

# Über die Berechnung der Korrelationsenergie der Atomelektronen\*

Von LEVENTE SZÁSZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München \*\*  
(Z. Naturforschg. 15 a, 909—926 [1960]; eingegangen am 28. Mai 1960)

To calculate the correlation energy of an atom with  $N$  electrons we suggest the wave function

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \tilde{A} \left\{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N) \left[ 1 + \sum_{j=1}^N \sum_{k=j+1}^N W_{jk}(j, k) \right] \right\} \quad (\text{a})$$

where  $\tilde{A}$  is the antisymmetrizer operator,  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$  are one electron wave functions, and  $W_{jk}$  are correlation functions of the following form:

$$W_{jk}(1, 2) = \sum_{m, n, l} c_{jk}^{m, n, l} (r_1 - r_2)^{2m} (r_1 + r_2)^n r_{12}^l \quad (\text{b})$$

where the constants  $c_{jk}^{m, n, l}$  are variational parameters. The function (a) is a generalization of the wave function of HYLLERAAS for He. After a discussion of the properties of our function, an energy expression is derived. Numerical calculation is made for the ground state of the Be atom with the function

$$\psi_{\text{Be}} = \frac{1}{\sqrt{4!}} \tilde{A} \{ \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_3(r_3) \varphi_4(r_4) [1 + c_1 r_{12} + c_2 r_{34}] \} \quad (\text{c})$$

where  $\varphi_1$  and  $\varphi_2$  are 1s wave functions,  $\varphi_3$  and  $\varphi_4$  are 2s wave functions,  $r_1, r_2, r_3$  and  $r_4$  are the radial coordinates of the four electrons,  $r_{12}$  and  $r_{34}$  are the distances between the corresponding electrons, and  $c_1$  and  $c_2$  are variational parameters. Using the one electron wave functions calculated by ROOHAAN and coll. with the ROOHAAN procedure, we got the energy value  $E = -14.624$  a. u. while the HARTREE-FOCK and experimental values are  $E_{\text{H,F}} = -14.570$  a. u. and  $E_{\text{exp}} = -14.668$  a. u. respectively. Thus the function (c) gives about one-half of the correlation energy of the Be atom.

## 1. Problemstellung

Die Berechnung von Atomeigenfunktionen ist bekanntlich eine von den Hauptaufgaben der Quantenphysik. Diesen Berechnungen liegt in vielen Fällen die nicht-relativistische SCHRÖDINGER-Gleichung zugrunde, die bei fixiertem Atomkern in atomaren Einheiten folgendermaßen lautet:

$$H \psi = E \psi, \quad (1)$$

wobei  $H$  den HAMILTON-Operator

$$H = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{1}{2} \mathcal{A}_i - \frac{z}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ i \neq k}}^N \frac{1}{r_{ik}} \quad (2)$$

bedeutet.

Da exakte Lösungen der Gl. (1) nur für  $N=1$  bekannt sind, sind wir bei  $N>1$  auf Näherungslösungen angewiesen. Das am häufigsten angewandte

Näherungsverfahren (bei Atomen mit abgeschlossenen Elektronenschalen) besteht darin, daß man für  $\psi$  einen Determinantenansatz macht, der aus Ein-elektroneneigenfunktionen aufgebaut ist. Diese Ein-elektronenfunktionen können analytische Funktionen sein, mit einigen Parametern, die sich aus dem Energieminimumprinzip bestimmen lassen. Oder man kann mit Hilfe des Energieminimumprinzips für die Ein-elektroneneigenfunktionen ein Integrodifferentialgleichungssystem herleiten und die Funktionen mit einem Iterationsverfahren berechnen (HARTREE-FOCKSche „self-consistent-field“-Methode<sup>1</sup>). Die mit der HARTREE-FOCKSchen Methode bestimmten Eigenfunktionen liefern bezüglich der Energie oder anderer Atomeigenschaften im allgemeinen gute Resultate. Es existiert jedoch eine Reihe von Fällen, in denen die mit der HARTREE-FOCKSchen Methode gewonnenen Resultate nicht befriedigend sind<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Siehe: D. R. HARTREE, The calculation of the atomic structures, John Wiley & Sons Inc., New York 1957.

<sup>2</sup> Siehe z. B. die Bemerkungen über die HARTREE-FOCKSche Methode in der Arbeit<sup>8</sup>.

\* Der Inhalt der vorliegenden Arbeit stimmt im wesentlichen mit dem Inhalt der an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München eingereichten Doktordissertation des Verfassers überein.

\*\* Neue Adresse: Strawbridge Observatory, Haverford College, Haverford, Pa., USA.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Es wäre daher sehr wünschenswert, eine Näherungsmethode zu besitzen, deren Genauigkeit keine solchen Schranken gesetzt sind wie diejenigen, die der Genauigkeit der HARTREE-FOCKSchen Methode gesetzt sind.

Möchte man eine Näherungsmethode für Atome mit mehr als zwei Elektronen entwickeln, dann ist es zweckmäßig, zuerst zu untersuchen, welche Methoden bei den He-ähnlichen Atomen erfolgreich oder weniger erfolgreich gewesen sind. Es sind im wesentlichen zwei Methoden, die bei der Berechnung von Eigenfunktionen der Atome mit zwei Elektronen bisher öfters Anwendung gefunden haben: 1. Die Superposition der Konfigurationen<sup>3</sup> und 2. die HYLLERAASSche Methode<sup>4</sup>. Um die beiden Verfahren miteinander vergleichen zu können, haben wir in Tab. 1 die Resultate einiger, mit der Superposition der Konfigurationen bzw. mit dem HYLLERAASSchen Ansatz durchgeführten Berechnungen zusammengestellt.

Diese Zusammenstellung zeigt, daß die HYLLERAASSche Methode schneller eine gute Energie liefert als die Superposition der Konfigurationen: der HYLLERAASSche Ansatz gibt mit 6 Parametern schon eine bessere Energie als der kompliziertere, 20-parametrigre Ansatz von NESBET und WATSON. Einige neuere Arbeiten haben außerdem gezeigt, daß die Genauigkeit der HYLLERAASSchen Methode auch die Genauigkeit der neuesten Messungen praktisch erreicht<sup>5</sup>. Trotz dieser Tatsachen sind bisher für größere Atome Eigenfunktionen praktisch nur mit Hilfe der Superposition der Konfigurationen berechnet worden<sup>6</sup>. Das HYLLERAASSche Verfahren ist bisher nur in zwei Fällen auf größere Atome angewendet worden: JAMES und COOLIDGE haben die Eigenfunktionen des Li-Atoms ( $N=3$ ) mit einem HYLLERAAS-Ansatz berechnet<sup>7</sup> und FOCK, WESSELOW und PETRASHEN haben gezeigt, wie die Korrelation zwischen zwei Elektronen eines größeren Atoms mit der HYLLERAAS-

	Methode	Energie
HYLLERAAS <sup>4</sup>	Korrelationsfunktion 2 Parameter 3 Parameter 6 Parameter 10 Parameter	— 2,89120 — 2,90244 — 2,90324 — 2,90360
CHANDRASEKHAR und Mitarb. <sup>4</sup>		
KINOSHITA <sup>4</sup>	40 Parameter	— 2,90372
GREEN und Mitarb. <sup>3</sup>	Superposition von 7 Konfigurationen	— 2,89915
NESBET und WATSON <sup>3</sup>	Superposition von 16 Konfigurationen 20 Konfigurationen	— 2,90029 — 2,90276
Experimentelle Energie		— 2,90372

Tab. 1. Die mit den verschiedenen Näherungen berechneten Energiewerte des He-Atoms in atomaren Einheiten (1 a. E. = 27,21 eV).

schen Methode berechnet werden kann<sup>8</sup>. Die guten Resultate, die bei den He-ähnlichen Atomen mit Hilfe der HYLLERAASSchen Methode gewonnen sind, deuten darauf hin, daß es sich lohnen würde, diese Methode auch auf größere Atome anzuwenden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist zu zeigen, auf welche Weise die Methode von HYLLERAAS zur Berechnung von Eigenfunktionen beliebig großer Atome herangezogen werden kann. Zu diesem Zweck wird für Atome, deren Eigenfunktion in der HARTREE-FOCKSchen Näherung eine SLATER-Determinante ist, eine Eigenfunktion vom HYLLERAASSchen Typ vorgeschlagen und der Energieausdruck mit ihr hergeleitet. Als erste Anwendung der Theorie haben wir die Eigenfunktion und Energie des Be-Atoms im Grundzustand berechnet und mit den Ergebnissen früherer Berechnungen sowie mit dem experimentellen Wert der Energie verglichen.

<sup>3</sup> L. C. GREEN u. Mitarb., Phys. Rev. **104**, 1593 [1956]. — R. K. NESBET u. R. E. WATSON, Phys. Rev. **110**, 1073 [1958]. — H. SHULL u. P. O. LÖWDIN, J. Chem. Phys. **30**, 617 [1959].

<sup>4</sup> E. A. HYLLERAAS, Z. Phys. **54**, 347 [1929]. — S. CHANDRASEKHAR, G. HERZBERG u. D. ELBERT, Phys. Rev. **91**, 1172 [1953]; **98**, 1050 [1955]. — T. KINOSHITA, Phys. Rev. **105**, 1490 [1957]. — C. L. PEKERIS, Phys. Rev. **112**, 1649 [1958].

<sup>5</sup> T. KINOSHITA, Phys. Rev. **115**, 366 [1959]. — C. L. PEKERIS, Phys. Rev. **112**, 1649 [1958].

<sup>6</sup> S. F. BOYS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **201**, 125 [1950]; **206**, 489 [1951]; **207**, 181, 197 [1951]; **217**, 136, 251 [1953]; Phil. Trans. Roy. Soc. A **245**, 95, 139 [1952]. — A. P. JUCYS, J. Exp. Theor. Phys. USSR **23**, 129 [1952]. —

A. P. JUCYS, V. KIBARTAS u. I. I. GLEBOCKIS, J. Exp. Theor. Phys. USSR **27**, 425 [1954]. — V. KIBARTAS, V. KAVECKIS u. A. P. JUCYS, ebenda **29**, 623 [1955]. — G. TSUUNAITIS u. A. P. JUCYS, ebenda **28**, 452 [1955]. — I. I. GLEBOCKIS, V. KIBARTAS u. A. P. JUCYS, ebenda **29**, 617 [1955]. —  
<sup>7</sup> H. M. JAMES u. A. S. COOLIDGE, Phys. Rev. **49**, 676 [1936].  
<sup>8</sup> V. FOCK M. WESSELOW u. M. PETRASHEN J. Exp. Theor. Phys. USSR **10**, 723 [1940]. Weitere Arbeiten über dieses Verfahren: M. WESSELOW M. PETRASHEN u. A. KRICHAGINA J. Exp. Theor. Phys. USSR **10**, 857 [1940]. — M. WESSELOW u. M. PETRASHEN, J. Exp. Theor. Phys. USSR **10**, 1172 [1940] und A. P. JUCYS, J. Exp. Theor. Phys. USSR **23**, 371 und 357 [1952].

## 2. Eigenfunktionen mit Korrelations-Faktor

Betrachten wir ein Atom mit  $N$  Elektronen. Seine Eigenfunktion sei in der HARTREE–FOCKSchen Näherung die SLATER-Determinante

$$\psi_F = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \cdots & \varphi_1(N) \\ \varphi_2(1) & \cdots & \varphi_2(N) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_N(1) & \cdots & \varphi_N(N) \end{vmatrix}. \quad (3)$$

(Die  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$  seien orthonormierte Einelektronenfunktionen, und die als Argument der Funktionen stehenden Zahlen sind Abkürzungen für die

Bezeichnung der Elektronenkoordinaten  $q_1, q_2, \dots, q_N$ , wobei  $q$  die Raumkoordinaten  $x, y, z$  und die Spinkoordinate zusammen bedeuten soll.)

In der oben erwähnten Arbeit haben FOCK, WESSELOW und PETRASHEN die Eigenfunktion (3) durch eine neue Eigenfunktion ersetzt, die es ermöglichte, die Korrelation zwischen zwei beliebigen Elektronenzuständen – z. B.  $i$  und  $k$  – zu berücksichtigen. Das geschah folgendermaßen. Die Determinante (3) entwickelt man nach den Zeilen  $i$  und  $k$ :

$$\begin{aligned} \psi_F = & \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{m=1}^N \sum_{n=m+1}^N (-1)^{i+k+m+n} \begin{vmatrix} \varphi_i(m) & \varphi_i(n) \\ \varphi_k(m) & \varphi_k(n) \end{vmatrix} \\ & \cdot D(\varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_{k-1}, \varphi_{k+1}, \dots, \varphi_N | 1, 2, \dots, (m-1), (m+1), \dots, (n-1), \\ & \quad (n+1), \dots, N). \end{aligned} \quad (3a)$$

[ $D$  ist eine  $(N-2) \times (N-2)$ -Determinante, die aus der ursprünglichen SLATER-Determinante dadurch entsteht, daß die Zeilen  $i$  und  $k$  und die Spalten  $m$  und  $n$  gestrichen werden.]

FOCK, WESSELOW und PETRASHEN ersetzen in (3 a) die  $(2 \times 2)$ -Determinante durch eine antisymmetrische, auf 2 normierte Zweielektronenfunktion  $A_{ik}(q_m, q_n)$ . Ihre Eigenfunktion war also

$$\psi_K = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{m=1}^N \sum_{n=m+1}^N (-1)^{i+k+m+n} A_{ik}(m, n) D(\varphi_1, \dots, \varphi_N | 1, \dots, N). \quad (4)$$

Die Korrelation läßt sich nun dadurch berücksichtigen, daß  $A_{ik}$  z. B. die Form einer HYLLERAASSchen Funktion haben kann:

$$A_{ik}(q_1 q_2) = \begin{vmatrix} \varphi_i(q_1) & \varphi_i(q_2) \\ \varphi_k(q_1) & \varphi_k(q_2) \end{vmatrix} \left[ 1 + \sum_{s, t, u} c_{stu}(r_1 - r_2)^{2s} (r_1 + r_2)^t r_{12}^u \right]. \quad (4a)$$

Die einfachste Verallgemeinerung des Ansatzes (4) ist die folgende:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \tilde{A} \left\{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N) \left[ 1 + \sum_{j=1}^N \sum_{l=j+1}^N W_{jl}(r_j, r_l) \right] \right\}, \quad (5)$$

wobei  $\tilde{A}$  der Antisymmetrisierungsoperator ist, und die  $W_{jl}$ -Funktionen den folgenden Bedingungen genügen:

$$W_{jl}(r_1, r_2) = W_{jl}(r_2, r_1), \quad W_{jl}(r_1, r_2) = W_{jl}(r_1, r_2, r_{12}). \quad (5a, b)$$

Die in der Funktion (5) in der eckigen Klammer stehende Größe ist der sog. Korrelationsfaktor. Die Funktion (5) reduziert sich bei verschwindenden  $W_{jl}$ -Funktionen zur HARTREE–FOCKSchen Eigenfunktion. Die Funktion (5) ermöglicht die Berücksichtigung der Korrelation zwischen *allen* Zustandspaaren des Atoms. Zweckmäßig schreibt man die  $W_{jl}$ -Funktion in der Form einer HYLLERAASSchen Funktion:

$$W_{jl}(r_1, r_2, r_{12}) = \sum_{s, t, u} c_{jl}^{s, t, u} (r_1 - r_2)^{2s} (r_1 + r_2)^t r_{12}^u. \quad (5c)$$

Die Eigenfunktion (5) reduziert sich zu dem Ansatz von FOCK, WESSELOW und PETRASHEN, wenn alle  $W_{jl}$ -Funktionen bis auf eine Null sind. Um dies zu zeigen, schreiben wir  $\psi$  in der folgenden Form

$$\begin{aligned} \psi = & \frac{1}{\sqrt{N!}} \tilde{A} \{ \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) \} + \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{j=1}^N \sum_{l=j+1}^N \tilde{A} \{ \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) W_{jl}(j, l) \} \\ = & \psi_F + \sum_{j=1}^N \sum_{l=j+1}^N \sum_{m=1}^N \sum_{n=m+1}^N (-1)^{j+l+m+n} \begin{vmatrix} \varphi_j(m) & \varphi_j(n) \\ \varphi_l(m) & \varphi_l(n) \end{vmatrix} W_{jl}(m, n) \\ & \times D(\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_{l-1}, \varphi_{l+1}, \dots, \varphi_N | 1, \dots, m-1, m+1, \dots, n-1, n+1, \dots, N). \end{aligned} \quad (6)$$

Es seien nun alle  $W_{jl}=0$  bis auf  $W_{ik}$  und wir entwickeln  $\psi_F$  nach den  $i$ -ten und  $k$ -ten Zeilen, dann wird

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{m=1}^N \sum_{n=m+1}^N (-1)^{i+k+m+n} \begin{vmatrix} \varphi_i(m) & \varphi_i(n) \\ \varphi_k(m) & \varphi_k(n) \end{vmatrix} [1 + W_{ik}(m, n)] \times D(\varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_{k-1}, \varphi_{k+1}, \dots, \varphi_N | 1, \dots, m-1, m+1, \dots, n-1, n+1, \dots, N). \quad (7)$$

Die Eigenfunktion (7) ist mit der Funktion (4) identisch, wenn wir  $A_{ik}$  in der folgenden Form schreiben

$$A_{ik}(q_1, q_2) = \begin{vmatrix} \varphi_i(1) & \varphi_i(2) \\ \varphi_k(1) & \varphi_k(2) \end{vmatrix} [1 + W_{ik}(1, 2)]. \quad (7a)$$

Es sei an dieser Stelle auf den Zusammenhang zwischen der Funktion (5) und der von LENNARD-JONES und Mitarb. vorgeschlagenen Eigenfunktion hingewiesen<sup>9</sup>. LENNARD-JONES und Mitarb. haben als Erweiterung der HARTREE-FOCKSchen Näherung die folgende Eigenfunktion vorgeschlagen:

$$\psi_L = \frac{1}{\sqrt{N!}} \tilde{A} \{ \psi_{12}(r_1, r_2) \eta_+(\sigma_1) \eta_-(\sigma_2) \psi_{34}(r_3, r_4) \eta_+(\sigma_3) \eta_-(\sigma_4) \dots \psi_{N-1, N}(r_{N-1}, r_N) \eta_+(\sigma_{N-1}) \eta_-(\sigma_N) \}, \quad (8)$$

wobei die Zweielektronenfunktionen  $\psi_{ik}$  der Bedingung  $\psi_{ik}(r_1, r_2) = \psi_{ik}(r_2, r_1)$  genügen, und  $\eta_+$  und  $\eta_-$  die zwei verschiedenen Spinfunktionen sind. Es sei nun  $\psi_{ik} = \psi_i(i) \psi_k(k) [1 + W_{ik}(i, k)]$  mit  $\psi_i \equiv \psi_k$  und  $W_{ik}(i, k) = W_{ik}(k, i)$  und es sei  $\varphi_1 = \psi_1 \eta_+$ ,  $\varphi_2 = \psi_2 \eta_-$ ,  $\dots$ ,  $\varphi_N = \psi_N \eta_-$ . Dann wird aus (8)

$$\begin{aligned} \psi_L &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \tilde{A} \{ \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) [1 + W_{12}(1, 2)] [1 + W_{34}(3, 4)] \dots \} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \tilde{A} \{ \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) [1 + W_{12} + W_{34} + \dots + W_{12} W_{34} + W_{12} W_{56} + \dots] \}. \end{aligned} \quad (9)$$

Die Eigenfunktion von LENNARD-JONES enthält also die  $W$ -Funktionen nicht nur linear, sondern auch deren Produkte. Die Eigenfunktion (9) ermöglicht andererseits *nicht* die Berücksichtigung der Korrelation zwischen allen Zustandspaaren des Atoms, z. B. die Korrelation zwischen den Zuständen 1 und 3 lässt sich nicht berücksichtigen. Die Eigenfunktion (5) ist also *einfacher* und zugleich *allgemeiner* als der Ansatz von LENNARD-JONES und Mitarb.

Formal besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Ansatz (5) und der Methode der Superposition der Konfigurationen. Betrachten wir die Formel (6) und führen wir statt der Funktion  $[\varphi_j(m) \varphi_l(n) - \varphi_j(n) \varphi_l(m)] W_{jl}(m, n)$  die Funktion  $\Phi_{jl}^0(m, n)$  ein<sup>10</sup>. Unsere Eigenfunktion wird dann

$$\psi = \psi_F + \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{j=1}^N \sum_{l=j+1}^N \sum_{m=1}^N \sum_{n=m+1}^N (-1)^{m+n+j+l} \Phi_{jl}^0(m, n) \times D(\varphi_1, \dots | 1, \dots). \quad (10)$$

Diese Eigenfunktion wird eine Superposition der Konfigurationen darstellen, wenn die Funktionen  $\Phi_{jl}^0$  entsprechend gewählt sind.

Dies lässt sich am einfachsten an Hand eines Beispiels erklären. Betrachten wir z. B. den Grundzustand des Be-Atoms. In der HARTREE-FOCKSchen Näherung ist die Konfiguration des Atoms  $(1s)^2 (2s)^2$ . Wir bezeichnen die  $1s$ -Funktion mit  $\psi_1$ , die  $2s$ -Funktion mit  $\psi_2$ . Dann wird die HARTREE-FOCKSche Eigenfunktion

$$\psi_F = \frac{1}{\sqrt{4!}} \tilde{A} \{ \psi_1(1) \eta_+(1) \psi_1(2) \eta_-(2) \psi_2(3) \eta_+(3) \psi_2(4) \eta_-(4) \}.$$

Wir erweitern die HARTREE-FOCKSche Näherung durch die Konfigurationen  $(1s)(3s)(2s)^2$  und  $(1s)^2(2s)(3s)$ . Die Eigenfunktion für das  $(3s)$  sei  $\psi_3$ . Die Eigenfunktion, die die Superposition dieser drei Konfigurationen darstellt, wird nun eine Funktion vom Typ (10) sein:

$$\begin{aligned} \psi_S &= \psi_F + \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum_{m=1}^N \sum_{n=m+1}^N (-1)^{1+2+m+n} \Phi_{11}^0(m, n) D_{22}(1, \dots, m-1, m+1, \dots, n-1, n+1, \dots, N) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum_{m=1}^N \sum_{n=m+1}^N (-1)^{3+4+m+n} \Phi_{21}^0(m, n) D_{11}(1, \dots, m-1, m+1, \dots, n-1, n+1, \dots, N), \end{aligned}$$

<sup>9</sup> J. LENNARD-JONES, A. C. HURLEY u. J. A. POPLE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **320**, 446 [1953].

<sup>10</sup> Die Funktion  $\Phi_{jl}^0$  braucht, außer daß sie den üblichen Randbedingungen genügt, nur antisymmetrisch zu sein.

wobei  $\Phi_1^0(m, n) = [\psi_1(m) \psi_3(n) + \psi_1(n) \psi_3(m)] [\eta_+(\sigma_m) \eta_-(\sigma_n) - \eta_+(\sigma_n) \eta_-(\sigma_m)]$ ,

$$\Phi_2^0(m, n) = [\psi_2(m) \psi_3(n) + \psi_2(n) \psi_3(m)] [\eta_+(\sigma_m) \eta_-(\sigma_n) - \eta_+(\sigma_n) \eta_-(\sigma_m)]$$

und  $D_{22}(1, 2) = \begin{vmatrix} \psi_2(1) \eta_+(1) & \psi_2(2) \eta_+(2) \\ \psi_2(1) \eta_-(1) & \psi_2(2) \eta_-(2) \end{vmatrix}, \quad D_{11}(1, 2) = \begin{vmatrix} \psi_1(1) \eta_+(1) & \psi_1(2) \eta_+(2) \\ \psi_1(1) \eta_-(1) & \psi_1(2) \eta_-(2) \end{vmatrix}.$

Wir gehen nun zur Diskussion der Eigenschaften der Eigenfunktion (5) über.

a) *Die Erweiterung des Hartree-Fockschen Ansatzes mit dem Korrelations-Faktor ändert nicht die Impulsmoment- und Spinquantenzahlen des ursprünglichen Ansatzes.*

Bezeichne  $\mathcal{L}$  den Operator des Gesamtdrehimpulses,  $S$  den Operator des Gesamtspins und es sei

$$\Pi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N)$$

und

$$F(1, 2, \dots, N) = 1 + \sum_{j=1}^N \sum_{l=j+1}^N W_{jl}(r_j, r_l, r_{jl}).$$

Wir nehmen an, die Focksche Eigenfunktion ist eine Eigenfunktion von  $\mathcal{L}^2$ ,  $\mathcal{L}_z$ ,  $S^2$  und  $S_z$ , d. h. z. B.

$$\mathcal{L}^2 \psi_F = L(L+1) \hbar^2 \psi_F, \quad (11)$$

$$S^2 \psi_F = S(S+1) \hbar^2 \psi_F, \quad \text{usw.}$$

Wir behaupten also, daß dann auch

$$\mathcal{L}^2 \psi = L(L+1) \hbar^2 \psi, \quad \text{wobei } \psi = \tilde{A}(\pi F). \quad (12)$$

Die Eigenfunktion  $\psi_F = \tilde{A} \Pi$  ist infolge des Antisymmetrisierungsoperators eine Summe von Funk-

tionen. Bezeichnen wir die verschiedenen, durch den Operator  $\tilde{A}$  erzeugten Funktionen mit  $\Pi_1, \Pi_2, \dots$  usw. Es sei z. B.

$$\Pi_1 = \Pi(1, 2, \dots, N),$$

$$\Pi_2 = -\Pi(2, 1, \dots, N) \quad \text{usw.}$$

Die Eigenfunktion  $\psi$  ist ebenfalls eine Summe von Permutationen, die wir mit  $\Pi_1 F_1, \Pi_2 F_2$  usw. bezeichnen, wobei

$$F_1 = F(1, 2, 3, \dots, N), \quad F_2 = F(2, 1, 3, \dots, N) \quad \text{usw.}$$

Gl. (11) bedeutet also das folgende:

$$\mathcal{L}^2 \psi_F = \mathcal{L}^2 \tilde{A} \Pi = \mathcal{L}^2 \sum_p \Pi_p = L(L+1) \hbar^2 \sum_p \Pi_p, \quad (11 \text{ a})$$

und Gl. (12) hat die folgende Bedeutung

$$\mathcal{L}^2 \psi = \mathcal{L}^2 \tilde{A}(\Pi F) \quad (12 \text{ a})$$

$$= \mathcal{L}^2 \sum_p \Pi_p F_p = L(L+1) \hbar^2 \sum_p \Pi_p F_p.$$

Aus Gl. (11 a) folgt Gl. (12 a), falls

$$\mathcal{L}^2(\Pi_p F_p) = F_p \mathcal{L}^2 \Pi_p \quad (13)$$

für alle Permutationen.

Die Relation (13) läßt sich leicht beweisen. Multiplizieren wir zuerst von links die Funktion  $\Pi_p F_p$  mit der  $z$ -Komponente des Drehimpulsoperators:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_z(\Pi_p F_p) &= \sum_{k=1}^N \mathcal{L}_{zk}(\Pi_p F_p) = \sum_{k=1}^N \frac{\hbar}{i} \left( x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \Pi_p F_p \\ &= F_p \sum_{k=1}^N \frac{\hbar}{i} \left( x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right) \Pi_p + \Pi_p \sum_{k=1}^N \frac{\hbar}{i} \left( x_k \frac{\partial}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial}{\partial x_k} \right) F_p. \end{aligned} \quad (14)$$

Es sei nun daran erinnert, daß die Funktion  $F_p$  Funktion der Elektronenradien  $r_1, r_2, \dots, r_N$ , weiterhin Funktion der Elektronenabstände  $r_{12}, r_{13}, \dots, r_{N-1, N}$  ist.

Infolge der Anwesenheit der Elektronenabstände wird der zweite Summand der Gl. (14) eine Summe von Ausdrücken vom Typ

$$\frac{\hbar}{i} \left[ x_k \frac{\partial F_p}{\partial r_{kj}} \frac{\partial r_{kj}}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial F_p}{\partial r_{kj}} \frac{\partial r_{kj}}{\partial x_k} + x_j \frac{\partial F_p}{\partial r_{kj}} \frac{\partial r_{kj}}{\partial y_j} - y_j \frac{\partial F_p}{\partial r_{kj}} \frac{\partial r_{kj}}{\partial x_j} \right] \quad (15)$$

sein. Mit Rücksicht darauf, daß

$$r_{kj} = \{(x_k - x_j)^2 + (y_k - y_j)^2 + (z_k - z_j)^2\}^{1/2}$$

erhalten wir  $(15) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial F}{\partial r_{kj}} \frac{1}{r_{kj}} [x_k(y_k - y_j) - y_k(x_k - x_j) - x_j(y_k - y_j) + y_j(x_k - x_j)] = 0$ .

Wegen der Abhängigkeit der Funktion  $F_p$  von den Elektronenradien  $r_1, r_2, \dots, r_N$  erhalten wir in dem zweiten Summanden der Gl. (15) Ausdrücke vom Typ

$$\left( x_k \frac{\partial F_p}{\partial r_k} \frac{\partial r_k}{\partial y_k} - y_k \frac{\partial F_p}{\partial r_k} \frac{\partial r_k}{\partial x_k} \right), \quad (16)$$

die ebenfalls Null sind, da

$$(16) = \frac{\partial F_p}{\partial r_k} \left[ x_k \frac{y_k}{r_k} - y_k \frac{x_k}{r_k} \right].$$

$$\begin{aligned} \psi = \psi_F + \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{j=1}^N \sum_{l=j+1}^N \sum_{m=1}^N \sum_{n=m+1}^N (-1)^{j+l+m+n} \Phi_{jl}^0(m, n) \\ \times D(\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_{l-1}, \varphi_{l+1}, \dots, \varphi_N | 1, \dots, m-1, m+1, \dots, n-1, n+1, \dots, N), \end{aligned} \quad (19)$$

$$\text{wobei } \Phi_{jl}^0(1, 2) = \begin{vmatrix} \varphi_j(1) & \varphi_j(2) \\ \varphi_l(1) & \varphi_l(2) \end{vmatrix} W_{jl}(1, 2). \quad (19 \text{ a})$$

Die Eigenfunktion (19) ändert sich nicht, wenn wir die Funktionen  $\Phi_{jl}^0$  auf die orthonormierten Funktionen

$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{j-1}, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_{l-1}, \varphi_{l+1}, \dots, \varphi_N$  mit dem Schmidtschen Prozeß orthogonalisieren.

Mit anderen Worten: Die Eigenfunktion (19) ändert sich nicht, wenn wir die Funktionen  $\Phi_{jl}^0$  durch die Funktionen  $\Phi_{jl}$  ersetzen, die den folgenden Orthogonalitätsrelationen genügen:

$$\int \Phi_{jl}(q, q') \varphi_s^*(q') dq' \equiv 0 \quad \begin{cases} s=1, 2, \dots, N \\ s \neq j, l \end{cases}. \quad (20)$$

Ersetzen wir nun  $\Phi_{jl}^0$  in der Funktion (19) durch  $\Phi_{jl}$ . Unsere Behauptung ist also, daß

$$\begin{aligned} \psi = \psi_F + \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_j \sum_{l>j} \sum_m \sum_{n>m} (-1)^{j+l+m+n} \Phi_{jl}^0(m, n) D(\varphi_1, \dots | 1, \dots) \\ = \psi_F + \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_j \sum_{l>j} \sum_m \sum_{n>m} (-1)^{j+l+m+n} \Phi_{jl}(m, n) D(\varphi_1, \dots | 1, \dots). \end{aligned} \quad (22)$$

Um (22) zu beweisen, müssen wir zeigen, daß

$$\sum_m \sum_{n>m} (-1)^{j+l+m+n} \Omega_{jl}(m, n) \Phi_{jl}^0(m, n) D(\varphi_1, \dots | 1, \dots) = 0 \quad (\text{für jedes } j \text{ und } l). \quad (23)$$

Die Relation (23) läßt sich folgendermaßen beweisen: Zuerst seien die Einelektroneneigenfunktionen  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$  durch die Funktionen  $\varphi_{N+1}, \varphi_{N+2}, \dots$  zu einem vollständigen System ergänzt. Dann entwickeln wir  $\Phi_{jl}^0$  nach den aus diesem vollständigen System ausgewählten Zweielektronenfunktionen:

$$\Phi_{jl}^0(1, 2) = \sum_{s=1}^{\infty} \sum_{t=s+1}^{\infty} a_{st} [\varphi_s(1) \varphi_t(2) - \varphi_s(2) \varphi_t(1)]. \quad (24)$$

Gl. (14) ergibt also  $\mathcal{L}_z(\Pi_p F_p) = F_p \mathcal{L}_z \Pi_p$ . (17)

Hieraus folgt  $\mathcal{L}_z^2(\Pi_p F_p) = F_p \mathcal{L}_z^2 \Pi_p$

und daraus schließlich  $\mathcal{L}^2(\Pi_p F_p) = F_p \mathcal{L}^2 \Pi_p$ . (18)

Das ist aber Gl. (13), die zu beweisen war.

Die Behauptung bezüglich der Spinquantenzahlen der Eigenfunktionen ist trivial, da der Korrelationsfaktor nicht von den Spinkoordinaten abhängt.

b) Wir schreiben die Korrelations-Eigenfunktion wieder in der Form (10):

Die Funktion  $\Phi_{jl}$  läßt sich aus dem  $\Phi_{jl}^0$  folgendermaßen bilden:

$$\Phi_{jl}(q, q') = [1 - \Omega_{jl}(q, q')] \Phi_{jl}^0(q, q'), \quad (21)$$

wobei

$$\Omega_{jl}(q, q') = \Omega_{jl}(q) + \Omega_{jl}(q') - \Omega_{jl}(q) \Omega_{jl}(q') \quad (21 \text{ a})$$

und

$$\Omega_{jl}(q) f(q) = \sum_{s=1}^N \varphi_s(q) \int \varphi_s^*(q') f(q') dq'. \quad (21 \text{ b})$$

[Es läßt sich leicht nachrechnen, daß die durch die Formel (21), (21 a) und (21 b) definierte Funktion  $\Phi_{jl}$  tatsächlich den Relationen (20) genügt, bei beliebigen  $\Phi_{jl}^0$ .]

Wir setzen jetzt (24) in (23) ein und erhalten auf Grund der Definition des Operators  $\mathcal{Q}_{jl}(1, 2)$ :

$$\begin{aligned}
 & \sum_{m=1}^N \sum_{n=m+1}^N (-1)^{j+l+m+n} \mathcal{Q}_{jl}(m, n) \sum_{s=1}^{\infty} \sum_{t=s+1}^{\infty} a_{st} [\varphi_s(m) \varphi_t(n) - \varphi_s(n) \varphi_t(m)] \\
 & \times D(\varphi_1, \dots, \varphi_{j-1}, \varphi_{j+1}, \dots, \varphi_{l-1}, \varphi_{l+1}, \dots, \varphi_N | 1, \dots, m-1, m+1, \dots, n-1, n+1, \dots, N) \\
 & = \left[ \sum_{s=1}^N \sum_{t=1}^{\infty} - \sum_{s=1}^N \sum_{t=s+1}^{\infty} \right] a_{st} \times \\
 & \quad \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline
 \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(N) \\
 \vdots & \vdots & & \vdots \\
 \varphi_{j-1}(1) & \varphi_{j-1}(2) & \dots & \dots \\
 \varphi_s(1) & \varphi_s(2) & \dots & \dots \\
 \varphi_{j+1}(1) & \varphi_{j+1}(2) & \dots & \dots \\
 \vdots & \vdots & & \vdots \\
 \varphi_{l-1}(1) & \varphi_{l-1}(2) & \dots & \dots \\
 \varphi_t(1) & \varphi_t(2) & \dots & \dots \\
 \varphi_{l+1}(1) & \varphi_{l+1}(2) & \dots & \dots \\
 \vdots & \vdots & & \vdots \\
 \varphi_N(1) & \varphi_N(2) & \dots & \dots \\
 \hline
 \end{array} \quad (25)
 \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck ist aber Null, und zwar bei beliebigem  $j$  und  $l$ , da in jeder auftretenden Determinante wenigstens zwei Zeilen gleich sind. Damit ist die Relation (23) und zugleich auch die Relation (22) bewiesen.

### 3. Die Berechnung des Energieausdruckes

Unsere nächste Aufgabe ist die Berechnung des Energieausdruckes mit der Eigenfunktion (5). Wir nehmen an, daß die  $W$ -Funktionen das Produkt eines Variationsparameters und einer vorgegebenen Korrelationsfunktion sind, d. h.

$$W_{jl}(r_j, r_l, r_{jl}) = c_{jl} f_{jl}(r_j, r_l, r_{jl}). \quad (26)$$

Die Eigenfunktion (5) sei außerdem erweitert durch einen Skalenfaktor  $k$ , der als zusätzlicher Variationsparameter bei der Berechnung der Energie dienen soll. Wir benutzen also die Eigenfunktion

$$\psi_0 = k^{3N/2} \psi(kq), \quad (27)$$

wobei  $\psi(q)$  die Eigenfunktion (5) mit den  $W$ -Funktionen (26) ist, und  $kq$  die Koordinaten  $kq_1, kq_2, \dots, kq_N$  bedeutet.

Der Erwartungswert der Energie des Atoms wird

$$E = \frac{\int \psi_0^* H \psi_0 dq}{\int \psi_0^* \psi_0 dq} \quad (28)$$

mit dem HAMILTON-Operator (1) und der Eigenfunktion (27) ( $dq = dq_1 \cdot dq_2 \cdot dq_3 \cdot \dots \cdot dq_N$ ). Wir schreiben den HAMILTON-Operator in der folgenden Form:

$$H = T + U$$

$$\text{mit } T = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \mathcal{A}_i \quad (29)$$

$$\text{und } U = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{Z}{r_i} \right] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1, l \neq j}^N \frac{1}{r_{jl}}.$$

Dann erhalten wir

$$E = \frac{k^2 \int \psi^*(q) T(r) \psi(q) dq + k \int \psi^*(q) U(r) \psi(q) dq}{\int \psi^*(q) \psi(q) dq}, \quad (30)$$

wobei  $\psi(q)$  die Eigenfunktion (5) ist:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \tilde{A} \left\{ \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) \right. \quad (31) \\
 \left. \cdot \left[ 1 + \sum_{j,l} c_{jl} f_{jl}(r_j, r_l) \right] \right\}.$$

Der Kürze halber schreiben wir nun die Eigenfunktion (31) in der Form

$$\psi = \sum_{\alpha=0}^M c_{\alpha} \chi_{\alpha}, \quad (32)$$

wobei  $c_0 = 1$ ,  $\chi_0 = \psi_F$ ; die Indizes  $\alpha$  sind jetzt Abkürzungen für die Indizes  $j$  und  $l$ , d. h.

$$\chi_{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \tilde{A} \{ \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) f_{\alpha} \} \quad (\alpha \neq 0). \quad (33)$$

Der Energieausdruck (30) wird mit diesen Bezeichnungen

$$E = \frac{k^2 \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} \int \chi_{\alpha}^* T \chi_{\beta} dq + k \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} \int \chi_{\alpha}^* U \chi_{\beta} dq}{\sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} \int \chi_{\alpha}^* \chi_{\beta} dq}. \quad (34)$$

Die Eigenfunktionen  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$  und die Korrelationsfunktionen  $f_{jl}$  betrachten wir als bekannte,

vorgegebene Funktionen. Um die Energie  $E$  zu berechnen, müssen wir also die Parameter  $k$  und  $c_\alpha$  bestimmen.

Diese bestimmen wir aus dem Energieminimumprinzip. Zu diesem Zweck schreiben wir den Energieausdruck in der Form

$$E \sum_{\alpha, \beta} c_\alpha c_\beta S_{\alpha\beta} = k^2 \sum_{\alpha, \beta} c_\alpha c_\beta T_{\alpha\beta} + k \sum_{\alpha, \beta} c_\alpha c_\beta U_{\alpha\beta}, \quad (35)$$

wobei wir die Bezeichnungen

$$S_{\alpha\beta} = \int \chi_\alpha^* \chi_\beta \, dq,$$

$$T_{\alpha\beta} = \int \chi_\alpha^* T \chi_\beta \, dq$$

$$\text{und} \quad U_{\alpha\beta} = \int \chi_\alpha^* U \chi_\beta \, dq$$

eingeführt haben. Differentiation nach  $c_\alpha$  ergibt das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial E}{\partial c_\alpha} \sum_{\alpha, \beta} c_\alpha c_\beta S_{\alpha\beta} + E \sum_{\beta} c_\beta S_{\alpha\beta} \\ = k^2 \sum_{\beta} c_\beta T_{\alpha\beta} + k \sum_{\beta} c_\beta U_{\alpha\beta}. \end{aligned} \quad (36)$$

Die Forderung, daß die Energie als Funktion der Parameter  $c_\alpha$  ein Minimum annehme, ist gleichbedeutend mit den Gleichungen

$$\frac{\partial E}{\partial c_\alpha} = 0 \quad (\alpha = 1, \dots, M). \quad (37)$$

Mit Rücksicht auf (37) folgt aus (36) das Gleichungssystem

$$\sum_{\beta} c_\beta [k^2 T_{\alpha\beta} + k U_{\alpha\beta} - E S_{\alpha\beta}] = 0 \quad (\alpha = 1, \dots, M). \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \varrho_{ik}(1, 2) = \frac{1}{N!} \int \tilde{A} \{ \varphi_1^*(1) \varphi_2^*(2) \dots \varphi_N^*(N) f_{ik}(i, k) \} \\ \times \tilde{A} \{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_N(N) f_{ik}(i, k) \} \, dq_3 \, dq_4 \dots dq_N. \end{aligned} \quad (43)$$

Wenn wir die Bezeichnung (19) wieder einführen, wird

$$\begin{aligned} \varrho_{ik}(1, 2) = \frac{1}{N!} \int \sum_{m=1}^N \sum_{n=m+1}^N (-1)^{i+k+m+n} \Phi_{ik}^0(m, n) D_{ik}(m, n) \\ \times \sum_{s=1}^N \sum_{t=s+1}^N (-1)^{i+k+s+t} \Phi_{ik}^0(s, t) D_{ik}(s, t) \, dq_3 \dots dq_N, \end{aligned} \quad (44)$$

wobei

$$D_{ik}(m, n) = D(\varphi_1, \dots, \varphi_{i-1}, \varphi_{i+1}, \dots, \varphi_{k-1}, \varphi_{k+1}, \dots, \varphi_N \mid 1, \dots, m-1, m+1, \dots, n-1, n+1, \dots, N).$$

Die Funktion (14) läßt sich leicht berechnen, wenn wir von der in dem vorigen Kapitel erörterten Orthogonalitäts-Eigenschaft der Eigenfunktion Gebrauch machen. Wir ersetzen  $\Phi_{ik}^0(q, q')$  durch die

Die Gleichung besitzt nur dann eine nichttriviale Lösung, wenn die Determinante des Systems verschwindet. Es muß also gelten, daß

$$\det[k^2 T_{\alpha\beta} + k U_{\alpha\beta} - E S_{\alpha\beta}] = 0 \quad (39) \\ (\alpha, \beta = 1, \dots, M).$$

Gl. (39) stellt einen Zusammenhang zwischen  $k$  und  $E$  dar. Wir suchen denjenigen  $k$ -Wert, der die Energie zum Minimum macht. Das geschieht folgendermaßen. Man wählt verschiedene  $k$ -Werte, und berechnet zu jedem  $k$  dasjenige  $E$ , das die Determinante (39) zu Null macht. Von den verschiedenen  $E$  wählt man dann den tiefsten Wert aus.

Unser Ziel ist nunmehr die Berechnung der Matrixelemente  $T_{\alpha\beta}$ ,  $U_{\alpha\beta}$  und  $S_{\alpha\beta}$ . Bekanntlich gelten die folgenden Relationen

$$\begin{aligned} T_{\alpha\beta} &= \int \chi_\alpha^* \left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} A_i \right) \right] \chi_\beta \, dq \\ &= N \int \chi_\alpha^* \left( -\frac{1}{2} A_1 \right) \chi_\beta \, dq, \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} U_{\alpha\beta} &= \int \chi_\alpha^* \left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{Z}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{1}{r_{jl}} \right] \chi_\beta \, dq \\ &= N \int \chi_\alpha^* \left( -\frac{Z}{r_1} \right) \chi_\beta \, dq + \frac{N(N-1)}{2} \int \chi_\alpha^* \frac{1}{r_{12}} \chi_\beta \, dq, \end{aligned} \quad (41)$$

$$S_{\alpha\beta} = \int \chi_\alpha^* \chi_\beta \, dq. \quad (42)$$

Wir berechnen zuerst diejenigen Matrixelemente, in welchen  $\alpha$  und  $\beta$  das gleiche Indexpaar – sagen wir  $i$  und  $k$  – repräsentieren. Betrachten wir die Dichtefunktion

Funktion  $\Phi_{ik}(q, q')$ , wobei

$$\Phi_{ik}(q, q') = [1 - \Omega_{ik}(q, q')] \Phi_{ik}^0(q, q') \quad (45)$$

mit dem in den Gln. (21 a) und (21 b) definierten

$\varrho_{ik}$ . Da diese Substitution die Eigenfunktion nicht ändert, wird sich dadurch auch die Dichtefunktion  $\varrho_{ik}(1, 2)$  nicht ändern. Bei der Berechnung des Integrals (44) sind also die folgenden Bedingungen zu beachten:

1) Die Einelektroneneigenfunktionen sind orthonormal:

$$\int \varphi_i^*(q) \varphi_k(q) dq = \delta_{ik}, \quad (46)$$

2) die Zweielektronenfunktionen genügen den Bedingungen

$$\int \Phi_{ik}(q, q') \varphi_s^*(q') dq' \equiv 0, \begin{cases} s = 1, 2, \dots, N \\ s \neq i, k \end{cases} \quad (47)$$

und haben die Form (45).

Die Dichtefunktion  $\varrho_{ik}(1, 2)$  mit den Nebenbedingungen (45), (46) und (47) wurde von FOCK, WESSELOW und PETRASHEN berechnet<sup>8</sup>. Man erhält

$$\begin{aligned} \varrho_{ik}(1, 2) = & \frac{1}{N(N-1)} \left\{ \Phi_{ik}^*(1, 2) \Phi_{ik}(1, 2) + \right. \\ & + \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k}}^N |\varphi_u(1)|^2 \int |\Phi_{ik}(2, 3)|^2 dq_3 + \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k}}^N |\varphi_u(2)|^2 \int |\Phi_{ik}(1, 3)|^2 dq_3 \\ & - \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k}} \varphi_u^*(1) \varphi_u(2) \int \Phi_{ik}^*(2, 3) \Phi_{ik}(1, 3) dq_3 - \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k}} \varphi_u^*(2) \varphi_u(1) \int \Phi_{ik}^*(1, 3) \Phi_{ik}(2, 3) dq_3 \\ & \left. + \frac{1}{2} \int |\Phi_{ik}(3, 4)|^2 dq_3 dq_4 \times \sum_{\substack{u=1 \\ u, v \neq i, k}}^N \sum_{v=u+1}^N \left\| \begin{pmatrix} \varphi_u^*(1) \varphi_u^*(2) \\ \varphi_v^*(1) \varphi_v^*(2) \end{pmatrix} \right\|^2 \right\}. \end{aligned} \quad (48)$$

Wir berechnen nun auch die Dichtefunktion  $\varrho_{ik}(1)$ :

$$\varrho_{ik}(1) = \int \varrho_{ik}(1, 2) dq_2 = \frac{1}{N} \left\{ \int |\Phi_{ik}(1, 2)|^2 dq_2 + \frac{1}{2} \int |\Phi_{ik}(2, 3)|^2 dq_2 dq_3 \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k}}^N |\varphi_u(1)|^2 \right\}. \quad (49)$$

$$\text{Aus (49) erhalten wir schließlich } \varrho_{ik} = \int \varrho_{ik}(1) dq_1 = \frac{1}{2} \int |\Phi_{ik}(1, 2)|^2 dq_1 dq_2. \quad (50)$$

Mit Hilfe der Formeln (40), (41), (42), (48) und (49) und (50) erhalten wir die gesuchten Matrixelemente:

$$\begin{aligned} T_{ik, ik} = & \frac{1}{N!} \int \tilde{A} \{ \varphi_1^* \dots \varphi_N^* f_{ik}^* \} T \tilde{A} \{ \varphi_1 \dots \varphi_N f_{ik} \} dq = \int \Phi_{ik}^*(1, 2) \left[ -\frac{1}{2} \mathcal{A}_1 \right] \Phi_{ik}(1, 2) dq_1 dq_2 \\ & + \frac{1}{2} \int |\Phi_{ik}(3, 4)|^2 dq_3 dq_4 \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k}}^N \int \varphi_u^*(1) \left[ -\frac{1}{2} \mathcal{A}_1 \right] \varphi_u(1) dq_1, \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned} U_{ik, ik} = & \int \frac{1}{N!} \tilde{A} \{ \varphi_1^* \dots \varphi_N^* f_{ik}^* \} U \tilde{A} \{ \varphi_1 \dots \varphi_N f_{ik} \} dq \\ = & \int \Phi_{ik}^*(1, 2) \left[ -\frac{Z}{r_1} \right] \Phi_{ik}(1, 2) dq_1 dq_2 + \frac{1}{2} \int \Phi_{ik}^*(1, 2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{ik}(1, 2) dq_1 dq_2 \\ & + \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k}}^N \int |\varphi_u(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Phi_{ik}(1, 3)|^2 dq_1 dq_2 dq_3 - \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k}}^N \int \varphi_u^*(1) \varphi_u(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{ik}^*(2, 3) \Phi_{ik}(1, 3) dq_1 dq_2 dq_3 \\ & + \frac{1}{2} \int |\Phi_{ik}(3, 4)|^2 dq_3 dq_4 \left\{ \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k}}^N \int \varphi_u^*(1) \left[ -\frac{Z}{r_1} \right] \varphi_u(1) dq_1 \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{u=1}^N \sum_{v=1}^N \int \frac{|\varphi_u(1)|^2 |\varphi_v(2)|^2 - \varphi_u(1) \varphi_u^*(2) \varphi_v^*(1) \varphi_v(2)}{r_{12}} dq_1 dq_2 \right\} \end{aligned}$$

$$\text{und schließlich } S_{ik, ik} = \frac{1}{N!} \int \tilde{A} \{ \varphi_1^* \dots \varphi_N^* f_{ik}^* \} \tilde{A} \{ \varphi_1 \dots \varphi_N f_{ik} \} dq = \varrho_{ik} = \frac{1}{2} \int |\Phi_{ik}(1, 2)|^2 dq_1 dq_2. \quad (53)$$

Wir berechnen nun diejenigen Matrixelemente, bei denen  $\alpha$  die Indizes  $i$  und  $k$ ,  $\beta$  die Indizes  $k$  und  $j$  repräsentieren. Zu diesem Zweck definieren wir zuerst die Dreielektronenfunktionen  $\Phi_{ikj}(1, 2, 3)$  und  $\tilde{\Phi}_{ikj}(1, 2, 3)$  folgendermaßen:

$$\Phi_{ikj}(1, 2, 3) = \Phi_{ik}(1, 2) \varphi_j(3) - \Phi_{ik}(1, 3) \varphi_j(2) + \Phi_{ik}(2, 3) \varphi_j(1), \quad (54)$$

$$\tilde{\Phi}_{ikj}(1, 2, 3) = \Phi_{kj}(1, 2) \varphi_i(3) - \Phi_{kj}(1, 3) \varphi_i(2) + \Phi_{kj}(2, 3) \varphi_i(1). \quad (55)$$

Infolge der Bedingungsgleichungen (46) und (47) genügen diese Funktionen den folgenden Relationen:

$$\int \Phi_{ikj}(1, 2, 3) \varphi_s^*(3) dq_3 \equiv 0 \quad \begin{cases} s = 1, 2, \dots, N \\ s \neq i, k, j \end{cases}, \quad (56)$$

$$\int \tilde{\Phi}_{ikj}(1, 2, 3) \varphi_s^*(3) dq_3 \equiv 0 \quad \begin{cases} s = 1, 2, \dots, N \\ s \neq i, k, j \end{cases}. \quad (57)$$

Wir müssen nun die folgende Dichtefunktion berechnen:

$$\varrho_{ikj}(1, 2) = \frac{1}{N!} \int \tilde{A} \{ \varphi_1^*(1) \dots \varphi_N^*(N) f_{ik}^*(i, k) \} \tilde{A} \{ \varphi_1(1) \dots \varphi_N(N) f_{kj}(k, j) \} dq_3 dq_4 \dots dq_N \quad (58)$$

$\varrho_{ikj}(1, 2)$  lässt sich mit Hilfe der Funktionen (54) und (55) in der folgenden Form schreiben:

$$\begin{aligned} \varrho_{ikj}(1, 2) &= \frac{1}{N!} \int \sum_s \sum_{t > s} \sum_{u > t} (-1)^{i+k+j+s+t+u} \Phi_{ikj}^*(s, t, u) \\ &\quad \times D_{ikj}^*(s, t, u) \sum_p \sum_{q > p} \sum_{r > q} (-1)^{i+k+j+p+q+r} \tilde{\Phi}_{ikj}(p, q, r) D_{ikj}(p, q, r) dq_3 dq_4 \dots dq_N. \end{aligned} \quad (59)$$

Hier ist  $D_{ikj}(s, t, u)$  eine  $(N-3) \times (N-3)$ -Determinante, die aus der ursprünglichen  $(N \times N)$ -SLATER-Determinante dadurch entsteht, daß die Zeilen  $i$ ,  $k$  und  $j$  und die Spalten  $s$ ,  $t$  und  $u$  gestrichen werden. Außer der Größe (59) brauchen wir noch die Funktion

$$\varrho_{ikj}(1) = \int \varrho_{ikj}(1, 2) dq_2 \quad (60) \quad \text{und das Integral} \quad \varrho_{ikj} = \int \varrho_{ikj}(1) dq_1. \quad (61)$$

Integrale vom Typ (59), (60) und (61) mit den Nebenbedingungen (56) und (57) sind von Jucys berechnet worden<sup>11</sup>.

Mit Hilfe dieser Integrale lassen sich die uns interessierenden Matrixelemente berechnen. Wir gehen hier nicht auf die langwierigen Einzelheiten der Berechnungen ein, sondern geben sofort die Resultate an.

$$\begin{aligned} \text{Wir erhalten} \quad T_{ik, kj} &= \frac{1}{N!} \int \tilde{A} \{ \varphi_1^* \dots \varphi_N^* f_{ik}^* \} T \tilde{A} \{ \varphi_1 \dots \varphi_N f_{kj} \} dq \\ &= \frac{1}{2} \int \Phi_{ikj}^*(1, 2, 3) [-\frac{1}{2} A_1] \tilde{\Phi}_{ikj}(1, 2, 3) dq_1 dq_2 dq_3 \\ &\quad + \frac{1}{3!} \int \Phi_{ikj}^*(1, 2, 3) \tilde{\Phi}_{ikj}(1, 2, 3) dq_1 dq_2 dq_3 \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k, j}}^N \int \varphi_u^*(1) [-\frac{1}{2} A_1] \varphi_u(1) dq_1, \end{aligned} \quad (62)$$

$$\begin{aligned} U_{ik, kj} &= \frac{1}{N!} \int \tilde{A} \{ \varphi_1^* \dots \varphi_N^* f_{ik}^* \} U \tilde{A} \{ \varphi_1 \dots \varphi_N f_{kj} \} dq \\ &= \frac{1}{2} \int \Phi_{ikj}^*(1, 2, 3) \left[ -\frac{Z}{r_1} \right] \tilde{\Phi}_{ikj}(1, 2, 3) dq_1 dq_2 dq_3 + \frac{1}{2} \int \Phi_{ikj}^*(1, 2, 3) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\Phi}_{ikj}(1, 2, 3) dq_1 dq_2 dq_3 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k, j}}^N \int |\varphi_u(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \Phi_{ikj}^*(1, 3, 4) \tilde{\Phi}_{ikj}(1, 3, 4) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k, j}}^N \int \varphi_u(1) \varphi_u^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{ikj}^*(1, 3, 4) \tilde{\Phi}_{ikj}(2, 3, 4) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \end{aligned} \quad (63)$$

<sup>11</sup> Siehe die unter Anm. <sup>8</sup> erwähnte Arbeit von Jucys.

$$+ \frac{1}{3!} \int \Phi_{ikj}^*(1, 2, 3) \tilde{\Phi}_{ikj}(1, 2, 3) dq_1 dq_2 dq_3 \left\{ \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k, j}}^N \int \varphi_u^*(1) \left[ -\frac{Z}{r_1} \right] \varphi_u(1) dq_1 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{u=1}^N \sum_{\substack{v=1 \\ u \neq v \\ u \neq i, k, j}}^N \int \frac{|\varphi_u(1)|^2 |\varphi_v(2)|^2 - \varphi_u(1) \varphi_u^*(2) \varphi_v^*(1) \varphi_v(2)}{r_{12}} dq_1 dq_2 \right\}$$

und schließlich  $S_{ik, kj} = \varrho_{ikj} = \frac{1}{3!} \int \Phi_{ikj}^*(1, 2, 3) \tilde{\Phi}_{ikj}(1, 2, 3) dq_1 dq_2 dq_3$ . (64)

Wir brauchen schließlich diejenigen Matrixelemente, bei denen die Indizes  $\alpha$  und  $\beta$  zwei verschiedene Indexpaare [sagen wir  $(i, k)$  und  $(j, l)$ ] repräsentieren. Diese Matrixelemente können genau auf die Weise berechnet werden wie die Integrale (51), (52), (53), bzw. (62), (63) und (64). Wir brauchen zuerst die Dichtefunktionen

$$\varrho_{ikjl}(1, 2) = \frac{1}{N!} \int \tilde{A} \{ \varphi_1 \dots \varphi_N f_{ik} \} \tilde{A} \{ \varphi_1 \dots \varphi_N f_{jl} \} dq_3 dq_4 \dots dq_N \quad (65)$$

und  $\varrho_{ikjl}(1) = \int \varrho_{ikjl}(1, 2) dq_2$  (66) und das Integral  $\varrho_{ikjl} = \int \varrho_{ikjl}(1) dq_1$ . (67)

Wir definieren nun Vierelektronenfunktionen  $\Phi_{ikjl}(1, 2, 3, 4)$  und  $\tilde{\Phi}_{ikjl}(1, 2, 3, 4)$  folgendermaßen:

$$\begin{aligned} \Phi_{ikjl}(1, 2, 3, 4) &= \Phi_{ik}(1, 2) \mu_{jl}(3, 4) - \Phi_{ik}(1, 3) \mu_{jl}(2, 4) \\ &\quad + \Phi_{ik}(1, 4) \mu_{jl}(2, 3) + \Phi_{ik}(2, 3) \mu_{jl}(1, 4) - \Phi_{ik}(2, 4) \mu_{jl}(1, 3) + \Phi_{ik}(3, 4) \mu_{jl}(1, 2) \end{aligned} \quad (68)$$

und

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{ikjl}(1, 2, 3, 4) &= \mu_{ik}(1, 2) \Phi_{jl}(3, 4) - \mu_{ik}(1, 3) \Phi_{jl}(2, 4) \\ &\quad + \mu_{ik}(1, 4) \Phi_{jl}(2, 3) + \mu_{ik}(2, 3) \Phi_{jl}(1, 4) - \mu_{ik}(2, 4) \Phi_{jl}(1, 3) + \mu_{ik}(3, 4) \Phi_{jl}(1, 2) \end{aligned} \quad (69)$$

mit

$$\mu_{st}(1, 2) = \begin{vmatrix} \varphi_s(1) & \varphi_s(2) \\ \varphi_t(1) & \varphi_t(2) \end{vmatrix}.$$

Infolge der Gln. (46) und (47) genügen die Vierelektronenfunktionen den Relationen:

$$\int \Phi_{ikjl}(1, 2, 3, 4) \varphi_s^*(4) dq_4 \equiv 0 \quad (s = 1, 2, \dots, N) \quad (70)$$

$$\int \tilde{\Phi}_{ikjl}(1, 2, 3, 4) \varphi_s^*(4) dq_4 \equiv 0 \quad (s \neq i, k, j, l) \quad (71)$$

Aus der Dichtefunktion (65) wird nach der Einführung der Vierelektronenfunktionen (68) und (69)

$$\begin{aligned} \varrho_{ikjl}(1, 2) &= \frac{1}{N!} \int \sum_s \sum_{t > s} \sum_{u > t} \sum_{v > u} (-1)^{i+k+j+l+s+t+u+v} \Phi_{ikjl}^*(s, t, u, v) D_{ikjl}^*(s, t, u, v) \\ &\quad \times \sum_m \sum_{n > m} \sum_{p > m} \sum_{q > p} (-1)^{i+k+j+l+m+n+p+q} \tilde{\Phi}_{ikjl}(m, n, p, q) D_{ikjl}(m, n, p, q) dq_3 dq_4 \dots dq_N. \end{aligned} \quad (72)$$

Dichtefunktionen vom Typ der Funktion (72) mit den Nebenbedingungen (70) und (71) sind in der zitierten Arbeit von Jucys berechnet worden. Nachdem die Dichtefunktionen (72) und (66) und das Integral (67) bekannt sind, lassen sich die uns interessierenden Matrixelemente berechnen. Ohne auf die einfachen, aber langwierigen Berechnungen einzugehen, geben wir hier die Resultate an:

$$\begin{aligned} T_{ik, jl} &= \frac{1}{N!} \int \tilde{A} \{ \varphi_1^* \dots \varphi_N^* f_{ik}^* \} T \tilde{A} \{ \varphi_1 \dots \varphi_N f_{jl} \} dq \\ &= \frac{1}{3!} \int \Phi_{ikjl}^*(1, 2, 3, 4) [-\frac{1}{2} A_1] \tilde{\Phi}_{ikjl}(1, 2, 3, 4) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \\ &\quad + \frac{1}{4!} \int \Phi_{ikjl}^*(1, 2, 3, 4) \tilde{\Phi}_{ikjl}(1, 2, 3, 4) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \\ &\quad \times \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k, j, l}}^N \int \varphi_u^*(1) [-\frac{1}{2} A_1] \varphi_u(1) dq_1. \end{aligned} \quad (73)$$

$$\begin{aligned}
U_{ik, jl} &= \frac{1}{N!} \int \tilde{A} \{ \varphi_1^* \dots \varphi_N^* f_{ik}^* \} U \tilde{A} \{ \varphi_1 \dots \varphi_N f_{jl} \} dq \\
&= \frac{1}{3!} \int \Phi_{ikjl}^* (1, 2, 3, 4) \left[ -\frac{Z}{r_1} \right] \tilde{\Phi}_{ikjl} (1, 2, 3, 4) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \\
&\quad + \frac{1}{4} \int \Phi_{ikjl}^* (1, 2, 3, 4) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\Phi}_{ikjl} (1, 2, 3, 4) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \\
&\quad + \frac{1}{3!} \int \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k, j, l}}^N |\varphi_u(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} \Phi_{ikjl}^* (1, 3, 4, 5) \tilde{\Phi}_{ikjl} (1, 3, 4, 5) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 dq_5 \\
&\quad - \frac{1}{3!} \int \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k, j, l}}^N \varphi_u(1) \varphi_u^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_{ikjl}^* (1, 3, 4, 5) \tilde{\Phi}_{ikjl} (2, 3, 4, 5) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 dq_5 \\
&\quad + \frac{1}{4!} \int \Phi_{ikjl}^* (1, 2, 3, 4) \tilde{\Phi}_{ikjl} (1, 2, 3, 4) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4 \left\{ \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq i, k, j, l}}^N \int \varphi_u^*(1) \left[ -\frac{Z}{r_1} \right] \varphi_u(1) dq_1 \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \sum_{\substack{u=1 \\ u \neq v \\ u \neq v \\ u, v \neq i, k, j, l}}^N \sum_{\substack{v=1 \\ v \neq u}}^N \int \frac{|\varphi_u(1)|^2 |\varphi_v(2)|^2 - \varphi_u(1) \varphi_u^*(2) \varphi_v^*(1) \varphi_v(2)}{r_{12}} dq_1 dq_2 \right\}
\end{aligned} \tag{74}$$

und schließlich  $S_{ik, jl} = \frac{1}{4!} \int \Phi_{ikjl}^* (1, 2, 3, 4) \tilde{\Phi}_{ikjl} (1, 2, 3, 4) dq_1 dq_2 dq_3 dq_4$ . (75)

Die Ausdrücke (51), (52), (53), (62), (63), (64), (73), (74), (75) lassen sich folgendermaßen kontrollieren. Man hat die Zwei-, Drei- und Vierelektronenfunktionen durch die entsprechenden  $(2 \times 2)$ -,  $(3 \times 3)$ - und  $(4 \times 4)$ -SLATER-Determinanten zu ersetzen. Dann reduzieren sich alle Integrale auf die entsprechenden HARTREE-FOCKSchen Matrixelemente.

Möchte man eine Korrelations-Eigenfunktion von der Form (5) bzw. (27) für ein Atom berechnen, dann hat man folgendermaßen vorzugehen. Man hat zuerst eine Wahl bezüglich der Einelektronenfunktionen  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$  und der Korrelationsfunktionen  $W_{jl}$  ( $j, l = 1, \dots, N$ ) zu treffen. Dann hat man die zur Berechnung der Energie notwendigen Matrixelemente auf Grund der Formeln (51) bis (53), (62) bis (64) und (73) bis (75) zu ermitteln. Mit den Matrixelementen bildet man die Säkulargleichung (39) und bestimmt den Skalenfaktor  $k$  und den Energieparameter  $E$  mit Hilfe des Energieminimumsprinzips auf die bei Gl. (39) geschilderte Weise. Durch die auf diese Weise berechneten Werte von  $k$  und  $E$  sind auch die Parameter  $c_{jl}$  und damit die gesamte Korrelations-Eigenfunktion eindeutig bestimmt.

#### 4. Die Berechnung einer Korrelations-Eigenfunktion für den Grundzustand des Be-Atoms

Als erste Anwendung unserer Methode berechnen wir eine Korrelations-Eigenfunktion für den Grundzustand des Be-Atoms. Die HARTREE-FOCKSche Eigenfunktion des Atoms sieht folgendermaßen aus:

$$\psi_F = \frac{1}{\sqrt{4!}} \tilde{A} \{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) \varphi_3(3) \varphi_4(4) \} \tag{76}$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \varphi_1 &= \psi_{1s}(r) \eta_+(\sigma), & \varphi_3 &= \psi_{2s}(r) \eta_+(\sigma), \\ \varphi_2 &= \psi_{1s}(r) \eta_-(\sigma), & \varphi_4 &= \psi_{2s}(r) \eta_-(\sigma). \end{aligned} \tag{77}$$

Der Korrelationsfaktor hat die folgende Form:

$$\begin{aligned}
F &= 1 + W_{1s\alpha 1s\beta}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) + W_{1s\alpha 2s\alpha}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_3) \\
&\quad + W_{1s\alpha 2s\beta}(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_4) + W_{1s\beta 2s\alpha}(\mathbf{r}_2 \mathbf{r}_3) \\
&\quad + W_{1s\beta 2s\beta}(\mathbf{r}_2 \mathbf{r}_4) + W_{2s\alpha 2s\beta}(\mathbf{r}_3 \mathbf{r}_4).
\end{aligned} \tag{78}$$

(Wir haben die Elektronenzustände mit positivem Spin mit dem Index  $\alpha$ , diejenigen mit negativem Spin mit  $\beta$  gekennzeichnet. Die Koordinaten der beiden 1s-Elektronen bezeichnen wir mit  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$ , diejenigen der 2s-Elektronen mit  $\mathbf{r}_3$  und  $\mathbf{r}_4$ .)

Die  $W$ -Funktionen schreiben wir in der Form einer HYLLERAASSchen Reihe:

$$W_{\alpha\beta} = \sum_{m, n, l} c_{\alpha\beta}^{m n l} (r_1 - r_2)^{2m} (r_1 + r_2)^n r_{12}^l. \tag{79}$$

Aus Arbeiten über das He-Atom wissen wir<sup>12</sup>, daß dort die  $(1s - 2s)$ -Korrelation klein gegenüber der

<sup>12</sup> Siehe z. B. E. TREFFTZ, A. SCHLÜTER, K.-H. DETTMAR u. K. JÖRGENS, Z. Astrophys. 44, 1 [1957].

(1s – 1s)-Korrelation ist. Die Korrelation ist im allgemeinen vermutlich immer dann groß, wenn die Eigenfunktionen starke Überlappung zeigen. Infolgedessen haben wir in  $F$  die  $W$ -Funktionen, die die 1s – 2s-Korrelation repräsentieren, gestrichen. In dem  $W_{1s_1s\beta}$  und dem  $W_{2s_2s\beta}$  sind die wichtigsten Glieder diejenigen mit  $m=0$ ,  $n=0$ ,  $l=1$ . Unser Korrelationsfaktor wird also

$$F = 1 + c_1 r_{12} + c_2 r_{34}. \quad (78 \text{ a})$$

Die Korrelations-Eigenfunktion wird

$$\psi_0 = k^{1/2} \psi(k q) \quad (80)$$

mit

$$\psi(q) = \frac{1}{\sqrt{4!}} \quad (81)$$

$$\cdot \tilde{A} \{ \varphi_1(1) \varphi_2(2) \varphi_3(3) \varphi_4(4) [1 + c_1 r_{12} + c_2 r_{34}] \}.$$

Wir haben nun die Wahl bezüglich der Funktionen  $\psi_{1s}$  und  $\psi_{2s}$  zu treffen. Zur Berechnung der Energie mit der Eigenfunktion (80) möchten wir möglichst gute Einelektronenfunktionen benutzen, etwa solche, die nach der „self-consistent-field“-Methode bestimmt sind. Die bei der Berechnung der Matrixelemente auftretenden Integrale lassen sich jedoch nur dann mit der erwünschten Genauigkeit berechnen, wenn die Eigenfunktionen bei beliebiger Schrittänge tabelliert werden können. Infolgedessen brauchen wir *analytische*<sup>13</sup> Einelektronenfunktionen. Analytische Eigenfunktionen, die fast so gut sind wie die exakten Lösungen der HARTREE–FOCKSchen Gleichungen, erhält man mit der ROOTHAANSchen Prozedur<sup>14</sup>. Wir haben deshalb die von ROOTHAAN und Mitarb. berechneten Eigenfunktionen benutzt<sup>15</sup>. Unsere Eigenfunktionen sind also

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{P_{1s}(r)}{r}, \quad \psi_{2s} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{P_{2s}(r)}{r} \quad (81 \text{ a, b})$$

$$\text{wobei } P_{1s} = \sum_{i=1}^6 a_i \eta_i, \quad P_{2s} = \sum_{i=1}^6 b_i \eta_i \quad (82 \text{ a, b})$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \eta_1 &= N_1 r e^{-Z' r}, & \eta_2 &= N_2 r^2 e^{-Z' r}, \\ \eta_3 &= N_3 r e^{-Z'' r}, & \eta_4 &= N_4 r^2 e^{-Z'' r}, \\ \eta_5 &= N_5 r e^{-Z''' r}, & \eta_6 &= N_6 r^2 e^{-Z''' r}. \end{aligned} \quad (83)$$

Die Konstanten  $N_i$  sind aus der Gleichung

$$\int_0^\infty \eta_i^2 dr = 1$$

zu bestimmen, während wir die Koeffizienten  $a_i$ ,  $b_i$  und  $Z$  aus der Arbeit von ROOTHAAN und Mitarb. entnommen haben:

$$\begin{aligned} a_1 &= 0,08874, & b_1 &= -0,07584, & Z' &= 6,5, \\ a_2 &= 0,00490, & b_2 &= -0,02895, & Z'' &= 3,4, \\ a_3 &= 0,93531, & b_3 &= -0,06455, & Z''' &= 0,9. \\ a_4 &= -0,02271, & b_4 &= -0,20805, \\ a_5 &= -0,00459, & b_5 &= 0,38602, \\ a_6 &= -0,00220, & b_6 &= 0,74073, \end{aligned}$$

Nachdem die Einelektronenfunktionen und die Form des Korrelationsfaktors festgesetzt sind, ist unsere Aufgabe die Berechnung der Parameter  $k$ ,  $c_1$  und  $c_2$ . Wir bilden die Säkulargleichung (39) für diesen speziellen Fall:

$$\det[k^2 T_{ij} + k U_{ij} - E S_{ij}] = 0, \quad (i, j = 0, 1, 2) \quad (84)$$

wobei  $T_{ij} = \int \chi_i^* T \chi_j dq$ ,  $U_{ij}$ ,  $S_{ij}$  entsprechend,

$$\begin{aligned} \text{und } \chi_0 &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \tilde{A} \{ \varphi_1 \dots \varphi_4 \}, \\ \chi_1 &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \tilde{A} \{ \varphi_1 \dots \varphi_4 r_{12} \}, \\ \chi_2 &= \frac{1}{\sqrt{4!}} \tilde{A} \{ \varphi_1 \dots \varphi_4 r_{34} \}. \end{aligned} \quad (85)$$

Die Berechnung der Matrixelemente  $T_{ij}$ ,  $U_{ij}$  und  $S_{ij}$  erfolgt mit Hilfe der Formeln (51) bis (53), (73) bis (75). Die Resultate mit der Funktion (85) haben wir im Anhang zusammengestellt.

Nachdem die Matrixelemente der Säkulargleichung berechnet worden sind, bestimmt man die Parameter  $k$ ,  $c_1$  und  $c_2$  folgendermaßen. Man wählt verschiedene  $k$ -Werte (zuerst  $k=1$ ) und bestimmt dazu denjenigen  $E$ -Wert, bei dem die Determinante des Gleichungssystems (84) Null wird. Von den bei verschiedenen  $k$ -Werten berechneten Energiewerten wählt man dann den tiefsten Wert aus. Nachdem  $k$

<sup>13</sup> Darunter sollen hier Funktionen verstanden werden, die in einfacher Weise aus elementaren Funktionen aufgebaut sind.

<sup>14</sup> C. C. J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 [1951]. — R. K. NESBET, Quart. Prog. Rep. Solid State and Molecular Theory Group of MIT, Oct. 1955 (unveröffentlicht).

<sup>15</sup> Technical Report (1957–59) of the Laboratory of Molecular Structure and Spectra, Dep. of Physics, University of Chicago. C. C. J. ROOTHAAN, L. M. SACHS u. A. W. WEISS, Analytical Self-consistent-field Functions, page 99.

	Art der Berechnungen	Energie	% von der Korrelationsenergie
HARTREE und HARTREE <sup>16</sup> Unsere Berechnungen ohne Austausch <sup>17</sup>	self-consistent-field, ohne Austausch Eigenfunktion mit Korrelationsfaktor, ohne Austausch	— 14,5185 — 14,5771	—
HARTREE und HARTREE <sup>18</sup> BRIDMAN und Mitarb. <sup>19</sup>	HARTREE-FOCKSches „self-consistent-field“ „open orbitals“	— 14,5700 — 14,5810	ohne Korrelation 11%
BOYS <sup>20</sup>	Superposition von 6 Konfigurationen	— 14,6210..	51%
BOYS <sup>20</sup>	Superposition von 10 Konfigurationen	— 14,6220	53%
Die vorliegenden Berechnungen	Eigenfunktion vom HYLLERAASCHEN Typ	— 14,6239	55%
JUCYS <sup>21</sup>	Superposition von 3 Konfigurationen mit self-consistent-field	— 14,6420 — 14,6681	73%
Experimentell <sup>22</sup>			

Tab. 2. Die mit den verschiedenen Näherungen berechneten Energiewerte, sowie die experimentelle Energie des Be-Atoms im Grundzustand. (Die Energiewerte in atomaren Einheiten.) Die Korrelationsenergie definieren wir als die Differenz  $E$  (Experimentell) —  $E$  (HARTREE-FOCK).

und  $E$  bestimmt sind, lassen sich  $c_1$  und  $c_2$  einfach berechnen. Wir erhalten bei

$$k = 1, \quad c_1 = 0,32, \quad c_2 = 0,19, \quad E = -14,6085 \text{ a. E.}$$

Das Energieminimum ergab sich bei

$$k = 1,04, \quad c_1 = 0,52, \quad c_2 = 0,24$$

zu

$$E = -14,6239 \text{ a. E.}$$

In Tab. 2. sind unsere Resultate und die Resultate verschiedener früherer Berechnungen sowie der experimentelle Wert für die Energie des Be-Atoms zusammengestellt.

## 5. Berechnung einer nicht-antisymmetrierten Korrelations-Eigenfunktion

Es ist eine interessante Frage, wie stark die Korrelationsenergie durch die Antisymmetrisierung der Eigenfunktion beeinflußt wird. Diese Frage wurde von MACKE diskutiert<sup>23</sup> und es wurde gezeigt, daß die Korrelationsenergie eines FERMI-Gases nur um

etwa 20% durch die Antisymmetrisierung der Eigenfunktion verändert wird.

Die Wirkung des Korrelationsfaktors auf die berechnete Energie des Atoms läßt sich unabhängig von der Antisymmetrisierung der Eigenfunktion folgendermaßen untersuchen. Wir berechnen die Energie des Atoms mit der Eigenfunktion

$$\psi_0 = k^{12/2} \psi(k \mathbf{r}), \quad (86)$$

wobei

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) \psi_{2s}(3) \psi_{2s}(4) \cdot [1 + c_1 r_{12} + c_2 r_{34}]. \quad (87)$$

Die Funktionen (86) und (87) unterscheiden sich von (80) und (81) durch die Abwesenheit des Antisymmetrisierungsoperators. Die Einelektroneneigenfunktionen  $\psi_{1s}$  und  $\psi_{2s}$  sind nun die mit der Methode des „self-consistent-field“ ohne Austausch berechneten Eigenfunktionen.

Die Bestimmung der Parameter  $k$ ,  $c_1$  und  $c_2$  erfolgt genauso wie bei den Berechnungen mit Austausch. (Eine ausführliche Diskussion dieser Berechnungen findet man in der Dissertation des Verfas-

<sup>16</sup> D. R. HARTREE u. W. HARTREE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **149**, 210 [1935].

<sup>17</sup> Siehe die Dissertation des Verfassers (Juli 1959).

<sup>18</sup> D. R. HARTREE u. W. HARTREE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **150**, 9 [1935].

<sup>19</sup> G. H. BRIDMAN, R. P. HURST, J. D. GRAY u. F. A. MATSEN, J. Chem. Phys. **29**, 251 [1958].

<sup>20</sup> S. F. BOYS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **201**, 125 [1951].

<sup>21</sup> V. KIBARTAS, V. KAVECKIS u. A. P. JUCYS, J. Exp. Theor. Phys. USSR **29**, 623 [1955].

<sup>22</sup> A. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand., Washington 1949.

<sup>23</sup> W. MACKE, Z. Naturforschg. **5a**, 192 [1950].

sers.) Die Energie des Atoms ergibt sich zu

$$E = -14,577 \text{ a. E.}$$

bei  $k = 1,05$ ,  $c_1 = 0,54$ ,  $c_2 = 0,25$ .

Es sei hier erwähnt, daß die HARTREESche Eigenfunktion [d. h. die Eigenfunktion (87) bei  $c_1 = c_2 = 0$ ] die Energie zu  $E = -14,5185$  a. E. ergibt.

## 6. Diskussion der Resultate

Es sei hier daran erinnert, daß unser Ziel die Übertragung der HYLLERAASSchen Methode auf Atome mit mehr als 2 Elektronen war. Zu diesem Zwecke schlugen wir die Korrelations-Eigenfunktionen (5) vor, mit deren Hilfe die Korrelation zwischen allen Elektronenpaaren des Atoms berücksichtigt werden kann. Mit der Funktion (5) haben wir dann einen Energieausdruck hergeleitet. Unsere Hauptresultate sind die Formeln (51) bis (53), (62) bis (64) und (73) bis (75). Diese Formeln stellen ein Schema dar, auf Grund dessen Korrelations-Eigenfunktionen vom Typ (5) für größere Atome berechnet werden können. (Die Theorie ist zuerst nur für Atome entwickelt, deren Eigenfunktion in der HARTREE-FOCKSchen Näherung eine SLATER-Determinante ist.)

Unsere numerischen Resultate zeigen die Brauchbarkeit der von uns vorgeschlagenen Methode. Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, ergibt unsere einfache Korrelationsfunktion (81) für den Grundzustand des Be-Atoms etwa die Hälfte der Korrelations-Energie. Die Eigenfunktion ist also wesentlich besser als die HARTREE-FOCKSche Eigenfunktion. Ein Vergleich mit den verschiedenen früheren Arbeiten zeigt, daß unsere Funktion besser ist als die „open-shell“-Funktion von BRIDMAN und Mitarbeitern und auch besser als die 6- bzw. 10-Konfiguration-Eigenfunktionen von Boys, aber schlechter als die mit dem „self-consistent-field“ berechnete Konfigurationsfunktion von JUCYS. Daß unsere Funktion besser ist als die 10-Konfigurationsfunktion von Boys und schlechter als die 3-Konfigurationsfunktion von JUCYS, liegt vermutlich an der verschiedenen speziellen Wahl der Einelektronen-Eigenfunktionen. Während Boys Einelektronenfunktionen von sehr einfachem Typ benutzt hat, wurden von JUCYS für die dem Grundzustand beigemischten Funktionen mit Hilfe des Energieminimumprinzips Integrodifferentialgleichungen hergeleitet, und die Funktionen mit einer Iterationsmethode aus diesen Gleichungen bestimmt.

Die Güte der von uns benutzten Einelektronenfunktionen liegt etwa zwischen der Güte der erwähnten beiden anderen Möglichkeiten. Die ROOTHAANSchen Funktionen sind zwar fast so gut wie die exakten HARTREE-FOCKSchen Eigenfunktionen, aber in einem Ansatz mit Korrelationsfaktor, wie (5), verlieren sie die Eigenschaft, die Energie zum Minimum zu machen. Die Einführung eines allen Elektronen gemeinsamen Skalenfaktors ist nur ein schwacher Ersatz für die Bestimmung der besten Funktion in einem solchen Ansatz.

Andererseits sind die besseren Resultate von JUCYS mit sehr viel mehr Rechenarbeit erkauft, da dort neben dem Säkularproblem auch noch „self-consistent-field“-Gleichungen zu lösen sind. Man wird vermutlich bessere Resultate mit weniger Rechenarbeit erhalten können durch die Erweiterung der Funktion (81) durch weitere Korrelationsfunktionen.

Es ist interessant, die ohne Austausch berechneten Resultate mit den mit Antisymmetrisierung erhaltenen Resultaten zu vergleichen. Die Einführung des Korrelationsfaktors ergab eine Verbesserung der Energie gegenüber der HARTREESchen Energie um 0,0586 a. E. Die von uns berechnete Korrelationsenergie beträgt 0,0539 a. E., d. h. die Austausch- bzw. Korrelationskorrekturen erwiesen sich in guter Näherung als *additiv*. (Auch der Skalenfaktor  $k$  und die Korrelationsfaktoren  $c_1$ ,  $c_2$  stimmen in beiden Berechnungen gut überein.)

Dieses Resultat, das mit den Ergebnissen von MACKE übereinstimmt, kann bei der Vorbereitung weiterer Berechnungen brauchbar sein. Möchte man nämlich verschiedene Korrelationsfaktoren ausprobieren, dann ist es zweckmäßig, ihre Wirksamkeit zuerst mit Hilfe von Berechnungen ohne Austausch zu überprüfen. Unsere Resultate deuten darauf hin, daß die Resultate ohne Austausch eine zuverlässige Schätzung der mit Austausch berechneten Korrelationsenergie darstellen.

Die vorliegende Arbeit, deren Inhalt mit dem Inhalt der an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München eingereichten Doktorarbeit des Verfassers im wesentlichen übereinstimmt, wurde während meines Aufenthaltes in dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik (Göttingen und später München) ausgearbeitet. Ich bin Herrn Professor L. BIERMANN, dem Direktor des Max-Planck-Instituts für Astrophysik, für ein Doktorandenstipendium sehr dankbar. Ich möchte außerdem Fräulein Dr. E. TREFFFTZ und Herrn Dr. H. PREUSS für zahlreiche über das Thema geführte Diskussionen meinen besten Dank aussprechen.

### Anhang

#### Formeln für die Berechnung der Matrixelemente der Säkulargleichung

Die Matrixelemente erhalten wir aus den Formeln (51) – (53) und (73) – (75). Die Matrixelemente lassen sich verhältnismäßig einfach darstellen, wenn wir einige Hilfsfunktionen einführen. Es sei

$$X_{1s}(r) = -\frac{1}{2} \mathcal{A} \psi_{1s}(r), \quad (\text{A } 1)$$

$$X_{2s}(r) = -\frac{1}{2} \mathcal{A} \psi_{2s}(r), \quad (\text{A } 2)$$

$$V_{\alpha\beta}(r) = \int \psi_{\alpha}(r') \psi_{\beta}(r') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} dv' \quad (\alpha, \beta = 1s, 2s), \quad (\text{A } 3)$$

$$W_{\alpha\beta}(r) = \int \psi_{\alpha}(r') \psi_{\beta}(r') |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| dv' \quad (\alpha, \beta = 1s, 2s), \quad (\text{A } 4)$$

$$Y_{1s} = -\frac{1}{2} \mathcal{A} (\psi_{1s} W_{1s, 2s}), \quad (\text{A } 5)$$

$$Y_{2s} = -\frac{1}{2} \mathcal{A} (\psi_{2s} W_{1s, 2s}). \quad (\text{A } 6)$$

Es seien  $f_1, f_2, \dots, f_a$  verschiedene Funktionen von  $r_1, f_{a+1}, f_{a+2}, \dots, f_{\beta}$  Funktionen von  $r_2$ . Wir definieren die Größe  $A(f_1 \dots f_a | f_{a+1} \dots f_{\beta} | p)$  folgendermaßen:

$$\begin{aligned} A(f_1 \dots f_a | f_{a+1} \dots f_{\beta} | p) \\ = \int \int f_1(r_1) f_2(r_1) \dots f_a(r_1) \\ \cdot f_{a+1}(r_2) f_{a+2}(r_2) \dots f_{\beta}(r_2) r_{12}^p dv_1 dv_2, \end{aligned} \quad (\text{A } 7)$$

Wir definieren weiterhin die Größe  $B(f_1 \dots f_a)$ :

$$B(f_1 \dots f_a) = \int f_1(r) f_2(r) \dots f_a(r) dv. \quad (\text{A } 8)$$

Es ist natürlich

$$\begin{aligned} A(f_1 \dots f_a | f_{a+1} \dots f_{\beta} | 0) \\ = B(f_1 \dots f_a) B(f_{a+1} \dots f_{\beta}). \end{aligned} \quad (\text{A } 9)$$

Wir bilden zunächst aus den nichtorthogonalen Zweielektronen-Funktionen

$$\Phi_1^0(1, 2) = \psi_{1s}(1) \psi_{1s}(2) r_{12}(\eta_+(1) \eta_-(2) - \eta_-(1) \eta_+(2))$$

und

$$\Phi_2^0(3, 4) = \psi_{2s}(3) \psi_{2s}(4) r_{34}(\eta_+(3) \eta_-(4) - \eta_-(3) \eta_+(4))$$

( $\eta_+, \eta_-$  Spinfunktion) die orthogonalisierten Funktionen

$$\begin{aligned} \Phi_1(1, 2) = & [\psi_{1s}(1) w_{1s}(2) r_{12} - \psi_{1s}(1) \psi_{2s}(2) W_{12}(1) \\ & - \psi_{2s}(1) \psi_{1s}(2) W_{12}(2) + A \psi_{2s}(1) \psi_{2s}(2)] (\eta_+(1) \eta_-(2) - \eta_-(1) \eta_+(2)) \end{aligned}$$

mit

$$A = A(1s, 2s | 1s, 2s | 1) = B(1s, 2s, W_{12}) \quad \text{und} \quad \Phi_2(3, 4) \quad \text{entsprechend.}$$

In den nachfolgenden Formeln haben wir noch der Kürze halber statt  $\psi_{1s}$  bzw.  $\psi_{2s}$  einfach 1s und 2s geschrieben und statt  $X_{1s}$ ,  $Y_{1s}$  einfach  $X_1$ ,  $Y_1$  usw. Es ergibt sich mit diesen Bezeichnungen

$$T_{00} = 2 B(1s X_1) + 2 B(2s X_2), \quad (\text{A } 10)$$

$$U_{00} = -2 Z B\left(1s 1s \frac{1}{r}\right) - 2 Z B\left(2s 2s \frac{1}{r}\right) + B(1s 1s V_{11}) + B(2s 2s V_{22}) + 4 B(1s 1s V_{22}) - 2 B(1s 2s V_{12}), \quad (\text{A } 11)$$

$$S_{00} = 1; \quad (\text{A } 12)$$

$$T_{10} = 2 B(1s X_1 W_{11}) - 2 B(2s X_1) B(1s 1s W_{12}) + 2 B(2s X_2) B(1s 1s W_{11}), \quad (\text{A } 13)$$

$$U_{10} = -2 Z B\left(1s 1s \frac{1}{r} W_{11}\right) + 4 B(1s 1s V_{22} W_{11}) - 2 B(1s 1s V_{12} W_{12}) - 2 B(1s 2s V_{12} W_{11}) \quad (\text{A } 14)$$

$$+ B(1s 2s W_{12}) B(1s 2s V_{12}) + B(1s 1s W_{11}) B(2s 2s V_{22}) - 2 Z B\left(2s 2s \frac{1}{r}\right) B(1s 1s W_{11}) - B(1s 1s W_{12}) \times$$

$$\times \left\{ 2 B(1s 2s V_{22}) - 2 Z B\left(1s 2s \frac{1}{r}\right) \right\} + 1,$$

$$S_{10} = B(1s 1s W_{11}). \quad (\text{A } 15)$$

Die Matrixelemente  $T_{20}$ ,  $U_{20}$  und  $S_{20}$  erhält man aus  $T_{10}$ ,  $U_{10}$  und  $S_{10}$ , indem man überall den Wechsel  $1s \rightarrow 2s$ ,  $2s \rightarrow 1s$ , bzw.  $W_{12} \rightarrow W_{21}$  usw. durchführt. Wir erhalten weiterhin

$$\begin{aligned} T_{11} = & 1 + 2 A(1s X_1 | 1s 1s | 2) - 4 A(1s X_2 | 1s 1s W_{12} | 1) - 2 B(1s Y_1 W_{12}) + 4 B(1s X_2 W_{12}) B(1s 2s W_{12}) \\ & + 2 B(2s X_2) B(1s 1s W_{12}^2) - 2 B(2s X_2) \times [B(1s 2s W_{12})]^2 + 2 S_{11} B(2s X_2); \end{aligned} \quad (\text{A } 16)$$

$$U_{11} = -2ZA \left( 1s 1s \frac{1}{r} | 1s 1s | 2 \right) + 2ZB \left( 1s 1s \frac{1}{r} W_{12} W_{12} \right) \quad (A 17)$$

$$\begin{aligned} & + 4ZA \left( 1s 2s \frac{1}{r} | 1s 1s W_{12} | 1 \right) - 4ZB \left( 1s 2s \frac{1}{r} W_{12} \right) B(1s 2s W_{12}) \\ & + B(1s 1s W_{12} W_{12}) \left\{ 2B(2s 2s V_{22}) - 2ZB \left( 2s 2s \frac{1}{r} \right) \right\} + [B(1s 2s W_{12})]^2 \left\{ 2ZB \left( 2s 2s \frac{1}{r} \right) - B(2s 2s V_{22}) \right\} \\ & + S_{11} \left\{ B(2s 2s V_{22}) - 2ZB \left( 2s 2s \frac{1}{r} \right) \right\} + B(1s 1s W_{11}) - 2B(1s 1s W_{12} W_{12} V_{22}) \\ & + 4A(1s 2s W_{12} | 1s 2s W_{12} | -1) + 4A(1s 1s V_{22} | 1s 1s | 2) - 4A(1s 2s V_{22} | 1s 1s W_{12} | 1) - 2I_A^1, \end{aligned}$$

$$\text{wobei } I_A^1 = \int \frac{r_{13} r_{23}}{r_{12}} \psi_{1s}(1) \psi_{2s}(1) \psi_{1s}(2) \psi_{2s}(2) \psi_{1s}(3) \psi_{1s}(3) dv_1 dv_2 dv_3, \quad (A 18)$$

$$S_{11} = A(1s 1s | 1s 1s | 2) - 2B(1s 1s W_{12} W_{12}) + [B(1s 2s W_{12})]^2.$$

Die Matrixelemente  $T_{22}$ ,  $U_{22}$  und  $S_{22}$  erhält man aus  $T_{11}$ ,  $U_{11}$  und  $S_{11}$ , wenn überall  $\psi_{1s}$  durch  $\psi_{2s}$  und  $\psi_{2s}$  durch  $\psi_{1s}$  ersetzt wird. Wir erhalten schließlich

$$T_{12} = 2S_{20}B(1s X_1 W_{11}) + 2S_{10}B(2s X_2 W_{22}) - 2B(2s X_1)B(1s 2s W_{11} W_{22}); \quad (A 19)$$

$$U_{12} = -2ZS_{20}B \left( 1s 1s \frac{1}{r} W_{11} \right) - 2ZS_{10}B \left( 2s 2s \frac{1}{r} W_{22} \right) + 2ZB \left( 1s 2s \frac{1}{r} \right) B(1s 2s W_{11} W_{22}) \quad (A 20)$$

$$\begin{aligned} & + B(2s 2s W_{22}) + B(1s 1s W_{11}) + A(1s 2s | 1s 2s | 2)B(1s 2s V_{12}) + 4A(1s 1s W_{11} | 2s 2s W_{22} | -1) \\ & - 2A(1s 2s W_{11} W_{22} | 1s 2s | -1) - 2A(1s 2s W_{11} | 2s 2s V_{12} | 1) - 2A(1s 2s W_{22} | 1s 1s V_{12} | 1); \end{aligned}$$

$$S_{12} = S_{10} \cdot S_{20}. \quad (A 21)$$

Die numerische Berechnung der auftretenden Integrale erfolgt folgendermaßen. Man berechnet zuerst mit den angegebenen Einkletroneneigenfunktionen die Funktionen  $X_1$  und  $X_2$ . Mit Rücksicht auf die Formeln (81 a) und (81 b) erhält man

$$-\frac{1}{2} \mathcal{A} \psi_i = \frac{Q_i(r)}{\sqrt{4\pi} r} \quad \text{mit} \quad Q_i(r) = -\frac{1}{2} \frac{d^2 P_i}{dr^2} \quad (i = 1, 2). \quad (A 22)$$

Der nächste Schritt besteht in der Berechnung der Funktionen  $V_{\alpha\beta}$  und  $W_{\alpha\beta}$ . Entwickelt man  $1/r_{12}$  und  $r_{12}$  nach LEGENDRE-Polynomen, erhält man

$$V_{\alpha\beta} = \frac{1}{r} \int_0^r P_\alpha(r') P_\beta(r') dr' + \int_r^\infty \frac{P_\alpha(r') P_\beta(r')}{r'} dr', \quad (A 23)$$

wobei wir die Form (81 a) und (81 b) der Funktionen  $\psi_{1s}$  und  $\psi_{2s}$  berücksichtigt haben. Man erhält weiterhin

$$\begin{aligned} W_{\alpha\beta} = & \frac{1}{3r} \int_0^r P_\alpha(r') P_\beta(r') (r')^2 dr' + r \int_0^r P_\alpha(r') P_\beta(r') dr' \\ & + \frac{1}{3} r^2 \int_r^\infty \frac{P_\alpha(r') P_\beta(r')}{r'} dr' + \int_r^\infty P_\alpha(r') P_\beta(r') r' dr'. \end{aligned} \quad (A 24)$$

Mit Hilfe der Funktionen  $P_1$ ,  $P_2$  und  $W_{12}$  berechnet man die  $Y_1$  und  $Y_2$ .  $Y_i$  ist laut Definition (A 5) und (A 6)

$$Y_i = -\frac{1}{2} \mathcal{A}(\psi_{is} W_{1s, 2s}) = -\frac{1}{2} \mathcal{A} \left( \frac{P_{is}}{\sqrt{4\pi} r} W_{1s, 2s} \right) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{R_i(r)}{r},$$

$$\text{wobei } R_i = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} (P_{is} W_{1s, 2s}) = -\frac{1}{2} W_{1s, 2s} \frac{d^2 P_{is}}{dr^2} - \frac{dW_{1s, 2s}}{dr} \frac{dP_{is}}{dr} - \frac{1}{2} P_{is} \frac{d^2}{dr^2} W_{1s, 2s}.$$

Aus (A 24) erhält man

$$\frac{dW_{\alpha\beta}}{dr} = -\frac{1}{3r^2} \int_0^r P_\alpha(r') P_\beta(r') r'^2 dr' + \int_0^r P_\alpha(r') P_\beta(r') dr' + \frac{2}{3} r \int_r^\infty P_\alpha(r') P_\beta(r') \frac{1}{r'} dr'$$

und

$$\frac{d^2W_{\alpha\beta}}{dr^2} = \frac{2}{3} \frac{1}{r^3} \int_0^r P_\alpha(r') P_\beta(r') r'^2 dr' + \frac{2}{3} \int_r^\infty P_\alpha(r') P_\beta(r') \frac{dr'}{r'}.$$

Nachdem die 12 Funktionen  $P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1, R_2, V_{11}, V_{12}, V_{22}, W_{11}, W_{12}$  und  $W_{22}$  tabelliert worden sind, lassen sich *alle* in den Matrixelementen auftretenden Integrale auf 2 einfache Integraltypen zurückführen. Wir definieren:

$$\langle f_1 f_2 \dots f_a | i \rangle = \int_0^r f_1(r') f_2(r') \dots f_a(r') (r')^i dr', \quad (f_1 f_2 \dots f_a | i) = \int_0^\infty f_1(r') f_2(r') \dots f_a(r') (r')^i dr', \quad (\text{A 25, 26})$$

$$(f_1 f_2 \dots f_a | i \langle f_{a+1} \dots f_\beta | k \rangle) = \int_0^\infty f_1(r) f_2(r) \dots f_a(r) (r)^i \int_0^r f_{a+1}(r') \dots f_\beta(r') (r')^k dr' dr. \quad (\text{A 27})$$

Wir wollen zeigen, wie die auftretenden *A*- und *B*-Integrale sich aus Integralen vom Typ (A 26) und (A 27) aufbauen lassen. *A*-Integrale treten auf mit  $p = -1, +1, +2$ . Wir erhalten mit einfacher Überlegung:

$$A(\psi_\alpha \psi_\beta f_1 \dots f_n | \psi_\gamma \psi_\delta f_{n+1} \dots f_m | -1) = (P_\alpha P_\beta f_1 \dots f_n | -1 \langle P_\gamma P_\delta f_{n+1} \dots f_m | 0 \rangle) + (P_\gamma P_\delta f_{n+1} \dots f_m | -1 \langle P_\alpha P_\beta f_1 \dots f_n | 0 \rangle), \quad (\text{A 28})$$

$$A(\psi_\alpha \psi_\beta f_1 \dots f_n | \psi_\gamma \psi_\delta f_{n+1} \dots f_m | 1) = \frac{1}{3} (P_\alpha P_\beta f_1 \dots f_n | -1 \langle P_\gamma P_\delta f_{n+1} \dots f_m | 2 \rangle) + \frac{1}{3} (P_\gamma P_\delta f_{n+1} \dots f_m | -1 \langle P_\alpha P_\beta f_1 \dots f_n | 2 \rangle) + (P_\alpha P_\beta f_1 \dots f_n | 1 \langle P_\gamma P_\delta f_{n+1} \dots f_m | 0 \rangle) + (P_\gamma P_\delta f_{n+1} \dots f_m | 1 \langle P_\alpha P_\beta f_1 \dots f_n | 0 \rangle); \quad (\text{A 29})$$

$$A(\psi_\alpha \psi_\beta f_1 \dots f_n | \psi_\gamma \psi_\delta f_{n+1} \dots f_m | 2) = (P_\alpha P_\beta f_1 \dots f_n | 2) (P_\gamma P_\delta f_{n+1} \dots f_m | 0) + (P_\gamma P_\delta f_{n+1} \dots f_m | 2) (P_\alpha P_\beta f_1 \dots f_n | 0). \quad (\text{A 30})$$

$$\text{Die } B\text{-Integrale lassen sich einfach berechnen: } B(\psi_\alpha \psi_\beta f_1 \dots f_n) = (P_\alpha P_\beta f_1 \dots f_n | 0). \quad (\text{A 31})$$

Wir wollen noch einige Worte über die in  $U_{11}$  und  $U_{22}$  auftretenden Austauschintegrale

$$\int \frac{r_{13} r_{23}}{r_{12}} \psi_\alpha(r_1) \psi_\beta(r_1) \psi_\gamma(r_2) \psi_\delta(r_2) \psi_\mu(r_3) \psi_\nu(r_3) dv_1 dv_2 dv_3 \quad (\text{A 32})$$

sagen. Bezeichnet man die Winkel-Volumenelemente mit  $d\omega_1, d\omega_2, d\omega_3$ , dann erhält man zuerst

$$\int \frac{r_{13} r_{23}}{r_{12}} d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3 = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(4\pi)^3}{(2l+1)^2} K_l(1, 2) r_1 r_2 r_3^2 \times \left\{ \frac{1}{(2l+3)^2} K_{l+1}(1, 3) K_{l+1}(2, 3) + \frac{1}{(2l-1)^2} K_{l-1}(1, 3) K_{l-1}(2, 3) - \frac{1}{(2l-1)(2l+3)} K_{l-1}(1, 3) K_{l+1}(2, 3) \right\}, \quad (\text{A 33})$$

wobei  $K_l(r_1, r_2)$  die folgende Funktion ist  $K_l(r_1, r_2) = \begin{cases} \frac{r_1^l}{r_2^{l+1}}, & \text{wenn } r_1 < r_2, \\ \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}}, & \text{wenn } r_1 > r_2. \end{cases}$

Setzt man (A 33) in (A 32) ein, und integriert über  $r_1, r_2$  und  $r_3$ , dann erhält man eine Reihe, die bei jedem  $l$  aus einer Summe von Integralen des Typs (A 26) besteht. Das Integral (A 32) wurde von FOCK, WESSELOW und PETRASHEN untersucht und es wurde gezeigt, daß die erwähnte Reihe sehr schnell konvergiert: die Glieder mit  $l=1$  haben den mit  $l=0$  berechneten Wert des Integrals nur um 3% verändert. Wir haben uns bei der Berechnung des Integrals (A 19) deshalb auf die Berechnung der Glieder mit  $l=0$  beschränkt. Da das Austauschintegral selbst nur eine kleine Korrektur der Matrixelemente  $U_{11}$  und  $U_{22}$  ist, reicht die Genauigkeit dieser Näherung bestimmt aus.