erhält man für die natürliche Entwicklung:

$$\Phi(1,2) = \sum_i c_i \chi_i(1) \chi_i^*(2) = \sum_i c_i \chi_i^*(1) \chi_i(2). \quad (29)$$

Hierbei sind alle Koeffizienten c_i reell.

*Symmetrie-Eigenschaften der natürlichen Einelektronenfunktionen
und Entartung der Dichtematrix 1. Ordnung*

Die Funktion $\Phi(1,2)$ muß sich wie eine irreduzible Darstellung der Symmetriegruppe transformieren. Es sei zunächst angenommen, daß diese nicht entartet sei, bzw. wir beschränken uns auf eine nicht entartete Untergruppe und wählen Φ so, daß es irreduzible Darstellung dieser Untergruppe ist. Auf jeden Fall ist dann Φ eindimensionale Darstellung, d. h. wenn R ein beliebiger Symmetrieeoperator der Gruppe ist, so gilt

$$R(1,2) \Phi(1,2) = R(1) R(2) \Phi(1,2) = A \Phi(1,2). \quad (30)$$

Die Basisfunktionen in der Entwicklung (4) seien so gewählt, daß sie (eindimensionale) irreduzible Darstellungen der gleichen Gruppe sind.

$$R(1) \varphi_i(1) = \lambda_i \varphi_i(1). \quad (31)$$

Dann ergibt sich:

$$\sum_{i,j} (A - \lambda_i \lambda_j) c_{ij} \varphi_i(1) \varphi_j(2) = 0 \quad (32)$$

d. h. nur solche c_{ij} sind von 0 verschieden, für die $\lambda_i \lambda_j = A$. Für P_1 folgt daraus:

$$[P_1] = \delta(\lambda_i, \lambda_k) \cdot \sum_j c_{ij} c_{kj}^*. \quad (33)$$

Die Dichtematrix ist also nach Symmetrierassen faktorisiert und die NO lassen sich sicher so wählen, daß sie „reine Symmetrie-Funktionen“ sind.

Um die Entartung von P_1 und ihre Konsequenzen zu erkennen, betrachten wir drei verschiedene Fälle.

1. Ein Singlett-Grundzustand (Φ ist reell). Es tritt nur die im vorigen Abschnitt besprochene Entartung auf und die natürliche Entwicklung hat die Gestalt (28). Beschränkt man sich in (28) auf den ersten Term (mit reellem χ_1), so ist das die klassische Formulierung eines Singlett-Grundzustandes im Rahmen des Modells der unabhängigen Teilchen.

2. Φ sei ein Singlett, aber nicht totalsymmetrisch, sondern in bezug auf eine zweizählige Symmetrieeoperation antisymmetrisch. Dann müssen χ_i und χ_j in (17)

verschiedenen Symmetrierassen angehören (ein NO symmetrisch, das andere antisymmetrisch). Alle Diagonalelemente b_{ii} verschwinden. Zu μ_i ist auch $-\mu_i$ Eigenwert, wegen (19) ist deshalb jedes v_i zweifach entartet. Berücksichtigt man dies, sowie die Symmetrie $b_{ij} = b_{ji}$, so vereinfacht sich (22) zu

$$\Phi(1,2) = \sum_i c_i [u_i(1)v_i(2) + v_i(1)u_i(2)], \quad (34)$$

wobei die Gesamtheit der u_i und v_i die NO darstellen, reine Symmetriefunktionen sind und wobei kein u_i gleich einem v_k ist.

Beschränkung auf den Term mit $i = 1$ ergibt wieder den klassischen Ausdruck für einen angeregten Singlettzustand mit anderer Symmetrie als der Grundzustand. Es sei erwähnt, daß die Formulierung (34) für einen angeregten Singlettzustand mit gleicher Symmetrie wie der Grundzustand nicht gilt, weil in diesem Fall die Dichtematrix 1. Ordnung nicht entartet ist. Hier muß man also auf die Form (29) zurückgreifen und insbesondere darauf achten, daß die Funktion Φ zu derjenigen des Grundzustandes orthogonal ist. (Zu den dabei auftretenden Komplikationen vgl. [27, 38, 44].)

3. Ein Tripletzustand. Da $b_{ij} = -b_{ji}$, ist notwendigerweise $b_{ii} = 0$. Das führt in analoger Weise wie soeben zu zweifacher Entartung jeden Eigenwerts von P_1 (vgl. auch [7]) und zu einer Form der natürlichen Entwicklung, wie sie bereits von LÖWDIN und SHULL [25] in etwas anderer Weise abgeleitet wurde.

$$\Phi(1,2) = \sum_i c_i [u_i(1)v_i(2) - v_i(1)u_i(2)]. \quad (35)$$

Der Fall einer nicht-entarteten Symmetriegruppe ist zwar besonders übersichtlich, praktisch wichtiger, jedenfalls für Zweielektronensysteme, sind allerdings einerseits Rotationssymmetrie, andererseits sphärische Symmetrie.

Im ersteren Fall wählen wir sowohl Φ als die φ_i so, daß sie Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators M_z sind, wobei wir deren komplexe Form wählen. Da $M_z(1,2) = M_z(1) + M_z(2)$, ergibt sich durch einfache Argumentation, daß $c_{ij} = 0$, sofern nicht $m_i + m_j = M$ und daß P_1 so faktorisiert ist, daß $m_i = m_k$. Die NO sind also immer so wählbar, daß sie Eigenfunktionen von M_z sind.

Weniger einfach ist der Fall sphärischer Symmetrie. φ_i habe die Quantenzahlen n_i, l_i, m_i . Damit Φ Eigenfunktion von L^2 und M_z mit den Quantenzahlen l und m ist, müssen die c_{ij} in (4) die Form (36) haben, wobei die Klammerausdrücke die Vektor-Kupplungs- oder Clebsch-Gordon-Koeffizienten bedeuten (vgl. [9]) und die Koeffizienten a von m_i und m_j unabhängig sind.

$$c_{ij} = a_{n_i n_j l_i l_j} (l_i m_i l_j m_j | l_i l_j l m). \quad (36)$$

Daraus folgt für die Dichtematrix:

$$[P_1]_{ik} = \delta(m_i, m_k) \sum_{n_j, l_j} a_{n_i n_j l_i l_j} a_{n_k n_j l_k l_j}^* \cdot (l_i m_i l_j m_j | l_i l_j l m) (l_k m_i l_j m_j | l_k l_j l m). \quad (37)$$

Dabei ist $m = m_i + m_j$. P_1 ist in bezug auf m_i faktorisiert, nicht ohne weiteres aber in bezug auf l_i .

Ein wichtiger Sonderfall ist jedoch derjenige mit $l = 0$, wozu i.a. auch der Grundzustand gehört. Dann ist nämlich wegen der Dreiecksungleichung zwischen l_i, l_j und l (vgl. [9]) notwendigerweise $l_i = l_j$, außerdem $m = 0$ und damit $m_i = -m_j$, und die Clebsch-Gordon-Koeffizienten vereinfachen sich zu:

$$(l_i m_i l_i - m_i | l_i l_i 00) = (-1)^{l_i - m_i} \cdot (2l_i + 1)^{-\frac{1}{2}} \quad (38)$$

Das ergibt für P_1 sowie d_{ij} gemäß (26):

$$[P_1]_{ik} = (2l_i + 1)^{-1} \cdot \sum_{n_j} a_{n_i n_j l_i l_j} \cdot a_{n_k n_j l_i l_j}^* \cdot \delta(l_i, l_j) \cdot \delta(m_i, m_j) \quad (39)$$

$$d_{ij} = (-1)^{l_i} \cdot a_{n_i n_j l_i l_j} \cdot (2l_i + 1)^{-\frac{1}{2}} \cdot \delta(l_i, l_j) \cdot \delta(m_i, m_j). \quad (40)$$

Dabei bedienen wir uns der Beziehung [3, 9]

$$\varphi_{n_i l_i m_i}^* = (-1)^{m_i} \cdot \varphi_{n_i l_i -m_i}. \quad (41)$$

In (39) und (40) tritt m_i auf der rechten Seite nicht mehr auf. Diejenigen NO , die sich nur in ihrem m_i unterscheiden, haben die gleiche Besetzungszahl ν_i sowie den gleichen Koeffizienten c_i in der Entwicklung (29). (Bei Verwendung von (23) statt (29) würde das Vorzeichen der Koeffizienten mit m_i oszillieren.)

Die natürliche Entwicklung nimmt also die Form (42) an, wenn man der Einfachheit halber jetzt m , n und l statt m_i , n_i und l_i setzt.

$$\Phi = \sum_{n,l} e_{nl} \sum_m \chi_l(1) \chi_l^*(2) = \sum_{n,l} e_{nl} \cdot f_{nl}(r_1) f_{nl}(r_2) \sum_{m=-l}^{+l} Y_l^m(\vartheta_1, \varphi_1) Y_l^{m*}(\vartheta_2, \varphi_2). \quad (42)$$

Unter Anwendung des Additionstheorems für die Kugelfunktionen läßt sich (42) auf die Form (43) bringen, wobei ϑ_{12} den Winkel zwischen den Radiusvektoren der beiden Elektronen darstellen.

$$\Phi = \sum_l g_l(r_1, r_2) \cdot P_l(\cos \vartheta_{12}). \quad (43)$$

Y sind hierbei die Kugelfunktionen und P_k die Laguerreschen Polynome. Jede Funktion von r_1 , r_2 und ϑ_{12} oder auch von r_1 , r_2 und r_{12} läßt sich gemäß (43) entwickeln [11, 12, 26]. Damit ist der Zusammenhang zwischen natürlicher Entwicklung und klassischen Funktionen für den Grundzustand des Heliumatoms und isoelektronischer Ionen [15, 20, 33] hergestellt.

Die Integro-Differentialgleichungen für die natürlichen Einelektronenfunktionen und ihre Lösung für einen Singlett-Grundzustand

Berechnen wir mit der Funktion (29) die Energie (44), fügen die Normierungsbedingungen (45) und (46) multipliziert mit den Lagrange-Multiplikatoren μ bzw. λ_{ik} hinzu und suchen wir die Bedingungen dafür, daß die Variation der Energie verschwindet, so erhalten wir in herkömmlicher Weise (vgl. etwa [35]) das Gleichungssystem (48), (49). Außer bereits definierten Abkürzungen benutzen wir dabei noch den Roothaanschen Austauschoperator [35] K^i (47).

$$E = 2 \sum_i c_i^2 H_{ii} + \sum_{i,k} c_i c_k (ki | ik) \quad (44)$$

$$\sum_i c_i^2 = 1 \quad (45)$$

$$(\chi_i, \chi_j) = \delta_{ij} \quad (46)$$

$$K^i \varphi(1) = \int \chi_i(1) \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi(2) \tau_2 \quad (47)$$

$$2c_i H_{ii} + \sum_k c_k (ik | ki) = \mu \cdot c_i \quad (48)$$

$$c_i^2 H\chi_i + \sum_k c_i c_k K^k \chi_i = \sum_k \lambda_{ik} \chi_k. \quad (49)$$

Durch multiplizieren von (48) mit c_i und summieren über i erkennt man, daß μ die Bedeutung der Gesamtenergie E hat. (48) ist die Formulierung der Konfigurationswechselwirkung mit natürlichen Funktionen, während (49) so etwas wie einen effektiven Einelektronenoperator für die NO darstellt, in Analogie zum bekannten Hartree-Fock-Operator [13, 35]. Während man sich bei letzterem der Nichtdiagonal-Lagrange-Multiplikatoren durch eine unitäre Transformation entledigen kann, sind die Voraussetzungen für die Zulässigkeit dieser Transformation hier nicht erfüllt. Immerhin ist die Matrix der λ_{ik} nach Symmetrierassen, bzw. Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren faktorisiert, da derartige Funktionen automatisch orthogonal sind und die entsprechenden λ_{ik} sich deshalb erübrigen. Im Prinzip kann man alle λ_{ik} ($i \neq k$) eliminieren, wenn man für die Orthogonalität der Lösungen durch die Einführung von Pseudooperatoren [36] sorgt, oder indem man die Orthogonalität in anderer Weise gewährleistet, wie wir das weiter unten erläutern werden.

Das lineare Gleichungssystem (48) ist nur schwach gekoppelt, denn die Nichtdiagonalelemente sind als Austauschintegrale größenordnungsmäßig sicher viel kleiner als die Diagonalelemente (50), die ja Erwartungswerte von Funktionen des Typs $\chi_i(1)\chi_i(2)$ darstellen. Die Eigenwerte μ_k sind also von den Eigenwerten E_i (50) nicht sehr verschieden (sofern die E_k nicht entartet sind), und

$$E_i = 2 H_{ii} + (ii | ii) \quad (50)$$

insbesondere liegt der niedrigste Eigenwert $\mu_1 \equiv E$ in der Nähe des niedrigsten Diagonalelementes E_1 (dieses ist sicher nicht entartet, jedenfalls für einen Singlett-Grundzustand), der Energie der Grundkonfiguration $\chi_1(1)\chi_1(2)$. In der natürlichen Entwicklung tragen außer der Grundkonfiguration nur zweifach angeregte Konfigurationen bei. In der klassischen störungstheoretischen Behandlung mit der *SCF*-Funktion als erster Näherung tragen einfach angeregte Konfigurationen näherungsweise nichts bei (s. weiter oben). Die geringe Kopplung des Gleichungssystems (48) legt auch hier eine störungstheoretische Behandlung nahe. In erster Näherung ist die Energie des Grundzustandes durch (51) und in zweiter durch (52), (53) gegeben.

$$E = E_1 \quad (51)$$

$$E = E_1 + \sum_k' n_k (1k | k1) \quad (52)$$

$$n_k = (1k | k1) / (E - E_k) \sim (1k | k1) / (E_1 - E_k). \quad (53)$$

Der Strich am Summenzeichen soll immer bedeuten, daß der Summierungsindex von 1 verschieden ist.

Die durch (53) definierten n_i sind Näherungen für die c_i in (28). Sicher ist $E_i > E$. Setzt man jetzt voraus, daß die Austauschintegrale $(1i/i1)$ positiv sind (was i.a. der Fall ist, zumindest für Atome, wenn man die konsequente Definition der Kugelfunktionen [3,9] benutzt), so sind alle n_k — bis auf n_1 — negativ. Die $v_k = c_k^2 \sim n_k^2$ definieren zusammen mit den χ_k die Dichtematrix 1. Ordnung P_1 . Diese beschreibt bekanntlich das System noch nicht vollständig, im Gegensatz zu Φ , das gemäß (28) durch die c_k und die χ_k bestimmt ist. Die in Φ , verglichen mit P_1 zusätzlich enthaltene Information sind die Vorzeichen der c_k . Kennt man diese — etwa auf Grund der obigen Überlegungen — so reicht zusätzlich dazu bereits die Dichtematrix 1. Ordnung aus, um ein Zweielektronensystem zu beschreiben.

Minimieren von (51) nach χ_1 führt zur Hartree-Fock-Gleichung (8), χ_1 ist also in erster Näherung gleich φ_{HF} . Substituiert man die n_k gemäß (53) in (52) und minimiert man nach den χ_k , so erhält man, wenn man anschließend die n_k der Übersichtlichkeit wegen wieder einführt, das Gleichungssystem (54), (55). Dieses kann man auch unmittelbar aus (48), (49) erhalten, indem man die c_k ($k \neq 1$) als klein gegen 1 ansieht und $c_k = n_k$ setzt. Dabei ist daran zu erinnern, daß [35] $K^1 \chi_1 = J^1 \chi_1$ ist.

$$(H + J^1 + \sum_k n_k K^k) \chi_1 = \lambda_{11} \chi_1 + \sum_k' \lambda_{1k} \chi_k \quad (54)$$

$$[n_i (H + K^i) + K^1] \chi_i = \lambda'_{ii} \chi_i + \sum_{k(\neq i)}' \lambda'_{ik} \chi_k, \quad (i \neq 1). \quad (55)$$

Das stark besetzte NO χ_1 kann man — jedenfalls zunächst — nicht aus (54) bestimmen, weil dazu die Kenntnis der anderen χ_k bereits vorausgesetzt wird. Deshalb verwenden wir das aus (8) berechnete φ_{HF} als Näherung für χ_1 und konstruieren damit den in (55) erforderlichen Operator K^1 zur Bestimmung der χ_i .

Da wir die NO letztlich durch eine Minimumsforderung an die Energie bestimmen, erhalten wir besonders gute Näherungen für diejenigen NO , die viel zur Energie beitragen und nur schlechte Näherungen für diejenigen, die praktisch ohne Einfluß auf die Energie sind. Den numerisch berechneten NO mit sehr kleinen Besetzungszahlen kann deshalb nicht allzuviel Bedeutung zugemessen werden, selbst wenn sie indirekt aus besonders guten Variationsfunktionen abgeleitet wurden.

Die abnehmende Bedeutung der NO mit steigendem Index berechtigt uns nun aber zu einem sehr einfachen Verfahren, der Orthogonalität der NO Rechnung zu tragen und uns der Nichtdiagonal-Lagrange-Multiplikatoren zu entledigen. Wir bestimmen nämlich χ_1 frei von jeder Orthogonalitätsforderung, verlangen von χ_2 , indem wir es aus (55), aber mit $\lambda_{ik} = 0$ ($i \neq k$) bestimmen, daß es orthogonal zu dem bereits bekannten χ_1 ist, u. s. f.

Zur Lösung von (55) bedarf man noch einer Anfangsnäherung für die n_i , da zu deren Bestimmung nach (53) die Kenntnis der χ_i schon vorausgesetzt wird. Da die n_i sehr klein sind, setzen wir sie zunächst gleich null, berechnen damit aus (55) ein χ_i , hieraus ein neues n_i , u. s. f. Die „Selbst-Konsistenz“ ist nach wenigen Iterationen erreicht.

Aus den so berechneten χ_i und n_i läßt sich nach (52) eine Näherung für die Energie berechnen. Diese stellt allerdings keine obere Grenze für die tatsächliche Energie dar, weil wir zur Ableitung von (52) den Boden des Variationsprinzips verlassen haben. Es empfiehlt sich deshalb, mit den angenäherten χ_i in die exakte Säkulargleichung (48) einzugehen — deren Lösung wegen ihrer kleinen Dimension keinerlei Schwierigkeiten macht —, um die Energie $E = \mu$ und Koeffizienten c_i zu erhalten, die dem Variationsprinzip gehorchen.

Das soeben skizzierte Verfahren bezeichnen wir als die zweite Näherung. Es soll nicht näher ausgeführt werden, daß man (55) auch ausgehend von (10) erhalten kann, wenn man für die Störfunktion ω eine natürliche Entwicklung ansetzt und daß also ein enger Zusammenhang zwischen dieser Näherung und dem herkömmlichen Störungsansatz besteht.

In der dritten Näherung berechnen wir χ_1 aus (54), d. h. wir tragen dem

Korrelationspotential Rechnung (s. weiter unten), damit erhalten wir neue χ_i aus (55) u.s.f. bis zur Selbstkonsistenz.

Mit den so erhaltenen χ_i kann man schließlich in das exakte System (48), (49) eingehen und dieses bis zur „Selbstkonsistenz“ behandeln. Von besonderer praktischer Bedeutung wird dieser letzte Schritt aber kaum sein, da zumindest für Zweielektronensysteme längst andere Verfahren [15, 20, 33] mit Erfolg zur „beliebig genauen“ numerischen Lösung angewandt wurden. Der Vorteil der hier vorgeschlagenen Methode besteht vielmehr darin, daß bereits einfache Näherungen gute und sehr anschauliche Lösungen geben.

Das Korrelationspotential und die Orbital-Näherung

Ein Zweielektronensystem werde exakt durch die Funktion Φ (1,2) beschrieben. Sucht man diejenige Funktion mit der einfachen Form $\Phi' = \psi(1) \cdot \psi(2)$, die die geringste mittlere quadratische Abweichung von der exakten Funktion hat,

$$\int |\Phi - \Phi'|^2 d\tau_1 d\tau_2 = \text{Min!} \quad (56)$$

so findet man nach LÖWDIN und SHULL [25], daß ψ gleich χ_1 , dem „stark besetzten“ *NO* ist. Dieses Kriterium für die beste Funktion in der Orbital-Näherung ist verschieden von demjenigen, das zur Bestimmung der *SCF*-Funktion $\Phi^0 = \varphi_{HF}(1) \cdot \varphi_{HF}(2)$ dient, denn letztere ist durch die Forderung nach einem Energieminimum bestimmt. Der effektive Hamiltonoperator für χ_1 unterscheidet sich von demjenigen für φ_{HF} — wie man durch Vergleich von (8) und (48) sieht — um den Term:

$$C(1) = (1/c_1) \sum_k c_k K^k(1), \quad (c_1 \sim 1). \quad (57)$$

Wir wollen C als das „Korrelationspotential“ bezeichnen (vgl. dazu auch [43]). Es stellt einen Eielektronenoperator dar und ist nicht mit dem durch (9) definierten „Fluktuationspotential“ zu verwechseln, das ein Zweielektronenoperator ist.

In bezug auf den *SCF*-Operator ist C nur als eine kleine Störung anzusehen, deshalb ist χ_1 von φ_{HF} nicht sehr verschieden. Es sei auf ein numerisches Beispiel am *He*-Atom aus dem zweiten Teil der Arbeit vorgegriffen, um den geringen Unterschied zwischen χ_1 und φ_{HF} anschaulich zu machen. Die primitivste Näherung für φ_{HF} besteht darin, daß man es als eine *1s*-Slater-Funktion darstellt. Als optimaler Orbital-Exponent ergibt sich bekanntlich $\alpha = 1.6875$. Bei näherungsweise Berücksichtigung des Korrelationspotentials erhält man $\alpha = 1.7005$. Die effektive Ladung ist etwas erhöht, weil bei Berücksichtigung der Korrelation die Abschirmung der Kernladung durch das andere Elektron geringer ist als bei einem statischen Modell. Wenn auch χ_1 und φ_{HF} etwas verschieden sind, so ergeben sie doch praktisch die gleiche Energie gemäß (50). Im zitierten Beispiel ist $E_1 = 2.84765$ berechnet mit φ_{HF} und $E_1 = 2.84749$ berechnet mit χ_1 . SHULL und LÖWDIN [25] erhielten mit einer sicher guten Näherung für χ_1 $E_1 = 2.8615$, während $E_{HF} = 2.8617$ a.u. ist. Das Energieminimum ist in der Nähe von E_{HF} sehr flach. Im Gegensatz zur *SCF*-Funktion gilt für $\chi_1(1) \chi_1(2)$ nicht der Virialsatz, weil diese Funktion nicht durch eine Energie-Minimumsforderung bestimmt

ist, trotzdem ist sie im Sinne des Kriteriums (56) eine bessere Näherung für Φ als Φ^0 .

Die besondere Bedeutung des Korrelationspotentials liegt darin, daß die Korrelationsenergie sich als Erwartungswert dieses Operators formulieren läßt.

Aus (48) folgt für die Korrelationsenergie, wenn man die Relation $E_1 = E_{SCF}$ als gültig ansieht:

$$\Delta E = E - E_{SCF} = (1/c_1) \sum_k' c_k (1k | k1) = (\chi_1, C\chi_1) \sim (\varphi_{HF}, C\varphi_{HF}). \quad (58)$$

Der Erwartungswert von C ist gleich der Korrelationsenergie, wenn man annimmt, daß der Operator nur auf eines der beiden Elektronen wirkt — andernfalls würde man die doppelte Korrelationsenergie erhalten. Ein analoger Faktor 2 tritt aber auch beim Coulomb-Operator J^1 auf, weil die Wirkung des einen Elektrons auf das andere bereits die volle Coulomb-Wechselwirkung gibt, die man doppelt zählt, wenn man den Erwartungswert wie für einen echten Eielektronenoperator bestimmt.

Triplet-Zustände und nicht-symmetrische Singlett-Zustände

Wir gehen von den natürlichen Entwicklungen (33) bzw. (34) aus. Diese unterscheiden sich nur in einem Vorzeichen, wir können sie daher gemeinsam behandeln.

$$\begin{aligned} \Phi(1,2) &= \sum_i c_i [u_i(1) v_i(2) \pm v_i(1) u_i(2)] \\ &\sum_i c_i c_i^* = 1/2 \end{aligned} \quad (59)$$

$$E = 2 \sum_i c_i c_i^* (H_{ii}^u + H_{ii}^v) + 2 \sum_{i,k} c_i c_k^* [(u_k u_i | v_k v_i) \pm (v_k u_i | u_k v_i)]. \quad (60)$$

Dabei wurden folgende Abkürzungen benutzt:

$$H_{ii}^u = (u_i, H u_i), \quad H_{ii}^v = (v_i, H v_i) \quad (61)$$

$$(ac|be) = \int a^*(1) b^*(2) \frac{1}{r_{12}} c(1) e(2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (62)$$

Ferner definieren wir noch folgende Operatoren:

$$\begin{aligned} J_i^v \varphi(1) &= \int \varphi(1) \frac{1}{r_{12}} v_i^*(2) v_i(2) d\tau_2 \\ K_i^v \varphi(1) &= \int v_i(1) \frac{1}{r_{12}} v_i^*(2) \varphi(2) d\tau_2 \\ K_i^u \text{ und } J_i^u &\text{ analog} \end{aligned} \quad (63)$$

$$\begin{aligned} A^k \varphi(1) &= \int u_k(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi^*(2) v_k(2) d\tau_2 \\ B^k \varphi(1) &= \int v_k(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi^*(2) u_k(2) d\tau_2 \end{aligned} \quad (64)$$

Im Gegensatz zu den Operatoren J und K sind A und B nicht hermitisch, vielmehr gilt $A^+ = B^*$. Minimieren der Energie unter Berücksichtigung der Normierung (59) sowie der Orthonormalität der u_i, v_i führt in analoger Weise wie bei den Singlett-Zuständen zu folgendem Gleichungssystem:

$$c_i (H_{ii}^u + H_{ii}^v) + \sum_k c_k [(u_i u_k | v_i v_k) \pm (u_i v_k | v_i u_k)] = c_i \mu \quad (65)$$

$$c_i c_i^* (H + J_i^v \pm K_i^v) u_i + \sum_{k(\neq i)} c_i^* c_k (A^k \pm B^k) v_i = \sum_k \lambda_{ik} u_k + \sum_k \varrho_{ik} v_k \quad (66)$$

$$c_i c_i^* (H + J_i^u \pm K_i^u) v_i + \sum_{k(\neq i)} c_i^* c_k (B^k \pm A^k) u_i = \sum_k \nu_{ik} v_k + \sum_k \varrho_{ik} u_k.$$

Im Falle eines nicht-symmetrischen Singletts (Vorzeichen +) sind die ϱ_{ik} gleich null, wenn man die *NO* so wählt, was grundsätzlich möglich ist, daß jedes u_i einer anderen Symmetrierasse angehört als sämtliche v_i . Im Falle eines Triplets (Vorzeichen —) ist die Funktion (58) und auch die linke Seite des Gleichungssystems (66) invariant gegenüber einer beliebigen Orthogonaltransformation eines Paares u_i, v_i . Man kann, sofern nicht ϱ_{ii} schon aus Symmetriegründen verschwindet, immer eine solche Transformation wählen, die die ϱ_{ii} zum Verschwinden bringt.

Zur weiteren Diskussion der Gleichungen (65), (66) führen wir die Abkürzungen ein:

$$E_i = H_{ii}^u + H_{ii}^v + (u_i u_i | v_i v_i) \pm (u_i v_i | v_i u_i) \quad (67)$$

$$E_{ik} = 2 \frac{-1}{2} [(u_i u_k | v_i v_k) \pm (u_i v_k | v_i u_k)]. \quad (68)$$

In erster Näherung setzten wir [wegen der Normierung (59)] $c_1 = 2 \frac{-1}{2}, c_i = 0$ ($i \neq 1$). Dann vereinfacht sich (65), (66) zu (69), (70), was die Hartree-Focksche Näherung eines angeregten Zustandes ist.

$$E = E_1 \quad (69)$$

$$(H + J_1^v \pm K_1^v) u_1 = \lambda_1 u_1 \quad (70)$$

$$(H + J_1^u \pm K_1^u) v_1 = \nu_1 v_1.$$

Für die zweite Näherung ergibt sich in analoger Weise wie für den Singlett-Grundzustand folgendes Gleichungssystem (71), (72). Die Voraussetzung $c_i \ll c_1$ ($i \neq 1$) ist hier noch mehr berechtigt, weil hier die Hartree-Focksche Näherung schon wesentlich bessere Lösungen liefert als für Grundzustände. Einen Anhaltspunkt über die Größe der Besetzungszahlen kann man einer Arbeit von LUXE et al. [26] über den niedrigsten Triplett-Zustand des Li^+ entnehmen (vgl. auch [25]).

$$E = E_1 + 2 \sum_k' n_k E_{1k} \quad (71)$$

$$n_i = E_{1i} / (E - E_i) \sim E_{1i} / (E_1 - E_i)$$

$$\sqrt{2} n_i (H + J_i^v \pm K_i^v) u_i + (A^1 \pm B^1) v_i = \lambda_i' u_i \quad (i \neq 1) \quad (72)$$

$$\sqrt{2} n_i (H + J_i^u \pm K_i^u) v_i + (B^1 \pm A^1) u_i = \nu_i v_i.$$

Man bestimmt u_1 und v_1 aus (70) und die übrigen u_i und v_i aus (72). (72) ist etwas komplizierter als das entsprechende System (55), weil u_i und v_i so miteinander gekoppelt sind, daß keine der beiden Funktionen unabhängig von der anderen bestimmt werden kann. Zur Lösung von (72) setzt man wieder zunächst $n_i = 0$. Man sieht leicht, daß unter dieser Voraussetzung gilt:

$$\nu_i' = \lambda_i' = (u_i, [A^1 \pm B^1] v_i) \quad (73)$$

$$(u_i, [A^1 \pm B^1] u_i) = 0, \text{ dt. mit } v_i \text{ statt } u_i.$$

Daraus folgt, daß jeder Eigenwert von $(A^1 \pm B^1)^2$ zweifach entartet ist und daß u_i und v_i orthogonale Linearkombinationen von Eigenfunktionen von $(A^1 - B^1)$

mit zum gleichen Absolutbetrag gehörenden Eigenwert sind. Aus u_i und v_i kann man nach (71) einen Näherungswert für n_i berechnen und so fort. Alles weitere entspricht dem über Grundzustände gesagten.

Die Korrelationsenergie ist jetzt gegeben durch

$$\Delta E = (1/c_1) \sum_k' c_k [(u_1 u_k | v_1 v_k) \pm (u_1 v_k | v_1 u_k)]. \quad (74)$$

Ein Korrelationspotential läßt sich hier nicht definieren, weil es weder möglich ist, die Korrelationsenergie als Erwartungswert eines Eielektronenoperators zu formulieren, noch die Differenz zwischen der strengen Gleichung (66) für u_1 (bzw. v_1) und der Hartree-Fock-Gleichung (70) sich als Korrelationspotential interpretieren läßt. Dieses hat offenbar nur einen Sinn für quasi-doppeltbesetzte Orbitale.

Erweiterung der Methode auf Mehrelektronensysteme

Es bereitet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten, die Forderung, daß die Dichtematrix 1. Ordnung Diagonalgestalt haben soll — in entsprechender Weise, wie wir das beim Zweielektronensystem durchgeführt haben —, auch für ein n -Elektronensystem in eine Forderung an die Koeffizienten der Entwicklung nach Konfigurationen zu übersetzen. Dazu kann man sich insbesondere des Theorems bedienen [6, 7], daß die Dichtematrix 1. Ordnung die gleichen Eigenwerte wie diejenige ($n-1$ ter Ordnung hat. Variieren der Energie nach den natürlichen Eielektronenfunktionen und den Koeffizienten der natürlichen Entwicklung ergibt dann Systeme von Integro-Differentialgleichungen für die NO und die Koeffizienten ähnlich wie die in dieser Arbeit besprochenen. Als erste Näherung wird man wieder das Hartree-Focksche Schema benutzen und dann in iterativer Weise vorgehen.

Vermutlich sind diese Gleichungen aber noch zu kompliziert, insbesondere weil die Zahl der in der Entwicklung auftretenden Konfigurationen durch die Forderung der Diagonalisierung von P_1 noch nicht genügend eingeschränkt wird. Die Tatsache, daß die natürliche Entwicklung zumindest das Zweielektronenproblem wesentlich vereinfacht, legt deshalb — zusammen mit der in letzter Zeit mehrfach geäußerten Vermutung [1, 19, 43—46], daß die Korrelation im wesentlichen eine Paar-Korrelation ist — folgendes Verfahren nahe. Man geht von der sog. Geminal-Näherung aus, in der die gesuchte n -Elektronenfunktion als ein antisymmetrisiertes Produkt von Zweielektronenfunktionen (Geminale) dargestellt wird [14, 22, 10, 30, 32, 19] und entwickelt die Geminalen nach ihren NO , wodurch man wieder eine Eielektronentheorie erhält und die bei dieser Methode bisher auftretenden Schwierigkeiten der Integration über Paare von Geminale wegfallen.

Der Verfasser dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst dafür, daß ihm durch die Gewährung eines Nato-Forschungsstipendiums diese Arbeit ermöglicht wurde.

Herr Dr. G. BERTHIER hat durch mannigfaltige Anregungen sowie auch durch seine Durchsicht des Manuskripts einen nicht zu unterschätzenden Anteil an dieser Arbeit.

Nicht zuletzt soll Prof. Dr. B. PULLMAN, dem Direktor des Laboratoire de Chimie Théorique, in dem die Arbeit ausgeführt wurde, dankend erwähnt werden.

Literatur

- [1] ALLEN, T., and H. SHULL: J. chem. Physics **35**, 1644 (1961).
 [2] AMOS, A. T., and G. G. HALL: Proc. Roy. Soc. A **263**, 483 (1961).

- [3] BETHE, H. A., and E. E. SALPETER: Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms. S. 344, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.
- [4] BINGEL, W. A.: J. chem. Physics **32**, 1522 (1960).
- [5] BRILLOUIN, L.: Actualités sci. et ind. **159** (1934).
- [6] CARLSON, D. C., and J. M. KELLER: Physic. Rev. **121**, 659 (1961).
- [7] COLEMAN, A. J.: Canad. math. Bull. **4**, 209 (1961) (s. auch: Preprint Nr. 80 Quantum Chemistry Group Uppsala, Mai 1962).
- [8] DAVIDSON, E. R.: J. chem. Physics **35**, 1644 (1961).
- [9] EDMONDS, A. R.: Angular Momentum in Quantum Mechanics. Princeton: Univ.-Press 1957.
- [10] FOCK, F. A.: Ber. Akad. Wiss. USSR (russ.) **73**, 735 (1950).
- [11] GREEN, L. C., M. M. MULDER and P. C. MILNER: Physic Rev. **91**, 35 (1953).
- [12] —, C. D. CHANDLER and P. P. RUSH: Physic Rev. **104**, 1593 (1956).
- [13] HARTREE, D. R.: The calculation of atomic structures. New York: J. Wiley 1957.
- [14] HURLEY, A. C., J. LENNARD-JONES and J. A. POPLÉ: Proc. Roy. Soc. A **220**, 446 (1953).
- [15] HYLLERAAS, E. A.: Z. Physik **54**, 347 (1929).
- [16] JUCYS, A. P.: J. exp. theoret. Physik USSR (russ.) **23**, 129 (1952).
- [17] —, and J. I. VIZBARAITE: Lietuvos TSR Mokslu acad. darbai B, **3**, 26 (1961).
- [18] — —, T. D. STROCKYTE und A. A. BANDZAITIS: Optik und Spektroskopie (russ.) **12**, 157 (1962).
- [19] KAPU, E.: Acta physica Hung. **12**, 158, 351 (1960).
- [20] KINOSHITA, T.: Physic. Rev. **105**, 1490 (1957).
- [21] KRÖNER, E.: Z. Naturforsch. **15a**, 260 (1960).
- [22] — u. F. HOFELICH: Z. Physik **160**, 297 (1960).
- [23] LÖWDIN, P. O.: Physic. Rev. **97**, 1474, 1490, 1509 (1955).
- [24] — Advances in Chemical Physics **2**. New York: Interscience 1959, S. 207.
- [25] — and H. SHULL: Physic. Rev. **101**, 1730 (1956).
- [26] LUKE, P. J., R. E. MEYEROTT and W. W. CLENDENIN: Physic. Rev. **85**, 401 (1952).
- [27] MARRIOTT, R., and M. J. SEATON: Proc. physic. Soc. A **70**, 296 (1957).
- [28] McWEENY, R.: Proc. Roy. Soc. A **253**, 242 (1959).
- [29] — Rev. mod. Phys. **32**, 335 (1960).
- [30] — and Y. MIZUNO: Proc. Roy. Soc. A **259**, 554 (1961).
- [31] NESBET, R. K.: Rev. mod. Physics **33**, 28 (1961).
- [32] PARKS, J. M., and R. G. PARR: J. chem. Physics **28**, 335 (1958).
- [33] PEKERIS, C. L.: Physic. Rev. **112**, 1649 (1961).
- [34] PREUSS, H.: Fortschr. Physik, 1. Sonderband. Berlin: Akademie-Verlag 1959, S. 57.
- [35] Roothaan, C. C. J.: Rev. mod. Physics **23**, 69 (1951).
- [36] — Rev. mod. Physics **32**, 179 (1960).
- [37] SASAKI, F.: Preprint Nr. 77, Quantum Chemistry Group, Uppsala, Mai 1962.
- [38] SHARMA, C. S., and C. A. COULSON: Proc. physic. Soc. **80**, 81 (1962).
- [39] SHULL, H.: J. chem. Physics **30**, 1405 (1959).
- [40] — J. Am. chem. Soc. **82**, 1287 (1960).
- [41] —, and P. O. LÖWDIN: J. chem. Physics **30**, 617 (1959).
- [42] SLATER, J. C.: Physic. Rev. **91**, 528 (1953).
- [43] SINANOGLU, O.: J. chem. Physics **33**, 1212 (1960).
- [44] — Physic. Rev. **122**, 491 (1961).
- [45] — Physic. Rev. **122**, 493 (1961).
- [46] — J. chem. Physics **34**, 1237 (1961).
- [47] — J. chem. Physics **36**, 706, 3198 (1962).

(Eingegangen am 14. Februar 1963)