

# Die Lösung der Schrödinger-Gleichung als eindimensionales Problem.

## IV. Erfassung von Korrelation am Beispiel der Zweielektronensysteme He und H<sub>2</sub>

Solving the Schrödinger-equation as a One-dimensional Problem. IV. Correlation contributions for the two-electron systems He and H<sub>2</sub> applying the one-dimensional formalism

M. Pernpointner und H. Preuß

Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart

Z. Naturforsch. **51 a**, 1113–1122 (1996); eingegangen am 6. September 1996

After calculating ground and excited states of one-electron systems with improved discretization methods in Part III of this work it is shown that also correlation contributions can be yielded by this formalism. The more powerful discretization methods are applied to the two-electron systems He and H<sub>2</sub>. For multi-electron systems the symmetry properties of the wave function become important but in the case of two-electron systems an antisymmetric spin part can be separated and the integral kernel containing the spatial part of the wavefunction has therefore to be symmetric.

Nachdem in Teil III dieser Reihe [1] Grund- und angeregte Zustände von Eielektronensystemen mit verbesserten Diskretisierungsmethoden berechnet wurden, soll hier zu den Mehrelektronensystemen übergegangen werden, wobei der Schwerpunkt zunächst auf den Zweielektronensystemen liegt. Bei der Behandlung von Mehrelektronensystemen kommen als wesentliche Erweiterungen die Antisymmetrieforderung der Wellenfunktion bei Vertauschung zweier beliebiger Elektronenkoordinaten und das Auftreten von Korrelationseffekten hinzu. Für die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{x})$  des Mehrelektronensystems wird zunächst ohne Einschränkung die eindimensionale Darstellung

$$\Psi(\mathbf{x}) = \int_0^T K(\mathbf{x}, \mathbf{u}(t)) f(t) dt \quad (1)$$

angesetzt, wodurch nach Energieminimierung bezüglich der Erzeugenden  $f(t)$  die eindimensionale HILL-WHEELER-Gleichung

$$\int_0^T [H(t', t) - \varepsilon S(t', t)] f(t) dt = 0 \quad (2)$$

resultiert. Inwieweit die obengenannten Forderungen an die Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{x})$  durch die Integraldarstellung (1) erfüllt werden können, wird im folgenden untersucht.

### Allgemeine Symmetrieforderungen im Falle der Integraldarstellung

Eine allgemeine Vielteilchenwellenfunktion  $\Psi_k(\mathbf{x})$  als Eigenfunktion eines molekularen Hamiltonoperators zum Eigenwert  $\varepsilon_k$  mit  $\mathbf{x}$  als Gesamtheit aller Orts- und Spinkoordinaten läßt sich als Linearkombination von orts- und spinabhängigen Funktionen folgendermaßen formulieren:

$$\Psi_k(\mathbf{x}) = \sum_i \Theta_{ki}(\mathbf{r}) \Omega_i(\mathbf{s}). \quad (3)$$

Dabei sind die Spinfunktionen  $\Omega_i(\mathbf{s})$  Eigenfunktionen zu  $\hat{S}_z$  und  $\hat{S}^2$ . Das Symmetrieverhalten der  $\Theta_{ki}$  und  $\Omega_i$  bezüglich Koordinatenvertauschung muß so beschaffen sein, daß die korrekte Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion gewährleistet ist:

$$\hat{P}_{\mathbf{x}}(i, j) \Psi_k(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = -\Psi_k(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n). \quad (4)$$

In [2] wurde für den Fall der allgemeinen Gaußschen Integraltransformation genau angegeben, wie sich bestimmte Symmetrieforderungen an die Vielteilchenwellenfunktion  $\Psi$  auf die Integraldarstellung

Reprint requests to Prof. H. Preuß.

0932-0784 / 96 / 1000-1113 \$ 06.00 © – Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen



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 digitalized 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.

auswirken, d. h. welche Forderung an den Kern  $K$  bzw. die Erzeugende  $f$  zu stellen sind, damit  $\Psi$  die erforderliche Gesamtsymmetrie besitzt. Da der Energieausdruck, gebildet mit  $\Psi_k$  aus (3), geschrieben werden kann als

$$\varepsilon_k = \frac{\sum_{ij} Q_{ij} \int \Theta_{ki}^* \hat{H} \Theta_{kj} d\mathbf{r}}{\sum_{ij} Q_{ij} \int \Theta_{ki}^* \Theta_{kj} d\mathbf{r}}, \quad (5)$$

wobei die  $Q_{ij}$  die Überlappungsintegrale der linear unabhängigen Spinfunktionen  $\Omega_i$  darstellen, erstrecken sich die verbleibenden Integrationen für einen spinunabhängigen Hamiltonoperator nur über die räumlichen Koordinaten. Diese räumlichen Anteile  $\Theta_{ki}$  werden dann mittels einer Integraltransformation dargestellt.

Im Prinzip kann für eine nicht koordinatenreduzierte Integraldarstellung

$$\Psi(\mathbf{x}) = \int K(\mathbf{x}, \mathbf{u}) f(\mathbf{u}) d\mathbf{u} \text{ mit } \dim(\mathbf{x}) = \dim(\mathbf{u}) \quad (6)$$

die Symmetrieforderung auch von der Erzeugenden  $f(\mathbf{u})$  erfüllt werden, wogegen in der eindimensionalen Formulierung eine speziellere Konstruktion für  $f(t)$  nötig wird, wie sie in [3] vorgeschlagen wurde. Wir werden uns im folgenden auf die Realisierung der Symmetrieforderungen durch den Integralkern  $K$  beschränken.

Bei der Behandlung von Zweielektronensystemen, tritt eine Vereinfachung bezüglich der Antisymmetrieforderung an  $\Psi$  hinzu, die für den  $^1S$  Grundzustand von He bzw. für den  $^1\Sigma$  Grundzustand des  $H_2$ -Moleküls leicht durch Multiplikation einer antisymmetrischen Spinfunktion  $\Omega(s_1, s_2)$  an eine symmetrische Zweiteilchenortsfunktion  $\Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  erfüllt werden kann. In der Darstellung (3) tritt also nur ein einziger Term auf, wobei für  $\Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  dann gilt

$$\hat{P}_r(1, 2)\Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (7)$$

Aus der Darstellung der Wellenfunktion durch

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\Omega(s_1, s_2) \quad (8)$$

$$= \Omega(s_1, s_2) \int K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{u}_1(t), \mathbf{u}_2(t)) f(t) dt$$

folgt die Symmetriebedingung des Integralkernes

$$\begin{aligned} \hat{P}_r(1, 2)K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{u}_1(t), \mathbf{u}_2(t)) \\ = K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{u}_1(t), \mathbf{u}_2(t)). \end{aligned} \quad (9)$$

Es wird also nur der räumliche Anteil  $\Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  mittels einer Integraldarstellung repräsentiert, und für  $\Omega(s_1, s_2)$  gilt

$$\Omega(s_1, s_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]. \quad (10)$$

### Formulierung des Integralkernes für die Zweielektronensysteme

Wie oben erwähnt, soll der Integralkern  $K$  in seiner Form weiterhin von einfacher Bauart sein. So bietet sich eine Formulierung als Produktfunktion an, in welcher für jedes Elektron der Faktor

$$\exp\{-(\mathbf{r}_i - \mathbf{u}_i(t))^2\}$$

auftritt. Dabei sollen a priori keine Korrelationsterme  $e^{-r_{12}}$  miteinbezogen werden, da eine Verallgemeinerung auf Mehrelektronensysteme dadurch sehr erschwert wird. Vielmehr ist ein Korrelationsbeitrag auch mittels eines Produktansatzes erhältlich, falls gleichzeitig eine Integraltransformation zum Einsatz kommt [4].

Dies kann schon am Beispiel einer Produktfunktion aus zwei unnormierten Gauß-Funktionen der Form

$$\Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}) = e^{-\alpha(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})^2} e^{-\alpha(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R})^2} \quad (11)$$

gezeigt werden. In der Produktfunktion  $\Theta$  besteht nach dieser Konstruktion noch die Abhängigkeit vom gemeinsamen Aufpunkt  $\mathbf{R}$  der beiden primitiven Gauß-Funktionen. Gleichung (11) läßt sich umformen zu

$$\begin{aligned} \Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{R}) = \exp\left\{-\frac{\alpha}{2}r_{12}^2\right\} \\ \times \exp\left\{-2\alpha\left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} - \mathbf{R}\right)^2\right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Wird nun über alle Aufpunkte integriert, d. h. wirkt der Aufpunktvektor als Generatorcoordinate, entfällt die  $\mathbf{R}$ -Abhängigkeit und man erhält für  $\Theta$  eine Darstellung mit Korrelationsterm, die sich nun nicht mehr als Produkt zweier Einteilchenfunktionen schreiben läßt:

$$\begin{aligned} \Theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp\left\{-\frac{\alpha}{2}r_{12}^2\right\} \\ \times \int \exp\left\{-2\alpha\left(\frac{\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2}{2} - \mathbf{R}\right)^2\right\} f(\mathbf{R}) d\mathbf{R}. \end{aligned} \quad (13)$$

Wie sich an den Ergebnissen zeigte, lassen sich auf diese Weise beträchtliche Korrelationsbeiträge gewinnen (s. u.).

Als Integralkerne für das Heliumatom und das Wasserstoffmolekül dienen folgende Funktionen:

$$K_{\text{He}}^{(1)} = e^{-(\mathbf{r}_1 - \mathbf{u}_1(t))^2} e^{-(\mathbf{r}_2 - \mathbf{u}_2(t))^2}, \quad (14)$$

$$K_{\text{He}}^{(2)} = e^{-(\mathbf{r}_1 - \mathbf{u}_1(t))^2} e^{-(\mathbf{r}_2 - \mathbf{u}_2(t))^2} + e^{-(\mathbf{r}_1 - \mathbf{u}_2(t))^2} e^{-(\mathbf{r}_2 - \mathbf{u}_1(t))^2}, \quad (15)$$

$$K_{\text{He}}^{(3)} = e^{-\alpha(t)(\mathbf{r}_1 - \mathbf{u}_1(t))^2} e^{-\beta(t)(\mathbf{r}_2 - \mathbf{u}_2(t))^2} = K_{H_2}. \quad (16)$$

Ferner wurde für He auch ein radialsymmetrischer Kern zur Untersuchung von radialer Korrelation eingesetzt, der folgende Form aufweist:

$$K_{\text{He}}^{(4)} = e^{-\alpha(t)r_1^2} e^{-\beta(t)r_2^2}. \quad (17)$$

Es handelt sich im Falle von  $K^{(4)}$  also um kernort-zentrierte Funktionen mit zweidimensional parametrisierten Exponentialfaktoren.

Die Integralkerne des Heliums  $K^{(1)}$ ,  $K^{(3)}$ ,  $K^{(4)}$  und  $K_{H_2}$  erfüllen die Symmetrie bezüglich Ortskoordinatenvertauschung nicht, was sich bei den konkreten Rechnungen jedoch als nicht ausschlaggebend erwies. Vielmehr konnte durch eine leichte Erhöhung der Punktzahl dieselbe Güte wie bei Verwendung des symmetrischen Kerns erzielt werden. Ferner traten vor allem bei der Symmetrisierung von  $K^{(4)}$  schon früh lineare Abhängigkeiten auf, die eine Eigenwertberechnung unmöglich machten. Es zeigte sich ferner, daß für brauchbare Resultate eine Flexibilisierung des Kernes durch Hinzunahme von  $\alpha(t)$  bzw.  $\beta(t)$  im Exponenten unumgänglich ist, wodurch ein achtdimensionaler Parameterraum, aufgespannt von  $\mathbf{u}_1(t)$ ,  $\mathbf{u}_2(t)$ ,  $\alpha(t)$  und  $\beta(t)$ , abzutasten ist. Eine vollständige Symmetrisierung dieser Kerne würde aus vier Termen bestehen, welche bei Berechnung der Matrixelemente  $S(t', t)$  und  $H(t', t)$  zu einer übermäßig hohen Zahl an Teilausdrücken führen würden. Daher wird mit obigem Argument auf eine vollständige Symmetrisierung der flexibleren Integralkerne verzichtet.

## Berechnung der Matrixelemente für He

Zur Aufstellung der HILL-WHEELER-Gleichung (2) sind die Matrixelemente

$$\begin{aligned} H^{(i)}(t', t) &= \int \int K^{(i)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{u}_1(t'), \mathbf{u}_2(t')) \hat{H} K^{(i)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{u}_1(t), \mathbf{u}_2(t)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \\ S^{(i)}(t', t) &= \int \int K^{(i)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{u}_1(t'), \mathbf{u}_2(t')) K^{(i)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{u}_1(t), \mathbf{u}_2(t)) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (18a, b)$$

zu bilden, wobei die  $K^{(i)}$  die oben aufgeführten reellen Kerne darstellen. Der Hamiltonoperator für das Heliumatom lautet in atomaren Einheiten

$$\hat{H}(\text{He}) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{2}{r_{1A}} - \frac{2}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (19)$$

Zur Vereinfachung seien die folgenden Abkürzungen eingeführt:

$$g(i, j) := \exp \{ -|\mathbf{r}_i - \mathbf{u}_j(t)|^2 \}, \quad g(i, j') := \exp \{ -|\mathbf{r}_i - \mathbf{u}_{j'}(t')|^2 \}, \quad (20)$$

$$s(j', k) := \int g(i, j') g(i, k) d\mathbf{r}_i = \left( \frac{\pi}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} |\mathbf{u}_{j'}(t') - \mathbf{u}_k(t)|^2 \right\}, \quad (21)$$

$$f(j', k) := \int g(i, j') \left( -\frac{2}{r_{iA}} \right) g(i, k) d\mathbf{r}_i = -2\pi \exp \left\{ -\frac{1}{2} |\mathbf{u}_{j'}(t') - \mathbf{u}_k(t)|^2 \right\} F_0 \left( \frac{1}{2} |\mathbf{u}_{j'}(t') + \mathbf{u}_k(t)|^2 \right), \quad (22)$$

$$\begin{aligned}
 d(i', j, k', l) &:= \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 g(1, i') g(1, j) \frac{1}{r_{12}} g(2, k') g(2, l) \\
 &= \frac{\pi^{5/2}}{4} \exp \left\{ -\frac{1}{2} |\mathbf{u}_i(t') - \mathbf{u}_j(t)|^2 - \frac{1}{2} |\mathbf{u}_k(t') - \mathbf{u}_l(t)|^2 \right\} F_0 \left( \left| \frac{\mathbf{u}_i(t') + \mathbf{u}_j(t)}{2} - \frac{\mathbf{u}_k(t') + \mathbf{u}_l(t)}{2} \right|^2 \right). \quad (23)
 \end{aligned}$$

Damit ergeben sich für He mit den Integralkernen  $K^{(1)}$  und  $K^{(2)}$  folgende Matrixelemente:

$$S^{(1)}(t', t) = s(1', 1) s(2', 2), \quad (24)$$

$$\begin{aligned}
 H^{(1)}(t', t) &= s(2', 2) \frac{1}{2} [3 - |\mathbf{u}_1(t) - \mathbf{u}_1(t')|^2] s(1', 1) + s(1', 1) \frac{1}{2} [3 - |\mathbf{u}_2(t) - \mathbf{u}_2(t')|^2] s(2', 2) \\
 &\quad + s(2', 2) f(1', 1) + s(1', 1) f(2', 2) + d(1', 1, 2', 2), \quad (25)
 \end{aligned}$$

$$S^{(2)}(t', t) = 2(s(1', 1) s(2', 2) + s(1', 2) s(2', 1)), \quad (26)$$

$$\begin{aligned}
 H^{(2)}(t', t) &= 2 \left\{ s(1', 1) \frac{1}{2} [3 - |\mathbf{u}_2(t') - \mathbf{u}_2(t)|^2] s(2', 2) + s(1', 2) \frac{1}{2} [3 - |\mathbf{u}_2(t') - \mathbf{u}_1(t)|^2] s(2', 1) \right. \\
 &\quad \left. + s(2', 1) \frac{1}{2} [3 - |\mathbf{u}_1(t') - \mathbf{u}_2(t)|^2] s(1', 2) + s(2', 2) \frac{1}{2} [3 - |\mathbf{u}_1(t') - \mathbf{u}_1(t)|^2] s(1', 1) \right\} \\
 &\quad + 2 \{ s(2', 2) f(1', 1) + s(2', 1) f(1', 2) + s(1', 2) f(2', 1) + s(1', 1) f(2', 2) \} \\
 &\quad + d(1', 1, 2', 2) + d(1', 2, 2', 1) + d(2', 1, 1', 2) + d(2', 2, 1', 1). \quad (27)
 \end{aligned}$$

Der erweiterte Kern  $K^{(3)}$  liefert

$$S^{(3)}(t', t) = N_1(t', t) N_2(t', t) E(t', t), \quad (28)$$

$$\begin{aligned}
 H^{(3)}(t', t) &= S^{(3)}(t', t) A(t', t) [3 - 2A(t', t) |\mathbf{u}_1(t') - \mathbf{u}_1(t)|^2] \\
 &\quad + S^{(3)}(t', t) B(t', t) [3 - 2B(t', t) |\mathbf{u}_2(t') - \mathbf{u}_2(t)|^2] \\
 &\quad - 2N_2(t', t) \frac{2\pi}{\alpha(t') + \alpha(t)} F_0 \left( (\alpha(t') + \alpha(t)) |\mathbf{D}_\alpha(t', t)|^2 \right) E(t', t) \\
 &\quad - 2N_1(t', t) \frac{2\pi}{\beta(t') + \beta(t)} F_0 \left( (\beta(t') + \beta(t)) |\mathbf{D}_\beta(t', t)|^2 \right) E(t', t) \\
 &\quad + \frac{2\pi^{5/2} E(t', t)}{(\alpha(t') + \alpha(t))(\beta(t') + \beta(t)) \sqrt{\alpha(t') + \alpha(t) + \beta(t') + \beta(t)}} F_0 \left( C(t', t) |\mathbf{D}_\alpha - \mathbf{D}_\beta|^2 \right) \quad (29)
 \end{aligned}$$

unter Verwendung der Abkürzungen

$$N_1(t', t) = \left( \frac{\pi}{\alpha(t') + \alpha(t)} \right)^{3/2}, \quad N_2(t', t) = \left( \frac{\pi}{\beta(t') + \beta(t)} \right)^{3/2},$$

$$A(t', t) = \frac{\alpha(t') \alpha(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)}, \quad B(t', t) = \frac{\beta(t') \beta(t)}{\beta(t') + \beta(t)}, \quad C(t', t) = \frac{(\alpha(t') + \alpha(t))(\beta(t') + \beta(t))}{\alpha(t') + \alpha(t) + \beta(t') + \beta(t)},$$

$$\mathbf{D}_\alpha(t', t) = \frac{\alpha(t') \mathbf{u}_1(t') + \alpha(t) \mathbf{u}_1(t)}{\alpha(t') + \alpha(t)}, \quad \mathbf{D}_\beta(t', t) = \frac{\beta(t') \mathbf{u}_1(t') + \beta(t) \mathbf{u}_1(t)}{\beta(t') + \beta(t)},$$

$$F_0(z) = \frac{1}{\sqrt{z}} \int_0^{\sqrt{z}} e^{-t^2} dt, \quad E(t', t) = \exp\{-A(t', t) |\mathbf{u}_1(t') - \mathbf{u}_1(t)|^2\} \exp\{-B(t', t) |\mathbf{u}_2(t') - \mathbf{u}_2(t)|^2\}.$$



Schließlich ergibt sich für den radialsymmetrischen Integralkern  $K^{(4)}$

$$S^{(4)}(t', t) = N_1(t', t)N_2(t', t), \quad (30)$$

$$H^{(4)}(t', t) = 3S^{(4)}(t', t)A(t', t) + 3S^{(4)}(t', t)B(t', t) - N_2(t', t)\frac{4\pi}{\alpha(t') + \alpha(t)}F_0(0) \\ - N_1(t', t)\frac{4\pi}{\beta(t') + \beta(t)}F_0(0) + \frac{2\pi^{5/2}}{(\alpha(t') + \alpha(t))(\beta(t') + \beta(t))\sqrt{\alpha(t') + \alpha(t) + \beta(t') + \beta(t)}}. \quad (31)$$

## Matrizelemente für das H<sub>2</sub>-Molekül

Der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  für das H<sub>2</sub>-Molekül, mit welchem die Berechnung der Matrizelemente über  $K_{H_2} = K_{He}^{(3)}$  zu erfolgen hat, lautet in atomaren Einheiten

$$\hat{H}_{H_2} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} - \frac{1}{r_{2A}} - \frac{1}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}}. \quad (32)$$

Mit den Abkürzungen für  $K^{(3)}$  ergibt sich

$$S(t', t) = N_1(t', t)N_2(t', t)E(t', t), \quad (33)$$

$$H(t', t) = S(t', t)A(t', t)[3 - 2A(t', t)|\mathbf{u}_1(t') - \mathbf{u}_1(t)|^2] + S(t', t)B(t', t)[3 - 2B(t', t)|\mathbf{u}_2(t') - \mathbf{u}_2(t)|^2] \\ - N_2(t', t)\frac{2\pi}{\alpha(t') + \alpha(t)}E(t', t)[F_0((\alpha(t') + \alpha(t))|\mathbf{D}_\alpha(t', t) - \mathbf{R}_A|^2) + F_0((\alpha(t') + \alpha(t))|\mathbf{D}_\alpha(t', t) - \mathbf{R}_B|^2)] \\ - N_1(t', t)\frac{2\pi}{\beta(t') + \beta(t)}E(t', t)[F_0((\beta(t') + \beta(t))|\mathbf{D}_\beta(t', t) - \mathbf{R}_A|^2) + F_0((\beta(t') + \beta(t))|\mathbf{D}_\beta(t', t) - \mathbf{R}_B|^2)] \\ + \frac{2\pi^{5/2}\exp(-A(t', t)|\mathbf{u}_1(t') - \mathbf{u}_1(t)|^2)\exp\{-B(t', t)|\mathbf{u}_2(t') - \mathbf{u}_2(t)|^2\}}{(\alpha(t') + \alpha(t))(\beta(t') + \beta(t))\sqrt{\alpha(t') + \alpha(t) + \beta(t') + \beta(t)}}F_0(C(t', t)|\mathbf{D}_\alpha - \mathbf{D}_\beta|^2), \quad (34)$$

wobei der hochgestellte Index entfallen kann, da nur der Kern  $K^{(3)} = K_{H_2}$  angewandt wurde.

## Helium mit radialsymmetrischem Integralkern

Wird der Raumanteil der Wellenfunktion des Heliumatoms mit dem Integralkern  $K^{(4)}$  generiert, stellt das S-Limit eine untere Schranke der erreichbaren Energie dar. Als S-Limit bezeichnet man die tiefstmögliche Energie unter ausschließlicher Verwendung radialsymmetrischer Funktionen. Damit wird im Korrelationsbeitrag auch nur radiale Korrelation erfaßbar [5]. Um eine exakte Gleichung für die Berechnung des S-Limits zu erhalten, sind im Hamilton-Operator für das Heliumatom die sphärischen Anteile zu isolieren. Durch Entwicklung des winkelabhängigen Anteils  $1/r_{12}$  nach

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_l \sum_{r_{12}^l} P_l(\cos \vartheta_{12}) \quad (35)$$

läßt sich die sphärische Komponente des Hamilton-

Operators schreiben als

$$\hat{H}_{SL} = -\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r_1^2} \frac{\partial}{\partial r_1} \left( r_1^2 \frac{\partial}{\partial r_1} \right) + \frac{1}{r_2^2} \frac{\partial}{\partial r_2} \left( r_2^2 \frac{\partial}{\partial r_2} \right) \right] \\ - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{>}} \quad (36)$$

mit  $r_{>} = \max(r_1, r_2)$  [5]. Der tiefste Eigenwert von (36) wird dann als S-Limit bezeichnet. Durch Überlagerung verschiedener Konfigurationen erhielt HYLLEAAS in [6] einen Wert von  $-2.8784$  Hartree. Er gibt aber auch einen Wert von  $-2.8808$  Hartree an, den er in [7] aufgrund numerischer Ungenauigkeiten auf  $-2.87860$  korrigiert. Bei SHULL [8] findet sich ein Wert von  $-2.879$  Hartree und bei TAYLOR et al.  $-2.881$  Hartree [9]. Ebenfalls durch Konfigurationswechselwirkung ermittelte radiale Korrelationsenergien werden von HOLØIEN für drei verschiedene Überlagerungen angegeben [10] (siehe Tabelle 1).

Tab. 1. Grundzustandsenergien unter Einbeziehung radial-symmetrischer Konfigurationen zur Erfassung radialer Korrelation bei Helium nach [10].

Konfiguration	Energie (Hartree)
$1s^2, 1s2s, 2s^2$	-2.8604
$1s^2, 1s2s, 2s^2, 1s3s, 2s3s, 3s^2$	-2.87726
$1s^2, 1s2s, 2s^2, 1s3s, 2s3s, 3s^2, 1s4s, 2s4s, 3s4s, 4s^2$	-2.87836

Diese Werte dienen als Richtlinie für die mit  $K^{(4)}$  berechneten tiefsten Energien, wobei die Matrixelemente nicht über  $\hat{H}_{SL}$  sondern über (19) gebildet wurden. Auf eine Projektion der sphärischen Komponenten wurde also zugunsten einfacher Matrixelemente verzichtet. Damit sind unabhängig voneinander die Intervalle für die Exponentialparameter  $\alpha(t) \in [\alpha_{\min} \dots \alpha_{\max}]$  bzw.  $\beta(t) \in [\beta_{\min} \dots \beta_{\max}]$  durch eine zweidimensionale Kurve zu parametrisieren. Um die Rechenzeit möglichst gering zu halten, wurde als Punktauswahlmethode in sämtlichen Rechnungen die in [1] angegebene „Energieprofilmethode“ eingesetzt.

Mit dem Ansatz

$$\begin{aligned}\alpha(t) &= Q(\cos(P_1 \pi t) + 1) + \delta, \\ \beta(t) &= Q(\cos(P_2 \pi t) + 1) + \delta\end{aligned}\quad (37)$$

und den Parametern  $P_1 = 1.0, P_2 = 500, Q = 5.5, T = 1.0$  und  $\delta = 0.2$  wurden für verschiedene Punktzahlen folgende Resultate erhalten (HF-Energie  $E_{\text{HF}} = -2.86168$  nach [11]):

Tab. 2. Tiefste, mit  $K^{(4)}$  und  $\hat{H}$  nach (19) erhaltene Energie durch Parametrisierung des zweidimensionalen Exponentialraumes.

$N$	$E_{\text{unsymm.}}$	$N$	$E_{\text{unsymm.}}$
10	-2.5745	60	-2.8583
20	-2.6948	70	-2.8605
30	-2.8105	80	-2.8656
40	-2.8271	90	-2.8673
50	-2.8519	100	-2.8702

Schon ab 80 Punkten kann durch diese einfache Parametrisierung radiale Korrelation erfaßt werden. Eine Erhöhung der Punktzahl über  $N = 100$  hinaus war aufgrund schnell einsetzender linearer Abhängigkeiten nicht möglich. Vergleicht man das Hartree-Fock-Resultat nach [11] mit dem exakten Wert  $-2.90372$

Hartree nach [12], ergibt sich eine Gesamtkorrelationsenergie von 42,04 mH, wobei die Radialkorrelation 17.3 mH beträgt, wenn von dem Ergebnis in [8] ausgegangen wird. Der Anteil der Radialkorrelation an der Gesamtkorrelation beträgt also 41.2%. Im Vergleich zum HF-Wert nach [11] liefert unsere Parametrisierung eine Radialkorrelation von 8.5 mH, was in etwa der Hälfte entspricht. Obwohl noch ein relativ hoher radialer Korrelationsbeitrag unberücksichtigt bleibt, wird unter Anwendung des unsymmetrischen Produktkernes  $K^{(4)}$  und der Integraltransformation eine niedrigere Energie als die HF-Grundzustandsenergie erhalten und somit ein erster Beweis für die Möglichkeit der Korrelationserfassung erbracht. Der restliche Korrelationsbeitrag rührt von der Winkelkorrelation her und kann nur durch nicht kernortzentrierte Integralkerne erfaßt werden. Im folgenden sollen die Ergebnisse mit den verschiedenen Kernen aufgeführt werden, wobei zur Erfassung eines beträchtlichen Anteils der Gesamtkorrelation sowohl mehrere kernortzentrierte Integralkerne als auch zahlreiche aufpunktparametrisierte Kerne notwendig sind (s. u.).

### Ergebnisse für He mit den Integralkernen $K^{(1)}$ und $K^{(2)}$

Die Parametrisierung der Aufpunkte  $u_i(t)$  erfolgte nach

$$u_i(t) = Q \cos(P_i \pi t), \quad i = 1, \dots, 6, \quad (38)$$

wobei sich die Indices  $1, \dots, 3$  auf das Teilchen 1 und die Indices  $4, \dots, 6$  auf Teilchen 2 beziehen. Für die sechsdimensionale Kurve wurden folgende Parameter bestimmt:  $Q = 2, P_1 = 1.037, P_2 = 1.346, P_3 = 1.768, P_4 = 2.031, P_5 = 2.324, P_6 = 2.799$ . Damit ergaben sich für die beiden Integralkerne  $K^{(1)}$  und  $K^{(2)}$  folgende Grundzustandsenergien:

Tab. 3. Grundzustandsenergien von He mit  $K^{(1)}$  bzw.  $K^{(2)}$ .

$N$	$E_{\text{unsymm.}}$	$E_{\text{symm.}}$	$N$	$E_{\text{unsymm.}}$	$E_{\text{symm.}}$
100	-2.36823	-2.44982	600	-2.44743	-2.50865
200	-2.41270	-2.47958	700	-2.45036	-2.51338
300	-2.42823	-2.49090	800	-2.45254	-2.51563
400	-2.44065	-2.49759	900	-2.45527	-2.52073
500	-2.44412	-2.50169	1000	-2.45782	-2.52420

Obwohl eine Symmetrisierung des Integralkernes eine Energieabsenkung um durchschnittlich 64.5 mH

erbringt, muß davon ausgegangen werden, daß die durch die Integraldarstellung und Diskretisierung erzeugte Aufpunktverteilung noch unzureichend für eine gute Darstellung der Wellenfunktion ist. Es ist daher naheliegend, einerseits den Integralkern zu flexibilisieren, andererseits durch eine geeignete Parametrisierung zu versuchen, mehrere kernortzentrierte Funktionen zu erzeugen. So kann beispielsweise für die Parametrisierung

$$u_i(t) = Q \sin(P_i \pi t), \quad i = 1, \dots, 6 \quad (39)$$

leicht erreicht werden, daß für  $t_0 = 0 : u_i(t_0) \equiv 0 \forall i$  wird, d.h. eine kernortzentrierte Funktion hinzugenommen wird, wonach sich folgende Energieeigenwerte ergeben:

Tab. 4. Grundzustandsenergien bei einer Parametrisierung nach (39), so daß für  $t_0 = 0$  beide Aufpunkte am Kern lokalisiert sind.

$N$	$E_{\text{unsymm.}}$	$E_{\text{symm.}}$	$N$	$E_{\text{unsymm.}}$	$E_{\text{symm.}}$
100	-2.48314	-2.53012	200	-2.51277	-2.54183
300	-2.52145	-2.55417	400	-2.52850	-2.56028
500	-2.53216	-2.56433	600	-2.53590	-2.56728
700	-2.53752	-2.57106	800	-2.53952	-2.57436
900	-2.54133	-2.57701	1000	-2.54361	-2.58030

Dadurch kann eine energetische Absenkung erreicht werden, wobei weiterhin die durchschnittliche Differenz zwischen symmetrischem und unsymmetrischem Integralkern auf 34.4 mH zurückgeht. An den weiteren Resultaten wird sich zeigen, daß der dominante Energiebeitrag von kernzentrierten Funktionen herrührt, eine Aufpunktparametrisierung für die Erfassung der Winkelkorrelation jedoch unumgänglich ist.

### Einsatz des flexibilisierten Integralkernes $K^{(3)}$

Betrachtet man die Form von  $K^{(3)}$  genauer, stellt man fest, daß dieser für  $u(t) \equiv (0, \dots, 0)$  in den radialsymmetrischen Kern  $K^{(4)}$  übergeht. Es kann daher sowohl eine mit  $\alpha(t)$  bzw.  $\beta(t)$  gewichtete Aufpunktparametrisierung als auch eine radialsymmetrische Parametrisierung erfolgen, was durch geeignete Wahl der Diskretisierungspunkte geschehen kann. Für die Parametrisierung

$$\begin{aligned} u_i(t) &= Q \sin(P_i \pi t), \quad i = 1, \dots, 6; \\ \alpha(t) &= Q[\sin(P_7 \pi t) + 1] + \delta, \\ \beta(t) &= Q[\sin(P_8 \pi t) + 1] + \delta \end{aligned} \quad (40)$$

kann dies dadurch erreicht werden, daß für  $u_1, \dots, u_6$  eine geschlossene Lissajous-Kurve zur Anwendung kommt, die nach  $t = nT, n \in \mathbb{N}$  wieder am Anfangspunkt angelangt ist. Man hat also  $N$  Punkte im Bereich  $[0 \dots T]$  zu setzen, welche die verschiedenen Aufpunkte der Gauß-Funktionen festlegen, während für  $n$  Punkte an den Stellen  $t_{N+n} = nT$  mit  $n \in \mathbb{N}$  die  $u_1, \dots, u_6$  den Wert Null haben und somit am Kern lokalisierte Funktionen generieren. Die beiden Parameter  $P_7$  bzw.  $P_8$  sind nun so zu wählen, daß an den Stellen  $t_{N+n}$   $u_7$  und  $u_8$  von Null verschieden sind und eine ausreichende Variabilität bieten, um genügend flexible radialsymmetrische Funktionen aufzubauen. Die Kurve im Generatorraum schließt sich für  $u_7$  und  $u_8$  daher nicht mehr nach einem Intervall der Länge  $T$ .

Die folgenden Rechnungen wurden für die Parameter  $P_1$ – $P_6$  von oben,  $P_7 = 3.47398, P_8 = 5.51233, Q = 5.5$  und  $T = 2000$  durchgeführt, wobei mit  $n = 90$  Punkten radialsymmetrische Funktionen erzeugt werden.  $N$  gibt die Gesamtzahl der Punkte einschließlich  $n$  an. So bedeutet  $N = 500$  die Ermittlung von 410 äußeren Diskretisierungspunkten mittels  $H(t, t)/S(t, t)$  unter Hinzunahme von 90 kernlokalisierten Punkten. Folgende Ergebnisse wurden mit dieser Methode erhalten:

Tab. 5. Grundzustandsenergien des Heliumatoms unter Anwendung von  $K^{(3)}$  und Hinzunahme von  $n = 90$  Diskretisierungspunkten für kernortzentrierte Integralkerne.

$N$	$E_{\text{unsymm.}}$	$N$	$E_{\text{unsymm.}}$
100	-2.870387	600	-2.870399
200	-2.870399	700	-2.870400
300	-2.870399	800	-2.870400
400	-2.870399	900	-2.870400
500	-2.870399	1000	-2.870401

Mit obiger Parametrisierung kann nur eine energetische Absenkung von 2mH gegenüber der ausschließlichen Verwendung von  $K^{(4)}$  erreicht werden. Dies hat seine Ursache darin, daß in der Parametrisierung (40) sowohl der Exponentialbereich als auch der Aufpunktbereich durch einen einzigen Parameter  $Q$  festgelegt werden, was eine starke Einschränkung darstellt. Durch ein sogenanntes „Q-Splitting“ d.h. die Verwendung verschiedener Parameter für die Aufpunkt- bzw. Exponentialausdehnung, kann diese Restriktion leicht beseitigt werden. Obwohl die Zahl der Parameter möglichst gering gehalten werden soll, war diese Vorgehensweise unumgänglich.

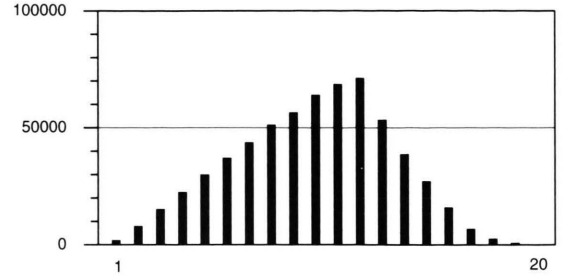
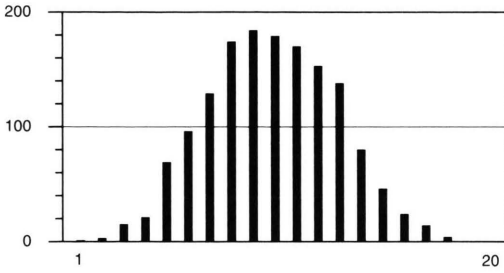


Abb. 1. Verteilung des erzeugten Aufpunktabstandes bei 400000 Abtastpunkten und bei 1500 energieoptimiert bestimmten Punkten.

Damit ergibt sich als Parametrisierung nun

$$\begin{aligned} u_i(t) &= Q \sin(P_i \pi t), \quad i = 1, \dots, 6 \\ \alpha(t) &= \tilde{Q}[\sin(P_7 \pi t) + 1] + \delta, \\ \beta(t) &= \tilde{Q}[\sin(P_8 \pi t) + 1] + \delta. \end{aligned} \quad (41)$$

Der Nachteil der Verwendung eines einzigen  $Q$ -Wertes für die beiden Räume soll auch durch eine geometrische Betrachtung verdeutlicht werden.

Für jedes  $t_i$  der Menge an Diskretisierungspunkten werden zwei Aufpunkte für  $\mathbf{u}_1(t_i)$  für Teilchen 1 bzw.  $\mathbf{u}_2(t_i)$  für Teilchen 2 generiert. Die geometrische Struktur der Kurve bestimmt daher über die Lage der Diskretisierungspunkte eine Aufpunktverteilung und damit eine Verteilung der einzelnen Abstände  $d_i = \sqrt{|\mathbf{u}_1(t_i) - \mathbf{u}_2(t_i)|^2}$ . Die Größe  $Q = 5.5$  legt als Bereich der möglichen Aufpunkte einen Quader der Kantenlänge  $2Q = 11.0$  fest, womit als größter Abstand der Aufpunkte  $d_{\max} = 2Q\sqrt{3}$  resultiert. Generiert man für obige Parametrisierung eine Abstandsverteilung mit 400000 Punkten, dann resultiert die linke Graphik von Abbildung 1. Rechts ist die Abstandsverteilung bei 1500 Diskretisierungspunkten dargestellt, die mit der Profilmethode erzeugt wurden. Beide Verteilungen besitzen ein Maximum zwischen dem 8. und 13. Abstandsintervall, wobei der mögliche Abstandsreichweite  $[0 \dots 2Q\sqrt{3}]$  in 20 äquidistante Teilintervalle eingeteilt wurde.

Die Überlappung zweier Gauß-Kerne

$$\begin{aligned} S_\alpha(t) &= \int e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{u}_1(t)|^2} e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{u}_2(t)|^2} d\mathbf{r} \\ &= \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\alpha}{2}|\mathbf{u}_1(t) - \mathbf{u}_2(t)|^2} = \left(\frac{\pi}{2\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\alpha}{2}d^2} \end{aligned} \quad (42)$$

Tab. 6. Tiefste erreichte Grundzustandsenergien für Helium unter Anwendung optimierter Parameter und  $Q$ -Splitting.  $E_{\text{exakt}} = -2.903724376$  Hartree nach [12] ( $N$  ist die Gesamtpunktzahl einschließlich der  $n = 110$ ).

$N$	$E_{\text{unsymm.}}$	$N$	$E_{\text{unsymm.}}$
610	-2.891863	1110	-2.893223
710	-2.892301	1210	-2.893894
810	-2.892546	1310	-2.894627
910	-2.892740	1410	-2.895333
1010	-2.892984	1510	-2.895756

nimmt jedoch mit dem Abstand sehr schnell ab. Ein relativ kleiner Exponent von  $\alpha = 0.2$ , der eine flach abfallende Gauß-Funktion erzeugt, führt schon bei 8 a.u. zu keiner nennenswerten Überlappung mehr. Eine große Zahl von Punkten kann mit dieser Parametrisierung also in der zu lösenden HILL-WHEELER-Gleichung

$$\int_0^T [H(t', t) - \varepsilon S(t', t)] f(t) dt = 0 \quad (43)$$

keine von Null verschiedenen Matrixelemente beitragen. Die Entkopplung der Parametrisierungen mittels (41) führt hingegen zum gewünschten Ergebnis, wenn der Bereich der möglichen Aufpunkte stark verkleinert, für die Exponenten jedoch eine hohe Schwankungsbreite zugelassen wird. Damit wird es möglich, mittels aufpunktparametrisierter Integralkerne auch beträchtliche Winkelkorrelationsanteile zu erhalten, wie in Tab. 6 deutlich wird. Als Kurvenparameter wurden dabei die Werte für  $P_1$  bis  $P_6$  der vorhergehenden Rechnung unverändert gelassen, wobei die anderen Parameter die Werte  $P_7 = 3.473987$ ,  $P_8 = 0.841421$ ,  $Q = 0.3$ ,  $\tilde{Q} = 10.5$ ,  $n = 110$ ,  $T = 2000$  annehmen.  $n$  steht wiederum für die Anzahl an

Diskretisierungspunkten, welche kernortzentrierte Integralkerne erzeugen. Für den exakten Wert nach [12], das S-Limit nach [8] und den Hartree-Fock-Wert nach [11] teilen sich die Korrelationsbeiträge folgendermaßen auf: die gesamte Korrelationsenergie beträgt 42.04 mH, wovon 17.3 mH auf die radiale und 24.74 mH auf die Winkelkorrelation entfallen. Die reine Anwendung des radialsymmetrischen Integralkernes liefert einen Radialkorrelationsbeitrag von 8.5 mH. Bei Berechnung mit dem flexibilisierten Integralkern ist eine Trennung in Radial- und Winkelanteil nicht mehr ohne weiteres möglich, da auch nicht genau kernzentrierte Funktionen einen Beitrag zur radialen Korrelation leisten können. Ferner kann der nur mit radialsymmetrischen Kernen gewonnene Wert nicht als Bezugspunkt verwendet werden, da die vollständige radiale Korrelation unter Verwendung von  $K^{(4)}$  noch nicht erfaßt wurde. Auch wurde keine spezielle Form des Hamiltonoperators vorausgesetzt, wie es bei der Bestimmung des S-Limits der Fall war. Die erfaßte Gesamtkorrelation unter Einsatz des flexiblen Kernes beträgt 34.08mH, bzw. 81.1% des exakten Wertes. Über die jeweiligen Anteile von radialer und Winkelkorrelation sind jedoch keine genauen Aussagen möglich.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß auch ohne Hinzunahme von Korrelationstermen in den Integralkern und mit einfacher Kurvenparametrisierung, welche eine stetige Funktion darstellt, schon 81% der Korrelationsenergie von He erhalten werden können.

## Resultate für H<sub>2</sub>

Die exakte Grundzustandsenergie für H<sub>2</sub> beträgt -1.17440 Hartree nach [13], und für das HF-Limit geben Schulman und Kaufman in [14] einen Wert von -1.134 Hartree an. Dies entspricht einer Korrelationsenergie von 40.4 mH, die als Vergleichsgröße für unsere Berechnungen dienen soll.

Zur Berechnung des H<sub>2</sub> Grundzustandes wurde eine Kurvenparametrisierung nach

$$\begin{aligned} u_i(t) &= Q \cos(P_i \pi t), \quad i = 1, \dots, 6, \\ \alpha(t) &= \tilde{Q}(\cos(P_7 \pi t) + 1) + \delta, \\ \beta(t) &= \tilde{Q}(\cos(P_8 \pi t) + 1) + \delta \end{aligned} \quad (44)$$

mit den Parametern

$$\begin{aligned} P_1 &= 1.013, & P_2 &= 1.222, & P_3 &= 1.477, \\ P_4 &= 1.698, & P_5 &= 1.880, & P_6 &= 2.015, \\ P_7 &= 2.433, & P_8 &= 2.672, & \tilde{Q} &= 5.0, \\ T &= 1000, & \delta &= 0.2, & Q, N &\text{variabel} \end{aligned}$$

vorgenommen, ohne zusätzliche Diskretisierungspunkte für ausgezeichnete Aufpunktpositionen des Integralkernes einzuführen. Die Kurve besitzt damit die allgemeinste Form, wobei die Absolutbeträge der Kurvenparameter  $P_i$  keine dominierende Rolle spielen. Es muß mit diesen Parametern nur gewährleistet werden, daß in Kombination mit  $T$  eine dichte Kurve entsteht (siehe [15]). Ausschlaggebend sind die Parameter  $Q$  und  $\tilde{Q}$ , welche die mögliche Verteilung der Aufpunkte und den Exponentialbereich festlegen. Ohne Anwendung des „Q-Splittings“ konnten keine befriedigenden Resultate erhalten werden. Der Wert  $\tilde{Q} = 5.0$  hat sich in zahlreichen Testrechnungen als optimal erwiesen, wogegen der Raum der möglichen Aufpunkte klein gehalten werden mußte ( $Q = 0.7 - 1.0$ ). In Tab. 7 sind für verschiedene  $Q$ -Parameter und Punktzahlen  $N$  die Grundzustandsenergien angegeben.

Tab. 7. Grundzustandsenergien des H<sub>2</sub>-Moleküls für verschiedene Punktzahlen  $N$  und Aufpunktausdehnungen  $Q$ . Die letzte Spalte enthält die Ergebnisse unter Einbeziehung von 50 nach ARICKX bestimmten Punkten.

$N$	$Q = 1.0$	$Q = 0.9$	$Q = 0.7$	$Q = 0.7$ (A)
100	-1.034210	-1.041321	-1.054549	-1.152883
200	-1.052174	-1.058516	-1.068634	-1.155962
300	-1.077555	-1.077973	-1.081829	-1.157508
400	-1.091329	-1.097947	-1.103658	-1.158981
500	-1.104794	-1.111146	-1.116303	-1.160361
600	-1.118059	-1.122139	-1.124157	-1.161448
700	-1.122289	-1.127982	-1.132066	-1.162250
800	-1.125198	-1.130823	-1.134948	-1.162747
900	-1.127278	-1.132744	-1.137946	-1.163114
1000	-1.130486	-1.137203	-1.140011	-1.163394
1100	-1.141837	-1.145458	-1.144904	-1.163648
1200	-1.145974	-1.151074	-1.154762	-1.164169
1300	-1.147367	-1.151865	-1.155942	-1.164435
1400	-1.147836	-1.152234	-1.156214	-1.164574
1500	-1.148078	-1.152461	-1.156377	-1.164658

Wie weitere Testrechnungen ergaben, ist für  $Q = 0.7$  ein optimaler Wert erreicht worden, und eine Absenkung unter 0.7 führt zu linearen Abhängigkeiten in den entstehenden Matrizen. Wie in [1] dargelegt wurde, besteht die Möglichkeit, durch unterschiedliche Verfahren gewonnene, zu schneller Konvergenz führende Diskretisierungspunkte zu kombinieren. Es wurden dazu 50 Punkte durch Anwendung des ARICKX-Algorithmus bestimmt und mit  $N - 50$  Profilpunkten vereinigt, wobei diejenigen Profilpunkte eliminiert wurden, die zu den tiefsten lokalen Minima



führten, um lineare Abhängigkeiten zu vermeiden. In [1] wurde schon erwähnt, daß eine Punktbestimmung nach ARICKX schneller zu einer Konvergenz führt als die Energieprofilmethode, woraus sich nach Kombination der beiden Punktmengen auch die wesentlich besseren Energiewerte ergeben.

Bezieht man sich auf das HF-Limit nach [14], dann beträgt die hier erfaßte Korrelationsenergie 30.7 mH bzw. 76% der Gesamtkorrelation, was ebenfalls schon einen beträchtlichen Anteil darstellt. Es bleibt aber noch ein ähnlicher prozentualer Beitrag an Korrelationsenergie wie beim Heliumatom unerfaßt.

Diese Restenergien können im Rahmen der Diskretisierungsmethode so verstanden werden, daß erst bei voller Raumfüllung der Kurve und ansteigender Punktzahl der exakte Wert erwartet werden darf, was allerdings numerische Probleme aufwirft, wie sie

auch bei anderen wellenmechanischen Methoden für Vielteilchenprobleme bekannt sind.

Es sollte noch darauf hingewiesen werden, daß bei unvollständiger Ausfüllung der Kurve auch bei beliebig hoher Punktzahl kein Wert zu erwarten ist, der mit dem exakten übereinstimmt.

Im übrigen muß zum Schluß noch betont werden, daß wir uns hier bewußt auf die Diskretisierungsmethode beschränkt haben, die uns zur Einführung in die Problematik und Anwendung der Eindimensionalisierung besonders günstig schien. Es besteht kein Zweifel darüber, daß auch der Einsatz von Funktionsbasen auf der Kurve oder sogar die numerische Lösung der eindimensionalen HILL-WHEELER-Gleichung durchaus Wege sind, auf denen man erfolgreich die hier vorgelegte Methode der Eindimensionalisierung der Schrödingergleichung angehen kann.

- [1] H. Preuß u. M. Pernpointner, Z. Naturforsch. **51a**, 257 (1996).
- [2] L. Hofacker u. H. Preuß, Z. Naturforsch. **16 a**, 513 (1961).
- [3] H. Preuß, Z. Naturforsch. **49a**, 746 (1994).
- [4] H. Preuß, Z. Naturforsch. **25 a**, 160 (1970).
- [5] N. W. Winter, D. Diestler u. V. McCoy, J. Chem. Phys. **48**, 1879 (1968).
- [6] E. A. Hylleraas, Z. Physik **48**, 469 (1928); **54**, 347 (1929); **65**, 209 (1930).
- [7] E. A. Hylleraas, Z. Phys. **54**, 347 (1929).
- [8] H. Shull u. P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. **25**, 1035 (1956).
- [9] G. R. Taylor u. R. G. Parr, Proc. Natl. Acad. Sci. **38**, 154 (1952).
- [10] E. Holþien, Phys. Rev. **104**, 1301 (1956).
- [11] C. Froese Fischer, The Hartree-Fock Method for Atoms, John Wiley & Sons, Inc., New York 1977.
- [12] C. L. Pekeris, Phys. Rev. **126**, 1470 (1962).
- [13] W. Kolos u. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **32**, 219 (1960).
- [14] J. M. Schulman u. D. N. Kaufman, J. Chem. Phys. **53**, 477 (1970).
- [15] H. Preuß u. M. Pernpointner, Z. Naturforsch. **50 a**, 775 (1995).