

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

**Über einen Zusammenhang  
der nach Hylleraas und der nach Jaffé bestimmten Lösungen  
der Schrödinger-Gleichung für ein Elektron  
im Feld zweier Punktladungen \***

Von

**K. HELFRICH und H. HARTMANN**

Bei der Separation der Schrödinger-Gleichung für ein Elektron im Feld zweier festgehaltener Punktladungen tritt eine zweiparametrische Eigenwert-Differentialgleichung für die von der ersten elliptischen Koordinate  $\mu$  abhängige Funktion  $U(\mu)$  auf. Für  $U(\mu)$  wurden von HYLLERAAS (1931) und von JAFFÉ (1933) Reihenentwicklungen angesetzt, deren Koeffizienten jeweils als Eigenvektoren einer von der benutzten Basis abhängigen Jacobischen Matrix zu bestimmen sind. In dieser Arbeit wird bewiesen, daß die aus den beiden Ansätzen resultierenden Matrizen dieselben Eigenwertkurven besitzen. Unter der Annahme, daß das Verhältnis  $RZ/p$  ungleich einer natürlichen Zahl ist, wird eine nur von diesem Verhältnis abhängige reguläre Diagonalmatrix konstruiert, welche die zwei Matrizen ineinander transformiert sowie deren geeignet normierte Eigenvektoren, also die Koeffizientensätze der zwei Entwicklungen, ineinander überführt.

If Schrödinger's equation for an electron moving in the field of two stationary point charges is separated, an eigenvalue differential equation containing two separation constants arises for the unknown function  $U(\mu)$ , where  $\mu$  is the first of the three prolate spheroidal coordinates. For  $U(\mu)$ , HYLLERAAS (1931) and JAFFÉ (1933) introduced two series expansions, the coefficients of which have to be calculated as latent vectors of a tridiagonal matrix depending on the basis chosen. This investigation contains a proof that the matrices resulting from the two expansions have the same latent roots. Provided the ratio  $RZ/p$  is not a positive integer, a regular diagonal matrix – depending on this ratio only – is constructed which transforms the two matrices into each other and correlates their properly normed latent roots, i. e. the systems of coefficients of the two expansions.

La séparation de l'équation de Schrödinger pour un électron au champ de deux charges ponctuelles fixes conduit à une équation propre à deux paramètres pour la fonction  $U(\mu)$  de la première coordonnée elliptique  $\mu$ . HYLLERAAS (1931) et JAFFÉ (1933) donnaient des expansions en série, dont les coefficients sont à déterminer comme vecteurs propres d'une matrice tridiagonale dépendant de la base choisie. Nous démontrons, que les matrices résultant des deux procédés ont les mêmes valeurs propres. A condition que le quotient  $Rz/p$  ne soit pas égal à un nombre naturel, nous construisons une matrice diagonale régulière ne dépendant que de ce quotient. Cette matrice transforme les deux matrices l'une en l'autre et aussi les jeux de coefficients des deux séries.

Seit etwa 10 Jahren werden in zunehmendem Maße die Werte des Energieparameters  $p$  und der Separationskonstanten  $A'$  sowie die exakten Eigenfunktionen des quantenmechanischen Zweizentren-Problems für die tieferen gebundenen Zustände bei verschiedenen Werten von  $RZ$  berechnet (so von WALLIS

---

\* Frau Prof. Dr. R. MOUFANG zum 60. Geburtstag gewidmet

[16, 17], BATES [2], BATES [3] ( $\text{HeH}^{++}$ ) und COOLEY [7]). Mehrfach wurden diese Zweizentren-Funktionen (engl. diatomic orbitals oder abgekürzt DOs genannt) schon als Bahnfunktionen zur Berechnung von Mehrelektronensystemen wie dem Wasserstoffmolekül (HYLLERAAS [11], WALLIS [16, 17], MURAI, COOLEY [7, 8]) sowie dem Heliumhydridion  $\text{HeH}^+$  (WALLIS [16, 17]) verwandt. Dabei hat WALLIS den unten angegebenen Hylleraas-Ansatz für  $U(\mu)$  zugrunde gelegt, während alle anderen Arbeiten auf dem Jaffé-Ansatz fußen. Insbesondere im Hinblick auf die Tabellierung der wesentlichen Parameter  $p$  und  $A'$  von WALLIS einerseits, von BATES [2] andererseits für den Fall  $Z_1 = Z_2$  ist zu klären, wie sich die nach den beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse zueinander verhalten und ob auch schon Näherungsergebnisse miteinander vergleichbar sind. Da die Parameter  $p$  und  $A'$  eng mit den Eigenwerten von Observablen verknüpft sind (ERIKSON und HILL [9]), müssen zwei richtige Lösungsmethoden übereinstimmende Zahlenwerte für sie liefern. Die Klärung ist dennoch erforderlich, weil verschiedentlich Zweifel an der Brauchbarkeit des ersten Ansatzes geäußert wurden; wir kommen hierauf am Schluß dieser Untersuchung zurück.

Bekanntlich ist die zeitfreie Schrödinger-Gleichung

$$\left(-\frac{\Delta}{2} - \frac{Z_1}{r_1} - \frac{Z_2}{r_2}\right)\psi = E\psi \quad (1)$$

für ein Elektron im Feld zweier Punktladungen  $Z_1$  und  $Z_2$  vom Abstand  $R$  in den durch

$$\begin{aligned} R\mu &= r_1 + r_2 \\ R\nu &= r_1 - r_2 \\ \varphi & \end{aligned} \quad (2)$$

definierten Koordinaten des gestreckten Rotationsellipsoids separabel. (Wegen hier unbewiesener Aussagen vergleiche man z. B. die zusammenfassende Darstellung von BUCKINGHAM.) Lösungen von (1) lassen sich also in der Form

$$\psi = U(\mu) V(\nu) W(\varphi) \quad (2a)$$

darstellen.

Dabei hat  $W(\varphi)$  die Form  $e^{\pm im\varphi}$  mit  $m = 0, 1, 2, \dots$ , während  $V(\nu)$  eine Lösung der Differentialgleichung

$$\left[\frac{d}{d\nu}(1-\nu^2)\frac{d}{d\nu} - A' - R(Z_1 - Z_2)\nu - p^2(1-\nu^2) - \frac{m^2}{1-\nu^2}\right]V(\nu) = 0 \quad (3)$$

darstellen und überdies im ganzen Intervall  $-1 \leq \nu \leq 1$  endlich, eindeutig und stetig sein muß. Diese zusätzliche Forderung kennzeichnet (3) für festes  $m$  und festen Wert von  $R(Z_1 - Z_2)$  als Eigenwertproblem mit den zwei Parametern  $\lambda = -A'$  (Separationskonstante) und  $\gamma^2 = -p^2$  ( $p$  ist Energieparameter:  $p^2 = -\frac{1}{2}ER^2$ ). In der  $(A', p^2)$ -Ebene erhält man ein Kurvensystem aus unendlich vielen, getrennten Eigenwertkurven; zu jeder Eigenwertkurve  $(l, m)$  gehört eine Schar von Eigenfunktionen, wobei  $p$  der Scharparameter ist. (Die Numerierung sei so vorgenommen, daß  $l = m, m+1, \dots$  ist.) Im Fall  $Z_1 = Z_2$  heißt (3) Sphäroid-Differentialgleichung, ihre Lösungen heißen Sphäroidfunktionen. Jedes Eigenwertproblem (3) zerfällt jetzt noch in zwei Teilprobleme für die geraden bzw. ungeraden Lösungen. Die hier geforderten Lösungen von (3) sind die speziellen

Sphäroidfunktionen  $ps_l^m(\nu, -p^2)$ . Sie sind mit  $l-m$  gerade oder ungerade und haben  $l-m$  einfache Nullstellen.

Auch im allgemeinen Fall hat  $\psi$   $l-m$  von  $V(\nu)$  herrührende Knotenflächen, welche i. a. die Form einer Schale eines zweischaligen Rotationshyperboloids besitzen, von denen eine aber auch mit der Ebene  $\nu=0$  zusammenfallen kann. Hinsichtlich der Darstellung der Funktionen  $V(\nu)$  kann auf das Kapitel 6 von BUCKINGHAM und im Fall  $Z_1=Z_2$  auf das Werk von MEIXNER und SCHÄPFKE verwiesen werden.

Wir betrachten nun die letzte sich aus der Schrödinger-Gleichung (1) und dem Separationsansatz (2a) ergebende Differentialgleichung

$$\left[ \frac{d}{d\mu} (\mu^2 - 1) \frac{d}{d\mu} + A' + 2 RZ \mu - p^2 (\mu^2 - 1) - \frac{m^2}{\mu^2 - 1} \right] U(\mu) = 0 \quad , \quad (4)$$

in der  $2 RZ = RZ_1 + RZ_2$  gesetzt wurde. Sie enthält – neben  $RZ$  und  $m$  – wie die Gleichung (3) sowohl die Separationskonstante  $A'$  als auch den Energieparameter  $p$ . Die Forderung, daß eine Lösung  $U(\mu)$  auch noch eindeutig und quadratintegrabel im unendlichen Intervall  $1 \leq \mu \leq \infty$  sein soll, charakterisiert (4) bei festem  $m$  und  $RZ$  als zweiparametriges Eigenwertproblem wie (3). In der  $(A', p^2)$ -Ebene ergibt sich ein zweites System von Eigenwertkurven mit unendlich vielen, getrennten Kurven  $(k, m)$ . Dabei ist  $k = 0, 1, 2, \dots$  gleich der Knotenzahl der zugehörigen Eigenfunktionenschar, d. h. gleich der Zahl von Knotenflächen von  $\psi$ , welche die Gestalt eines Rotationsellipsoids besitzen. Der Schnittpunkt  $(A', p^2)$  einer zum Problem (3) gehörenden Eigenwertkurve  $(l, m)$  mit einer zum Problem (4) gehörenden Eigenwertkurve  $(k, m)$  liefert dann  $\psi = |n l \pm m\rangle$ , wenn, wie üblich,  $n$  durch  $n = k + l + 1$  eingeführt wird.

Zur Lösung des Eigenwertproblems (4) führte HYLLEAAS (1931) die neue Variable  $x$  gemäß

$$x = 2p(\mu - 1)$$

mit dem Variabilitätsbereich  $0 \leq x \leq \infty$  ein. Definiert man die zugeordneten Laguerreschen Polynome durch

$$L_{m+s}^m(x) = \frac{(m+s)!}{m!s!} {}_1F_1(-s, m+1, x) \quad ,$$

so lautet der von HYLLEAAS (1931) vorgeschlagene und von BABER und HASSÉ (1935) modifizierte Ansatz für  $U(\mu)$  folgendermaßen:

$$U(\mu) = (\mu^2 - 1)^{\frac{m}{2}} e^{-\frac{x}{2}} \sum_{s=0}^{\infty} c_s L_{m+s}^m(x) \quad . \quad (5)$$

Speziell im Fall  $m=0$  wird  $U(\mu)$  also nach Funktionen entwickelt, die im Sinne der Definition des inneren Produktes zweier Funktionen  $f(x)$  und  $g(x)$  durch

$$(f, g) = \int_{x=0}^{\infty} f^*(x) g(x) dx$$

ein vollständiges Orthonormalsystem bilden.

Zur Abkürzung wird noch gesetzt:

$$\sigma = \frac{RZ}{p} - m - 1 \quad , \quad \varrho = \frac{RZ}{p} \quad .$$

Geht man mit dem Entwicklungsansatz (5) in die Differentialgleichung (4) ein, so folgt aus einem Koeffizientenvergleich unter Benutzung einer Rekursionsformel für die Laguerreschen Polynome sowie ihrer Differentialgleichung (vgl. z. B. WALLIS [16]), daß folgende Beziehungen zwischen den Koeffizienten  $c_k$  erfüllt sein müssen:

$$\gamma_s c_{s-1} + (\beta_s + A')c_s + \alpha_s c_{s+1} = 0 \quad (s = 0, 1, 2, \dots). \quad (6)$$

Die Koeffizienten  $\alpha_s, \beta_s, \gamma_s$  dieses unendlichen linearen homogenen Gleichungssystems für die Unbekannten  $c_s$  sind dabei

$$\begin{aligned} \alpha_s &= (s + m + 1)(s - m - \sigma) \\ \beta_s &= (m + 1)(m + \sigma) + 2p\sigma - 2s(s + 2p - \sigma) \\ \gamma_s &= s(s - 1 - \sigma). \end{aligned} \quad (7)$$

Wir fassen nun die gesuchten Koeffizienten  $c_s$  zu einem Spaltenvektor  $\mathbf{c}$  zusammen und führen die dem Hylleraasschen System (6) entsprechende Matrix  $\mathbf{H}$  ein, wobei wir generell Zeilen- und Spaltenindices von 0 ab laufen lassen wollen.  $\mathbf{H}$  hat die Form

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \beta_0 & \alpha_0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot \\ \gamma_1 & \beta_1 & \alpha_1 & 0 & 0 & \cdot & \cdot \\ 0 & \gamma_2 & \beta_2 & \alpha_2 & 0 & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \gamma_3 & \beta_3 & \alpha_3 & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_4 & \beta_4 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}. \quad (8)$$

$\mathbf{H}$  ist also eine Jacobische Matrix (Tridiagonalmatrix, Kodiagonalmatrix), da  $H_{ik} = 0$  für  $|i - k| > 1$ . Dann läßt sich das Gleichungssystem (6) wegen  $\gamma_0 = 0$  in der Form

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \lambda\mathbf{c} \quad (9)$$

schreiben. Da nur solche Lösungen des unendlichen linearen homogenen Systems (9) gesucht werden, für die die Reihe (5) quadratintegrabel über das Intervall  $0 \leq x \leq \infty$  ist, stellt (9) ein Eigenwertproblem hinsichtlich  $\lambda = -A'$  dar. [Ohne diese Zusatzforderung ist (9) für jeden Wert von  $A'$  nichttrivial lösbar, man braucht ja (im Normalfall nichtverschwindender Elemente  $\alpha_s$ ) nur  $c_0$  willkürlich zu wählen und die weiteren Koeffizienten  $c_1, c_2, \dots$  sukzessive mittels der Beziehungen (6) zu berechnen.]

JAFFÉ (1933) hat für  $U(\mu)$  den Ansatz

$$U(\mu) = (\mu^2 - 1)^{\frac{m}{2}} (\mu + 1)^\sigma e^{-p\mu} \sum_{s=0}^{\infty} g_s \left( \frac{\mu - 1}{\mu + 1} \right)^s \quad (10)$$

angegeben und erhält ebenfalls ein System der Form (6):

$$\gamma'_s g_{s-1} + (\beta'_s + A')g_s + \alpha'_s g_{s+1} = 0 \quad (s = 0, 1, 2, \dots). \quad (11)$$

Die Elemente  $\alpha'_s, \beta'_s, \gamma'_s$  sind hier:

$$\begin{aligned} \alpha'_s &= (s + 1)(s + m + 1) \\ \beta'_s &= (m + 1)(m + \sigma) + 2p\sigma - 2s(s + 2p - \sigma) \\ \gamma'_s &= (s - 1 - \sigma)(s - m - 1 - \sigma). \end{aligned} \quad (12)$$

Weil  $\gamma_0$  i. a. ungleich 0 ist, aber die Summation in (10) erst bei  $s = 0$  beginnen soll, muß  $g_{-1} = 0$  zusätzlich zum Bestehen von (11) gefordert werden. Berücksichtigt man diese Forderung in (11) gleich mit, so reduziert sich die erste Beziehung zu  $(\beta'_0 + A') g_0 + \alpha'_0 g_1 = 0$ .

Wir fassen nun die Koeffizienten  $g_s$  zum Spaltenvektor  $\mathbf{g}$  zusammen und definieren die Matrix  $\mathbf{J}$  in Analogie zu (10). Ihre Diagonalelemente sind also gleich  $\beta'_s$  ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ), ihre oberen Kodiagonalelemente gleich  $\alpha'_s$  ( $s = 0, 1, 2, \dots$ ) und ihre unteren Kodiagonalelemente gleich  $\gamma'_s$  ( $s = 1, 2, \dots$ ). Dann erhalten wir – wegen der Forderung der Quadratintegrabilität von  $U(\mu)$  – aus dem Jaffé-Ansatz (10) das Eigenwertproblem

$$\mathbf{J} \mathbf{g} = \lambda \mathbf{g} \quad (\lambda = -A') \quad (13)$$

bezüglich  $A'$  in Matrixschreibweise.

Wir wollen im folgenden unter der  $N$ -ten Abschnittsmatrix  $\mathbf{H}_N$  der Matrix  $\mathbf{H}$  diejenige quadratische Matrix mit  $N+1$  Reihen verstehen, die aus der unendlichen Matrix  $\mathbf{H}$  durch Weglassen der Zeilen mit  $i > N$  und der Spalten mit  $k > N$  entsteht. Entsprechend wird  $\mathbf{J}_N$  definiert. Die Elemente dieser Matrizen hängen von  $p, m$  und  $RZ$  ab.

Nun behaupten wir die Richtigkeit der folgenden Aussagen:

(I) Die Matrizen  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{J}$  haben (bei festen Werten von  $m$  und  $RZ$ ) dieselben Eigenwertkurven. Auch die Abschnittsmatrizen  $\mathbf{H}_N$  und  $\mathbf{J}_N$  haben dieselben Eigenwertkurven.

(II) Falls  $\varrho = RZ/p$  ungleich 1, 2, ... ist, geht die Matrix  $\mathbf{J}$  aus der Matrix  $\mathbf{H}$  durch eine Äquivalenztransformation mit einer Diagonalmatrix  $\mathbf{D}$  hervor:

$$\mathbf{J} = \mathbf{D}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{D} .$$

Dabei ist

$$D_{ii} = \prod_{s=1}^i \frac{s}{s-\varrho} .$$

Asymptotisch gilt für  $n \rightarrow \infty$ :

$$D_{nn} \sim -\varrho \Gamma(-\varrho) n^\varrho .$$

Falls  $\varrho$  keine der Zahlen der Folge 1, 2, ...,  $N$  ist, geht die Abschnittsmatrix  $\mathbf{J}_N$  aus  $\mathbf{H}_N$  durch eine Äquivalenztransformation mit einer Diagonalmatrix  $\mathbf{D}_N$  hervor, deren Elemente sich nach der soeben angegebenen Formel für  $D_{ii}$  berechnen.

(III) Falls  $\varrho$  nicht gleich 1, 2, 3, ... ist, lassen sich zwei Eigenvektoren  $\mathbf{c}$  von  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{g}$  von  $\mathbf{J}$  so normieren, daß  $c_0 = g_0$ , und falls  $\mathbf{c}$  und  $\mathbf{g}$  zu demselben Eigenwert  $A'$  gehören, gilt

$$\mathbf{c} = \mathbf{D} \mathbf{g} \text{ bzw. } \mathbf{g} = \mathbf{D}^{-1} \mathbf{c} .$$

Falls  $\varrho$  keine der Zahlen der Folge 1, 2, ...,  $N$  ist, gelten entsprechende Aussagen über die Lösungsvektoren  $\mathbf{c}_N$  und  $\mathbf{g}_N$  der Abschnittsprobleme.

Wir skizzieren nun die Beweise für die eben formulierten Behauptungen. Dabei stützen wir uns auf die aus den Beziehungen (7) und (12) folgenden Identitäten:

$$\begin{aligned} \beta'_s &= \beta_s & (s = 0, 1, 2, \dots) \\ \alpha'_s \gamma'_{s+1} &= \alpha_s \gamma_{s+1} \end{aligned} \quad (14)$$

Die Diagonalelemente der Matrizen  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{J}$  sind also gleich, und außerdem stimmen die Produkte symmetrisch zur Hauptdiagonalen liegender Kodiagonalelemente überein. In die Berechnung des Wertes des charakteristischen Polynoms einer Jacobi-Matrix gehen aber nur die Hauptdiagonalelemente und die Produkte gegenüberliegender Kodiagonalelemente ein. Bezeichnet nämlich  $f_r(\lambda)$  den Wert des charakteristischen Polynoms der  $r$ -ten Abschnittsmatrix an der Stelle  $\lambda$ , so gilt:

$$\begin{aligned} f_0(\lambda) &= \beta_0 - \lambda \\ f_1(\lambda) &= (\beta_1 - \lambda) f_0(\lambda) - \alpha_0 \gamma_1 \\ f_r(\lambda) &= (\beta_r - \lambda) f_{r-1}(\lambda) - \alpha_{r-1} \gamma_r f_{r-2}(\lambda) \quad (r = 2 \text{ (1) } N). \end{aligned}$$

(Vgl. z. B. Fox, S. 243.)

Die Abschnittsmatrizen  $\mathbf{H}_N$  und  $\mathbf{J}_N$  haben also dasselbe charakteristische Polynom, mithin dieselben Eigenwerte. Da dies für alle Abschnittsmatrizen, d. h. für alle Zahlen  $N$ , zutrifft, so stimmen auch die Eigenwerte der vollen Matrizen als Häufungsstellen von Eigenwerten der Abschnittsmatrizen überein.

Damit ist die Behauptung (I) bewiesen. Auch für numerische Rechnung ist die Tatsache bedeutsam, daß beide Methoden nicht nur gleiche Grenzwerte, sondern bei gleichem Näherungsgrad, d. h. gleicher Abschnittsnummer, auch schon gleiche Näherungswerte liefern.

Es sei nun  $q$  keine natürliche Zahl. Dann kann man sowohl  $\mathbf{H}$  wie  $\mathbf{J}$  ( $\mathbf{J}$  sogar immer) durch Diagonalmatrizen  $\mathbf{D}^H$  bzw.  $\mathbf{D}^J$  auf eine gemeinsame Grundform  $\mathbf{F}$  transformieren, wobei

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \beta_0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot \\ \alpha_0 \gamma_1 & \beta_1 & 1 & 0 & 0 & \cdot & \cdot \\ 0 & \alpha_1 \gamma_2 & \beta_2 & 1 & 0 & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \alpha_2 \gamma_3 & \beta_3 & 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}.$$

Die Transformationsmatrix  $\mathbf{D}^H$ , die vermöge

$$\mathbf{F} = \mathbf{D}^{H-1} \mathbf{H} \mathbf{D}^H$$

diese Überführung leistet, hat die Gestalt

$$\mathbf{D}^H = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot \\ 0 & \frac{1}{\alpha_0} & 0 & 0 & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \frac{1}{\alpha_0 \alpha_1} & 0 & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\alpha_0 \alpha_1 \alpha_2} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}. \quad (15)$$

Wegen der hinsichtlich  $q$  ausgesprochenen Einschränkung sind alle Nenner der Diagonalelemente von Null verschieden. (Eine derartige Transformation erfolgt beim Hessenberg-Verfahren; zu ihrer Wirkung vgl. z. B. ZURMÜHL S. 329.)

Analog ist die Transformationsmatrix  $\mathbf{D}^J$  gebaut, die

$$\mathbf{F} = \mathbf{D}^{J-1} \mathbf{J} \mathbf{D}$$

bewirkt.

Die zusammengesetzte Transformation

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^H \mathbf{D}^{J-1} \tag{16}$$

überführt dann  $\mathbf{H}$  in  $\mathbf{D}$  (vgl. Fig. 1):

$$\mathbf{J} = \mathbf{D}^{-1} \mathbf{H} \mathbf{D}. \tag{17}$$

Gemäß ihrer Definition (16) und wegen (15) hat die Diagonalmatrix  $\mathbf{D}$  die Elemente:

$$D_{ii} = \prod_{s=1}^i \frac{\alpha'_{s-1}}{\alpha_{s-1}} \quad (i = 0, 1, 2, \dots).$$

(Wir verabreden, im Fall  $i = 0$  dem Produktsymbol den Wert 1 zu geben.) Setzt man für  $\alpha_{s-1}$  und  $\alpha'_{s-1}$  die entsprechenden Ausdrücke aus (7) bzw. (12) ein, so erhält man

$$D_{ii} = \prod_{s=1}^i \frac{s}{s-\varrho}. \tag{18}$$

Wegen der Gaußschen Produktdefinition der Gammafunktion

$$\Gamma(z) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n}{z(z+1) \cdot \dots \cdot (z+n)} n^z$$

und mit  $z = -\varrho$  gilt dann für  $n \rightarrow \infty$  asymptotisch:

$$D_{nn} \sim -\varrho \Gamma(-\varrho) n^\varrho. \tag{19}$$

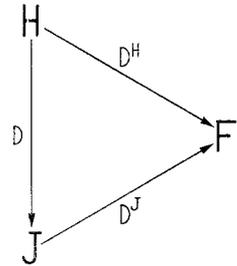


Fig. 1

Die gesamte Überlegung überträgt sich auf Abschnittsmatrizen; hier ist aber die Existenz der Diagonalmatrix  $\mathbf{D}_N$  bereits gewährleistet, wenn nur  $\varrho$  ungleich den ersten  $N$  natürlichen Zahlen ist. Damit ist die Behauptung (II) bewiesen. Man kann nun aus (II) auf (I) schließen, wobei aber die Fälle offen bleiben, in denen  $\varrho$  eine natürliche Zahl ist.

Ist dagegen  $\varrho$  keine natürliche Zahl, so läßt sich für einen Eigenwert der Matrix  $\mathbf{H}$  der zugehörige Eigenvektor  $\mathbf{c}$  rekursiv aus dem System (6) bestimmen, wobei man willkürlich  $c_0 = 1$  vorschreiben kann. Entsprechend läßt sich der Eigenvektor  $\mathbf{g}$  von  $\mathbf{J}$  zu demselben Eigenwert aus (11) rekursiv aufbauen, ausgehend von  $g_0 = 1$  ( $g_{-1} = 0$ ).  $\mathbf{c}$  und  $\mathbf{g}$  sind dadurch eindeutig bestimmt. Falls aber  $\mathbf{g}$  Eigenvektor von  $\mathbf{D}$  zu einem bestimmten Eigenwert ist, ist  $\mathbf{Dg}$  Eigenvektor von  $\mathbf{H}$  zum gleichen Eigenwert [das folgt aus der Äquivalenzrelation (17)]. Da  $\mathbf{c}$  aber der einzige Eigenvektor von  $\mathbf{H}$  zu diesem Eigenwert ist, und da die Anwendung von  $\mathbf{D}$  die Normierung des führenden Entwicklungskoeffizienten auf 1 erhält, gilt

$$\mathbf{c} = \mathbf{Dg} \tag{20}$$

für zwei Eigenvektoren  $\mathbf{c}$  von  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{g}$  von  $\mathbf{J}$ , die zum gleichen Eigenwert  $A'$  gehören, wofern nur  $\varrho$  von einer ganzen Zahl verschieden ist.

Die ganze Überlegung überträgt sich wieder sinngemäß auf Abschnittsmatrizen gleicher Größe.

Die Richtigkeit der hier abgeleiteten Beziehung (20) kann man nun auch unmittelbar aus (6) und (11) durch vollständige Induktion beweisen.

Mithin sind die Methoden von HYLLEAAS und JAFFÉ für  $\varrho \neq n$  algebraisch äquivalent; die Äquivalenz erstreckt sich sogar schon auf Näherungseigenwerte und Näherungskoeffizienten, wenn diese aus Abschnittsmatrizen gleichen Grades

bestimmt werden. Dabei ist es selbstverständlich unerheblich, ob zur numerischen Berechnung der Eigenwerte von Abschnittsmatrizen die Kettenbruchmethode (COLLATZ, S. 415) oder ein anderes Verfahren für Jacobische Matrizen verwandt wird. Wir bemerken zur Eigenwertberechnung noch, daß die Säkulargleichung einer Jacobi-Matrix nur dann in eine äquivalente Kettenbruchreaktion umgewandelt werden kann, solange  $\alpha_s \gamma_{s+1} \neq 0$  für alle  $s$  ist. In diesem Fall entsprechen die Abschnittsprobleme den Näherungsbrüchen. Im anderen Fall (der für natürliches  $\varrho = n$  eintritt, s. u.) faktorisiert sich das charakteristische Polynom; zu jedem Faktor muß dann ein Kettenbruch konstruiert werden. Aus diesem Grunde haben wir Matrizen als Beweismittel vorgezogen. COOLEY [7, 8] geht nicht von Abschnittsmatrizen oder Näherungskettenbrüchen aus, sondern ermittelt Eigenwerte und Eigenvektoren in einem Gang, indem er das Jaffésche Gleichungssystem (11) als lineare homogene Differenzgleichung 2. Ordnung auffaßt. Diese Differenzgleichung löst er durch eine Methode, die dem Fox-Goodwin-Verfahren zur Integration solcher Eigenwert-Differentialgleichungen wie der radialen Schrödingergleichung bei Zentralproblemen ähnelt, wo also u. a. das asymptotische Verhalten der Entwicklungskoeffizienten  $g_n$  für große  $n$  berücksichtigt wird. Man muß mithin die Näherung hochtreiben, wenn man von Abschnittsmatrizen ausgehen und die Resultate mit denen von COOLEY vergleichen will.

Wir erwähnen noch, daß für natürliches  $\varrho = n$  keine durch eine einheitliche reguläre Diagonalmatrix beschriebene Relation zwischen allen Eigenvektoren  $\mathbf{c}$  von  $\mathbf{H}$  und allen Eigenvektoren  $\mathbf{g}$  von  $\mathbf{J}$  bestehen kann. Für  $\varrho = n$  zerfallen nämlich die Matrizen  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{D}$ ; sie haben z. B. im Fall  $m = 0$  die folgende Stufenform:

$$\mathbf{H} = \left( \begin{array}{c|c} \mathbf{B}_1 & 0 \\ \hline 0 & \mathbf{B}_2 \end{array} \right), \quad \mathbf{J} = \left( \begin{array}{c|c} \mathbf{B}'_1 & \blacksquare 0 \\ \hline 0 & \mathbf{B}'_2 \end{array} \right) \quad J_{n-1, n} = \alpha'_{n-1}.$$

$\mathbf{B}_1$  und  $\mathbf{B}'_1$  sind Tridiagonalmatrizen mit  $n$  Reihen (die letzte Zeile trägt die Nummer  $n-1$ ). Wegen des Zerfallens erhält man die Eigenwerte von  $\mathbf{H}$  (bzw.  $\mathbf{J}$ ) aus denen von  $\mathbf{B}_1$  und  $\mathbf{B}_2$  (bzw.  $\mathbf{B}'_1$  und  $\mathbf{B}'_2$ ).  $\mathbf{B}_1$  und  $\mathbf{B}'_1$  sowie  $\mathbf{B}_2$  und  $\mathbf{B}'_2$  lassen sich simultan durch zwei reguläre Diagonalmatrizen ineinander transformieren.

Teilt man die Eigenvektoren von  $\mathbf{H}$  bzw.  $\mathbf{J}$  danach ein, ob sie zu Eigenwerten von  $\mathbf{B}_1$  (Fall 1) oder von  $\mathbf{B}_2$  (Fall 2) gehören, so findet man die (ohne Beweis angegebenen) Resultate:

$$\begin{aligned} \text{Im Fall 1 gilt } c_k &= D_{kk} g_k & (0 \leq k < n), \quad D_{kk} \text{ nach (18)} \\ c_k &= g_k = 0 & (k \geq n). \end{aligned}$$

Die Lösungen  $U(\mu)$  sind vom Typ  $e^{-p\mu}$ . Polynom ( $\mu$ ), wobei das Polynom vom Grad  $n-1$  ist. (Im Jaffé-Ansatz (10) heben sich die Nenner weg.)

$$\begin{aligned} \text{Im Fall 2 ist } c_k &= 0 & (0 \leq k < n) \\ c_n &\neq 0. \end{aligned}$$

Dagegen ist gewiß  $g_0 \neq 0$ , aber auch  $g_n \neq 0$ . Normiert man jetzt  $\mathbf{c}$  und  $\mathbf{g}$  derart, daß  $c_n = g_n = 1$ , so läßt sich eine singuläre Diagonalmatrix konstruieren, die  $\mathbf{g}$  in  $\mathbf{c}$  überführt; ihre Elemente hängen wieder nur von  $\varrho = \frac{RZ}{p} = n$  ab.

Wenn dagegen  $\varrho = n$ , aber  $m \neq 0$  ist, sind zwei oder sogar drei Fälle zu unterscheiden. In nur einem Fall lassen sich die Eigenvektoren durch eine nicht-singuläre Matrix ineinander überführen. Sonst lassen sich nur noch singuläre

Diagonalmatrizen angeben, die entweder  $\mathbf{c}$  auf  $\mathbf{g}$  oder  $\mathbf{g}$  auf  $\mathbf{c}$  projizieren und von Stufe zu Stufe verschieden sind.

Ein Zusammenhang der hier verglichenen Methoden von HYLLERAAS (1934) und von JAFFÉ (1933) wurde von JAFFÉ keineswegs vermutet. Er behauptet sogar, der Ansatz (5) von HYLLERAAS führe stets zu einer für große  $\mu$  divergenten Reihe. Gleichzeitig verglich er aber die von HYLLERAAS berechneten Werte für die Potentialkurve des Wasserstoffmolekülions mit seinen eigenen Resultaten und stellte sehr befriedigende Übereinstimmung fest.

BABER und HASSÉ bewiesen dann 1935, daß die Hylleraassche Reihe (5) und die Jaffésche Reihe (10) auch für große  $\mu$  konvergieren, sofern nur die Kettenbruchrelationen (Plural!) erfüllt sind, die aus (6) bzw. (11) folgen. Sie schreiben die Kettenbrüche jedoch in einer Form [vgl. dort Gl. (18a) bis (20) auf S. 569], aus der die Identität der Kettenbruchrelationen für die zwei Ansätze nicht unmittelbar ersichtlich ist, und es findet sich auch in der übrigen Arbeit kein Hinweis auf die völlige Identität der beiden Methoden hinsichtlich der Eigenwertberechnung.

HYLLERAAS war es spätestens 1937 bekannt, daß das System von JAFFÉ hinsichtlich der Eigenwertberechnung mit dem seinigen gleichwertig ist: Er betont ausdrücklich (in [12], S. 141/142), daß die Säkulardeterminanten der beiden unendlichen Gleichungssysteme übereinstimmen.

Dennoch wurde gegenüber seiner Lösungsmethode noch einmal ein Einwand laut: Im Jahre 1939 äußerte CHAKRAVARTY, der bei seinen Rechnungen einen Ansatz verwendet, welcher dem Jaffé-Ansatz (10) ähnelt und auf ein mit (11) identisches Gleichungssystem führt, die Auffassung, der Ansatz von HYLLERAAS führe auf diejenige Lösung des Zweizentren-Problems, bei dem das Elektron auf das Innere des Rotationsellipsoids  $\mu = 3$  beschränkt sei. Er bemerkte aber gleichzeitig: „Peculiarly enough the energy values obtained by him are in fair agreement with the results of the present paper.“

In dem von R. A. BUCKINGHAM verfaßten Teil „Exactly soluble bound state problems“ des Bandes „Quantum Theory I“ von D. R. BATES (1961) wird schließlich eine aus der Säkulargleichung für das volle Problem (9) oder direkt aus (6) folgende Kettenbruchrelation in folgender Form angegeben (Fußnote auf S. 129):

$$\beta_0 + A' = \frac{\alpha_0 \gamma_1}{(\beta_1 + A') -} \frac{\alpha_1 \gamma_2}{(\beta_2 + A') -} \frac{\alpha_2 \gamma_3}{(\beta_3 + A') -} \dots$$

Auf S. 131 finden sich die Ausdrücke für  $\alpha_s, \beta_s, \gamma_s$  im Falle des Hylleraas-Ansatzes und die Ausdrücke für  $\alpha_s, \beta_s, \gamma_s$  im Falle des Jaffé-Ansatzes (von uns als  $\alpha_s', \beta_s', \gamma_s'$  bezeichnet). Es wird dabei bemerkt, daß (nach unserer Bezeichnungweise)  $\beta_s' = \beta_s$  ist. Ein ausdrücklicher Hinweis auf die Identität der entsprechenden beiden Kettenbruchrelationen fehlt aber.

Die Feststellung, daß außer  $\beta_s' = \beta_s$  auch noch  $\alpha_s' \gamma_{s+1}' = \alpha_s \gamma_{s+1}$  gilt, bewog uns zur Suche nach einer Matrix, welche die Hylleraas-Matrix  $\mathbf{H}$  in die Jaffé-Matrix  $\mathbf{J}$  transformiert.

### Literatur

- [1] BABER, W. G., and R. R. HASSÉ: Proc. Camb. philos. Soc. **31**, 564–581 (1935).  
 [2] BATES, D. R., K. LEDSHAM, and A. L. STEWART: Philos. Trans. Roy. Soc. A **246**, 215–240 (1953).  
 [3] —, and T. R. CARSON: Proc. Roy. Soc. A **234**, 207 (1956).

- [4] BUCKINGHAM, R. A.: Exactly Soluble Bound State Problems, in: D. R. Bates (Hrsg.), Quantum Theory I, 1. Aufl. New York und London: Academic Press 1961.
- [5] CHAKRAVARTY, S. K.: Philos. Mag. **28**, 423 – 434 (1939).
- [6] COLLATZ, L.: Eigenwertaufgaben mit technischen Anwendungen, 2. Aufl., Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1963.
- [7] COOLEY, J. W.: On The Use of Diatomic Orbitals in Calculations of the Electronic Wave Functions of Diatomic Molecules, AEC Computing and Applied Mathematics Center New York University, TID – 4500, 1962.
- [8] — Hydrogen Molecule Wave Functions in Terms of Diatomic Orbitals, IBM Research Report RC – 920, 1963.
- [9] ERIKSON, H. A., and E. L. HILL: Physic. Rev. **75**, 29 – 31 (1949).
- [10] FOX, L.: An Introduction to Numerical Linear Algebra, Oxford: Clarendon Press 1964.
- [11] HYLLEBERG, E. A.: Z. Physik **71**, 739 – 763 (1931).
- [12] — Annales de l'Institut Henri Poincaré **7**, 121 – 153 (1937).
- [13] JAFFÉ, G.: Z. Physik **87**, 535 – 544 (1934).
- [14] MEIXNER, J., u. F. W. SCHÄPFKE: Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen, 1. Aufl., Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954.
- [15] MURAI, T.: Research Group for the Study of Molecular Structure, University Tokyo Progress Report No. 5, 6 – 7.
- [16] WALLIS, R. F.: The Approximation of Molecular Orbitals by Linear Combinations of Diatomic Orbitals, Diss. Washington, D. C. The Catholic University of America Press 1962.
- [17] —, and H. M. HULBURT, J. chem. Physics **22**, 774 – 781 (1954).
- [18] WILSON, A. H.: Proc. Roy. Soc. A **118**, 617, 635 (1928).
- [19] ZURMÜHL, R.: Matrizen, 4. Aufl., Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1964.

*(Eingegangen am 26. Oktober 1964)*