

Die Behandlung des Vielteilchenproblems in der Quantenchemie mit Hilfe der GAUSSschen Integraltransformation

Von L. HOFACKER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

und H. PREUSS

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforsch. 16 a, 513—519 [1961]; eingegangen am 3. Februar 1961)

Die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung wird als Integraltransformierte einer Funktion f aufgefaßt und die Möglichkeiten zu deren Bestimmung näher untersucht. Im Falle der GAUSS-Transformation ist die Raumintegration über den HAMILTON-Operator, die bei den bisherigen Verfahren auf größte Schwierigkeiten stößt, immer durchführbar und liefert explizit angebbare Ausdrücke. f kann wiederum aus dem Variationsprinzip oder aber aus einer Integralgleichung erhalten werden. Die in diesem Formalismus an Stelle des HAMILTON-Operators tretende Funktion ist für beliebige Anzahlen von Elektronen und Atomkernen geschlossen angebbare. Sie ist darüber hinaus in ihrem ganzen Definitionsbereich stetig und beschränkt. Die Möglichkeiten, die sich daraus besonders für die Quantenchemie ergeben, werden diskutiert. Die Untersuchungen sollen in einer weiteren Arbeit fortgesetzt werden.

Das zentrale Problem der Quantenchemie ist die Lösung der nichtrelativistischen SCHRÖDINGER-Gleichung für n Elektronen ($i, k = 1, \dots, n$) im Felde von N Atomkernen, welche die Ladungen Z_λ ($\lambda, \mu = 1, \dots, N$) tragen:

$$(\mathcal{H} - \mathcal{E}) \Psi = 0. \quad (1)$$

Der spinfreie n -Elektronen-HAMILTON-Operator \mathcal{H} hat, in atomaren Einheiten geschrieben, die Form

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n H(i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=\lambda+1}^N \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_{\lambda\mu}}, \quad (2)$$

wobei
$$H(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_\lambda}{r_{\lambda i}}, \quad (2a)$$

wenn die Abstände zwischen zwei Elektronen i und j mit r_{ij} und der Abstand des i -ten Elektrons zum Kern λ mit $r_{\lambda i}$ bezeichnet werden. $R_{\lambda\mu}$ ist der Kernabstand $\lambda - \mu$.

Eine zur SCHRÖDINGER-Gleichung äquivalente Formulierung des Problems verlangt das Verschwinden der ersten Variation der Energie nach $\hat{\Psi}$

$$\delta \mathcal{E} = \delta \frac{\langle \hat{\Psi}^* | \mathcal{H} | \hat{\Psi} \rangle}{\langle \hat{\Psi}^* | \hat{\Psi} \rangle} = 0. \quad (3)$$

Eigenfunktionen $\hat{\Psi}_k$ zum Eigenwert \mathcal{E}_k , die aus (1) oder (3) folgen, sind orthogonal und können normiert angenommen werden.

$$\langle \hat{\Psi}_j^* | \hat{\Psi}_k \rangle = \delta_{jk}. \quad (4)$$

Bei der Lösung des Eigenwertproblems ist man stets auf Näherungslösungen angewiesen, die man am besten nach (3) erhält.

Die Eigenfunktion $\hat{\Psi}_k$, welche das Vielteilchensystem in der betrachteten Näherung (keine Spin-Bahn-Wechselwirkung) vollkommen beschreibt, baut sich dann aus Lösungen von (1) und Spinfunktionen auf und ist nach der Forderung des PAULI-Prinzips antisymmetrisch in den Raum- und Spinkoordinaten $q_k = (r_k, \sigma_k)$ aller Elektronen

$$T_{ij} \hat{\Psi}_k(q_1 \dots q_n) = -\hat{\Psi}_k(q_1 \dots q_n). \quad (5)$$

T_{ij} bedeutet einen Vertauschungsoperator für die Ort- und Spinkoordinaten der Elektronen i und j ; r_i und σ_i sind die Ort- und Spinkoordinaten des i -ten Elektrons.

Die allgemeinste Form von $\hat{\Psi}_k$ ist dann

$$\hat{\Psi}_k = \sum_{\alpha} \Psi_k^{(\alpha)} \Theta_{\alpha}, \quad (6)$$

wobei die $\Psi_k^{(\alpha)}$ als spinlose Eigenfunktionen von (1) mit bestimmter Symmetrie zum Eigenwert \mathcal{E}_k gehören und die Θ_{α} einen Satz unabhängiger Spinfunktionen bedeuten, welche Eigenfunktionen zu den n -Teilchen-Spinoperatoren S^2 und S_z sind¹. Die Θ_{α} selbst besitzen Symmetrien gegenüber Permutatio-

¹ P. O. LÖWDIN, Nature of the Valence Bond Functions, Technical note, July 31, 1957, University Uppsala. — M. KOTANI und Mitarb. Table of Molecular Integrals, Maruzen, Tokyo 1955, S. 2—28.



nen P_m der Teilchenkoordinaten von solcher Art, daß die Antisymmetrie des gesamten Ausdrucks für $\hat{\Psi}_k$ gewährleistet ist.

Im einzelnen läßt sich zeigen¹, daß die $\Psi_k^{(\alpha)}$ aus einer Funktion $\varphi_k(r_1 \dots r_n)$ nach

$$\Psi_k^{(\alpha)} = \Omega_\alpha \varphi_k \quad (7)$$

erhalten werden können. Der Operator Ω_α stellt sich allgemein als eine bestimmte Linearkombination der P_m dar:

$$\Omega_\alpha = \sum_m \delta_{P_m} a_m^\alpha P_m^\tau \quad (8)$$

Der Index τ in P_m^τ bedeutet, daß die Permutation im r -Raum auszuführen ist, wobei $\delta_{P_m} + 1 (-1)$ ist, je nachdem ob P_m^τ eine gerade (ungerade) Anzahl von Vertauschungen T^τ enthält.

Die Energie ergibt sich mit (6) zu

$$\mathcal{E}_k = \frac{\sum_{\alpha, \beta} \Delta_{\alpha\beta} \int \Psi_k^{(\alpha)*} \mathcal{H} \Psi_k^{(\beta)} d\mathbf{r}}{\sum_{\alpha, \beta} \Delta_{\alpha\beta} \int \Psi_k^{(\alpha)*} \Psi_k^{(\beta)} d\mathbf{r}}, \quad (9)$$

wenn $\Delta_{\alpha\beta}$ das Überlappungsintegral der linearunabhängigen Θ_α aus (6) bedeutet. Wegen (7) geht (9) in die Form über

$$\mathcal{E}_k = \frac{\sum_{\alpha, \beta} \Delta_{\alpha\beta} \int \Omega_\alpha^+ \Omega_\beta \varphi_k^* \mathcal{H} \varphi_k d\mathbf{r}}{\sum_{\alpha, \beta} \Delta_{\alpha\beta} \int \Omega_\alpha^+ \Omega_\beta \varphi_k^* \varphi_k d\mathbf{r}}, \quad (10)$$

wenn Ω^+ der adjungierte Operator von Ω bedeutet.

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Anwendung des Variationsverfahrens (3) stellt die große Zahl der notwendigen Integrationen im Energieausdruck (9), (10) dar, wobei die Integrationen über die $1/r_{ij}$ -Glieder den größten Aufwand erfordern und für $N > 2$ in den meisten Fällen überhaupt nicht mehr durchführbar sind. Dies ist auch einer der wesentlichsten Gründe, weshalb quantenmechanische Untersuchungen an größeren Molekeln bisher nur mit beträchtlichen Vernachlässigungen durchgeführt werden konnten.

Im folgenden sollen nun die Möglichkeiten untersucht werden, wie weit die genannten Schwierigkeiten verringert werden können, wenn die Raumanteile der Eigenfunktionen als Integraltransformierte aufgefaßt werden. Die vorliegende Arbeit beabsichtigt daher eine allgemeine Untersuchung, auf welche Weise Integraltransformationen in die Methoden der Quantenchemie eingeführt werden können und welcher Nutzen daraus gezogen werden kann.

Bisher ist nur die LAPLACE-Transformation bei der Behandlung von Einteilchensystemen gebraucht worden, die auch nur ein Zentrum enthielten².

Es wird sich zeigen, daß gerade beim Vielteilchenproblem die Einführung von Integraltransformationen eine Reihe interessanter Aspekte liefert. Spezielle Transformationen bieten darüber hinaus große Vorteile, die darin bestehen, daß man statt des HAMILTON-Operators mit einer im ganzen Konfigurationsraum stetigen und endlichen Funktion operieren kann. Benutzt man die GAUSSsche Integraltransformation, so läßt sich diese Funktion sogar explizit angeben.

Im Gegensatz zu den konventionellen Verfahren bringt hier die Mehrzentrigkeit im Prinzip keinerlei zusätzliche Integrationsschwierigkeiten mit sich.

1. Einführung von Integraltransformationen

Als Integraltransformation sei hier eine eindeutige Abbildung des Funktionsraumes $F(r_1 \dots r_n)$ auf einen anderen $f(\xi_1 \dots \xi_n)$ der Art

$$F(r_1 \dots r_n) = \int f(\xi_1 \dots \xi_n) \cdot K(\xi_1 \dots \xi_n; r_1 \dots r_n) d\xi_1 \dots d\xi_n \quad (11)$$

verstanden. Identifiziert man F mit $\hat{\Psi}_k$ in (6) und schreibt das Variationsproblem (3) als Variation der Energie nach $f(\xi)$, so erhält man

$$\delta \frac{\int \int \int f^*(\xi) K^*(\xi, r) \mathcal{H}(r) f(\xi') K(\xi', r) d\xi d\xi' dr}{\int \int \int f^*(\xi) K^*(\xi, r) f(\xi') K(\xi', r) d\xi d\xi' dr} = 0, \quad (12)$$

wenn für die Koordinaten $\xi_1 \dots \xi_n$ und $r_1 \dots r_n$ abgekürzt ξ und r (entsprechend $d\xi$ und dr) geschrieben wird. Die Integration über r kann vor der Variation durchgeführt werden und ergibt

$$\delta \frac{\int \int f^*(\xi) H(\xi | \xi') f(\xi') d\xi d\xi'}{\int \int f^*(\xi) S(\xi | \xi') f(\xi') d\xi d\xi'} = 0, \quad (13)$$

mit den Abkürzungen

$$H(\xi | \xi') = \int K^*(\xi | r) \mathcal{H}(r) K(\xi', r) dr, \quad (14a)$$

$$S(\xi | \xi') = \int K^*(\xi, r) K(\xi', r) dr. \quad (14b)$$

Das Variationsproblem (13) führt nun zu einer äquivalenten Integralgleichung für f , welche hier an die Stelle der SCHRÖDINGER-Gleichung (1) tritt.

$$\int \{H(\xi | \xi') - \mathcal{E} S(\xi | \xi')\} f(\xi') d\xi' = 0. \quad (15)$$

² H. KALLMANN u. M. PÄSTER, Ann. Phys., Lpz. 2, 292 [1948]; 3, 305 [1948]; 4, 46, 90 [1948]; Z. Phys. 126, 734 [1949].

Gl. (15) muß für bestimmte f_k und \mathcal{E}_k in \mathfrak{r} identisch befriedigt werden. Die Orthogonalitätsbeziehung (4) nimmt jetzt für die f_k die folgende Form an

$$\iint f_j^*(\mathfrak{r}) S(\mathfrak{r}|\mathfrak{r}') f_k(\mathfrak{r}') d\mathfrak{r} d\mathfrak{r}' = \delta_{jk}. \quad (16)$$

Die Behandlung der SCHRÖDINGER-Gleichung ist jetzt durch die Gl. (15) ersetzt worden, wobei $H(\mathfrak{r}|\mathfrak{r}')$ keine Differentialoperatoren enthält, was besonders bei numerischen Integrationen von Vorteil ist. Durch geschickte Wahl von $K(\mathfrak{r}, \mathfrak{r})$ kann man Einfluß auf die Form von $H(\mathfrak{r}|\mathfrak{r}')$ nehmen. Darauf soll später noch eingegangen werden.

2. Symmetrieforderungen

Wir wollen nun untersuchen, auf welche Weise Symmetrieforderungen an

$$\Psi_k(\mathfrak{r}) = \int f_k(\mathfrak{r}) K(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}) d\mathfrak{r} \quad (17)$$

im Integralausdruck erfüllt werden können. Von den physikalisch relevanten Lösungen Ψ_k aus (1) wissen wir¹, daß sie bestimmte Symmetrien hinsichtlich einer Vertauschung der Koordinaten aufweisen. Auch wenn Ψ nach (6) durch ein Näherungsverfahren bestimmt wird, ist es günstig, für die den Ψ_k entsprechenden Näherungsansätzen $\tilde{\Psi}_k$ das richtige Symmetrieverhalten zu fordern, da man auf diesem Wege bekanntlich leichter zu brauchbaren Näherungen gelangt.

Angenommen, Ψ_k (oder $\tilde{\Psi}_k$) erfüllt für einen bestimmten Transpositionsoperator T^r die Relation

$$T^r \Psi_k = \pm \Psi_k, \quad (18)$$

so folgt wegen (17), daß gilt

$$\int f(\mathfrak{r}) \{T^r K(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}) \mp K(\mathfrak{r}, \mathfrak{r})\} d\mathfrak{r} = 0. \quad (19)$$

Unter den Möglichkeiten, die Forderung (19) zu erfüllen, gibt es nur zwei, die hier interessant sind, weil sie $f(\mathfrak{r})$ nicht in unerträglicher Weise einengen:

Entweder hat der Integrand antisymmetrisch bezüglich der Anwendung von irgendeinem T^r zu sein, oder die geschweifte Klammer muß verschwinden. Wir erhalten daher die folgenden Funktionsgleichungen für f und K :

- 1) f beliebig $T^r K \mp K = 0$ (20 a)
- 2) bzw. $T^r f = +f; T^r \{T^r K \mp K\} = -\{T^r K \mp K\},$
 $T^r f = -f; T^r \{T^r K \mp K\} = +\{T^r K \mp K\}.$ (20 b)

Gl. (20 a) besagt, daß der Kern der Integraltransformation (17) die gleiche Symmetrie wie Ψ_k besitzen muß, wenn (18) erfüllt sein soll. f kann in diesem Falle bezüglich der Symmetrien beliebig gewählt sein.

Aus (20 b) folgen zwei Bedingungsgleichungen für K

$$\{T^r T^r - T^r \pm T^r \mp 1\} K = 0, \text{ wenn } T^r \Psi = +\Psi \quad (21 a)$$

und

$$\{T^r T^r + T^r \pm T^r \pm 1\} K = 0, \text{ wenn } T^r \Psi = -\Psi. \quad (21 b)$$

Dabei ist Gl. (21 a) dem symmetrischen Ψ zugeordnet und das obere (untere) Vorzeichen bedeutet in beiden Fällen, daß f symmetrisch (antisymmetrisch) gewählt werden muß.

Die Gln. (21 a, b) können neben der trivialen Lösung $K \equiv 0$ noch andere Lösungen enthalten, denn die Operatoren

$$\mathcal{L} = \begin{cases} T^r T^r - T^r \pm T^r \mp 1 \\ T^r T^r + T^r \pm T^r \pm 1 \end{cases} \quad (22)$$

besitzen keine Reziproken. Verlangt man nämlich

$$(a T^r T^r + b T^r + c T^r + d) \cdot (\alpha T^r T^r + \beta T^r + \gamma T^r + \delta) = 1, \quad (23)$$

so sind, bei vorgegebenen a, b, c und d , die folgenden Gleichungen zu lösen:

$$\begin{aligned} a\alpha + b\beta + c\gamma + d\delta &= 1, \\ b\alpha + a\beta + d\gamma + c\delta &= 0, \\ c\alpha + d\beta + a\gamma + b\delta &= 0, \\ d\alpha + c\beta + b\gamma + a\delta &= 0, \end{aligned} \quad (24)$$

deren Determinante

$$D = \begin{vmatrix} a & b & c & d \\ b & a & d & c \\ c & d & a & b \\ d & c & b & a \end{vmatrix} = 8abcd + a^4 + b^4 + c^4 + d^4 - 2\{a^2c^2 + c^2b^2 + d^2b^2 + c^2d^2 + a^2d^2 + a^2b^2\} \quad (25)$$

für die Fälle (22) verschwindet. Aus diesem Grunde können die Operatoren \mathcal{L} von (22) nicht in eindeutiger Weise faktorisiert werden, so daß sich die Bedingungen (21) für $K(\mathfrak{r}, \mathfrak{r})$ auch nicht identisch durch einfachere ersetzen lassen.

Man prüft noch leicht nach, daß für alle \mathcal{L} in (22) die folgende Operatorenleichung angegeben werden kann.

$$(\alpha' T^r T^r + \beta' T^r + \gamma' T^r + \delta') \mathcal{L} = \eta(\alpha' + \beta' + \gamma' + \delta')_{\text{sign}} \mathcal{L}, \quad (26)$$

wenn von den Beziehungen

$$T^{\pm} T^{\pm} = 1, \quad T^{\pm} T^{\mp} = 1 \quad (27)$$

Gebrauch gemacht wird und $(\alpha' + \beta' + \gamma' + \delta')_{\text{sign}}$ bedeutet, daß die Vorzeichen von α' , β' , γ' und δ' auf der rechten Seite die gleichen sind wie sie für die zugeordneten Operatoren in dem entsprechenden \mathcal{L} vorliegen. η ist das Vorzeichen des operatorenfreien Gliedes in \mathcal{L} .

Für $\mathcal{L} = T^{\pm} T^{\mp} + T^{\pm} - T^{\mp} - 1$ zum Beispiel folgt aus (26)

$$(\alpha' T^{\pm} T^{\mp} + \beta' T^{\mp} + \gamma' T^{\pm} + \delta') \mathcal{L} = (-\alpha' + \beta' - \gamma' + \delta') \mathcal{L}. \quad (26a)$$

Eine für uns im folgenden zweckmäßige Faktorisierung der \mathcal{L} sei in der Form angegeben

$$T^{\pm} T^{\mp} - T^{\pm} \pm T^{\mp} \mp 1 = \begin{cases} (T^{\pm} T^{\mp} + T^{\mp} - 2 T^{\pm} + 2) (T^{\pm} T^{\mp} - 1), \\ \frac{1}{2} (T^{\pm} T^{\mp} - T^{\mp} - T^{\pm} + 1) (T^{\pm} T^{\mp} + 1); \end{cases} \quad (28a)$$

$$T^{\pm} T^{\mp} + T^{\pm} \pm T^{\mp} \pm 1 = \begin{cases} \frac{1}{2} (T^{\pm} T^{\mp} + T^{\mp} + T^{\pm} + 1) (T^{\pm} T^{\mp} + 1), \\ (T^{\pm} T^{\mp} + 2 T^{\mp} + T^{\pm} + 2) (T^{\pm} T^{\mp} - 1). \end{cases} \quad (28b)$$

(28 a) und (28 b) bedeuten, daß die Forderungen (21 a, b) an $K(\xi, r)$ hinreichend durch die einfacheren Beziehungen

$$(T^{\pm} T^{\mp} + 1) K(\xi, r) = 0, \quad (29a)$$

$$(T^{\pm} T^{\mp} - 1) K(\xi, r) = 0 \quad (29b)$$

erfüllt werden können.

3. Die verschiedenen Formen der Gaußschen Integraltransformation

Unter einer GAUSSschen Integraltransformation wollen wir eine Transformation nach (17) verstehen, deren Kern $K(\xi, r)$ aus Funktionselementen aufgebaut ist, die sich als normierte GAUSS-Funktionen in der folgenden Form schreiben lassen:

$$g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\lambda(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i)^2}. \quad (30)$$

Wir können im folgenden ohne Einschränkung der Allgemeinheit $\lambda = 1$ setzen.

Um nun die Forderung (20 a) (unteres Vorzeichen) zu erfüllen, kann $K(\xi, r)$ als Determinante

$$K_I(\xi, r) = \det\{g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i)\} = \sum_m \delta p_m P_m \prod_{i=1}^n g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i) = \begin{vmatrix} g(1, 1) & \dots & g(1, n) \\ \vdots & & \vdots \\ g(n, 1) & \dots & g(n, n) \end{vmatrix}; \quad g(j, j') = g(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'}) \quad (31)$$

angesetzt werden. In diesem Falle gilt allerdings auch für alle T^{\pm}

$$T^{\pm} K_I = -K_I, \quad (32)$$

so daß von $f(\xi)$ verlangt werden muß, daß es sich nicht symmetrisch bezüglich irgendeiner Vertauschung T^{\pm} erweist. Gleichzeitig erfüllt damit K_I noch die Forderung (29 b), so daß im Sinne von (28 b) und (20 b) die Funktion f antisymmetrisch angesetzt werden kann, wenn Ψ antisymmetrisch in zwei Koordinaten ist.

Wird dagegen der Kern in der folgenden Form geschrieben:

$$K_{II} = \sum_m P_m \prod_{i=1}^n g(i|i), \quad (33)$$

dann gilt für das so konstruierte K_{II}

$$T^{\pm} K_{II} = K_{II}, \quad T^{\pm} K_{II} = K_{II}. \quad (34a, b)$$

Unter Berücksichtigung von (20 a) (oberes Vorzeichen) kann mit K_{II} ein symmetrisches Ψ nach (17) dargestellt werden, wobei zu beachten ist, daß wegen (34 b) f nicht antisymmetrisch bei Anwendung irgendeines T^{\pm} sein darf. Die beiden Gln. (34) führen zu (29 b), so daß nach (28 a) und (20 b) in speziellem Falle die Funktion f symmetrisch sein kann.

Aus diesen Beispielen ist zu ersehen, daß mit K_{II} (K_I) nur (anti)symmetrische Ψ -Funktionen nach (17) darzustellen sind. Wollte man mit K_I (K_{II}) ein (anti)symmetrisches Ψ beschreiben, so ergibt sich der Integrand in (17) antisymmetrisch bezüglich einer Vertauschung T^{\pm} , und Ψ verschwindet identisch.

Wir wollen nun ein besonders günstiges $K(\xi, r)$ auswählen, um die Forderungen (18) an Ψ zu erfüllen. Dazu setzen wir

$$K_{III}(\xi, r) = G(\xi, r) = \prod_{i=1}^n g(i, i) \quad (35)$$

und finden für alle Paare T^{\pm}, T^{\mp}

$$(T^{\pm} T^{\mp} - 1) G(\xi, r) = 0. \quad (35a)$$

Die Integraltransformation (17) mit $K(\xi, r)$ nach (35) kann somit als spezielle Form einer GAUSSschen Integraltransformation aufgefaßt werden³, die die Forderungen (18) an Ψ nach (21) und (28) in folgender Weise erfüllen kann:

$$\begin{aligned} T^{\pm} \Psi &= +\Psi \text{ wird befriedigt, indem } T^{\pm} f = +f, \\ T^{\mp} \Psi &= -\Psi \text{ wird befriedigt, indem } T^{\mp} f = -f. \end{aligned} \quad (36)$$

³ S. W. MAGNUS u. F. OBERHETTINGER, Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik, Springer-Verlag, Berlin 1958, S. 185.

Wegen der Einfachheit der Beziehungen (36) wollen wir uns im folgenden auf die GAUSSsche Integraltransformation mit einem K nach (35) festlegen, zumal das reine Produkt der $g(i, i)$ zu einer einfacheren Berechnung von $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ und $S(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ nach (14) führt. Die spezielle Wahl von $g(i, i)$, wie in (30) angegeben, bietet dazu noch ganz besondere Vorteile, da man von den GAUSS-Funktionen zeigen kann, daß sich alle vorkommenden Mehrzentrenintegrale unvergleichlich einfach berechnen lassen und damit auch eine explizite Darstellung von $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ und $S(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ möglich ist.

Die einzelnen Integrationen über die Terme des HAMILTON-Operators in (14) liefern⁴:

$$\begin{aligned} \int g(\mathbf{r}, \mathbf{r}) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} &= e^{-1/2(\mathbf{r}-\mathbf{r}')^2} = M(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \\ -\frac{1}{2} \int g(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \Delta g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} &= \frac{1}{2} \{3 - (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2\} M(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \\ \int g(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \frac{1}{|\eta|} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r} &= \sqrt{2} F(\sqrt{2} |\eta - \frac{1}{2}(\mathbf{r} + \mathbf{r}')|) M(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \\ \int g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}') \frac{1}{r_{12}} g(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'') g(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}''') d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 &= F(|\frac{1}{2}(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) - \frac{1}{2}(\mathbf{r}'' + \mathbf{r}''')|) M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') M(\mathbf{r}'', \mathbf{r}''') \end{aligned} \quad (37)$$

(η kann ein von \mathbf{r} und \mathbf{r}' verschiedener Vektor sein), wobei sich das Integral $F(u)$ im wesentlichen als das Fehlerintegral ergibt

$$F(u) = \frac{2}{u\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-t^2} dt. \quad (38)$$

$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ und $S(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ lassen sich somit sehr leicht angeben. Ausführlicher geschrieben stellen sich $S(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ und $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ so dar:

$$S(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = \prod_{i=1}^n M(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i') \quad (39)$$

$$H(\mathbf{r}|\mathbf{r}') = S(\mathbf{r}|\mathbf{r}') \hat{H}(\mathbf{r}|\mathbf{r}'), \quad (40)$$

wobei die Funktion $\hat{H}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ die folgende einfache Form hat,

$$\begin{aligned} \hat{H}(\mathbf{r}|\mathbf{r}') &= \frac{3}{2}n - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i')^2 \\ &\quad - \sqrt{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N Z_j F(\sqrt{2} |\eta_j - \frac{1}{2}(\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_i')|) \\ &\quad + \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=j+1}^n F(|\frac{1}{2}(\mathbf{r}_i + \mathbf{r}_i') - \frac{1}{2}(\mathbf{r}_j + \mathbf{r}_j')|), \end{aligned} \quad (41)$$

⁴ C. C. BOYS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **220**, 542 [1950]. — H. PREUSS, Z. Naturforsch. **11 a**, 823 [1956].

⁵ L. BOLL, Tables Numériques Universelles, Dunod, Paris

wenn im zweiten Term über alle Zentren η_j summiert wird.

Die Formel (41) zeigt, daß die Verwendung der GAUSSschen Integraltransformation zu sehr einfachen Funktionen $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ und $S(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ führt, wobei sich in diesem besonderen Falle die Integration über den \mathbf{r} -Raum immer durchführen läßt und explizit angebbare Ausdrücke liefert. Es ist bemerkenswert, daß bei einer Variation der Energie nach (3) und (9) und bei Berücksichtigung von (14) keine Differentialoperatoren in den Integralen auftreten, was besonders bei numerischer Integration der Integrale in (13) günstig ist. Ein weiterer nicht unbedeutender Vorteil besteht darin, daß $S(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ und $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ im ganzen \mathbf{r}, \mathbf{r}' -Raum stetig und beschränkt sind und daß sich in der $H(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ -Funktion nach (40) $S(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ als Faktor abspalten läßt.

An Stelle des singulären HAMILTON-Operators, der in den konventionellen Methoden das jeweils vorliegende Molekül repräsentiert, ist nach Einführung der GAUSS-Transformation die Funktion $\hat{H}(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ getreten, die einfache analytische Verhaltensweisen zeigt und im Endlichen beschränkt bleibt. Die angegebenen Gleichungen gelten für eine beliebige Anzahl von Elektronen und Zentren, so daß die hier studierten Möglichkeiten beim Einführen der GAUSSschen Integraltransformation als guter Ausgangspunkt für Verfahren dienen können, die, im Gegensatz zu den konventionellen Verfahren, die Moleküleigenschaften als Funktionen der Kernladungen und Kernparameter betrachten wollen.

4. Die Behandlung der auftretenden Gleichungen

Wir wollen abschließend näher auf die Funktion (38) und auf die Behandlung der auftretenden Gleichungen zur Berechnung der Energie und der Ψ -Funktionen eingehen.

Die Funktion $F(u)$ in (38) ist zwar bequem aus vorliegenden Tabellen zu entnehmen⁵; es läßt sich aber dafür eine einfache Abschätzung angeben, die den meisten Ansprüchen genügen dürfte, da über $F(u)$ bei der Energieberechnung integriert wird.

Man erhält die Approximation

$$F(u) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} (a_1 e^{-b_1 u^2} + a_2 e^{-b_2 u^2}) \quad (42)$$

1947; Tables of the Error Function and of its first twenty Derivations, Computation Laboratory, Harvard University, University Press 1952.

mit den Konstanten

$$a_1 = 0,5152, a_2 = 0,4848, b_1 = 0,60, b_2 = 0,05. \quad (43)$$

Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich der exakten und der genäherten Werte von $F(u)$ nach (42) wieder:

u^2	$\frac{\sqrt{\pi}}{2} F(u)$	Näherung	u^2	$\frac{\sqrt{\pi}}{2} F(u)$	Näherung
0,0	1,000	1,000	4,0	0,441	0,444
0,5	0,856	0,855	4,5	0,417	0,422
1,0	0,747	0,744	5,0	0,396	0,403
1,5	0,666	0,659	5,5	0,378	0,387
2,0	0,599	0,594	6,0	0,362	0,373
2,5	0,547	0,543	6,5	0,348	0,361
3,0	0,504	0,502	7,0	0,336	0,349
3,5	0,469	0,470			

Bei Verwendung von mehr Gliedern in (42) wäre auch der Abfall für $u^2 \gg 1$, der in Wirklichkeit $1/u$ ist, besser zu erhalten, doch ist zu bedenken, daß die Stellen $u^2 \gg 1$ energetisch belanglos sind, da diese Fälle nach (37) großen Elektronenabstand oder großen Abstand der Elektronen von den Atomkernen bedeuten.

Für sehr genaue Rechnungen kann $F(u)$ in der folgenden Form angesetzt werden⁶:

$$F(u) \approx \tilde{F}(u) = \begin{cases} \sum_{j=0}^{10} a_j w^j & u \leq 3,1, \\ \frac{1}{u} & u \geq 3,1, \end{cases} \quad w = \frac{3(1-u)}{3+u}, \quad (44)$$

wobei $F(u)$ mit der Genauigkeit

$$|F(u) - \tilde{F}(u)| \leq 4 \cdot 10^{-6}; \quad 0 \leq u \leq \infty \quad (45)$$

approximiert wird. Die Koeffizienten a_j haben in diesem Falle die folgenden Zahlenwerte:

$$\begin{aligned} a_0 &= +0,84270001, & a_6 &= -0,07848160, \\ a_1 &= +0,57015786, & a_7 &= -0,02565184, \\ a_2 &= -0,16778274, & a_8 &= +0,03788288, \\ a_3 &= -0,25060352, & a_9 &= +0,00236288, \\ a_4 &= +0,10478112, & a_{10} &= -0,00824832, \\ a_5 &= +0,10125920, & & \end{aligned}$$

Mit den hier angegebenen Abschätzungen für $F(u)$ wären dann die Integrale über $H(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}')$ und $S(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}')$ in (13) zu berechnen. Setzt man $f(\mathfrak{x})$ als Linearkombination eines Funktionssatzes φ_m an, dessen

Symmetrie etwa im Sinne der Gln. (20) festgelegt werden kann,

$$f_M(\mathfrak{x}) = \sum_{m=1}^M C_m \varphi_m(\mathfrak{x}) \quad (47)$$

und variiert die C_m so, daß (3) erfüllt ist, so erhält man in bekannter Weise ein Säkularproblem

$$\sum_{m=1}^M C_m (H_{mk} - S_{mk} \mathcal{E}) = 0; \quad k = 1, \dots, M, \quad (48)$$

$$\det[H_{mk} - \mathcal{E} S_{mk}] = 0,$$

aus dem sich die Näherungswerte für die Energieeigenwerte \mathcal{E}_l und die zu jeder Näherungslösung $f(\mathfrak{x})$ gehörigen C_m bestimmen lassen. Die Matrixelemente in (48) haben hier die Form

$$\begin{aligned} H_{mk} &= \int \varphi_m^*(\mathfrak{x}) H(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}') \varphi_k(\mathfrak{x}') d\mathfrak{x} d\mathfrak{x}', \\ S_{mk} &= \int \varphi_m^*(\mathfrak{x}) S(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}') \varphi_k(\mathfrak{x}') d\mathfrak{x} d\mathfrak{x}' \end{aligned} \quad (49)$$

mit H und S nach (39) und (40).

Zur Behandlung der Integralgleichung (15) sei folgender Weg vorgeschlagen: Man entwickelt $H(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}')$ und $S(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}')$ nach einem vollständigen, orthonormierten Funktionensystem $\chi_n(\mathfrak{x})$

$$H(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}') = \sum_n h_n(\mathfrak{x}') \chi_n(\mathfrak{x}), \quad (50a)$$

$$S(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}') = \sum_n s_n(\mathfrak{x}') \chi_n(\mathfrak{x}), \quad (50b)$$

wobei sich h_n und s_n nach

$$h_n(\mathfrak{x}') = \int H(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}') \chi_n(\mathfrak{x}) d\mathfrak{x} \quad (51a)$$

$$s_n(\mathfrak{x}') = \int S(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}') \chi_n(\mathfrak{x}) d\mathfrak{x} \quad (51b)$$

ergeben.

Die Gln. (50), in (15) eingesetzt, liefern die Summe

$$\sum_n \chi_n(\mathfrak{x}) \int \{h_n(\mathfrak{x}') - \mathcal{E} s_n(\mathfrak{x}')\} f(\mathfrak{x}') d\mathfrak{x}' = 0, \quad (52)$$

deren einzelne Glieder, da die χ_n linearunabhängig sind, für sich verschwinden müssen.

$$\int \{h_n(\mathfrak{x}') - \mathcal{E} s_n(\mathfrak{x}')\} f(\mathfrak{x}') d\mathfrak{x}' = 0, \quad n = 1, \dots \quad (53)$$

Von den unendlich vielen Bedingungen (53) an $f(\mathfrak{x}')$ lassen sich in Näherung M erfüllen, wenn $f(\mathfrak{x})$ nach (47) angesetzt wird. Man erhält dann wieder ein Säkularproblem

$$\sum_{m=1}^M C_m \{\alpha_{nm} - \mathcal{E} \beta_{nm}\} = 0, \quad n = 1, \dots, M, \quad (54)$$

$$\det\{\alpha_{nm} - \mathcal{E} \beta_{nm}\} = 0, \quad (54a)$$

⁶ K. APPEL u. H. PREUSS (bisher unveröffentlicht). Man vergl. dazu: H. PREUSS, Integraltafeln zur Quantenchemie, Bd. IV, Springer-Verlag, Berlin 1960.

dessen Matrixelemente die folgende Form haben:

$$\alpha_{nm} = \int h_n \varphi_m d\mathfrak{x}', \quad \beta_{nm} = \int s_n \varphi_m d\mathfrak{x}'. \quad (54 \text{ b})$$

Wird nur ein einziges vollständiges, orthonormales Funktionssystem $\chi_n(\mathfrak{x})$ zur Entwicklung der Funktionen $S(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}')$, $H(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}')$ und $f(\mathfrak{x}')$ verwendet, dann gilt, wie in (48) und (49), statt der Integralgleichung (15) das lineare Gleichungssystem:

$$\sum_m (h_{nm} - \varepsilon s_{nm}) C_m = 0 \quad (55)$$

mit $f(\mathfrak{x}') = \sum_m C_m \chi_m(\mathfrak{x}')$,

$$h_{nm} = \iint H(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}') \chi_n(\mathfrak{x}) \chi_m(\mathfrak{x}') d\mathfrak{x} d\mathfrak{x}',$$

$$s_{nm} = \iint S(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}') \chi_n(\mathfrak{x}) \chi_m(\mathfrak{x}') d\mathfrak{x} d\mathfrak{x},$$

und die Forderung einer nichttrivialen Lösung von (55) bedeutet

$$\det \{h_{nm} - \varepsilon s_{nm}\} = 0. \quad (56)$$

Da $S(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}')$ und $H(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}')$ in \mathfrak{x} und \mathfrak{x}' symmetrisch sind [vgl. Gl. (14)], kann man eine wesentliche Vereinfachung bei der Lösung von Gl. (15) erreichen. Gelingt es, die Integralgleichungen

$$P_n(\mathfrak{x}) = \lambda_n \int S(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}') P_n(\mathfrak{x}') d\mathfrak{x}' \quad (57)$$

oder $Q_n(\mathfrak{x}) = \mu_n \int H(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}') Q_n(\mathfrak{x}') d\mathfrak{x}' \quad (58)$

zu lösen, dann hat man in den $P_n(\mathfrak{x})$ bzw. $Q_n(\mathfrak{x})$ orthogonale Funktionssysteme mit sehr günstigen Eigenschaften gewonnen, die wir im folgenden noch normiert annehmen wollen.

Unter der Voraussetzung von Gl. (57) mit $\chi_n = P_n$ gilt dann

$$S(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}') = \sum_k \frac{1}{\lambda_k} P_k(\mathfrak{x}) P_k(\mathfrak{x}') \quad (59)$$

und es folgt daraus

$$s_{nm} = \frac{1}{\lambda_n} \delta_{nm}. \quad (59 \text{ a})$$

An Stelle von (56) tritt jetzt die folgende Bedingung:

$$\det \{\lambda_n h_{nm} - \varepsilon \delta_{nm}\} = 0. \quad (60)$$

Geht man andererseits von den Lösungen der Gl. (58) aus und setzt wieder $\chi_n = Q_n$, so erhält man die Entwicklung

$$H(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}') = \sum_k \frac{1}{\mu_k} Q_k(\mathfrak{x}) Q_k(\mathfrak{x}'), \quad (61)$$

aus der eine diagonale h -Matrix erhalten wird

$$h_{nm} = \frac{1}{\mu_n} \delta_{nm}. \quad (61 \text{ a})$$

Die dazugehörige Säkulardeterminante hat jetzt die Gestalt

$$\det \{\delta_{nm} - \varepsilon \mu_n s_{nm}\} = 0. \quad (62)$$

Gl. (62) stellt eine besonders einfache Form der Säkulardeterminante dar, da die Integrale h_{nm} nicht mehr bestimmt werden müssen und die Integrale s_{nm} leichter zu berechnen sind, weil sie nur $S(\mathfrak{x}|\mathfrak{x}')$ nach (39) enthalten.

Damit sind einige Wege aufgezeigt, wie man durch Einführung einer GAUSSschen Integraltransformation die Behandlung des wellenmechanischen Mehrteilchenproblems erleichtern kann. Es sei noch einmal besonders hervorgehoben, daß bei den hier entwickelten Lösungsmethoden die auftretenden Integrationen an keiner Stelle bedeutende Schwierigkeiten bereiten. Wir werden diese Untersuchungen in einer späteren Arbeit fortsetzen, wo wir besonders die Möglichkeiten für einfache Abschätzungen der Energie prüfen wollen.

Für Diskussionen und Hinweise möchten wir Herrn Dr. W. BINGEL (Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik) herzlich danken.