

Eigenwertberechnungen an angeregten 1S -Zuständen des Berylliumatoms

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER
HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Hans-Peter Merckens aus Mönchengladbach
Düsseldorf, 2002

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf.

Referent: Prof. Dr. Karl Kleinermanns
Korreferent: Priv.-Doz. Dr. Arne Lüchow

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 2002

Diese Arbeit wurde mit $\text{\LaTeX}2_{\epsilon}$ unter Verwendung der jkthesis Dokumentklasse gesetzt.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie I der Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf im Zeitraum von September 1993 bis April 1999 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Heinz Kleindienst angefertigt und, nach dessen Tode, unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Karl Kleinermanns im April 2002 abgeschlossen.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Kleinermanns vielmals für seine Bereitschaft danken, nach dem Tode von Herrn Prof. Dr. Kleindienst die Betreuung dieser Arbeit zu übernehmen und auf diese Weise den Abschluß meines Promotionsvorhabens sicherzustellen.

In Dankbarkeit möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Kleindienst gedenken, der die Anfangsphase dieser Arbeit mit geduldiger Diskussionsbereitschaft begleitete.

Herrn Priv.–Doz. Dr. Arne Lüchow danke ich herzlich dafür, daß er dieses Projekt mit vielen konstruktiven und motivierenden Vorschlägen in zahlreichen Diskussionen unterstützt und gefördert hat.

Weiterhin danke ich Herrn Schreiber vom Rechenzentrum der Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf für die Unterstützung meiner Rechenvorhaben.

Am meisten liegt mir am Herzen, meinen Eltern zu danken, ohne die ich diese Arbeit nicht hätte abschließen können. Ihre uneingeschränkte liebevolle Unterstützung und ihr Zuspruch haben mir über die manchmal recht schwierige Zeit hinweggeholfen. Ihnen möchte ich diese Arbeit widmen.

Hans–Peter Merckens

in Erinnerung an

Prof. Dr. Heinz Kleindienst

*1937

†1999

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	7
Abbildungsverzeichnis	9
1 Einleitung	13
I Theoretische Grundlagen	19
2 Die Hylleraas-CI-Methode	21
2.1 Das Ritzsche Variationsprinzip	21
2.2 Ansatz der Basisfunktionen	23
2.3 Die Löwdinsche Projektionsoperatorenmethode	26
2.4 Der Hamiltonoperator	30
2.5 Anwendung des Hamiltonoperators auf die Basisfunktionen	38
3 Berechnung der Matrixelemente	53
3.1 Spinintegration	53
3.2 Die Gesamtintegrale	54
3.3 Die Hilfsintegrale	81
3.4 Diskussion des Integrationsaufwands	85
3.5 Eigenwertberechnung mit dem Wielandt-Verfahren	87
4 Nichtlineare Optimierung	89
4.1 Das Nelder-Mead-Verfahren	89
4.2 Das Powell-Verfahren	91
5 Die Programmstruktur	93
5.1 Allgemeine Gliederung des Programms	93
5.2 Aufbau einer Programmeinheit zur Matrixberechnung	93
5.3 Spezielle Aspekte der Implementierung	95

II Ergebnisse und Diskussion	103
6 Durchgeführte Berechnungen	105
6.1 Testrechnungen für den Grundzustand des Be-Atoms . . .	105
6.2 Rechnungen für den ersten angeregten Zustand des Be- Atoms	106
6.3 Rechnungen für den zweiten angeregten Zustand des Be- Atoms	110
6.4 Diskussion und Vergleich mit Literaturdaten	110
7 Zusammenfassung	113
8 Anhang	115
Literaturverzeichnis	129

Tabellenverzeichnis

6.1	Konvergenzpattern der Energien des 3^1S -Zustands des Be-Atoms bei Erweiterung der Basis durch Winkelfunktionen . . .	107
6.2	Konvergenzpattern der Energien des 3^1S -Zustands des Be-Atoms bei Erweiterung der Basis durch Radialfunktionen . . .	108
6.3	Energien des 4^1S -Zustands des Be-Atoms für verschiedene Basisdimensionen und Orbitalkoeffizienten	110
6.4	Vergleich mit Literaturwerten für den 3^1S -Zustand von Be .	110
6.5	Vergleich mit Literaturwerten für den 4^1S -Zustand von Be .	111
6.6	Vergleich der theoretisch berechneten Anregungsenergien des Übergangs $2^1S - 3^1S$ mit experimentellen Daten	111
6.7	Vergleich der theoretisch berechneten Anregungsenergien des Übergangs $2^1S - 4^1S$ mit experimentellen Daten	112

Abbildungsverzeichnis

1.1	Elektron–Elektron–Cusp der wahren Wellenfunktion des Helium–Grundzustands. Schnitt der Wellenfunktion dargestellt in Abhängigkeit von x für $y = z = 0$ mit einem Elektron im Ursprung.	15
1.2	Elektron–Kern–Cusp der wahren Wellenfunktion des Wasserstoff–Grundzustands. Schnitt der Wellenfunktion dargestellt in Abhängigkeit von x für $y = z = 0$ mit dem Kern im Ursprung.	16
3.1	Zusammenhang zwischen Kanten im Graphen und Position der entsprechenden Korrelationspotenz im Integraltupel	56
5.1	Struktur der Gesamtmatrix	94
5.2	Dreiteilung des Gesamtprogramms	95
5.3	Aufbau einer Programmeinheit	96
5.4	Datenstruktur zur Speicherung der L^2 –Eigenfunktionen	98
5.5	Zielintegraltyp	99
5.6	Permutation aller auftretenden Ausgangsintegrale	99
5.7	Ablauf der Auswahlprozedur	100
5.8	Kollisionsbehandlung beim offenen Hashing	102
6.1	Konvergenz der Energie in Abhängigkeit von der Anzahl der Radialterme	108
6.2	Konvergenz der Energie in Abhängigkeit von der Anzahl der Winkelterme	109

„...das ist ein zu weites Feld.“

Theodor Fontane, Effi Briest

*„Für jedes Übel gibt es zwei Mittel, die Zeit und das Still-
schweigen.“*

Alexandre Dumas, Der Graf von Monte Christo

Einleitung

Die Quantenchemie umfaßt als übergeordneter Begriff alle Methoden, die physikalische Größen von Atomen und Molekülen mit Hilfe quantenmechanischer Modelle beschreiben. Dabei ist insbesondere die Berechnung von Termenergien für den Bereich der Spektroskopie von herausragendem Interesse, da diese mit experimentellen Daten verglichen werden können.

Gewonnen werden diese Energien E des betrachteten Systems durch Lösung der stationären Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1-1)$$

die im Falle der atomaren Systeme nur für das Wasserstoffatom exakt lösbar ist. Für Systeme mit mehr als einem Elektron muß auf Näherungsverfahren wie dem Ritzschen Variationsprinzip (s. Abschnitt 2.1) zurückgegriffen werden. Benutzt man für \hat{H} den atomaren, nichtrelativistischen Hamiltonoperator mit unendlicher Kernmasse, so liefert das Ritzsche Variationsprinzip bei Berücksichtigung des Pauli-Prinzips obere Schranken der nichtrelativistischen Energie E_{nr} eines spezifischen elektronischen Zustandes. Die Energie E_{nr} ist einer der Anteile, aus denen sich die experimentelle Energie E_{exp} zusammensetzt. Weitere Beiträge sind die Massenkorrektur E_{mass} , die relativistische Energie E_{rel} und die quantenelektrodynamische Korrektur E_{qed}

$$E_{exp} = E_{nr} + E_{mass} + E_{rel} + E_{qed}. \quad (1-2)$$

Die Massenkorrektur E_{mass} hebt die Annahme unendlicher Kernmassen auf und berücksichtigt die reale Isotopenmasse im System. Der Term E_{rel} umfaßt Korrekturen, die durch Spin-Bahn- und Spin-Spin-Wechselwirkung nötig werden können. Auch kann bei schweren Atomen die Geschwindigkeit kernnaher Elektronen so groß werden, daß sie nicht mehr vernachlässigbar gegenüber der Lichtgeschwindigkeit ist, wodurch eine relativistische Änderung der Elektronenmasse und mithin der kinetischen Energie resultiert. Schließlich wird durch die quantenelektrodynamische Korrektur E_{qed} der Lamb Shift berücksichtigt.

Allgemein steht im Fokus des theoretischen Interesses, geeignete Ansätze zur Approximation der wahren Wellenfunktion zu finden. Dabei sollten die mit dem Ansatz verbundenen Berechnungen mit vertretbarem Aufwand zu bewältigen sein und gleichzeitig zu numerisch exakten Ergebnissen mit möglichst chemischer Genauigkeit bezüglich der Energie ($\approx 1\text{ m a.u.}$) führen. Eine dabei übliche Vorgehensweise ist die Entwicklung der Wellenfunktion nach Einelektronenfunktionen (z.B. Gauß- oder Slaterfunktionen). Führt man darauf basierend eine Configuration Interaction Variationsrechnung (CI-Rechnung) durch, so ist das Konvergenzverhalten nicht zufriedenstellend. Die Ursache dafür liegt darin, daß solche Basisentwicklungen die sog. Cusp-Bedingung [29] nicht vollständig erfüllen. Diese Bedingung fordert die Kompensation der Coulomb-Singularitäten aus den Termen der potentiellen Energie im Hamiltonoperator durch die Wellenfunktion. Man unterscheidet demnach einerseits den Elektron-Kern-Cusp, der auftritt, wenn der Abstand zwischen einem Elektron und dem Kern gegen Null geht, und andererseits den Elektron-Elektron-Cusp, der sich ergibt, wenn der Abstand r_{ij} zweier verschiedener Elektronen i und j gegen Null geht. Slaterfunktionen (und näherungsweise kontrahierte Gaußfunktionen) erfüllen nur den Elektron-Kern-Cusp, nicht aber den Elektron-Elektron-Cusp. In den Abbildungen 1.1 und 1.2 wird die Cusp-Eigenschaft für die exakten Wellenfunktionen der Grundzustände von Wasserstoff und Helium graphisch verdeutlicht. Man kann in beiden Fällen erkennen, daß die erste Ableitung der Wellenfunktion unstetig im Ursprung ist.

Eine Möglichkeit, die Elektron-Elektron-Cusp-Bedingung zu erfüllen, wurde von Hylleraas [24, 25] durch seine grundlegenden Arbeiten am He-Atom aufgezeigt. Er benutzte erstmalig für seine Rechnungen Basisfunktionen, die explizit abhängig von dem interelektronischen Abstand r_{12} waren, und erhielt sehr kompakte, aber präzise Entwicklungen der Wellenfunktion.

Die *Hylleraas-CI-Methode* wurde in der Folgezeit mit größer dimensionierten Basisentwicklungen weiterhin erfolgreich angewendet. Beim Helium sind hier die Arbeiten der Arbeitsgruppen von Pekeris [75, 76], Frankowski und Pekeris [19], Drake [14–17] und Kleindienst [21, 22, 36, 39, 41, 46] besonders hervorzuheben. Auch auf größeren Systemen wurde die Hylleraas-CI-Methode mit guten Ergebnissen ausgedehnt. Beim H_2 -Molekül sind die Arbeiten von James und Coolidge [26], Kolos und Wolniewicz [53–56, 88] und schließlich Kleindienst [70] hervorzuheben. Der Grundzustand und angeregte Zustände des Lithium-Atoms wurden ebenfalls mit spektroskopischer Ge-

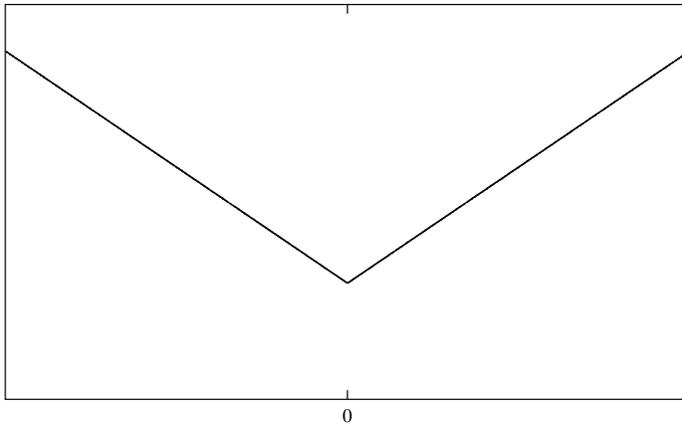


Abbildung 1.1: Elektron–Elektron–Cusp der wahren Wellenfunktion des Helium–Grundzustands. Schnitt der Wellenfunktion dargestellt in Abhängigkeit von x für $y = z = 0$ mit einem Elektron im Ursprung.

naugigkeit approximiert. An dieser Stelle sind die Publikationen von Larsson [60], King [30–35], Drake [69, 89, 90] und aus der Arbeitsgruppe Kleindienst [3–6, 37, 66] zu erwähnen. Schließlich wurde auch der Grundzustand des Beryllium–Atoms mit sehr guten Ergebnissen von der Arbeitsgruppe Kleindienst berechnet [9, 10].

Neben der Hylleraas–CI–Methode verwenden auch andere quantenchemische Verfahren interelektronische Abstände r_{ij} als Variablen in ihren Ansätzen zur Konvergenzbeschleunigung. Bei der *R12–Methode* [48–51, 59, 71, 73, 84] wird durch entsprechende Näherungen das explizite Auftreten von Drei– und Vier–Elektronen–Integralen vermieden, aber dennoch die Konvergenz innerhalb der Genauigkeit der Ein–Elektronen–Basis verbessert. Nachteilig ist dabei die Tatsache, daß hier nicht zwingend obere Schranken erhalten werden. Ein weiteres Verfahren, die Methode der „*Gaussian geminals*“ [1, 2, 7, 82, 83, 87], löst sich völlig von der Verwendung von linearen r_{ij} –Faktoren in den Basisfunktionen, sondern führt die Korrelationsterme in der Form $\exp(-\gamma r_{ij}^2)$ ein. Damit wird zwar die Cusp–Bedingung nicht vollständig erfüllt, aber alle auftretenden Integrale, einschließlich die über drei und vier Elektronenkoordinaten, können geschlossen berechnet werden.

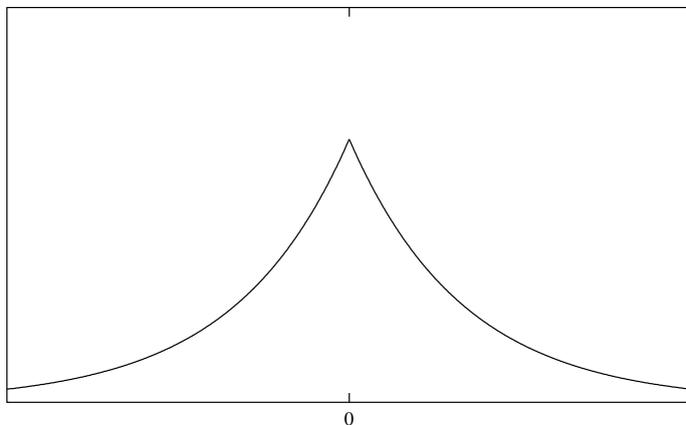


Abbildung 1.2: Elektron–Kern–Cusp der wahren Wellenfunktion des Wasserstoff–Grundzustands. Schnitt der Wellenfunktion dargestellt in Abhängigkeit von x für $y = z = 0$ mit dem Kern im Ursprung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Berechnung nichtrelativistischer Energien angeregter $1S$ -Zustände des Berylliums mit der Hylleraas–CI-Methode. Dabei werden die Basisfunktionen als eine Summe aus sog. unlinked korrelierten Slaterorbitalen und Produkten aus unkorrelierten Slaterfunktionen mit Kugelflächenfunktionen (L^2 -Eigenfunktionen) angesetzt. Dieser Ansatz hat den Vorteil, daß die Menge der in den Rechnungen auftretenden Drei- und Vier-Elektronen-Integralen auf eine bestimmte Anzahl von Typen beschränkt bleibt, die sich auch für atomare System mit mehr als vier Elektronen nicht erhöht. Die Anwendung einer Hylleraas–CI mit linked korrelierten Basisfunktionen führt bei größeren atomaren Systemen auch zu Fünf- oder gar Sechs-Elektronen-Integralen. Somit wird mit dieser Arbeit ein Ansatz diskutiert, der potentiell eine Ausdehnung der Hylleraas–CI-Methode auf größere Systeme erlaubt, ohne daß sich die Komplexität des Integralproblems verstärkt.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die der Hylleraas–CI-Methode zugrundeliegende Theorie diskutiert. Die Konstruktion der verschiedenen Anteile der Basisfunktionen wird erläutert und die Transformation des Hamiltonoperators in einen Satz nichtorthogonaler Koordinaten beschrieben.

Ein wichtiges Kapitel ist der Berechnung der Matrixelemente und der Lösung des Integralproblems gewidmet. Die auftretenden Integrale werden kategorisiert und bei der Lösung auf möglichst einfache Größen zurückgeführt. Anschließend wird das Verfahren zur Matrixdiagonalisierung vorgestellt. Ein weiterer Abschnitt befaßt sich mit den im Rahmen dieser Arbeit benutzten Methoden zur nichtlinearen Optimierung. Es folgt die Beschreibung der Programmstruktur, wobei auf spezielle Probleme der Implementierung eingegangen wird. Schließlich werden die Ergebnisse der durchgeführten Rechnungen vorgestellt und mit Literaturdaten verglichen.

I THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Die Hylleraas-CI-Methode

In dieser Arbeit wird die Berechnung nichtrelativistischer oberer Schranken für elektronische Energiezustände des Beryllium-Atoms unter Annahme unendlicher Kernmasse behandelt. Die Grundlage für die Berechnung stationärer Zustände in der Quantenmechanik ist dabei die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2-1)$$

Diese ist jedoch nur für wenige bestimmte quantenmechanische Systeme (z.B. Wasserstoffatom) exakt lösbar. Für Atome mit mehr als einem Elektron muß man zur Approximation von Eigenwerten und Eigenfunktionen auf Näherungsverfahren zurückgreifen, wie dem Ritzschen Variationsprinzip (s.u.). Die Wellenfunktion wird dabei als endliche Linearkombination geeigneter Basisfunktionen angesetzt. Charakteristisch für die Hylleraas-CI-Methode ist die Tatsache, daß die Basisfunktionen explizit die interelektronischen Abstände r_{ij} als Variablen enthalten. Erstmals wurde dieser Ansatz von Hylleraas in seinen wegweisenden Arbeiten am Heliumatom vorgestellt [24, 25].

2.1 Das Ritzsche Variationsprinzip

Das Ritzsche Variationsverfahren ist eine probate Methode zur Berechnung oberer Schranken von Eigenwerten eines Schrödingeroperators. Es wird die Eigenschaft solcher Operatoren ausgenutzt, nach unten beschränkt zu sein, d.h. für alle $\psi \in D_{\hat{H}}$ gibt es ein $\gamma \in \mathbb{R}$, so daß

$$\langle \psi | \hat{H} \psi \rangle \geq \gamma \| \psi \|^2 \quad (2-2)$$

gilt.

Für einen nach unten beschränkten linearen Operator \hat{H} mit einem diskreten Punktspektrum $E_0 < E_1 < \dots$ folgt dann

$$R[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \geq E_0 \quad \forall \psi \in D_{\hat{H}} \quad . \quad (2-3)$$

Mit anderen Worten liefert der sog. Rayleigh-Quotient stets eine obere Schranke für den wahren Eigenwert E_0 . Erreicht wird er nur, wenn ein $\psi_0 \in D_{\hat{H}}$ existiert, so daß

$$R[\psi_0] = \frac{\langle \psi_0 | \hat{H} \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle} = E_0 \quad (2-4)$$

erfüllt wird.

In der Praxis wird die Minimierung von $R[\psi]$ dergestalt durchgeführt, daß man die Wellenfunktion ψ als endliche Linearkombination von linear unabhängigen Basisfunktionen ansetzt:

$$\psi = \sum_{i=1}^N c_i \psi_i \quad , \quad \psi \in D_{\hat{H}} \quad (2-5)$$

Dadurch beschränkt man sich auf einen N -dimensionalen endlichen Teilraum $V_N \subset D_{\hat{H}}$, der von N Basisfunktionen ψ_1, \dots, ψ_N aufgespannt wird. Die beste Annäherung von oben an den wahren Eigenwert in diesem Teilraum ergibt sich dann zu

$$\lambda_N = \inf_{\psi \in V_N} \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\|\psi\|^2} \quad . \quad (2-6)$$

Das Infimum aus Gl. (2-6) erhält man dann über die Nullstellen der ersten Ableitung von $R[\psi]$ nach den c_i ,

$$\frac{\partial R[\psi]}{\partial c_i} = 0 \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad , \quad (2-7)$$

was auf das verallgemeinerte Eigenwertproblem N -ter Ordnung

$$\sum_{k=1}^N (H_{ik} - \lambda S_{ik}) c_k = 0 \quad (2-8)$$

mit

$$H_{ik} = \langle \psi_i | \hat{H} \psi_k \rangle \quad \text{und} \quad S_{ik} = \langle \psi_i | \psi_k \rangle \quad (2-9)$$

führt.

Zur Lösung des verallgemeinerten Eigenwertproblems können numerische Standardmethoden herangezogen werden. Die N Lösungen $\lambda_0, \dots, \lambda_{N-1}$ sind gemäß McDonalds Theorem [68] jeweils die besten oberen

Schranken zu den exakten Eigenwerten E_0, \dots, E_{N-1} des Hamiltonoperators \hat{H} . Für die Anwendung des Variationsprinzips benötigt man mithin die Matrixelemente H_{ik} und S_{ik} , auf deren Berechnung in einem späteren Abschnitt ausführlich eingegangen wird.

2.2 Ansatz der Basisfunktionen

Um 1S -Zustände des Be-Atoms zu beschreiben, müssen die Basisfunktionen das Pauli-Prinzip erfüllen, Eigenfunktionen der Drehimpulsoperatoren \hat{L}^2, \hat{L}_z und der Spinoperatoren \hat{S}^2, \hat{S}_z sein. Bei 1S -Zuständen sind die Wellenfunktionen Eigenfunktionen der Drehimpuls- und Spinoperatoren zu folgenden Eigenwerten:

$$L(L+1) = 0, \quad M_L = 0 \quad (2-10)$$

$$S(S+1) = 0, \quad M_S = 0. \quad (2-11)$$

Daraus folgt, daß die Basisfunktionen als Produkt von Ortsfunktionen ϕ_i , die Eigenfunktionen der Operatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z sind, und der Spinfunktion χ als Eigenfunktion von \hat{S}^2 und \hat{S}_z formuliert werden müssen:

$$\psi_i = \mathcal{A}(\phi_i \cdot \chi) \quad (2-12)$$

Die Erfüllung des Pauli-Prinzips wird durch den Antisymmetrierungsoperator \mathcal{A} gewährleistet (s. Abschnitt 2.2.1).

2.2.1 ERFÜLLUNG DES PAULI-PRINZIPS

Das PAULI-Prinzip besagt, daß die Gesamtwellenfunktion Ψ nur dann elektronische Zustände korrekt beschreibt, wenn diese antisymmetrisch bezüglich Paarvertauschung zweier beliebiger Elektronen ist. Dies kann durch die Anwendung des sogenannten Antisymmetrierungsoperator \mathcal{A} , einem Projektionsoperator, sichergestellt werden. Allgemein gilt für \mathcal{A} :

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{P \in S_n} (-1)^p P \quad (2-13)$$

Dabei ist S_n die Menge aller Permutationen von n Elementen, die symmetrische Gruppe mit $\text{ord } S_n = n!$. p ist die Parität der Permutation P , d.h. es

gilt $p = +1$, falls P gerade ist (in einer geraden Anzahl von Transpositionen geschrieben werden kann), und entsprechend $p = -1$ für eine ungerade Permutation P .

Betrachtet man den Fall $n = 4$, so ergibt sich für den Antisymmetrieungsoperator bei Formulierung der Transpositionen als elementfremde Zyklen

$$\begin{aligned} \mathcal{A} = & \frac{1}{\sqrt{4!}} [e - (12) - (13) - (14) - (23) - (24) - (34) \\ & + (123) + (132) + (124) + (142) + (134) + (143) + (234) + (243) \\ & - (1234) - (1243) - (1324) - (1342) - (1423) - (1432) \\ & + (12)(34) + (13)(24) + (14)(23)]. \end{aligned} \quad (2-14)$$

2.2.2 DIE ORTSFUNKTIONEN

Bei der Konstruktion der Ortsfunktionen wird bei der vorliegenden Arbeit wie folgt vorgegangen. Die Basisentwicklung basiert auf zwei verschiedenen Typen von Ortsfunktionen

$$\psi = \sum_{i=1}^{N_r} c_i^{(r)} \mathcal{A}(\phi_i^{(r)} \chi) + \sum_{j=1}^{N_w} c_j^{(w)} \mathcal{A}(\phi_j^{(w)} \chi) \quad (2-15)$$

so daß sich die Gesamtbasisdimension N als Summe $N = N_r + N_w$ ergibt. Die Ortsfunktionen $\phi_i^{(r)}$ werden als „unlinked“ Hylleraas-CI-Funktionen angesetzt, d.h. es handelt sich um Produkte von s -Slaterorbitalen und einem einzigen Korrelationsterm $r_{pq}^{\lambda_{pq}}$, die für ein n -Elektronensystem formuliert werden können als

$$\phi_i^{(r)} = r_{pq}^{\lambda_{pq,i}} \prod_{k=1}^n r_k^{a_{k,i}} e^{-\alpha_{k,i} r_k}, \quad (2-16)$$

$$\text{mit } p, q \in \{1, \dots, n\}, p < q \quad \text{und} \quad \lambda_{pq,i}, a_{k,i} \in \mathbb{N}_0, \quad \alpha_{k,i} \in \mathbb{R}^+. \quad (2-17)$$

Der zweite Ortsfunktionstyp $\phi_j^{(w)}$ besteht aus einem Produkt unkorrelierter s -Slaterorbitale und einer Linearkombination von symmetrieadaptierten Produkten von Kugelflächenfunktionen. Letztere werden für spezifische Elektronenkonfigurationen durch einen Projektionsoperatorenmechanismus konstruiert, so daß sie \hat{L}^2 -Eigenfunktionen zum gewünschten Eigenwert $L(L+1)$ darstellen. Die Konstruktion dieser \hat{L}^2 -Eigenfunktionen wird im

Abschnitt 2.3 ausführlich behandelt. Die Einschränkung der Ausschöpfung des Funktionsraums, die durch den Verzicht auf weitere Korrelationsfaktoren beim Ortsfunktionstyp $\phi_i^{(r)}$ entsteht, wird beim Ortsfunktionstyp $\phi_j^{(w)}$ durch die Hinzunahme der \hat{L}^2 -Eigenfunktionen ausgeglichen.

Im Falle eines n -Elektronen-Systems gilt für die Ortsfunktionen $\phi_j^{(w)}$

$$\phi_j^{(w)} = \prod_{k=1}^n r_k^{\alpha_{k,j}} e^{-\alpha_{k,j} r_k} \sum_{\nu=1}^s \tilde{c}_{\nu,j} \prod_{k=1}^n Y_{l_{k\nu j}, m_{k\nu j}}(\vartheta_k, \varphi_k) \quad (2-18)$$

$$\text{mit } a_{k,j} \in \mathbb{N}_0, \quad \alpha_{k,j} \in \mathbb{R}^+, \quad \tilde{c}_{\nu,j} \in \mathbb{R}. \quad (2-19)$$

Allgemein ist die Kugelflächenfunktion $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$ als Eigenfunktion der Operatoren \hat{L}^2 und \hat{L}_z definiert [85]:

$$\hat{L}^2 Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = l(l+1) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \quad (2-20)$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = m Y_{l,m}(\vartheta, \varphi), \quad (2-21)$$

mit

$$\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (2-22)$$

$$\hat{L}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (2-23)$$

Die Kugelflächenfunktionen genügen folgender Orthogonalitätsbeziehung [85]:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l,m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l',m'}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \quad (2-24)$$

Für die konjugiert komplexe Kugelfunktion $Y_{l,m}^*(\vartheta, \varphi)$ gilt die Phasenfestlegung gemäß Condon und Shortley [13]:

$$Y_{l,m}^*(\vartheta, \varphi) = Y_{l,m}(\vartheta, -\varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi). \quad (2-25)$$

Für eine Kugelflächenfunktion, die von den Winkeln des k -ten Elektron abhängt, wird folgende abkürzende Schreibweise eingeführt:

$$Y_{l,m}(k) := Y_{l,m}(\vartheta_k, \varphi_k). \quad (2-26)$$

Die Motivation für die Wahl dieses speziellen Ansatzes (2-15) liegt darin, daß er die Möglichkeit bieten soll, auch für höhere atomare Mehrelektronensysteme ($n > 4$) angewendet werden zu können, ohne daß kompliziertere Integraltypen als im Fall des Berylliumatoms berechnet werden müssen. Dieser Aspekt wird bei der Behandlung der Integralberechnung noch genauer diskutiert werden (s. Abschnitt 3.4).

2.2.3 DIE SPINFUNKTION

Für 1S - Zustände atomarer Vierelektronensysteme lassen sich zwei linear unabhängige Spinfunktionen χ_1 und χ_2 angeben.

$$\chi_1 = \frac{1}{2} (\alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha) \quad (2-27)$$

$$\chi_2 = \frac{\sqrt{3}}{6} (2\alpha\alpha\beta\beta - \alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha + 2\beta\beta\alpha\alpha) \quad (2-28)$$

Wie von LARSSON [60] und CENCEK [11] gezeigt wurde, reicht es aus, nur eine dieser orthogonalen Spinfunktionen im Ansatz zu verwenden. Für die Berechnungen wird daher nur die Spinfunktion χ_1 herangezogen.

2.3 Die Löwdinsche Projektionsoperatorenmethode

Bei der Berechnung spezifischer Zustände quantenmechanischer Systeme tritt das Problem auf, daß man Eigenfunktionen von Operatoren zu bestimmten Eigenwerten konstruieren muß. Möchte man beispielsweise 1S -Zustände approximieren, so muß die Spinfunktion eine Eigenfunktion des \hat{S}^2 -Operators zum Eigenwert $S(S+1) = 0$ sein. Darüber hinaus muß die Ortsfunktion Eigenfunktion des Drehimpulsoperators \hat{L}^2 zum Eigenwert $L(L+1) = 0$ sein. Löwdin [62] beschreibt mit dem Projektionsoperatorenformalismus eine Möglichkeit zur Zerlegung des Funktionsraumes in Unterräume, die durch die Eigenzustände eines spezifischen Operators bestimmt sind. Nach Löwdin sind Projektionsoperatoren \hat{O} sowohl selbstadjungiert als auch idempotent:

$$\langle \hat{O}\Phi | \hat{O}\Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{O}^2\Phi \rangle = \langle \Phi | \hat{O}\Phi \rangle \quad (2-29)$$

Für den Fall allgemeiner Drehimpulsoperatoren besitzt der zugehörige Projektionsoperator folgende Gestalt

$$\hat{O}_{km}(\hat{M}^2) = (2k+1) \frac{(k+m)!}{(k-m)!} \sum_{\nu=0}^{k_{\max}-k} (-1)^\nu \frac{\hat{M}_-^{k-m+\nu} \hat{M}_+^{k-m+\nu}}{\nu!(2k+\nu+1)!} \quad (2-30)$$

für die Eigenwerte $k(k+1)$, $k = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ und $m = k, k-1, \dots, -k$, sowie den entsprechenden Leiteroperatoren

$$\hat{M}_+ = \hat{M}_x + i\hat{M}_y \quad (2-31)$$

und

$$\hat{M}_- = \hat{M}_x - i\hat{M}_y. \quad (2-32)$$

Einige Beispiele sollen die Anwendung des Projektionsoperators \hat{O}_{km} verdeutlichen.

2.3.1 KONSTRUKTION VON SPINFUNKTIONEN FÜR SINGULETT-ZUSTÄNDE VON VIERELEKTRONENSYSTEMEN

Im Falle von $N = 4$ wird der 2^N -dimensionale Spinraum V_{2^N} durch 16 primitive Basisfunktionen aufgespannt:

$$\begin{array}{cccccccc} & & & & \alpha\alpha\alpha\alpha & & & \\ & & & & \alpha\alpha\alpha\beta & \alpha\alpha\beta\alpha & \alpha\alpha\beta\alpha & \beta\alpha\alpha\alpha \\ \alpha\alpha\beta\beta & \alpha\beta\alpha\beta & \beta\alpha\alpha\beta & \alpha\beta\beta\alpha & \beta\alpha\beta\alpha & \beta\beta\alpha\alpha & & \\ & & & & \alpha\beta\beta\beta & \beta\alpha\beta\beta & \beta\beta\alpha\beta & \beta\beta\beta\alpha \\ & & & & & & & \beta\beta\beta\beta \end{array} \quad (2-33)$$

Für Singulett-Zustände muß nun der Projektionsoperator \hat{O}_{km} mit $k = 0$, $m = 0$ und $k_{\max} = 2$ auf die sechs primitiven Basisfunktionen $\theta_1, \dots, \theta_6$ aus der dritten Zeile des Spinschemas angewendet werden.

$$\begin{array}{lll} \theta_1 = \alpha\alpha\beta\beta & \theta_2 = \alpha\beta\alpha\beta & \theta_3 = \beta\alpha\alpha\beta \\ \theta_4 = \alpha\beta\beta\alpha & \theta_5 = \beta\alpha\beta\alpha & \theta_6 = \beta\beta\alpha\alpha \end{array} \quad (2-34)$$

Im Fall von θ_1 ergibt sich dann:

$$\hat{O}_{00}(\theta_1) = \hat{O}_{00}(\alpha\alpha\beta\beta) = \sum_{\nu_0}^2 (-1)^\nu \frac{\hat{S}_-^{\nu} \hat{S}_+^{\nu}}{\nu!(\nu+1)!} (\alpha\alpha\beta\beta) \quad (2-35)$$

$$= \alpha\alpha\beta\beta - \frac{1}{2}\hat{S}_-\hat{S}_+(\alpha\alpha\beta\beta) + \frac{1}{12}\hat{S}_-^2\hat{S}_+^2(\alpha\alpha\beta\beta) \quad (2-36)$$

$$= \alpha\alpha\beta\beta - \frac{1}{2}\hat{S}_-(\alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\alpha) + \frac{1}{12}\hat{S}_-^2\hat{S}_+(\alpha\alpha\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\alpha) \quad (2-37)$$

$$= \alpha\alpha\beta\beta - \frac{1}{2}(\beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta\alpha + \alpha\beta\beta\alpha + \alpha\alpha\beta\beta) \\ + \frac{1}{12}\hat{S}_-^2(2\alpha\alpha\alpha\alpha) \quad (2-38)$$

$$= \alpha\alpha\beta\beta - \frac{1}{2}(2\alpha\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha\beta) \\ + \frac{1}{6}(\beta\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\alpha\alpha + \alpha\alpha\beta\alpha + \alpha\alpha\alpha\beta) \quad (2-39)$$

$$= \alpha\alpha\beta\beta - \frac{1}{2}(2\alpha\alpha\beta\beta + \alpha\beta\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha\beta) \\ + \frac{1}{6}(\beta\beta\alpha\alpha + \beta\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha\beta + \beta\beta\alpha\alpha + \alpha\beta\beta\alpha + \alpha\beta\alpha\beta) \\ + \beta\alpha\beta\alpha + \alpha\beta\beta\alpha + \alpha\alpha\beta\beta + \beta\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha\beta + \alpha\alpha\beta\beta) \quad (2-40)$$

$$= \frac{1}{3}\alpha\alpha\beta\beta - \frac{1}{6}\alpha\beta\beta\alpha + \frac{1}{3}\beta\beta\alpha\alpha - \frac{1}{6}\alpha\beta\alpha\beta - \frac{1}{6}\beta\alpha\beta\alpha \\ - \frac{1}{6}\beta\alpha\alpha\beta \quad (2-41)$$

$$= \frac{1}{3}\left(\theta_1 - \frac{1}{2}\theta_2 + \theta_3 - \frac{1}{2}\theta_4 - \frac{1}{2}\theta_5 - \frac{1}{2}\theta_6\right) \quad (2-42)$$

Analog kann der Operator \hat{O}_{00} auf die verbleibenden Basisfunktionen θ_2 bis θ_6 angewendet werden. Dabei erhält man:

$$\hat{O}_{00}(\theta_2) = \frac{1}{3}\left(-\frac{1}{2}\theta_1 + \theta_2 - \frac{1}{2}\theta_3 - \frac{1}{2}\theta_4 - \frac{1}{2}\theta_5 + \theta_6\right) \quad (2-43)$$

$$\hat{O}_{00}(\theta_3) = \frac{1}{3}\left(\theta_1 - \frac{1}{2}\theta_2 + \theta_3 - \frac{1}{2}\theta_4 - \frac{1}{2}\theta_5 - \frac{1}{2}\theta_6\right) \quad (2-44)$$

$$\hat{O}_{00}(\theta_4) = \frac{1}{3}\left(-\frac{1}{2}\theta_1 - \frac{1}{2}\theta_2 - \frac{1}{2}\theta_3 + \theta_4 + \theta_5 - \frac{1}{2}\theta_6\right) \quad (2-45)$$

$$\hat{O}_{00}(\theta_5) = \frac{1}{3}\left(-\frac{1}{2}\theta_1 - \frac{1}{2}\theta_2 - \frac{1}{2}\theta_3 + \theta_4 + \theta_5 - \frac{1}{2}\theta_6\right) \quad (2-46)$$

$$\hat{O}_{00}(\theta_6) = \frac{1}{3}\left(-\frac{1}{2}\theta_1 + \theta_2 - \frac{1}{2}\theta_3 - \frac{1}{2}\theta_4 - \frac{1}{2}\theta_5 + \theta_6\right) \quad (2-47)$$

Unterwirft man die Koeffizientenmatrix O_{00} der θ_i elementaren Zeilenumformungen, kann man linear unabhängige Lösungen bestimmen:

$$O_{00} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 2 & -1 & 2 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 2 \\ 2 & -1 & 2 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 2 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 2 & 2 & -1 \\ -1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \quad (2-48)$$

$$\rightarrow \dots \rightarrow \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 2 & -1 & 2 & -1 & -1 & -1 \\ 0 & \frac{3}{2} & 0 & -\frac{3}{2} & -\frac{3}{2} & \frac{3}{2} \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & \dots & \dots & \dots & \dots & \vdots \\ \vdots & \dots & \dots & \dots & \dots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 \end{pmatrix} \quad (2-49)$$

Es ergeben sich zwei Linearkombinationen von Basisfunktionen, die nach erfolgter Normierung den bekannten Spinfunktionen (2-27, 2-28) für Vierelektronen-Singulettssysteme entsprechen:

$$\chi_1 = \frac{1}{2} (\alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta + \beta\alpha\beta\alpha) \quad (2-50)$$

$$\chi_2 = \frac{\sqrt{3}}{6} (2\alpha\alpha\beta\beta - \alpha\beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta\alpha - \beta\alpha\alpha\beta - \beta\alpha\beta\alpha + 2\beta\beta\alpha\alpha) \quad (2-51)$$

2.3.2 KONSTRUKTION VON \hat{L}^2 -EIGENFUNKTIONEN FÜR SPEZIFISCHE ELEKTRONENKONFIGURATIONEN

Betrachtet werden soll der Fall einer s^2p^2 -Konfiguration eines Vierelektronensystems. Möchte man eine \hat{L}^2 -Eigenfunktion zum Eigenwert $L(L+1) = 0$ konstruieren, so greift man auf alle möglichen Produkte von Kugelflächenfunktionen für die Konfiguration s^2p^2 als Basisfunktionen zurück, für die $M_L = 0$ gilt:

$$\begin{aligned} \theta_1 &= Y_{0,0}(1)Y_{0,0}(2)Y_{1,-1}(3)Y_{1,1}(4) \\ \theta_2 &= Y_{0,0}(1)Y_{0,0}(2)Y_{1,0}(3)Y_{1,0}(4) \\ \theta_3 &= Y_{0,0}(1)Y_{0,0}(2)Y_{1,1}(3)Y_{1,-1}(4) \end{aligned} \quad (2-52)$$

Allgemein ergeben sich durch die Elektronenkonfiguration (hier s^2p^2) direkt die l_i -Werte der Kugelfunktionen. Die Basis besteht weiterhin aus allen Produkten, die die Bedingungen

$$-l_i \leq m_i \leq l_i \quad \text{und} \quad \left| \sum_i m_i \right| \leq L \quad (2-53)$$

erfüllen. Wendet man im gegebenen Fall den Projektionsoperator \hat{O}_{00} auf die Basisfunktionen $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ an, so erhält man die linear abhängigen Lösungen:

$$\hat{O}_{00}(\theta_1) = \frac{1}{3}\theta_1 - \frac{1}{3}\theta_2 + \frac{1}{3}\theta_3 \quad (2-54)$$

$$\hat{O}_{00}(\theta_2) = -\frac{1}{3}\theta_1 + \frac{1}{3}\theta_2 - \frac{1}{3}\theta_3 \quad (2-55)$$

$$\hat{O}_{00}(\theta_3) = \frac{1}{3}\theta_1 - \frac{1}{3}\theta_2 + \frac{1}{3}\theta_3 \quad (2-56)$$

Damit führt die Elektronenkonfiguration s^2p^2 zu nur einer linear unabhängigen Eigenfunktion von \hat{L}^2 zum Eigenwert $L(L+1) = 0$:

$$\begin{aligned} Y_{s^2p^2} &= \frac{1}{\sqrt{3}}Y_{0,0}(1)Y_{0,0}(2)Y_{1,-1}(3)Y_{1,1}(4) \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{3}}Y_{0,0}(1)Y_{0,0}(2)Y_{1,0}(3)Y_{1,0}(4) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{3}}Y_{0,0}(1)Y_{0,0}(2)Y_{1,1}(3)Y_{1,-1}(4). \end{aligned} \quad (2-57)$$

2.4 Der Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator, ein partieller Differentialoperator zweiter Ordnung, kann als Summe der Teiloperatoren der kinetischen und potentiellen Energie formuliert werden:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}. \quad (2-58)$$

Legt man die Verwendung atomarer Einheiten und die Annahme unendlicher Kernmasse zugrunde, so ergibt sich für die Operatoren im Fall von Atomen

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i \quad (2-59)$$

und

$$\hat{V} = - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2-60)$$

Dabei bezeichnen n die Anzahl der Elektronen, Δ_i den Laplaceoperator des i -ten Elektrons und Z die Kernladungszahl des Atoms.

Der Hamiltonoperator wird nun im konkreten Fall auf Basisortsfunktionen (2-16, 2-18) angewendet, die von einem Satz nichtorthogonaler Koordinaten $(r_i, \vartheta_i, \varphi_i, r_{ij})$ abhängen. Es ist daher zweckmäßig, den Operator \hat{H} in genau diese Koordinaten zu transformieren. Der entsprechend transformierte Hamiltonoperator wurde von Walsh und Borowitz [86] angegeben, allerdings mit einem Vorzeichenfehler behaftet. In dem folgenden Einschub wird die Transformation von \hat{H} zu dem korrekten Operator in den wichtigsten Zügen umrissen.

Da der Operator der potentiellen Energie \hat{V} (2-60) bereits in den Zielkoordinaten vorliegt, muß nur \hat{T} (2-59) der Transformation unterworfen werden. Ausgangspunkt der Transformation sind die Laplaceoperatoren von \hat{T} in Kugelkoordinaten:

$$-\frac{1}{2}\Delta_i = -\frac{1}{r_i} \frac{\partial}{\partial r_i} - \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{r_i^2} \left(\frac{1}{\sin^2 \vartheta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} + \frac{\cos \vartheta_i}{\sin \vartheta_i} \frac{\partial}{\partial \vartheta_i} + \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i^2} \right) \right\} \quad (2-61)$$

Die Differentialoperatoren werden über die totalen Differentiale der Kugelkoordinaten in die neuen Koordinaten übertragen. Dabei wird wie folgt vorgegangen:

$$\frac{\partial}{\partial q_i} = \sum_k \left(\frac{\partial u_k}{\partial q_i} \right) \frac{\partial}{\partial u_k} \quad (2-62)$$

$$\text{und } \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} = \sum_k \left(\frac{\partial^2 u_k}{\partial q_i^2} \right) \frac{\partial}{\partial u_k} + \sum_{k,l} \left(\frac{\partial u_k}{\partial q_i} \right) \left(\frac{\partial u_l}{\partial q_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial u_k \partial u_l} \quad (2-63)$$

$$\text{mit } q_i = r_i, \vartheta_i, \varphi_i \quad u_{k,l} = \{r_m, \vartheta_m, \varphi_m, r_{mn}\}$$

Mit diesen Beziehungen folgt somit für die einzelnen Differentialoperatoren in Kugelkoordinaten:

$$\frac{\partial}{\partial r_i} = \frac{\partial}{\partial r_i} + \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} \right) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \quad (2-64)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} &= \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial r_i^2} \right) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} + 2 \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{ij}} \\ &\quad + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} \right) \left(\frac{\partial r_{ik}}{\partial r_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \end{aligned} \quad (2-65)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} &= \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} + \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial \varphi_i^2} \right) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} + 2 \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial \varphi_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i \partial r_{ij}} \\ &\quad + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial \varphi_i} \right) \left(\frac{\partial r_{ik}}{\partial \varphi_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \end{aligned} \quad (2-66)$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta_i} = \frac{\partial}{\partial \theta_i} + \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial \theta_i} \right) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \quad (2-67)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} &= \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} + \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial \theta_i^2} \right) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} + 2 \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial \theta_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial \theta_i \partial r_{ij}} \\ &\quad + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial \theta_i} \right) \left(\frac{\partial r_{ik}}{\partial \theta_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \end{aligned} \quad (2-68)$$

Eingesetzt in den Ausdruck für $-\frac{1}{2} \Delta_i$ ergibt sich:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \Delta_i &= -\frac{1}{r_i} \left[\frac{\partial}{\partial r_i} + \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} \right) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial r_i^2} \right) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} + 2 \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{ij}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} \right) \left(\frac{\partial r_{ik}}{\partial r_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r_i^2} \left(\frac{1}{\sin^2 \theta_i} \left[\frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} + \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial \varphi_i^2} \right) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} + 2 \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial \varphi_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i \partial r_{ij}} \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial \varphi_i} \right) \left(\frac{\partial r_{ik}}{\partial \varphi_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \right] \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\cos \vartheta_i}{\sin \vartheta_i} \left[\frac{\partial}{\partial \vartheta_i} + \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial \vartheta_i} \right) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \right] \\
& + \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i^2} + \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial \vartheta_i^2} \right) \frac{\partial}{\partial r_{ij}} + 2 \sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial \vartheta_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i \partial r_{ij}} \\
& + \left. \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial \vartheta_i} \right) \left(\frac{\partial r_{ik}}{\partial \vartheta_i} \right) \frac{\partial^2}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}} \right\} \quad (2-69)
\end{aligned}$$

Nun werden noch die partiellen Ableitungen der Funktion

$$r_{ij} = \sqrt{r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j (\cos \vartheta_i \cos \vartheta_j + \sin \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j))} \quad (2-70)$$

benötigt. Diese berechnen sich wie folgt:

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial r_i} = \frac{r_i - r_j [\cos \vartheta_i \cos \vartheta_j + \sin \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j)]}{r_{ij}} \quad (2-71)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial r_i^2} &= \frac{1}{r_{ij}} - \frac{r_i^2}{r_{ij}^3} + \frac{2r_i r_j}{r_{ij}^3} [\cos \vartheta_i \cos \vartheta_j + \sin \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j)] \\
&\quad - \frac{r_j^2}{r_{ij}^3} [\cos^2 \vartheta_i \cos^2 \vartheta_j + 2 \sin \vartheta_i \cos \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j) \\
&\quad + \sin^2 \vartheta_i \sin^2 \vartheta_j \cos^2(\varphi_i - \varphi_j)] \quad (2-72)
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \vartheta_i} = \frac{r_i r_j}{r_{ij}} [\sin \vartheta_i \cos \vartheta_j - \cos \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j)] \quad (2-73)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial \vartheta_i^2} &= \frac{r_i r_j}{r_{ij}} [\cos \vartheta_i \cos \vartheta_j + \sin \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j)] \\
&\quad - \frac{r_i^2 r_j^2}{r_{ij}^3} [\sin^2 \vartheta_i \cos^2 \vartheta_j - 2 \sin \vartheta_i \cos \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j) \\
&\quad + \cos^2 \vartheta_i \sin^2 \vartheta_j \cos^2(\varphi_i - \varphi_j)] \quad (2-74)
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial \varphi_i} = \frac{r_i r_j}{r_{ij}} \sin \vartheta_i \sin \vartheta_j \sin(\varphi_i - \varphi_j) \quad (2-75)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial \varphi_i^2} &= \sin \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j) \\ &\quad - \frac{r_i^2 r_j^2}{r_{ij}^3} \sin^2 \vartheta_i \sin^2 \vartheta_j \sin^2(\varphi_i - \varphi_j) \end{aligned} \quad (2-76)$$

Mit diesen Beziehungen ist es nun möglich, die Koeffizienten vor den Differentialoperatoren in Walsh-Borowitz-Koordinaten durch Einsetzen und Zusammenfassen zu berechnen. Schließlich ergibt sich für den kompletten Operator $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial}{\partial r_i} \right) + \frac{1}{r_i^2 \sin \vartheta_i} \frac{\partial}{\partial \vartheta_i} \left(\sin \vartheta_i \frac{\partial}{\partial \vartheta_i} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{1}{r_i^2 \sin^2 \vartheta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i^2} \right] - \frac{Z}{r_i} \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \left[-\frac{1}{r_{ij}^2} \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \left(r_{ij}^2 \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \right) + \frac{1}{r_{ij}} \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{r_{ij}^2 + r_i^2 - r_j^2}{r_i r_{ij}} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{ij}} \\ &\quad - \sum_{i \neq j}^n \frac{r_j \left[\sin \vartheta_i \cos \vartheta_j - \cos \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j) \right]}{r_i r_{ij}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i \partial r_{ij}} \\ &\quad - \sum_{i \neq j}^n \frac{r_j \sin \vartheta_j \sin(\varphi_i - \varphi_j)}{r_i r_{ij} \sin \vartheta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i \partial r_{ij}} \\ &\quad - \frac{1}{4} \sum_{i \neq k \neq j}^n \frac{r_{ik}^2 + r_{ij}^2 - r_{jk}^2}{r_{ij} r_{ik}} \frac{\partial^2}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}}. \end{aligned} \quad (2-77)$$

Dieser Ausdruck entspricht dem von Walsh und Borowitz angegebenen Operator [86] bis auf ein Vorzeichen.

Da für den \hat{L}^2 -Operator die Gleichheit

$$-\hat{L}^2 = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (2-78)$$

gilt, kann man den Walsh–Borowitz–Operator auch schreiben als

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \sum_{i=1}^n \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial}{\partial r_i} \right) - \frac{1}{r_i^2} \hat{L}_i^2 \right] - \frac{Z}{r_i} \right\} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \left[-\frac{1}{r_{ij}^2} \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \left(r_{ij}^2 \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \right) + \frac{1}{r_{ij}} \right] \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{r_{ij}^2 + r_i^2 - r_j^2}{r_i r_{ij}} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{ij}} \\
 & - \sum_{i \neq j}^n \frac{r_j \left[\sin \vartheta_i \cos \vartheta_j - \cos \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j) \right]}{r_i r_{ij}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i \partial r_{ij}} \\
 & - \sum_{i \neq j}^n \frac{r_j \sin \vartheta_j \sin(\varphi_i - \varphi_j)}{r_i r_{ij} \sin \vartheta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i \partial r_{ij}} \\
 & - \frac{1}{4} \sum_{i \neq k \neq j}^n \frac{r_{ik}^2 + r_{ij}^2 - r_{jk}^2}{r_{ij} r_{ik}} \frac{\partial^2}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}}.
 \end{aligned} \tag{2-79}$$

Für den speziellen Fall des Berylliumatoms ($n = Z = 4$) ergibt sich der Hamiltonoperator dann entsprechend zu

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \sum_{i=1}^4 \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{r_i^2} \frac{\partial}{\partial r_i} \left(r_i^2 \frac{\partial}{\partial r_i} \right) - \frac{1}{r_i^2} \hat{L}_i^2 \right] - \frac{4}{r_i} \right\} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^4 \left[-\frac{1}{r_{ij}^2} \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \left(r_{ij}^2 \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \right) + \frac{1}{r_{ij}} \right] \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^4 \frac{r_{ij}^2 + r_i^2 - r_j^2}{r_i r_{ij}} \frac{\partial^2}{\partial r_i \partial r_{ij}} \\
 & - \sum_{i \neq j}^4 \frac{r_j \left[\sin \vartheta_i \cos \vartheta_j - \cos \vartheta_i \sin \vartheta_j \cos(\varphi_i - \varphi_j) \right]}{r_i r_{ij}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i \partial r_{ij}} \\
 & - \sum_{i \neq j}^4 \frac{r_j \sin \vartheta_j \sin(\varphi_i - \varphi_j)}{r_i r_{ij} \sin \vartheta_i} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_i \partial r_{ij}}
 \end{aligned} \tag{2-80}$$

$$-\frac{1}{4} \sum_{i \neq k \neq j}^4 \frac{r_{ik}^2 + r_{ij}^2 - r_{jk}^2}{r_{ij}r_{ik}} \frac{\partial^2}{\partial r_{ij} \partial r_{ik}}.$$

Für die Anwendung des Operators greift man auf die folgende, ausführliche Formulierung zurück, in der die Terme der Operators, die Beiträge zu den Matrixelementen liefern, durchnummeriert sind:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \underbrace{\frac{1}{r_1} \frac{\partial}{\partial r_1}}_1 \underbrace{\frac{1}{r_2} \frac{\partial}{\partial r_2}}_2 \underbrace{\frac{1}{r_3} \frac{\partial}{\partial r_3}}_3 \underbrace{\frac{1}{r_4} \frac{\partial}{\partial r_4}}_4 \\
 & \underbrace{\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2}}_5 \underbrace{\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2}}_6 \underbrace{\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_3^2}}_7 \underbrace{\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r_4^2}}_8 \\
 & + \underbrace{\frac{1}{2r_1^2} \hat{L}_1^2}_9 + \underbrace{\frac{1}{2r_2^2} \hat{L}_2^2}_{10} + \underbrace{\frac{1}{2r_3^2} \hat{L}_3^2}_{11} + \underbrace{\frac{1}{2r_4^2} \hat{L}_4^2}_{12} - \underbrace{\frac{4}{r_1}}_{13} - \underbrace{\frac{4}{r_2}}_{14} - \underbrace{\frac{4}{r_3}}_{15} - \underbrace{\frac{4}{r_4}}_{16} \\
 & \underbrace{\frac{2}{r_{12}} \frac{\partial}{\partial r_{12}}}_{17} \underbrace{\frac{2}{r_{13}} \frac{\partial}{\partial r_{13}}}_{18} \underbrace{\frac{2}{r_{14}} \frac{\partial}{\partial r_{14}}}_{19} \underbrace{\frac{2}{r_{23}} \frac{\partial}{\partial r_{23}}}_{20} \underbrace{\frac{2}{r_{24}} \frac{\partial}{\partial r_{24}}}_{21} \underbrace{\frac{2}{r_{34}} \frac{\partial}{\partial r_{34}}}_{22} \\
 & \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2}}_{23} \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial r_{13}^2}}_{24} \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial r_{14}^2}}_{25} \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial r_{23}^2}}_{26} \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial r_{24}^2}}_{27} \underbrace{\frac{\partial^2}{\partial r_{34}^2}}_{28} \\
 & + \underbrace{\frac{1}{r_{12}}}_{29} + \underbrace{\frac{1}{r_{13}}}_{30} + \underbrace{\frac{1}{r_{14}}}_{31} + \underbrace{\frac{1}{r_{23}}}_{32} + \underbrace{\frac{1}{r_{24}}}_{33} + \underbrace{\frac{1}{r_{34}}}_{34} \\
 & \underbrace{\frac{r_{12}^2 + r_1^2 - r_2^2}{2r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}}}_{35} \underbrace{\frac{r_{13}^2 + r_1^2 - r_3^2}{2r_1 r_{13}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{13}}}_{36} \\
 & \underbrace{\frac{r_{14}^2 + r_1^2 - r_4^2}{2r_1 r_{14}} \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{14}}}_{37} \underbrace{\frac{r_{23}^2 + r_2^2 - r_3^2}{2r_2 r_{23}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{23}}}_{38} \\
 & \underbrace{\frac{r_{24}^2 + r_2^2 - r_4^2}{2r_2 r_{24}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{24}}}_{39} \underbrace{\frac{r_{34}^2 + r_3^2 - r_4^2}{2r_3 r_{34}} \frac{\partial^2}{\partial r_3 \partial r_{34}}}_{40}
 \end{aligned} \tag{2-81}$$

$$\begin{aligned}
& \underbrace{\frac{r_{12}^2 + r_2^2 - r_1^2}{2r_2r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial r_2 \partial r_{12}}}_{41} \underbrace{\frac{r_{13}^2 + r_3^2 - r_1^2}{2r_3r_{13}} \frac{\partial^2}{\partial r_3 \partial r_{13}}}_{42} \\
& \underbrace{\frac{r_{23}^2 + r_3^2 - r_2^2}{2r_3r_{23}} \frac{\partial^2}{\partial r_3 \partial r_{23}}}_{43} \underbrace{\frac{r_{14}^2 + r_4^2 - r_1^2}{2r_4r_{14}} \frac{\partial^2}{\partial r_4 \partial r_{14}}}_{44} \\
& \underbrace{\frac{r_{24}^2 + r_4^2 - r_2^2}{2r_4r_{24}} \frac{\partial^2}{\partial r_4 \partial r_{24}}}_{45} \underbrace{\frac{r_{34}^2 + r_4^2 - r_3^2}{2r_4r_{34}} \frac{\partial^2}{\partial r_4 \partial r_{34}}}_{46} \\
& - \frac{r_2 [\sin \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \cos \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]}{r_1 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_1 \partial r_{12}} \\
& - \frac{r_3 [\sin \vartheta_1 \cos \vartheta_3 - \cos \vartheta_1 \sin \vartheta_3 \cos(\varphi_1 - \varphi_3)]}{r_1 r_{13}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_1 \partial r_{13}} \\
& - \frac{r_4 [\sin \vartheta_1 \cos \vartheta_4 - \cos \vartheta_1 \sin \vartheta_4 \cos(\varphi_1 - \varphi_4)]}{r_1 r_{14}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_1 \partial r_{14}} \\
& - \frac{r_3 [\sin \vartheta_2 \cos \vartheta_3 - \cos \vartheta_2 \sin \vartheta_3 \cos(\varphi_2 - \varphi_3)]}{r_2 r_{23}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_2 \partial r_{23}} \\
& - \frac{r_4 [\sin \vartheta_2 \cos \vartheta_4 - \cos \vartheta_2 \sin \vartheta_4 \cos(\varphi_2 - \varphi_4)]}{r_2 r_{24}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_2 \partial r_{24}} \\
& - \frac{r_4 [\sin \vartheta_3 \cos \vartheta_4 - \cos \vartheta_3 \sin \vartheta_4 \cos(\varphi_3 - \varphi_4)]}{r_3 r_{34}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_3 \partial r_{34}} \\
& - \frac{r_1 [\sin \vartheta_2 \cos \vartheta_1 - \cos \vartheta_2 \sin \vartheta_1 \cos(\varphi_2 - \varphi_1)]}{r_2 r_{12}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_2 \partial r_{12}} \\
& - \frac{r_1 [\sin \vartheta_3 \cos \vartheta_1 - \cos \vartheta_3 \sin \vartheta_1 \cos(\varphi_3 - \varphi_1)]}{r_3 r_{13}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_3 \partial r_{13}} \\
& - \frac{r_2 [\sin \vartheta_3 \cos \vartheta_2 - \cos \vartheta_3 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_3 - \varphi_2)]}{r_3 r_{23}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_3 \partial r_{23}} \\
& - \frac{r_1 [\sin \vartheta_4 \cos \vartheta_1 - \cos \vartheta_4 \sin \vartheta_1 \cos(\varphi_4 - \varphi_1)]}{r_4 r_{14}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_4 \partial r_{14}} \\
& - \frac{r_2 [\sin \vartheta_4 \cos \vartheta_2 - \cos \vartheta_4 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_4 - \varphi_2)]}{r_4 r_{24}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_4 \partial r_{24}} \\
& - \frac{r_3 [\sin \vartheta_4 \cos \vartheta_3 - \cos \vartheta_4 \sin \vartheta_3 \cos(\varphi_4 - \varphi_3)]}{r_4 r_{34}} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta_4 \partial r_{34}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{r_2 \sin \vartheta_2 \sin(\varphi_1 - \varphi_2)}{r_1 r_{12} \sin \vartheta_1} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1 \partial r_{12}} - \frac{r_3 \sin \vartheta_3 \sin(\varphi_1 - \varphi_3)}{r_1 r_{13} \sin \vartheta_1} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1 \partial r_{13}} \\
& - \frac{r_4 \sin \vartheta_4 \sin(\varphi_1 - \varphi_4)}{r_1 r_{14} \sin \vartheta_1} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_1 \partial r_{14}} - \frac{r_3 \sin \vartheta_3 \sin(\varphi_2 - \varphi_3)}{r_2 r_{23} \sin \vartheta_2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2 \partial r_{23}} \\
& - \frac{r_4 \sin \vartheta_4 \sin(\varphi_2 - \varphi_4)}{r_2 r_{24} \sin \vartheta_2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2 \partial r_{24}} - \frac{r_4 \sin \vartheta_4 \sin(\varphi_3 - \varphi_4)}{r_3 r_{34} \sin \vartheta_3} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_3 \partial r_{34}} \\
& - \frac{r_1 \sin \vartheta_1 \sin(\varphi_2 - \varphi_1)}{r_2 r_{12} \sin \vartheta_2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_2 \partial r_{12}} - \frac{r_1 \sin \vartheta_1 \sin(\varphi_3 - \varphi_1)}{r_3 r_{13} \sin \vartheta_3} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_3 \partial r_{13}} \\
& - \frac{r_2 \sin \vartheta_2 \sin(\varphi_3 - \varphi_2)}{r_3 r_{23} \sin \vartheta_3} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_3 \partial r_{23}} - \frac{r_1 \sin \vartheta_1 \sin(\varphi_4 - \varphi_1)}{r_4 r_{14} \sin \vartheta_4} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_4 \partial r_{14}} \\
& - \frac{r_2 \sin \vartheta_2 \sin(\varphi_4 - \varphi_2)}{r_4 r_{24} \sin \vartheta_4} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_4 \partial r_{24}} - \frac{r_3 \sin \vartheta_3 \sin(\varphi_4 - \varphi_3)}{r_4 r_{34} \sin \vartheta_4} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_4 \partial r_{34}} \\
& - \frac{r_{13}^2 + r_{12}^2 - r_{23}^2}{2r_{12}r_{13}} \frac{\partial^2}{\partial r_{12} \partial r_{13}} - \frac{r_{23}^2 + r_{12}^2 - r_{13}^2}{2r_{12}r_{23}} \frac{\partial^2}{\partial r_{12} \partial r_{23}} \\
& - \frac{r_{23}^2 + r_{13}^2 - r_{12}^2}{2r_{13}r_{23}} \frac{\partial^2}{\partial r_{13} \partial r_{23}} - \frac{r_{14}^2 + r_{12}^2 - r_{24}^2}{2r_{12}r_{14}} \frac{\partial^2}{\partial r_{12} \partial r_{14}} \\
& - \frac{r_{24}^2 + r_{12}^2 - r_{14}^2}{2r_{12}r_{24}} \frac{\partial^2}{\partial r_{12} \partial r_{24}} - \frac{r_{24}^2 + r_{14}^2 - r_{12}^2}{2r_{14}r_{24}} \frac{\partial^2}{\partial r_{14} \partial r_{24}} \\
& - \frac{r_{14}^2 + r_{13}^2 - r_{34}^2}{2r_{13}r_{14}} \frac{\partial^2}{\partial r_{13} \partial r_{14}} - \frac{r_{34}^2 + r_{13}^2 - r_{14}^2}{2r_{13}r_{34}} \frac{\partial^2}{\partial r_{13} \partial r_{34}} \\
& - \frac{r_{34}^2 + r_{14}^2 - r_{13}^2}{2r_{14}r_{34}} \frac{\partial^2}{\partial r_{14} \partial r_{34}} - \frac{r_{24}^2 + r_{23}^2 - r_{34}^2}{2r_{23}r_{24}} \frac{\partial^2}{\partial r_{23} \partial r_{24}} \\
& - \frac{r_{34}^2 + r_{23}^2 - r_{24}^2}{2r_{23}r_{34}} \frac{\partial^2}{\partial r_{23} \partial r_{34}} - \frac{r_{34}^2 + r_{24}^2 - r_{23}^2}{2r_{24}r_{34}} \frac{\partial^2}{\partial r_{24} \partial r_{34}}
\end{aligned}$$

2.5 Anwendung des Hamiltonoperators auf die Basisfunktionen

Zur Berechnung der Matrixelemente $H_{ij} = \langle \psi_i | \hat{H} | \psi_j \rangle$ müssen alle Terme bekannt sein, die bei Anwendung des Hamiltonoperators \hat{H} (2-81) auf die für das Berylliumatom formulierten Ortsbasisfunktionen $\phi_j^{(r)}$ (2-16) und $\phi_j^{(w)}$ (2-18) des Ansatzes (2-15) entstehen. Für die gewählte Form der Ortsbasisfunktionen führen alle Terme des Operators Gl. (2-81) zu Ortsfunktionen dersel-

ben Struktur, wie an einigen charakteristischen Beispielen demonstriert werden soll.

Die partiellen Ableitungen $\frac{\partial}{\partial r_i}$ und $\frac{\partial^2}{\partial r_i^2}$ können analog für beide Ortsfunktionstypen berechnet werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_1} & \left[r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \right] \\ & = a r_1^{a-1} r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \\ & \quad - \alpha r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \end{aligned} \quad (2-82)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r_1} & \left[r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} Y_{l_1, m_1}(1) Y_{l_2, m_2}(2) Y_{l_3, m_3}(3) Y_{l_4, m_4}(4) \right] \\ & = a r_1^{a-1} r_2^b r_3^c r_4^d e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} Y_{l_1, m_1}(1) Y_{l_2, m_2}(2) Y_{l_3, m_3}(3) Y_{l_4, m_4}(4) \\ & \quad - \alpha r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} Y_{l_1, m_1}(1) Y_{l_2, m_2}(2) Y_{l_3, m_3}(3) Y_{l_4, m_4}(4) \end{aligned} \quad (2-83)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} & \left[r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \right] \\ & = a(a-1) r_1^{a-2} r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \\ & \quad - 2\alpha a r_1^{a-1} r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \\ & \quad + \alpha^2 r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \end{aligned} \quad (2-84)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} & \left[r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} Y_{l_1, m_1}(1) Y_{l_2, m_2}(2) Y_{l_3, m_3}(3) Y_{l_4, m_4}(4) \right] \\ & = a(a-1) r_1^{a-2} r_2^b r_3^c r_4^d e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} Y_{l_1, m_1}(1) Y_{l_2, m_2}(2) Y_{l_3, m_3}(3) Y_{l_4, m_4}(4) \\ & \quad - 2\alpha a r_1^{a-1} r_2^b r_3^c r_4^d e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} Y_{l_1, m_1}(1) Y_{l_2, m_2}(2) Y_{l_3, m_3}(3) Y_{l_4, m_4}(4) \\ & \quad + \alpha^2 r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} Y_{l_1, m_1}(1) Y_{l_2, m_2}(2) Y_{l_3, m_3}(3) Y_{l_4, m_4}(4) \end{aligned} \quad (2-85)$$

Der \hat{L}^2 -Operator wirkt nur auf den Ortsbasisfunktionstyp, der winkelabhängige Kugelflächenfunktionen enthält, da die partielle Ableitungen von Radialfunktionen nach den Winkeln ϑ_i, φ_i Null ergeben.

$$\hat{L}_1^2 r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} = 0 \quad (2-86)$$

$$\begin{aligned}
& \hat{L}_1^2 r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} Y_{l_1, m_1}(1) Y_{l_2, m_2}(2) Y_{l_3, m_3}(3) Y_{l_4, m_4}(4) \\
& = l_1(l_1 + 1) r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} Y_{l_1, m_1}(1) Y_{l_2, m_2}(2) Y_{l_3, m_3}(3) Y_{l_4, m_4}(4)
\end{aligned} \tag{2-87}$$

Da nur die Ortsbasisfunktionen $\phi_i^{(r)}$ explizit mit Korrelationstermen r_{ij} angesetzt werden, existieren auch nur deren partielle Ableitungen nach r_{ij} .

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial r_{12}} \left[r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \right] \\
& = \lambda r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^{\lambda-1} r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4}
\end{aligned} \tag{2-88}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial^2}{\partial r_{12}^2} \left[r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \right] \\
& = \lambda(\lambda - 1) r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^{\lambda-2} r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4}
\end{aligned} \tag{2-89}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial^2}{\partial r_1 \partial r_{12}} \left[r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \right] \\
& = a \lambda r_1^{a-1} r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^{\lambda-1} r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \\
& \quad - \alpha \lambda r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^{\lambda-1} r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4}
\end{aligned} \tag{2-90}$$

Die Operatortermine mit den partiellen Ableitungen $\frac{\partial^2}{\partial \vartheta_i \partial r_{kl}}$, $\frac{\partial^2}{\partial \varphi_i \partial r_{kl}}$ und $\frac{\partial^2}{\partial r_{ij} \partial r_{kl}}$ liefern ebenfalls wegen der Struktur der Ortsbasisfunktionen keine Beiträge; die partiellen Ableitungen nach zwei unterschiedlichen Korrelationen r_{ij}, r_{kl} verschwinden, weil die Radialortsfunktionen nur einen einzigen Term r_{ij} enthalten, d.h. bei der hier verwendeten Notation ist aus der Menge der Exponenten $\{\lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega\}$ nur ein einziger größer Null, alle anderen sind gleich Null.

Faßt man die Ergebnisse der Anwendung des Hamiltonoperators (2-81) auf die Ortsbasisfunktionen zusammen, ist es zweckmäßig, eine abkürzende Notation mittels Parametertupel zu definieren. Konkret ergibt sich dann für die Radialortsbasisfunktionen

$$(a, b, c, d | \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)} := r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \tag{2-91}$$

und für die winkelabhängigen Ortsbasisfunktionen

$$[a,b,c,d]^{(w)} := r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \cdot Y_{l_1, m_1}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{l_2, m_2}(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{l_3, m_3}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{l_4, m_4}(\vartheta_4, \varphi_4). \quad (2-92)$$

Die beiden folgenden Tabellen enthalten schließlich die Ergebnisse der Anwendung des Hamiltonoperators auf Ortsbasisfunktionen des Typs $(a,b,c,d|\lambda,\mu,\nu,\rho,\sigma,\omega)^{(r)}$ und $[a,b,c,d]^{(w)}$.

Anwendung des Hamiltonoperators auf Funktionen des Typs $(abcd \lambda \mu \nu \rho \sigma \omega)^{(r)}$, sortiert nach den Termen ¹ des Operators (2-81).		
Operatorterm	Faktor	Tupel
1	$-a$	$(a-2, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	α	$(a-1, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
2	$-b$	$(a, b-2, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	β	$(a, b-1, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
3	$-c$	$(a, b, c-2, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	γ	$(a, b, c-1, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
4	$-d$	$(a, b, c, d-2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	δ	$(a, b, c, d-1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
5	$-\frac{1}{2}a(a-1)$	$(a-2, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	αa	$(a-1, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}\alpha^2$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
6	$-\frac{1}{2}b(b-1)$	$(a, b-2, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	βb	$(a, b-1, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}\beta^2$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
7	$-\frac{1}{2}c(c-1)$	$(a, b, c-2, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	γc	$(a, b, c-1, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}\gamma^2$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
8	$-\frac{1}{2}d(d-1)$	$(a, b, c, d-2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	δd	$(a, b, c, d-1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}\delta^2$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
13	-4	$(a-1, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$

¹Terme, deren Beiträge gleich Null sind, werden nicht in der Tabelle aufgeführt.

14	-4	$(a, b - 1, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
15	-4	$(a, b, c - 1, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
16	-4	$(a, b, c, d - 1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
17	-2λ	$(a, b, c, d \lambda - 2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
18	-2μ	$(a, b, c, d \lambda, \mu - 2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
19	-2ν	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu - 2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
20	-2ρ	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho - 2, \sigma, \omega)^{(r)}$
21	-2σ	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma - 2, \omega)^{(r)}$
22	-2ω	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega - 2)^{(r)}$
23	$-\lambda(\lambda - 1)$	$(a, b, c, d \lambda - 2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
24	$-\mu(\mu - 1)$	$(a, b, c, d \lambda, \mu - 2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
25	$-\nu(\nu - 1)$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu - 2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
26	$-\rho(\rho - 1)$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho - 2, \sigma, \omega)^{(r)}$
27	$-\sigma(\sigma - 1)$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma - 2, \omega)^{(r)}$
28	$-\omega(\omega - 1)$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega - 2)^{(r)}$
29	1	$(a, b, c, d \lambda - 1, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
30	1	$(a, b, c, d \lambda, \mu - 1, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
31	1	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu - 1, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
32	1	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho - 1, \sigma, \omega)^{(r)}$
33	1	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma - 1, \omega)^{(r)}$
34	1	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega - 1)^{(r)}$
35	$-\frac{1}{2}a\lambda$	$(a - 2, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}a\lambda$	$(a, b, c, d \lambda - 2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}a\lambda$	$(a - 2, b + 2, c, d \lambda - 2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}\alpha\lambda$	$(a - 1, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}\alpha\lambda$	$(a + 1, b, c, d \lambda - 2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$

	$-\frac{1}{2}\alpha\lambda$	$(a-1, b+2, c, d \lambda-2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
36	$-\frac{1}{2}a\mu$	$(a-2, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}a\mu$	$(a, b, c, d \lambda, \mu-2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}a\mu$	$(a-2, b, c+2, d \lambda, \mu-2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}\alpha\mu$	$(a-1, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}\alpha\mu$	$(a+1, b, c, d \lambda, \mu-2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}\alpha\mu$	$(a-1, b, c+2, d \lambda, \mu-2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
37	$-\frac{1}{2}a\nu$	$(a-2, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}a\nu$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu-2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}a\nu$	$(a-2, b, c, d+2 \lambda, \mu, \nu-2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}a\nu$	$(a-1, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}a\nu$	$(a+1, b, c, d \lambda, \mu, \nu-2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}a\nu$	$(a-1, b, c, d+2 \lambda, \mu, \nu-2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
38	$-\frac{1}{2}b\rho$	$(a, b-2, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}b\rho$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho-2, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}b\rho$	$(a, b-2, c+2, d \lambda, \mu, \nu, \rho-2, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}\beta\rho$	$(a, b-1, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}\beta\rho$	$(a, b+1, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho-2, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}\beta\rho$	$(a, b-1, c+2, d \lambda, \mu, \nu, \rho-2, \sigma, \omega)^{(r)}$
39	$-\frac{1}{2}b\sigma$	$(a, b-2, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}b\sigma$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma-2, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}b\sigma$	$(a, b-2, c, d+2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma-2, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}\beta\sigma$	$(a, b-1, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
	$\frac{1}{2}\beta\sigma$	$(a, b+1, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma-2, \omega)^{(r)}$
	$-\frac{1}{2}\beta\sigma$	$(a, b-1, c, d+2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma-2, \omega)^{(r)}$
40	$-\frac{1}{2}c\omega$	$(a, b, c-2, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$

	$-\frac{1}{2}c\omega$ $\frac{1}{2}c\omega$ $\frac{1}{2}\gamma\sigma$ $\frac{1}{2}\gamma\sigma$ $-\frac{1}{2}\gamma\sigma$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega - 2)^{(r)}$ $(a, b, c - 2, d + 2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega - 2)^{(r)}$ $(a, b, c - 1, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c + 1, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega - 2)^{(r)}$ $(a, b, c - 1, d + 2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega - 2)^{(r)}$
41	$-\frac{1}{2}b\lambda$ $-\frac{1}{2}b\lambda$ $\frac{1}{2}b\lambda$ $\frac{1}{2}\beta\lambda$ $\frac{1}{2}\beta\lambda$ $-\frac{1}{2}\beta\lambda$	$(a, b - 2, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c, d \lambda - 2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a + 2, b - 2, c, d \lambda - 2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b - 1, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b + 1, c, d \lambda - 2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a + 2, b - 1, c, d \lambda - 2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
42	$-\frac{1}{2}c\mu$ $-\frac{1}{2}c\mu$ $\frac{1}{2}c\mu$ $\frac{1}{2}\gamma\mu$ $\frac{1}{2}\gamma\mu$ $-\frac{1}{2}\gamma\mu$	$(a, b, c - 2, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c, d \lambda, \mu - 2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a + 2, b, c - 2, d \lambda, \mu - 2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c - 1, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c + 1, d \lambda, \mu - 2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a + 2, b, c - 1, d \lambda, \mu - 2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
43	$-\frac{1}{2}c\rho$ $-\frac{1}{2}c\rho$ $\frac{1}{2}c\rho$ $\frac{1}{2}\gamma\rho$ $\frac{1}{2}\gamma\rho$ $-\frac{1}{2}\gamma\rho$	$(a, b, c - 2, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho - 2, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b + 2, c - 2, d \lambda, \mu, \nu, \rho - 2, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c - 1, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c + 1, d \lambda, \mu, \nu, \rho - 2, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b + 2, c - 1, d \lambda, \mu, \nu, \rho - 2, \sigma, \omega)^{(r)}$
44	$-\frac{1}{2}d\nu$ $-\frac{1}{2}d\nu$ $\frac{1}{2}d\nu$	$(a, b, c, d - 2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu - 2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a + 2, b, c, d - 2 \lambda, \mu, \nu - 2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$

	$\frac{1}{2}\delta v$ $\frac{1}{2}\delta v$ $-\frac{1}{2}\delta v$	$(a, b, c, d - 1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c, d + 1 \lambda, \mu, \nu - 2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a + 2, b, c, d - 1 \lambda, \mu, \nu - 2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
45	$-\frac{1}{2}d\sigma$ $-\frac{1}{2}d\sigma$ $\frac{1}{2}d\sigma$ $\frac{1}{2}\delta\sigma$ $\frac{1}{2}\delta\sigma$ $-\frac{1}{2}\delta\sigma$	$(a, b, c, d - 2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma - 2, \omega)^{(r)}$ $(a, b + 2, c, d - 2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma - 2, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c, d - 1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c, d + 1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma - 2, \omega)^{(r)}$ $(a, b + 2, c, d - 1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma - 2, \omega)^{(r)}$
46	$-\frac{1}{2}d\omega$ $-\frac{1}{2}d\omega$ $\frac{1}{2}d\omega$ $\frac{1}{2}\delta\omega$ $\frac{1}{2}\delta\omega$ $-\frac{1}{2}\delta\omega$	$(a, b, c, d - 2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega - 2)^{(r)}$ $(a, b, c + 2, d - 2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega - 2)^{(r)}$ $(a, b, c, d - 1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$ $(a, b, c, d + 1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega - 2)^{(r)}$ $(a, b, c + 2, d - 1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega - 2)^{(r)}$

Anwendung des Hamiltonoperators auf Funktionen des Typs $[a b c d]^{(w)}$, sortiert nach den Termen ² des Operators (2-81).		
Operatorterm	Faktor	Tupel
1	$-a$	$[a - 2, b, c, d]^{(w)}$
	α	$[a - 1, b, c, d]^{(w)}$
2	$-b$	$[a, b - 2, c, d]^{(w)}$
	β	$[a, b - 1, c, d]^{(w)}$
3	$-c$	$[a, b, c - 2, d]^{(w)}$
	γ	$[a, b, c - 1, d]^{(w)}$
4	$-d$	$[a, b, c, d - 2]^{(w)}$
	δ	$[a, b, c, d - 1]^{(w)}$
5	$-\frac{1}{2}a(a - 1)$	$[a - 2, b, c, d]^{(w)}$
	αa	$[a - 1, b, c, d]^{(w)}$
	$-\frac{1}{2}\alpha^2$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
6	$-\frac{1}{2}b(b - 1)$	$[a, b - 2, c, d]^{(w)}$
	βb	$[a, b - 1, c, d]^{(w)}$
	$-\frac{1}{2}\beta^2$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
7	$-\frac{1}{2}c(c - 1)$	$[a, b, c - 2, d]^{(w)}$
	γc	$[a, b, c - 1, d]^{(w)}$
	$-\frac{1}{2}\gamma^2$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
8	$-\frac{1}{2}d(d - 1)$	$[a, b, c, d - 2]^{(w)}$
	δd	$[a, b, c, d - 1]^{(w)}$
	$-\frac{1}{2}\delta^2$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
9	$\frac{1}{2}l_1(l_1 + 1)$	$[a - 2, b, c, d]^{(w)}$

²Terme, deren Beiträge gleich Null sind, werden nicht in der Tabelle aufgeführt.

10	$\frac{1}{2} l_2(l_2 + 1)$	$[a, b - 2, c, d]^{(w)}$
11	$\frac{1}{2} l_3(l_3 + 1)$	$[a, b, c - 2, d]^{(w)}$
12	$\frac{1}{2} l_4(l_4 + 1)$	$[a, b, c, d - 2]^{(w)}$
13	-4	$[a - 1, b, c, d]^{(w)}$
14	-4	$[a, b - 1, c, d]^{(w)}$
15	-4	$[a, b, c - 1, d]^{(w)}$
16	-4	$[a, b, c, d - 1]^{(w)}$
29	$\frac{1}{r_{12}}$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
30	$\frac{1}{r_{13}}$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
31	$\frac{1}{r_{14}}$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
32	$\frac{1}{r_{23}}$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
33	$\frac{1}{r_{24}}$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
34	$\frac{1}{r_{34}}$	$[a, b, c, d]^{(w)}$

Für die Programmierung der Operatoranwendung ist es sinnvoll, die Ergebnisse nach den Parametertupeln zu sortieren und die Faktoren vor den verschiedenen Tupeln zusammenzufassen. Die beiden folgenden Tabellen berücksichtigen diese alternative Anordnung für die beiden Typen von Ortsbasisfunktionen.

Anwendung des Hamiltonoperators auf Funktionen des Typs ($abcd \lambda\mu\nu\rho\sigma\omega$) ^(r) , sortiert nach Parametertupel.		
Tupelnr.	Faktor	Tupel
1	$-a - \frac{1}{2}a(a-1) - \frac{1}{2}a(\lambda + \mu + \nu)$	$(a-2, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
2	$\alpha + \alpha a - Z + \frac{1}{2}\alpha(\lambda + \mu + \nu)$	$(a-1, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
3	$-b - \frac{1}{2}b(b-1) - \frac{1}{2}b(\lambda + \rho + \sigma)$	$(a, b-2, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
4	$\beta + \beta b - Z + \frac{1}{2}\beta(\lambda + \rho + \sigma)$	$(a, b-1, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
5	$-c - \frac{1}{2}c(c-1) - \frac{1}{2}c(\mu + \rho + \omega)^{(r)}$	$(a, b, c-2, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
6	$\gamma + \gamma c - Z + \frac{1}{2}\gamma(\mu + \rho + \omega)^{(r)}$	$(a, b, c-1, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
7	$-d - \frac{1}{2}d(d-1) - \frac{1}{2}d(\nu + \sigma + \omega)^{(r)}$	$(a, b, c, d-2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
8	$\delta + \delta d - Z + \frac{1}{2}\delta(\nu + \sigma + \omega)^{(r)}$	$(a, b, c, d-1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
9	$-\frac{1}{2}(a^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2)$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
10	$-2\lambda - \lambda(\lambda-1) - \frac{1}{2}\lambda(a+b)$	$(a, b, c, d \lambda-2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
11	$-2\mu - \mu(\mu-1) - \frac{1}{2}\mu(a+c)$	$(a, b, c, d \lambda, \mu-2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
12	$-2\nu - \nu(\nu-1) - \frac{1}{2}\nu(a+d)$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu-2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
13	$-2\rho - \rho(\rho-1) - \frac{1}{2}\rho(b+c)$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho-2, \sigma, \omega)^{(r)}$
14	$-2\sigma - \sigma(\sigma-1) - \frac{1}{2}\sigma(b+d)$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma-2, \omega)^{(r)}$
15	$-2\omega - \omega(\omega-1) - \frac{1}{2}\omega(c+d)$	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega-2)^{(r)}$
16	$\frac{1}{2}\alpha\lambda$	$(a+1, b, c, d \lambda-2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
17	$\frac{1}{2}a\lambda$	$(a-2, b+2, c, d \lambda-2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
18	$-\frac{1}{2}\alpha\lambda$	$(a-1, b+2, c, d \lambda-2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
19	$\frac{1}{2}\alpha\mu$	$(a+1, b, c, d \lambda, \mu-2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
20	$\frac{1}{2}a\mu$	$(a-2, b, c+2, d \lambda, \mu-2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
21	$-\frac{1}{2}\alpha\mu$	$(a-1, b, c+2, d \lambda, \mu-2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
22	$\frac{1}{2}\alpha\nu$	$(a+1, b, c, d \lambda, \mu, \nu-2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
23	$\frac{1}{2}a\nu$	$(a-2, b, c, d+2 \lambda, \mu, \nu-2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
24	$-\frac{1}{2}\alpha\nu$	$(a-1, b, c, d+2 \lambda, \mu, \nu-2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
25	$\frac{1}{2}\beta\lambda$	$(a, b+1, c, d \lambda-2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
26	$\frac{1}{2}b\lambda$	$(a+2, b-2, c, d \lambda-2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$

27	$-\frac{1}{2}\beta\lambda$	$(a+2, b-1, c, d \lambda-2, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
28	$\frac{1}{2}\beta\rho$	$(a, b+1, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho-2, \sigma, \omega)^{(r)}$
29	$\frac{1}{2}b\rho$	$(a, b-2, c+2, d \lambda, \mu, \nu, \rho-2, \sigma, \omega)^{(r)}$
30	$-\frac{1}{2}\beta\rho$	$(a, b-1, c+2, d \lambda, \mu, \nu, \rho-2, \sigma, \omega)^{(r)}$
31	$\frac{1}{2}\beta\sigma$	$(a, b+1, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma-2, \omega)^{(r)}$
32	$\frac{1}{2}b\sigma$	$(a, b-2, c, d+2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma-2, \omega)^{(r)}$
33	$-\frac{1}{2}\beta\sigma$	$(a, b-1, c, d+2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma-2, \omega)^{(r)}$
34	$\frac{1}{2}\gamma\mu$	$(a, b, c+1, d \lambda, \mu-2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
35	$\frac{1}{2}c\mu$	$(a+2, b, c-2, d \lambda, \mu-2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
36	$-\frac{1}{2}\gamma\mu$	$(a+2, b, c-1, d \lambda, \mu-2, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
37	$\frac{1}{2}\gamma\rho$	$(a, b, c+1, d \lambda, \mu, \nu, \rho-2, \sigma, \omega)^{(r)}$
38	$\frac{1}{2}c\rho$	$(a, b+2, c-2, d \lambda, \mu, \nu, \rho-2, \sigma, \omega)^{(r)}$
39	$-\frac{1}{2}\gamma\rho$	$(a, b+2, c-1, d \lambda, \mu, \nu, \rho-2, \sigma, \omega)^{(r)}$
40	$\frac{1}{2}\gamma\omega$	$(a, b, c+1, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega-2)^{(r)}$
41	$\frac{1}{2}c\omega$	$(a, b, c-2, d+2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega-2)^{(r)}$
42	$-\frac{1}{2}\gamma\omega$	$(a, b, c-1, d+2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega-2)^{(r)}$
43	$\frac{1}{2}\delta\nu$	$(a, b, c, d+1 \lambda, \mu, \nu-2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
44	$\frac{1}{2}d\nu$	$(a+2, b, c, d-2 \lambda, \mu, \nu-2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
45	$-\frac{1}{2}\delta\nu$	$(a+2, b, c, d-1 \lambda, \mu, \nu-2, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
46	$\frac{1}{2}\delta\sigma$	$(a, b, c, d+1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma-2, \omega)^{(r)}$
47	$\frac{1}{2}d\sigma$	$(a, b+2, c, d-2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma-2, \omega)^{(r)}$
48	$-\frac{1}{2}\delta\sigma$	$(a, b+2, c, d-1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma-2, \omega)^{(r)}$
46	$\frac{1}{2}\delta\omega$	$(a, b, c, d+1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega-2)^{(r)}$
47	$\frac{1}{2}d\omega$	$(a, b, c+2, d-2 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega-2)^{(r)}$
48	$-\frac{1}{2}\delta\omega$	$(a, b, c+2, d-1 \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega-2)^{(r)}$
49	1	$(a, b, c, d \lambda-1, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
50	1	$(a, b, c, d \lambda, \mu-1, \nu, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
51	1	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu-1, \rho, \sigma, \omega)^{(r)}$
52	1	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho-1, \sigma, \omega)^{(r)}$

53	1	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma - 1, \omega)^{(r)}$
54	1	$(a, b, c, d \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega - 1)^{(r)}$

Anwendung des Hamiltonoperators auf Funktionen des Typs $[a b c d]^{(w)}$, sortiert nach Parametertupel.		
Tupelnr.	Faktor	Term
1	$-\frac{1}{2}(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2)$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
2	$\alpha + \alpha a - Z$	$[a - 1, b, c, d]^{(w)}$
3	$\frac{1}{2}l_1(l_1 + 1) - a - \frac{1}{2}a(a - 1)$	$[a - 2, b, c, d]^{(w)}$
4	$\beta + \beta b - Z$	$[a, b - 1, c, d]^{(w)}$
5	$\frac{1}{2}l_2(l_2 + 1) - b - \frac{1}{2}b(b - 1)$	$[a, b - 2, c, d]^{(w)}$
6	$\gamma + \gamma c - Z$	$[a, b, c - 1, d]^{(w)}$
7	$\frac{1}{2}l_3(l_3 + 1) - c - \frac{1}{2}c(c - 1)$	$[a, b, c - 2, d]^{(w)}$
8	$\delta + \delta d - Z$	$[a, b, c, d - 1]^{(w)}$
9	$\frac{1}{2}l_4(l_4 + 1) - d - \frac{1}{2}d(d - 1)$	$[a, b, c, d - 2]^{(w)}$
10	$\frac{1}{r_{12}}$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
11	$\frac{1}{r_{13}}$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
12	$\frac{1}{r_{14}}$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
13	$\frac{1}{r_{23}}$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
14	$\frac{1}{r_{24}}$	$[a, b, c, d]^{(w)}$
15	$\frac{1}{r_{34}}$	$[a, b, c, d]^{(w)}$

Berechnung der Matrixelemente

In diesem Abschnitt wird ausführlich auf die Bestimmung der Matrixelemente H_{ij} und S_{ij} eingegangen, die zur Approximation oberer Eigenwertschranken benötigt werden. Da die verwendeten Funktionen als antisymmetrierte Produkte aus Orts- und Spinfunktionen angesetzt werden, gilt im einzelnen:

$$H_{ij} = \langle \mathcal{A}(\phi_i\chi) | \hat{H} \mathcal{A}(\phi_j\chi) \rangle, \quad (3-1)$$

$$\text{sowie } S_{ij} = \langle \mathcal{A}(\phi_i\chi) | \mathcal{A}(\phi_j\chi) \rangle. \quad (3-2)$$

Der Antisymmetrierer ist als Projektionsoperator (s. Abschnitt 2.3) selbstadjungiert, idempotent und kommutiert mit dem Hamiltonoperator \hat{H} . Damit vereinfachen sich die Beziehungen für die Matrixelemente zu:

$$H_{ij} = \langle \mathcal{A}(\phi_i\chi) | \hat{H}(\phi_j\chi) \rangle \quad (3-3)$$

$$S_{ij} = \langle \mathcal{A}(\phi_i\chi) | \phi_j\chi \rangle. \quad (3-4)$$

3.1 Spinintegration

Wird der Antisymmetrierungsoperator auf Orts- und Spinfunktionen angewendet, kann als nächster Schritt die Integration über den Spinraum ausgeführt werden. Setzt man für die χ die konkrete normierte Spinfunktion χ_1 aus (2-27) ein und benutzt die Orthonormalität der primitiven Spinfunktionen

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1 \quad \text{und} \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0, \quad (3-5)$$

so ergibt sich für S_{ij} :

$$\begin{aligned} S_{ij} &= \langle \mathcal{A}(\phi_i\chi_1) | \phi_j\chi_1 \rangle \\ &= \left[\langle \phi_i | \phi_j \rangle + \langle (12)\phi_i | \phi_j \rangle - \frac{1}{2} \langle (13)\phi_i | \phi_j \rangle \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}\langle(14)\phi_i|\phi_j\rangle - \frac{1}{2}\langle(23)\phi_i|\phi_j\rangle - \frac{1}{2}\langle(24)\phi_i|\phi_j\rangle \\
& + \langle(34)\phi_i|\phi_j\rangle - \frac{1}{2}\langle(123)\phi_i|\phi_j\rangle - \frac{1}{2}\langle(132)\phi_i|\phi_j\rangle \\
& - \frac{1}{2}\langle(124)\phi_i|\phi_j\rangle - \frac{1}{2}\langle(142)\phi_i|\phi_j\rangle - \frac{1}{2}\langle(134)\phi_i|\phi_j\rangle \\
& - \frac{1}{2}\langle(143)\phi_i|\phi_j\rangle - \frac{1}{2}\langle(234)\phi_i|\phi_j\rangle - \frac{1}{2}\langle(243)\phi_i|\phi_j\rangle \\
& - \frac{1}{2}\langle(1234)\phi_i|\phi_j\rangle - \frac{1}{2}\langle(1243)\phi_i|\phi_j\rangle + \langle(1324)\phi_i|\phi_j\rangle \\
& - \frac{1}{2}\langle(1342)\phi_i|\phi_j\rangle + \langle(1423)\phi_i|\phi_j\rangle - \frac{1}{2}\langle(1432)\phi_i|\phi_j\rangle \\
& + \langle(12)(34)\phi_i|\phi_j\rangle + \langle(13)(24)\phi_i|\phi_j\rangle + \langle(14)(23)\phi_i|\phi_j\rangle \Big]. \quad (3-6)
\end{aligned}$$

Der Ausdruck für

$$H_{ij} = \langle \mathcal{A}(\phi_i \chi_1) | \hat{H}(\phi_j \chi_1) \rangle = \langle \mathcal{A}(\phi_i \chi_1) | (\hat{H} \phi_j) \chi_1 \rangle \quad (3-7)$$

ergibt sich analog, indem in Gl. (3-6) ϕ_j durch $\hat{H}\phi_j$ ersetzt wird.

3.2 Die Gesamtintegrale

Da es zwei Typen von Ortsbasisfunktionen gibt (s. Gl.(2-15)), treten in den Matrixelementen drei verschiedene Typen von Gesamtintegralen auf:

- 1.) Integrale, die ausschließlich über korrelierte Radialfunktionen berechnet werden

$$\int_{R^{12}} \psi_i^{(r)*} \psi_j^{(r)} d\tau. \quad (3-8)$$

- 2.) Integrale, die sowohl korrelierte Radialfunktionen als auch Winkelanteile enthalten

$$\int_{R^{12}} \psi_i^{(r)*} \psi_j^{(w)} d\tau = \int_{R^{12}} \psi_i^{(w)*} \psi_j^{(r)} d\tau. \quad (3-9)$$

- 3.) Integrale mit unkorrelierten Radialfunktionen und Winkelanteilen

$$\int_{R^{12}} \psi_i^{(w)*} \psi_j^{(w)} d\tau. \quad (3-10)$$

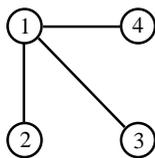
3.2.1 INTEGRALE ÜBER KORRELIERTE RADIALFUNKTIONEN

Die Anwendung des Hamiltonoperators auf eine Basisfunktion mit einem Korrelationsterm $r_{ij}^{\lambda_{ij}}$ führt dazu, daß Gesamtintegrale mit Produkten von maximal drei unterschiedlichen Korrelationstermen ausgewertet werden müssen. Von diesen stammen zwei Korrelationsterme $r_{ij}^{\lambda_{ij}}, r_{kl}^{\lambda_{kl}}$ aus den Basisfunktionen und der dritte Term $\frac{1}{r_{ik}}$ aus dem Operator der potentiellen Energie. Führt man eine vereinfachende Notation für das allgemeinste Gesamtintegral ein

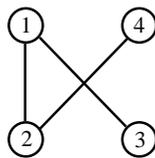
$$\langle a_1, a_2, \dots, a_n | \lambda_{12}, \lambda_{13}, \dots, \lambda_{n-1n} | \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n \rangle \\ := \int_{R^{3n}} r_1^{\alpha_1} r_2^{\alpha_2} \dots r_n^{\alpha_n} r_{12}^{\lambda_{12}} r_{13}^{\lambda_{13}} \dots r_{n-1n}^{\lambda_{n-1n}} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \dots - \alpha_n r_n} d\tau, \quad (3-11)$$

so müssen für die Berechnung drei verschiedene Integraltypen unterschieden werden in Abhängigkeit davon, welche Elektronenkoordinaten in den Dreierprodukten der Korrelationsterme erscheinen. Die Integraltypen lassen sich sehr gut veranschaulichen und analysieren, wenn man ungerichtete Graphen als Hilfsmittel heranzieht [38, 43]. Dabei werden die Elektronen als Knoten und in die Integralberechnung eingehende interelektronische Abstände als ungerichtete Kanten aufgefaßt. In die Berechnung des Integrals müssen Korrelationsterme eingehen, wenn ihr Exponent ungleich Null ist.

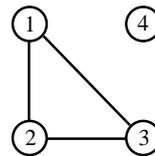
Für den Fall von vier Elektronen und dem Gesamtintegral (3-11) ergeben sich folgende Grundtypen:



Typ 1.1



Typ 1.2



Typ 1.3

Die Graphen können den zugehörigen Integralen in der zuvor vereinbarten

Notation zugeordnet werden.

$$\begin{aligned}
 \text{Typ 1.1: } & \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, \lambda_{14}, 0, 0, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \\
 \text{Typ 1.2: } & \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, 0, 0, \lambda_{24}, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \\
 \text{Typ 1.3: } & \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, 0, \lambda_{23}, 0, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle
 \end{aligned} \tag{3-12}$$

Da die Tupel der Integralnotation geordnet sind, kann man an der Position der Korrelationsexponenten ungleich Null erkennen, welcher Integraltyp vorliegt. Die Zuordnung der Kanten im Graphen zu den entsprechenden Positionen der Korrelationspotenzen im Integraltupel verdeutlicht Abbildung 3.1.

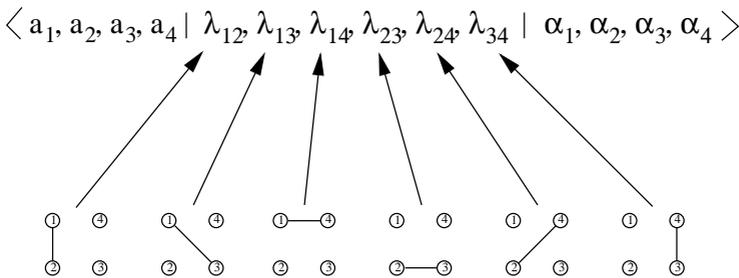
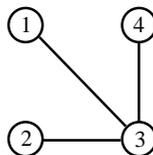


Abbildung 3.1: Zusammenhang zwischen Kanten im Graphen und Position der entsprechenden Korrelationspotenz im Integraltupel

Die Graphen aller übrigen Integrale mit drei Korrelationstermen unterscheiden sich nur in der Numerierung der Elektronen von den drei Graphen 1.1, 1.2, 1.3 und können daher durch Permutation in diese Typen überführt werden. Als Beispiel für eine solche Transformation soll dieser Fall betrachtet werden.

$$\langle a_1, a_2, a_3, a_4 | 0, \lambda_{13}, 0, \lambda_{23}, 0, \lambda_{34} | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle$$

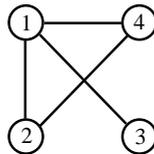


Das Ausgangsintegral enthält Korrelationsexponenten ungleich Null für r_{13}, r_{23}, r_{34} . Durch eine (13)-Permutation werden die Elektronenkoordinaten 1 und 3 vertauscht, und man erhält

$$\begin{aligned} & \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | 0, \lambda_{13}, 0, \lambda_{23}, 0, \lambda_{34} | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \\ &= \int_{R^{3n}} r_1^{a_1} r_2^{a_2} r_3^{a_3} r_4^{a_4} r_{12}^0 r_{13}^{\lambda_{13}} r_{14}^0 r_{23}^{\lambda_{23}} r_{24}^0 r_{34}^{\lambda_{34}} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} d\tau \\ &\xrightarrow{(13)} \int_{R^{3n}} r_3^{a_1} r_2^{a_2} r_1^{a_3} r_4^{a_4} r_{23}^0 r_{13}^{\lambda_{13}} r_{34}^{\lambda_{23}} r_{12}^0 r_{24}^0 r_{14}^{\lambda_{34}} e^{-\alpha_1 r_3 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_1 - \alpha_4 r_4} d\tau \\ &= \langle a_3, a_2, a_1, a_4 | \lambda_{23}, \lambda_{13}, \lambda_{34}, 0, 0, 0 | \alpha_3, \alpha_2, \alpha_1, \alpha_4 \rangle \quad (3-13) \end{aligned}$$

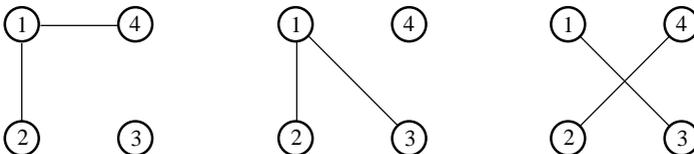
Durch die Permutation der Elektronenkoordinaten ergibt sich ein Integral vom Typ 1.1. Dies ist in der abkürzenden Notation daran zu erkennen, daß die Exponenten ungleich Null an den ersten drei Positionen des Sechstupels stehen, das die Korrelationsexponenten aufnimmt.

Um die Zahl der Integraltypen, die ausgewertet werden müssen, einzuschränken, läßt sich ein übergeordneter Typ konstruieren, der die drei beschriebenen Möglichkeiten beinhaltet, aber keinen aufwendigeren Lösungsweg erfordert.



Typ 1

Eine Gesamtintegralformel für den Typ 1 berechnet auch alle denkbaren Integraltypen, deren Graphen nur zwei oder weniger Kanten aufweisen, wie z.B. diese Auswahl



3.2.1.1 Berechnung von Gesamtintegralen des Typs 1

Im folgenden wird die Lösung des Gesamtintegrals repräsentiert durch den Graphen vom Typ 1,

$$I_1 = \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, \lambda_{14}, 0, \lambda_{24}, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \quad (3-14)$$

nach der oben eingeführten Notation, ausführlich beschrieben. Dabei wird die Integration in Kugelkoordinaten durchgeführt. Damit dies möglich ist, müssen zunächst die Korrelationsterme in Kugelkoordinaten ausgedrückt werden.

DIE ENTWICKLUNG DER r_{ij}^{λ} IN KUGELKOORDINATEN — Die im Integral auftretenden interelektronischen Abstände werden nach einem von PERKINS [77] beschriebenen Verfahren in Reihen über Legendre-Polynome entwickelt:

$$r_{ij}^{\lambda} = \sum_{q=0}^{L_1(\lambda)} P_q(\cos \vartheta_{ij}) \sum_{k=0}^{L_2(\lambda)} C_{\lambda, q, k} s_{ij}^{q+2k} g_{ij}^{\lambda-q-2k} \quad (\lambda \geq -1) \quad (3-15)$$

mit

$$P_q : \text{Legendre-Polynome}, \quad s_{ij} = \min(r_i, r_j), \quad g_{ij} = \max(r_i, r_j)$$

$$L_1(\lambda) = \begin{cases} \frac{\lambda}{2} & , \lambda \text{ gerade} \\ \infty & , \text{sonst} \end{cases} \quad L_2(\lambda) = \begin{cases} \frac{\lambda}{2} - q & , \lambda \text{ gerade} \\ \frac{\lambda+1}{2} & , \text{sonst} \end{cases} \quad (3-16)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $C_{\lambda, q, k}$ können geschlossen angegeben werden zu:

$$C_{\lambda, q, k} = \frac{2q+1}{\lambda+2} \binom{\lambda+2}{2k+1} \prod_{j=0}^{\min(q-1, \lfloor \frac{\lambda+1}{2} \rfloor)} \frac{2k+2j-\lambda}{2k+2q-2j+1} \quad (3-17)$$

Im nächsten Schritt werden die Legendre-Polynome nach Kugelflächenfunktionen entwickelt, wobei man das Additionstheorem der Kugelflächenfunktionen [85]

$$P_q(\cos \vartheta_{ij}) = \frac{4\pi}{2q+1} \sum_{m=-q}^q Y_{q, m}^*(i) Y_{q, m}(j) \quad (3-18)$$

benutzt. Die Kugelflächenfunktionen sind, wie die im Ansatz benutzten, definiert gemäß [85]:

$$\hat{L}^2 Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = l(l+1) Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \quad (3-19)$$

$$\hat{L}_z Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) = m Y_{l,m}(\vartheta, \varphi), \quad (3-20)$$

mit

$$\hat{L}^2 = -\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) - \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \quad (3-21)$$

$$\hat{L}_z = -i \frac{\partial}{\partial \varphi}. \quad (3-22)$$

Die Kugelflächenfunktionen genügen folgender Orthonormalitätsbeziehung [85]:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l,m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{l',m'}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \quad (3-23)$$

Außerdem gilt [85]

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \sqrt{4\pi} \delta_{l,0} \delta_{m,0}, \quad (3-24)$$

sowie die Phasenbeziehung [13]:

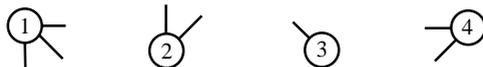
$$Y_{l,m}^*(\vartheta, \varphi) = Y_{l,m}(\vartheta, -\varphi) = (-1)^m Y_{l,-m}(\vartheta, \varphi). \quad (3-25)$$

Das Gesamtintegral ergibt sich dann nach der Entwicklung aller vier Korrelationsterme nach Perkins zu:

$$\begin{aligned} I_1 &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, \lambda_{14}, 0, \lambda_{24}, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \\ &= \sum_{q_{12}=0}^{L_1(\lambda_{12})} \sum_{q_{13}=0}^{L_1(\lambda_{13})} \sum_{q_{14}=0}^{L_1(\lambda_{14})} \sum_{q_{24}=0}^{L_1(\lambda_{24})} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k_{13}=0}^{L_2(\lambda_{13})} \sum_{k_{14}=0}^{L_2(\lambda_{14})} \sum_{k_{24}=0}^{L_2(\lambda_{24})} \\ &\quad \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty C_{\lambda_{12}, q_{12}, k_{12}} C_{\lambda_{13}, q_{13}, k_{13}} C_{\lambda_{14}, q_{14}, k_{14}} C_{\lambda_{24}, q_{24}, k_{24}} \\ &\quad \cdot s_{12}^{q_{12}+2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12}-q_{12}-2k_{12}} s_{13}^{q_{13}+2k_{13}} g_{13}^{\lambda_{13}-q_{13}-2k_{13}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \cdot s_{14}^{q_{14}+2k_{14}} g_{14}^{\lambda_{14}-q_{14}-2k_{14}} s_{24}^{q_{24}+2k_{24}} g_{24}^{\lambda_{24}-q_{24}-2k_{24}} \\
& \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\
& \cdot \frac{(4\pi)^4}{(2q_{12}+1)(2q_{13}+1)(2q_{14}+1)(2q_{24}+1)} \\
& \cdot \sum_{m_{12}=-q_{12}}^{q_{12}} \sum_{m_{13}=-q_{13}}^{q_{13}} \sum_{m_{14}=-q_{14}}^{q_{14}} \sum_{m_{24}=-q_{24}}^{q_{24}} \\
& \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi Y_{q_{12},m_{12}}^*(1) Y_{q_{12},m_{12}}(2) \\
& \cdot Y_{q_{13},m_{13}}^*(1) Y_{q_{13},m_{13}}(3) Y_{q_{14},m_{14}}^*(1) Y_{q_{14},m_{14}}(4) \\
& \cdot Y_{q_{24},m_{24}}^*(2) Y_{q_{24},m_{24}}(4) \prod_{i=1}^4 \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i \tag{3-26}
\end{aligned}$$

DIE WINKELINTEGRATION — Nachdem alle Korrelationsterme im Gesamtintegral in Kugelflächenfunktionen entwickelt wurden, ist es sinnvoll, die Integration über die Winkel ϑ_i und φ_i durchzuführen. Die Integranden dieser Winkelintegrale bestehen aus Produkten von Kugelflächenfunktionen mit unterschiedlich vielen Faktoren für jede Elektronenkoordinate i . Die Anzahl dieser Faktoren läßt sich leicht aus dem Graphen des jeweiligen Integraltyps ermitteln. Dort repräsentiert die Zahl der Kanten, die sich an einem Knoten treffen, die Anzahl der $Y_{l,m}(i)$ -Faktoren für die jeweilige Koordinate i . Im konkreten Fall zeigen die Knoten des Graphs vom Gesamtintegraltyp 1 an,



daß für $i = 1$ die Winkelintegration über ein Dreierprodukt aus Kugelflächenfunktionen gelöst werden muß; bei $i = 2,4$ handelt es sich um Zweierprodukte und für $i = 3$ wird nur über eine einzige Kugelflächenfunktion integriert.

Die Ausintegration über die Winkel ϑ_i und φ_i mit $i = 2,3,4$ wird ausgeführt, indem die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen (3-23) für jede der Elektronenkoordinaten $i = 2,3,4$ beachtet wird. Damit ergibt sich für

$$\begin{aligned}
& \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\
& \cdot \frac{(4\pi)^4 \sqrt{4\pi}}{(2q+1)^3} \sum_{m=-q}^q \\
& \cdot (-1)^{-m} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{q,-m}^*(1) Y_{0,0}^*(1) Y_{q,m}^*(1) \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \quad (3-32)
\end{aligned}$$

Nutzt man die Phasenbeziehung (3-25) für die $Y^*(1)$ aus, so wird der Ausdruck zu:

$$\begin{aligned}
I_1 &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, \lambda_{14}, 0, \lambda_{24}, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \\
&= \min(L_1(\lambda_{12}), L_1(\lambda_{14}), L_1(\lambda_{24})) L_2(\lambda_{12}) L_2(\lambda_{13}) L_2(\lambda_{14}) L_2(\lambda_{24}) \\
&= \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{k_{12}=0}^{\infty} \sum_{k_{13}=0}^{\infty} \sum_{k_{14}=0}^{\infty} \sum_{k_{24}=0}^{\infty} \\
& \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty C_{\lambda_{12}, q, k_{12}} C_{\lambda_{13}, 0, k_{13}} C_{\lambda_{14}, q, k_{14}} \\
& \cdot C_{\lambda_{24}, q, k_{24}} s_{12}^{q+2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12}-q-2k_{12}} s_{13}^{2k_{13}} g_{13}^{\lambda_{13}-2k_{13}} \\
& \cdot s_{14}^{q+2k_{14}} g_{14}^{\lambda_{14}-q-2k_{14}} s_{24}^{q+2k_{24}} g_{24}^{\lambda_{24}-q-2k_{24}} \\
& \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\
& \cdot \frac{(4\pi)^4 \sqrt{4\pi}}{(2q+1)^3} \sum_{m=-q}^q \\
& \cdot (-1)^{-m} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{q,m}(1) Y_{q,-m}(1) Y_{0,0}(1) \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \quad (3-33)
\end{aligned}$$

Die Integration des Dreierproduktes von Kugelflächenfunktionen über die Variablen ϑ_1 und φ_1 erfolgt wie von Edmonds [18] bzw. Varshalovich [85] angegeben:

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_1, m_1}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{l_2, m_2}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{l_3, m_3}(\vartheta_1, \varphi_1) \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1$$

$$= \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}. \quad (3-34)$$

Die sog. Wignerschen $3j$ -Symbole leiten sich von den Clebsch–Gordan–Koeffizienten ab [85] und sind definiert als:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_3+m_3+2j_1} \frac{1}{\sqrt{2j_3+1}} C_{j_1-m_1, j_2-m_2}^{j_3, m_3}. \quad (3-35)$$

Die Berechnung der Clebsch–Gordan–Koeffizienten erfolgt über die folgende Formel [79, 85]:

$$C_{\alpha\beta\gamma}^c = \delta_{\gamma,\alpha+\beta} \left[\frac{(a+b-c)!(a-b+c)!(-a+b+c)!}{(a+b+c+1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \\ \cdot [(a+\alpha)!(a-\alpha)!(b+\beta)!(b-\beta)!(c+\gamma)!(c-\gamma)!(2c+1)!]^{\frac{1}{2}} \\ \cdot \sum_z \frac{(-1)^z}{z!(a+b-c-z)!(a-\alpha-z)!(b+\beta-z)!(c-b+\alpha+z)!(c-a-\beta+z)!} \quad (3-36)$$

Der Summationsindex z nimmt dabei alle positiven ganzzahligen Werte an, für die die Argumente der Fakultäten nicht negativ sind.

Eine für die Anwendung der $3j$ -Symbole nützliche Eigenschaft ist die Tatsache, daß ihr Wert gleich Null wird, falls ihre Argumente in der oberen Zeile die sog. Dreiecksungleichung verletzen [18, 85] oder die Summe $j_1 + j_2 + j_3$ ungerade ist:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = 0 \quad (3-37)$$

falls $|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq j_1 + j_2$ nicht erfüllt ist
oder $j_1 + j_2 + j_3 \neq 2n$, $n \in \mathbb{N}_0$.

Eine ähnliche Bedingung gilt für die Argumente in der unteren Zeile der $3j$ -Symbole [18, 85]:

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = 0 \quad (3-38)$$

für $-m_3 \neq m_1 + m_2$.

Ein Spezialfall, der für das in diesem Abschnitt betrachtete Gesamtintegral I_1 von Bedeutung ist, soll in diesem Zusammenhang auch erwähnt werden [18]:

$$\begin{pmatrix} j & j & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j-m} \frac{1}{\sqrt{2j+1}}. \quad (3-39)$$

Keht man zum Gesamtintegral I_1 zurück, so ergibt die Integration über ϑ_1 und φ_1 schließlich

$$\begin{aligned} I_1 &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, \lambda_{14}, 0, \lambda_{24}, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \\ &= \sum_{q=0}^{\min(L_1(\lambda_{12}), L_1(\lambda_{14}), L_1(\lambda_{24}))} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k_{13}=0}^{L_2(\lambda_{13})} \sum_{k_{14}=0}^{L_2(\lambda_{14})} \sum_{k_{24}=0}^{L_2(\lambda_{24})} \\ &\quad \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty C_{\lambda_{12}, q, k_{12}} C_{\lambda_{13}, 0, k_{13}} C_{\lambda_{14}, q, k_{14}} \\ &\quad \cdot C_{\lambda_{24}, q, k_{24}} s_{12}^{q+2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12}-q-2k_{12}} s_{13}^{2k_{13}} g_{13}^{\lambda_{13}-2k_{13}} \\ &\quad \cdot s_{14}^{q+2k_{14}} g_{14}^{\lambda_{14}-q-2k_{14}} s_{24}^{q+2k_{24}} g_{24}^{\lambda_{24}-q-2k_{24}} \\ &\quad \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\ &\quad \cdot \frac{(4\pi)^4 \sqrt{4\pi}}{(2q+1)^3} \sum_{m=-q}^q (-1)^{-m} \sqrt{\frac{(2q+1)^2}{4\pi}} \\ &\quad \cdot \begin{pmatrix} q & q & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q & q & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3-40)$$

Nun kann man die Beziehung (3-39) zweimal ausnutzen:

$$\begin{pmatrix} q & q & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^q \frac{1}{\sqrt{2q+1}} \quad (3-41)$$

$$(-1)^{-m} \begin{pmatrix} q & q & 0 \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{q-2m} \frac{1}{\sqrt{2q+1}} = (-1)^q \frac{1}{\sqrt{2q+1}} \quad (3-42)$$

und damit I_1 schreiben als

$$\begin{aligned} I_1 &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, \lambda_{14}, 0, \lambda_{24}, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \\ &= \sum_{q=0}^{\min(L_1(\lambda_{12}), L_1(\lambda_{14}), L_1(\lambda_{24}))} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k_{13}=0}^{L_2(\lambda_{13})} \sum_{k_{14}=0}^{L_2(\lambda_{14})} \sum_{k_{24}=0}^{L_2(\lambda_{24})} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty C_{\lambda_{12},q,k_{12}} C_{\lambda_{13},0,k_{13}} C_{\lambda_{14},q,k_{14}} \\
& \cdot C_{\lambda_{24},q,k_{24}} s_{12}^{q+2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12}-q-2k_{12}} s_{13}^{2k_{13}} g_{13}^{\lambda_{13}-2k_{13}} \\
& \cdot s_{14}^{q+2k_{14}} g_{14}^{\lambda_{14}-q-2k_{14}} s_{24}^{q+2k_{24}} g_{24}^{\lambda_{24}-q-2k_{24}} \\
& \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\
& \cdot \frac{(4\pi)^4 \sqrt{4\pi}}{(2q+1)^3} \sum_{m=-q}^q \sqrt{\frac{(2q+1)^2}{4\pi}} (-1)^{2q} \frac{1}{2q+1} \\
= & \sum_{q=0}^{\min(L_1(\lambda_{12}), L_1(\lambda_{14}), L_1(\lambda_{24}))} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k_{13}=0}^{L_2(\lambda_{13})} \sum_{k_{14}=0}^{L_2(\lambda_{14})} \sum_{k_{24}=0}^{L_2(\lambda_{24})} \\
& \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty C_{\lambda_{12},q,k_{12}} C_{\lambda_{13},0,k_{13}} C_{\lambda_{14},q,k_{14}} \\
& \cdot C_{\lambda_{24},q,k_{24}} s_{12}^{q+2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12}-q-2k_{12}} s_{13}^{2k_{13}} g_{13}^{\lambda_{13}-2k_{13}} \\
& \cdot s_{14}^{q+2k_{14}} g_{14}^{\lambda_{14}-q-2k_{14}} s_{24}^{q+2k_{24}} g_{24}^{\lambda_{24}-q-2k_{24}} \\
& \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\
& \cdot \frac{(4\pi)^4}{(2q+1)^3} \sum_{m=-q}^q 1
\end{aligned} \tag{3-43}$$

Mit

$$\sum_{m=-q}^q 1 = 2q+1 \tag{3-44}$$

läßt sich I_1 schließlich schreiben als

$$\begin{aligned}
I_1 & = \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, \lambda_{14}, 0, \lambda_{24}, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \\
& = \sum_{q=0}^{\min(L_1(\lambda_{12}), L_1(\lambda_{14}), L_1(\lambda_{24}))} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k_{13}=0}^{L_2(\lambda_{13})} \sum_{k_{14}=0}^{L_2(\lambda_{14})} \sum_{k_{24}=0}^{L_2(\lambda_{24})} \\
& \quad (4\pi)^4 \frac{1}{(2q+1)^2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty C_{\lambda_{12},q,k_{12}} C_{\lambda_{13},0,k_{13}} C_{\lambda_{14},q,k_{14}}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \cdot C_{\lambda_{24}, q, k_{24}} s_{12}^{q+2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12}-q-2k_{12}} s_{13}^{2k_{13}} g_{13}^{\lambda_{13}-2k_{13}} \\
& \cdot s_{14}^{q+2k_{14}} g_{14}^{\lambda_{14}-q-2k_{14}} s_{24}^{q+2k_{24}} g_{24}^{\lambda_{24}-q-2k_{24}} \\
& \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4
\end{aligned} \tag{3-45}$$

Damit wurde die Winkelintegration vollständig ausgeführt.

DIE RADIALINTEGRATION — Um im nächsten Schritt über r_i integrieren zu können, müssen die $s_{ij} = \min(r_i, r_j)$ und $g_{ij} = \max(r_i, r_j)$ durch r_i und r_j ersetzt werden. Dies ist nur möglich, indem das Integrationsgebiet \mathbb{R}^4 in $4! = 24$ Gebiete unterteilt wird, in denen jeweils

$$r_k < r_l < r_m < r_n \tag{3-46}$$

gilt, wobei $(klmn)$ für eine der 24 Permutationen von (1234) steht. Das verbleibende Vierfachintegral in dem Ausdruck von I_1 wird demnach in eine Summe von 24 Teilintegralen zerlegt, die jeweils eine der Permutationen von (3-46) repräsentieren und in denen die s_{ij} und g_{ij} entsprechend der spezifischen Ungleichungskette aufgelöst sind. Nimmt man beispielsweise den Fall $r_1 < r_2 < r_4 < r_3$ an, so erhält man das Teilintegral

$$\begin{aligned}
I_{r_1 < r_2 < r_4 < r_3} = & \int_0^\infty \int_0^{r_3} \int_0^{r_4} \int_0^{r_2} r_1^{a_1+2+2k_{12}+2k_{13}+2k_{14}} r_2^{a_2+2+\lambda_{12}-2k_{12}+2k_{24}} \\
& \cdot r_4^{a_4+2+\lambda_{14}-2k_{14}+\lambda_{24}-2k_{24}} r_3^{a_3+2+\lambda_{13}-2k_{13}} dr_1 dr_2 dr_4 dr_3.
\end{aligned} \tag{3-47}$$

Führt man als abkürzende Schreibweise die X-Hilfsintegrale

$$\begin{aligned}
X(\alpha, \beta, \gamma, \delta; f, g, h, i) = & \int_0^\infty \int_0^s \int_0^z \int_0^y x^f y^g z^h s^i e^{-\alpha x - \beta y - \gamma z - \delta s} dx dy dz ds \tag{3-48} \\
& \text{mit } 0 < x < y < z < s
\end{aligned}$$

ein [38, 43, 80], so läßt sich das Teilintegral für das Gebiet mit $r_1 < r_2 < r_4 < r_3$ auch schreiben als

$$\begin{aligned}
I_{r_1 < r_2 < r_4 < r_3} = & X(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_4, \alpha_3; a_1 + 2 + 2k_{12} + 2k_{13} + 2k_{14}, a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + 2k_{24}, \\
& a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24}, a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}) \tag{3-49}
\end{aligned}$$

Mit den X -Hilfsintegralen lässt sich das Gesamtintegral I_1 schließlich formulieren als

$$\begin{aligned}
I_1 &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, \lambda_{14}, 0, \lambda_{24}, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \\
&= (4\pi)^4 \sum_{q=0}^{\min(L_1(\lambda_{12}), L_1(\lambda_{14}), L_1(\lambda_{24}))} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k_{13}=0}^{L_2(\lambda_{13})} \sum_{k_{14}=0}^{L_2(\lambda_{14})} \sum_{k_{24}=0}^{L_2(\lambda_{24})} \frac{1}{(2q+1)^2} \\
&\cdot C_{\lambda_{12}, q, k_{12}} C_{\lambda_{13}, 0, k_{13}} C_{\lambda_{14}, q, k_{14}} C_{\lambda_{24}, q, k_{24}} \\
&\cdot [X(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4; a_1 + 2 + 2k_{12} + 2k_{13} + 2k_{14}, a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + 2k_{24}, \\
&\quad a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}, a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24}) \\
&+ X(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_4, \alpha_3; a_1 + 2 + 2k_{12} + 2k_{13} + 2k_{14}, a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + 2k_{24}, \\
&\quad a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24}, a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}) \\
&+ X(\alpha_1, \alpha_3, \alpha_2, \alpha_4; a_1 + 2 + 2k_{12} + 2k_{13} + 2k_{14}, a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}, \\
&\quad a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + 2k_{24}, a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24}) \\
&+ X(\alpha_1, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_2; a_1 + 2 + 2k_{12} + 2k_{13} + 2k_{14}, a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}, \\
&\quad a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + 2k_{24}, a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{24} - 2k_{24}) \\
&+ X(\alpha_1, \alpha_4, \alpha_2, \alpha_3; a_1 + 2 + 2k_{12} + 2k_{13} + 2k_{14}, a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + 2k_{24}, \\
&\quad a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{24} - 2k_{24}, a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}) \\
&+ X(\alpha_1, \alpha_4, \alpha_3, \alpha_2; a_1 + 2 + 2k_{12} + 2k_{13} + 2k_{14}, a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + 2k_{24}, \\
&\quad a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}, a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{24} - 2k_{24}) \\
&+ X(\alpha_2, \alpha_1, \alpha_3, \alpha_4; a_2 + 2 + 2k_{12} + 2k_{24}, a_1 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + 2k_{13} + 2k_{14}, \\
&\quad a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}, a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24}) \\
&+ X(\alpha_2, \alpha_1, \alpha_4, \alpha_3; a_2 + 2 + 2k_{12} + 2k_{24}, a_1 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + 2k_{13} + 2k_{14}, \\
&\quad a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24}, a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}) \\
&+ X(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_1, \alpha_4; a_2 + 2 + 2k_{12} + 2k_{24}, a_3 + 2 + 2k_{13}, \\
&\quad a_1 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} + 2k_{14}, \\
&\quad a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24}) \\
&+ X(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_1; a_2 + 2 + 2k_{12} + 2k_{24}, a_3 + 2 + 2k_{13}, \\
&\quad a_4 + 2 + 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24}, \\
&\quad a_1 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} + \lambda_{14} - 2k_{14}) \\
&+ X(\alpha_2, \alpha_4, \alpha_1, \alpha_3; a_2 + 2 + 2k_{12} + 2k_{24}, a_4 + 2 + 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24},
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& a_1 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + 2k_{13} + \lambda_{14} - 2k_{14}, a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}) \\
+ X(\alpha_2, \alpha_4, \alpha_3, \alpha_1; & a_2 + 2 + 2k_{12} + 2k_{24}, a_4 + 2 + 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24}, \\
& a_3 + 2 + 2k_{13}, a_1 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} + \lambda_{14} - 2k_{14}) \\
+ X(\alpha_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_4; & a_3 + 2 + 2k_{13}, a_1 + 2 + 2k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} + 2k_{14}, \\
& a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + 2k_{24}, a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24}) \\
+ X(\alpha_3, \alpha_1, \alpha_4, \alpha_2; & a_3 + 2 + 2k_{13}, a_1 + 2 + 2k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} + 2k_{14}, \\
& a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + 2k_{24}, a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{24} - 2k_{24}) \\
+ X(\alpha_3, \alpha_2, \alpha_1, \alpha_4; & a_3 + 2 + 2k_{13}, a_2 + 2 + 2k_{12} + 2k_{24}, \\
& a_1 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} + 2k_{14}, \\
& a_4 + 2 + \lambda_{14} - 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24}) \\
+ X(\alpha_3, \alpha_2, \alpha_4, \alpha_1; & a_3 + 2 + 2k_{13}, a_2 + 2 + 2k_{12} + 2k_{24}, \\
& a_4 + 2 + 2k_{14} + \lambda_{24} - 2k_{24}, \\
& a_1 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} + \lambda_{14} - 2k_{14}) \\
+ X(\alpha_3, \alpha_4, \alpha_1, \alpha_2; & a_3 + 2 + 2k_{13}, a_4 + 2 + 2k_{14} + 2k_{24}, \\
& a_1 + 2 + 2k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} + \lambda_{14} - 2k_{14}, \\
& a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{24} - 2k_{24}) \\
+ X(\alpha_3, \alpha_4, \alpha_2, \alpha_1; & a_3 + 2 + 2k_{13}, a_4 + 2 + 2k_{14} + 2k_{24}, \\
& a_2 + 2 + 2k_{12} + \lambda_{24} - 2k_{24}, \\
& a_1 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} + \lambda_{14} - 2k_{14}) \\
+ X(\alpha_4, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3; & a_4 + 2 + 2k_{14} + 2k_{24}, a_1 + 2 + 2k_{12} + 2k_{13} + \lambda_{14} - 2k_{14}, \\
& a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{24} - 2k_{24}, a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}) \\
+ X(\alpha_4, \alpha_1, \alpha_3, \alpha_2; & a_4 + 2 + 2k_{14} + 2k_{24}, a_1 + 2 + 2k_{12} + 2k_{13} + \lambda_{14} - 2k_{14}, \\
& a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}, a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{24} - 2k_{24}) \\
+ X(\alpha_4, \alpha_2, \alpha_1, \alpha_3; & a_4 + 2 + 2k_{14} + 2k_{24}, a_2 + 2 + 2k_{12} + \lambda_{24} - 2k_{24}, \\
& a_1 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + 2k_{13} + \lambda_{14} - 2k_{14}, a_3 + 2 + \lambda_{13} - 2k_{13}) \\
+ X(\alpha_4, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_1; & a_4 + 2 + 2k_{14} + 2k_{24}, a_2 + 2 + 2k_{12} + \lambda_{24} - 2k_{24}, \\
& a_3 + 2 + 2k_{13}, a_1 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} + \lambda_{14} - 2k_{14}) \\
+ X(\alpha_4, \alpha_3, \alpha_1, \alpha_2; & a_4 + 2 + 2k_{14} + 2k_{24}, a_3 + 2 + 2k_{13}, \\
& a_1 + 2 + 2k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} + \lambda_{14} - 2k_{14}, \\
& a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{24} - 2k_{24})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + X(\alpha_4, \alpha_3, \alpha_2, \alpha_1; a_4 + 2 + 2k_{14} + 2k_{24}, a_3 + 2 + 2k_{13}, \\
& \quad a_2 + 2 + 2k_{12} + \lambda_{24} - 2k_{24}, \\
& \quad a_1 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} + \lambda_{14} - 2k_{14}) \quad (3-50)
\end{aligned}$$

Nach der Berechnung der X -Hilfsintegrale (s. Abschnitt 3.3) ist das Gesamtintegral I_1 komplett gelöst. Die erhaltene Lösungsformel wurde bei der Implementierung für alle Fälle angewendet, bei denen die q -Summe abbricht. Der Fall, daß die q -Summe gegen Unendlich läuft, wird im folgenden Abschnitt gesondert behandelt.

3.2.1.2 Sonderfall: Berechnung der Gesamtintegrale vom Typ 1.3

Die Behandlung der Gesamtintegrale der Form

$$I_{1.3} = \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, 0, \lambda_{23}, 0, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle, \quad (3-51)$$

mit ungeraden $\lambda_{12}, \lambda_{13}, \lambda_{23}$, wird an dieser Stelle gesondert betrachtet. Der Sonderfall ist dadurch begründet, daß im Graph des Integrals $I_{1.3}$ die Kanten einen geschlossenen Zyklus bilden. Im Integral sind die Korrelationsterme derart gekoppelt, daß die q -Summe der Perkins-Entwicklung (3-15) nicht abbricht, wenn alle Korrelationsterme ungerade Exponenten besitzen, sondern gegen Unendlich läuft.

Für die Lösung des Integrals geht man nach dem beim Integral I_1 vorgestellten Schema vor. Zunächst werden die Terme der interelektronischen Abstände nach Perkins [77] in Kugelflächenfunktionen (3-15) entwickelt; somit ergibt sich $I_{1.3}$ in Kugelkoordinaten:

$$\begin{aligned}
I_{1.3} & = \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, 0, \lambda_{23}, 0, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \\
& = \sum_{q_{12}=0}^{L_1(\lambda_{12})} \sum_{q_{13}=0}^{L_1(\lambda_{13})} \sum_{q_{23}=0}^{L_1(\lambda_{23})} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k_{13}=0}^{L_2(\lambda_{13})} \sum_{k_{23}=0}^{L_2(\lambda_{23})} \\
& \quad \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty C_{\lambda_{12}, q_{12}, k_{12}} C_{\lambda_{13}, q_{13}, k_{13}} C_{\lambda_{23}, q_{23}, k_{23}} \\
& \quad \cdot s_{12}^{q_{12}+2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12}-q_{12}-2k_{12}} s_{13}^{q_{13}+2k_{13}} g_{13}^{\lambda_{13}-q_{13}-2k_{13}} \\
& \quad \cdot s_{23}^{q_{23}+2k_{23}} g_{23}^{\lambda_{23}-q_{23}-2k_{23}} \\
& \quad \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \frac{(4\pi)^3}{(2q_{12}+1)(2q_{13}+1)(2q_{23}+1)} \\
& \sum_{\substack{q_{12} \\ m_{12}=-q_{12}}} \sum_{\substack{q_{13} \\ m_{13}=-q_{13}}} \sum_{\substack{q_{23} \\ m_{23}=-q_{23}}} \\
& \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} Y_{q_{12},m_{12}}^*(\vartheta_1,\varphi_1) Y_{q_{12},m_{12}}(\vartheta_2,\varphi_2) \\
& \cdot Y_{q_{13},m_{13}}^*(\vartheta_1,\varphi_1) Y_{q_{13},m_{13}}(\vartheta_3,\varphi_3) \\
& \cdot Y_{q_{23},m_{23}}^*(\vartheta_2,\varphi_2) Y_{q_{23},m_{23}}(\vartheta_3,\varphi_3) \prod_{i=1}^4 \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i \quad (3-52)
\end{aligned}$$

Beachtet man bei der Integration über alle Winkel ϑ_i und φ_i mit $i = 1, 2, 3$ die Orthonormalitätsbedingungen der Kugelflächenfunktionen (3-23), so verschwindet $I_{1,3}$ nur dann nicht, wenn die folgenden Bedingungen erfüllt sind.

$$\begin{array}{ll}
\text{Koordinate} & 1 : \quad q_{12} = q_{13}, \quad m_{12} = -m_{13} \\
" & 2 : \quad q_{12} = q_{23}, \quad m_{13} = m_{23} \\
" & 3 : \quad q_{13} = q_{23}, \quad -m_{13} = m_{23}.
\end{array} \quad (3-53)$$

Insgesamt ergibt sich also

$$q := q_{12} = q_{13} = q_{23}, \quad m := m_{12} = -m_{13} = m_{23}. \quad (3-54)$$

Das Gesamtintegral $I_{1,3}$ läßt sich damit schreiben als

$$\begin{aligned}
I_{1,3} &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, 0, \lambda_{23}, 0, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \\
&= \sum_{q=0}^{\min[L_1(\lambda_{12}), L_1(\lambda_{13}), L_1(\lambda_{23})]} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k_{13}=0}^{L_2(\lambda_{13})} \sum_{k_{23}=0}^{L_2(\lambda_{23})} \\
& \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} C_{\lambda_{12}, q, k_{12}} C_{\lambda_{13}, q, k_{13}} C_{\lambda_{23}, q, k_{23}} \\
& \cdot s_{12}^{q+2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12}-q-2k_{12}} s_{13}^{q+2k_{13}} g_{13}^{\lambda_{13}-q-2k_{13}} \\
& \cdot s_{23}^{q+2k_{23}} g_{23}^{\lambda_{23}-q-2k_{23}} \\
& \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4
\end{aligned}$$

$$\cdot \frac{(4\pi)^4}{(2q+1)^3} \sum_{m=-q}^q 1. \quad (3-55)$$

Nachdem die Winkelintegration damit durchgeführt ist, muß bei der Radialintegration beachtet werden, daß die s_{ij} und g_{ij} nur die Koordinaten $i, j = 1, 2, 3$ betreffen. Damit muß für diese Koordinaten das Integrationsgebiet in sechs Teilgebiete aufgeteilt werden, die den sechs Permutationen von

$$r_1 < r_2 < r_3 \quad (3-56)$$

entsprechen. Das Integral über die Koordinate $i = 4$, das nicht in die Gebietsaufteilung eingeht, bleibt als Faktor im Ausdruck bestehen.

Mit

$$\sum_{m=-q}^q 1 = 2q + 1 \quad (3-57)$$

und den Hilfsintegralen

$$A(\alpha; f) := \int_0^{\infty} x^f e^{-\alpha x} dx \quad (3-58)$$

und

$$W(\alpha, \beta, \gamma; f, g, h) := \int_0^{\infty} \int_0^z \int_0^y x^f y^g z^h e^{-\alpha x - \beta y - \gamma z} dx dy dz \quad (3-59)$$

$$\text{mit } 0 < x < y < z \quad (3-60)$$

folgt schließlich als Lösung

$$\begin{aligned} I_{1,3} &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, 0, \lambda_{23}, 0, 0 | \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4 \rangle \\ &= (4\pi)^4 \sum_{q=0}^{\infty} \frac{1}{(2q+1)^2} \\ &\quad \cdot \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k_{13}=0}^{L_2(\lambda_{13})} \sum_{k_{23}=0}^{L_2(\lambda_{23})} C_{\lambda_{12}, q, k_{12}} C_{\lambda_{13}, q, k_{13}} C_{\lambda_{23}, q, k_{23}} \\ &\quad \cdot [W(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3; a_1 + 2 + 2q + 2k_{12} + 2k_{13}, a_2 + 2 + 2k_{23} + \lambda_{12} - 2k_{12}, \\ &\quad \quad a_3 + 2 + \lambda_{13} + \lambda_{23} - 2q - 2k_{13} - 2k_{23}) \\ &\quad + W(\alpha_1, \alpha_3, \alpha_2; a_1 + 2 + 2q + 2k_{12} + 2k_{13}, a_3 + 2 + 2k_{23} + \lambda_{13} - 2k_{13}, \end{aligned}$$

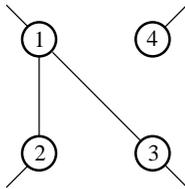
$$\begin{aligned}
& a_2 + 2 + \lambda_{12} + \lambda_{23} - 2q - 2k_{12} - 2k_{23}) \\
& + W(\alpha_2, \alpha_1, \alpha_3; a_2 + 2 + 2q + 2k_{12} + 2k_{23}, a_1 + 2 + 2k_{13} + \lambda_{12} - 2k_{12}, \\
& \quad a_3 + 2 + \lambda_{13} + \lambda_{23} - 2q - 2k_{13} - 2k_{23}) \\
& + W(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_1; a_2 + 2 + 2q + 2k_{12} + 2k_{23}, a_3 + 2 + 2k_{13} + \lambda_{23} + 2k_{23} \\
& \quad a_1 + 2 + \lambda_{12} + \lambda_{13} - 2q - 2k_{12} - 2k_{13}) \\
& + W(\alpha_3, \alpha_1, \alpha_2; a_3 + 2 + 2q + 2k_{13} + 2k_{23}, a_1 + 2 + k_{12} + \lambda_{13} - 2k_{13} \\
& \quad a_2 + 2 + \lambda_{12} + \lambda_{23} - 2q - 2k_{12} - 2k_{23}) \\
& + W(\alpha_3, \alpha_2, \alpha_1; a_3 + 2 + 2q + 2k_{13} + 2k_{23}, a_2 + 2 + 2k_{12} + \lambda_{23} - 2k_{23}, \\
& \quad a_1 + 2 + \lambda_{12} + \lambda_{13} - 2q - 2k_{12} - 2k_{13})] \\
& \cdot A(\alpha_4; a_4 + 2). \tag{3-61}
\end{aligned}$$

Der Genauigkeitsverlust der Integralformel $I_{1,3}$ wurde durch Reihenabbruch für typische Orbitalparameter getestet. Dabei wurde mit ca. 30 Summanden stets eine Genauigkeit von mindestens 11 Stellen erhalten. Zur Konvergenzbeschleunigung bei der Anwendung der Lösungsformel kann man die Integralreihe einem der dafür geeigneten Verfahren unterziehen, wie beispielsweise der LEVIN-Transformation [61]. Die Untersuchung des Genauigkeitsverlustes ergab, daß bei Levins u -Transformation im ungünstigsten Fall mit 11 Partialsummen eine Genauigkeit von 10 Stellen erzielt wurde.

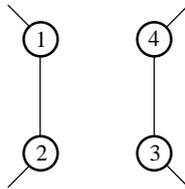
3.2.2 INTEGRALE ÜBER PRODUKTE KORRELIERTER RADIALFUNKTIONEN UND WINKELANTEILEN

Wendet man den Hamiltonoperator auf eine korrelierte Radialortsbasisfunktion $\phi_j^{(r)}$ an, so entstehen Ausdrücke mit maximal zwei Korrelationstermen $r_{ij}^{\lambda_{ij}}$. Dies ist der Fall, wenn der vorhandene Korrelationsterm $r_{ij}^{\lambda_{ij}}$ mit dem Elektronenabstandsterm r_{kl}^{-1} aus dem Potentialanteil von \hat{H} multipliziert wird. Bildet man dann innere Produkte mit Ortsbasisfunktionen vom Typ $\phi_i^{(w)}$, resultieren zwei Grundtypen von Gesamtintegralen. Im ersten Typ beschreiben die beiden Korrelationsterme Abstände dreier Elektronen ($r_{ij}^{\lambda_{ij}} r_{ik}^{\lambda_{ik}}$), im anderen Fall hängen sie von allen vier Koordinaten ab ($r_{ij}^{\lambda_{ij}} r_{kl}^{\lambda_{kl}}$). Abgesehen von der ungünstigsten Konstellation, in der zwei Korrelationen im Gesamtintegral auftreten, wird die Mehrzahl aller Gesamtintegrale nur eine einzige Korrelation aufweisen. Veranschaulicht man die Integraltypen durch

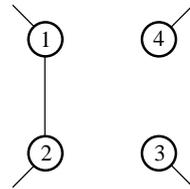
Graphen, so kann man die zusätzlich auftretenden Kugelflächenfunktionen mittels ungerichteter Kanten symbolisieren, die jeweils an einem einzigen Knoten fixiert sind. Für die drei diskutierten Integraltypen ergibt sich dann:



Typ 2.1



Typ 2.2



Typ 2.3

3.2.2.1 Berechnung der Gesamtintegrale vom Typ 2.1

Die beiden interelektronischen Abstände im Integral

$$I_{2.1} = \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, 0, 0, 0, 0 | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \quad (3-62)$$

werden auch hier nach Perkins in Kugelflächenfunktionen entwickelt (3-15).

Damit erhält man für das Gesamtintegral folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} I_{2.1} &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, 0, 0, 0, 0 | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \\ &= \sum_{q_{12}=0}^{L_1(\lambda_{12})} \sum_{q_{13}=0}^{L_1(\lambda_{13})} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k_{13}=0}^{L_2(\lambda_{13})} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty C_{\lambda_{12}, q_{12}, k_{12}} C_{\lambda_{13}, q_{13}, k_{13}} \\ &\quad \cdot s_{12}^{q_{12}+2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12}-q_{12}-2k_{12}} s_{13}^{q_{13}+2k_{13}} g_{13}^{\lambda_{13}-q_{13}-2k_{13}} \\ &\quad \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\ &\quad \cdot \frac{(4\pi)^2}{(2q_{12}+1)(2q_{13}+1)} \sum_{m_{12}=-q_{12}}^{q_{12}} \sum_{m_{13}=-q_{13}}^{q_{13}} \\ &\quad \cdot \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi Y_{q_{12}, m_{12}}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{q_{12}, m_{12}}(\vartheta_2, \varphi_2) \\ &\quad \cdot Y_{q_{13}, m_{13}}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{q_{13}, m_{13}}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{l_1, m_1}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{l_2, m_2}(\vartheta_2, \varphi_2) \\ &\quad \cdot Y_{l_3, m_3}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{l_4, m_4}(\vartheta_4, \varphi_4) \prod_{i=1}^4 \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i \quad (3-63) \end{aligned}$$

Die Integration über alle Winkel außer ϑ_1 und φ_1 liefert unter Beachtung der Orthonormalitätsbeziehung der Kugelflächenfunktionen (3-23) nur Beiträge ungleich Null, falls die Bedingungen

$$\begin{array}{ll} \text{Koordinate} & 2 : \quad q_{12} = l_2, \quad -m_{12} = m_2 \\ & \text{''} \quad 3 : \quad q_{13} = l_3, \quad -m_{13} = m_3 \\ & \text{''} \quad 4 : \quad l_4 = 0, \quad m_4 = 0 \end{array} \quad (3-64)$$

erfüllt sind. Damit nimmt das Gesamtintegral folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} I_{2,1} &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, 0, 0, 0 | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \\ &= \frac{(4\pi)^2 \sqrt{4\pi}}{(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k_{13}=0}^{L_2(\lambda_{13})} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty C_{\lambda_{12}, l_2, k_{12}} C_{\lambda_{13}, l_3, k_{13}} \\ &\quad \cdot s_{12}^{l_2+2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12}-l_2-2k_{12}} s_{13}^{l_3+2k_{13}} g_{13}^{\lambda_{13}-l_3-2k_{13}} \\ &\quad \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \quad (3-65) \\ &\quad \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_1, m_1}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{l_2, m_2}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{l_3, m_3}(\vartheta_1, \varphi_1) \sin \vartheta_1 d\vartheta_1 d\varphi_1 \end{aligned}$$

Löst man das Integral über das Dreierprodukt von Kugelflächenfunktionen mit Hilfe von (3-34) und berücksichtigt die Gebietsaufteilung bei der Radialintegration, so ergibt sich die Lösung des Gesamtintegrals zu:

$$\begin{aligned} I_{2,1} &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, \lambda_{13}, 0, 0, 0 | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \\ &= (4\pi)^2 \sqrt{\frac{2l_1 + 1}{(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \\ &\quad \cdot \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k=0}^{L_2(\lambda_{13})} C_{\lambda_{12}, l_2, k_{12}} C_{\lambda_{13}, l_3, k_{13}} \\ &\quad \cdot [W(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3; a_1 + 2 + l_2 + 2k_{12} + l_3 + 2k_{13}, a_2 + 2 + \lambda_{12} - l_2 - 2k_{12}, \\ &\quad \quad a_3 + 2 + \lambda_{13} - l_3 - 2k_{13}) \\ &\quad + W(\alpha_1, \alpha_3, \alpha_2; a_1 + 2 + l_2 + 2k_{12} + l_3 + 2k_{13}, a_3 + 2 + \lambda_{13} - l_3 - 2k_{13}, \\ &\quad \quad a_2 + 2 + \lambda_{12} - l_2 - 2k_{12}) \\ &\quad + W(\alpha_2, \alpha_1, \alpha_3; a_2 + 2 + l_2 + 2k_{12}, a_1 + 2 + \lambda_{12} - l_2 - 2k_{12} + l_3 + 2k_{13}, \\ &\quad \quad a_3 + 2 + \lambda_{13} - l_3 - 2k_{13}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + W(\alpha_2, \alpha_3, \alpha_1; a_2 + 2 + l_2 + 2k_{12}, a_3 + 2 + l_3 + 2k_{13}, \\
& \quad a_1 + 2 + \lambda_{12} - l_2 - 2k_{12} + \lambda_{13} - l_3 - 2k_{13}) \\
& + W(\alpha_3, \alpha_1, \alpha_2; a_3 + 2 + l_3 + 2k_{13}, a_1 + 2 + l_2 + 2k_{12} + \lambda_{13} - l_3 - 2k_{13}, \\
& \quad a_2 + 2 + \lambda_{12} - 2k_{12}) \\
& + W(\alpha_3, \alpha_2, \alpha_1; a_3 + 2 + l_3 + 2k_{13}, a_2 + 2 + l_2 + 2k_{12}, \\
& \quad a_1 + 2 + \lambda_{12} - l_2 - 2k_{12} + \lambda_{13} - l_3 - 2k_{13})] \\
& \cdot A(\alpha_4; a_4 + 2) \tag{3-66}
\end{aligned}$$

3.2.2.2 Berechnung der Gesamtintegrale vom Typ 2.2

Das Vorgehen ist bei diesem Gesamtintegraltyp entsprechend dem vorher besprochenen Fall. Die Situation bezüglich der Winkelintegration ist hier einfacher, da nur Integrale über Zweierprodukte von Kugelflächenfunktionen berechnet werden müssen. Es gilt für das Gesamtintegral zunächst einmal

$$\begin{aligned}
I_{2,2} & = \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, 0, 0, 0, \lambda_{34} | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \\
& = \sum_{q_{12}=0}^{L_1(\lambda_{12})} \sum_{q_{34}=0}^{L_1(\lambda_{34})} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \sum_{k_{34}=0}^{L_2(\lambda_{34})} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty C_{\lambda_{12}, q_{12}, k_{12}} C_{\lambda_{34}, q_{34}, k_{34}} \\
& \quad \cdot S_{12}^{q_{12}+2k_{12}} \frac{\lambda_{12}-q_{12}-2k_{12}}{8_{12}} S_{13}^{q_{34}+2k_{34}} \frac{\lambda_{34}-q_{34}-2k_{34}}{8_{13}} \\
& \quad \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\
& \quad \cdot \frac{(4\pi)^2}{(2q_{12}+1)(2q_{34}+1)} \sum_{m_{12}=-q_{12}}^{q_{12}} \sum_{m_{34}=-q_{34}}^{q_{34}} \\
& \quad \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi Y_{q_{12}, m_{12}}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{q_{12}, m_{12}}(\vartheta_2, \varphi_2) \\
& \quad \cdot Y_{q_{34}, m_{34}}^*(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{q_{34}, m_{34}}(\vartheta_4, \varphi_4) Y_{l_1, m_1}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{l_2, m_2}(\vartheta_2, \varphi_2) \\
& \quad \cdot Y_{l_3, m_3}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{l_4, m_4}(\vartheta_4, \varphi_4) \prod_{i=1}^4 \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i \quad . \tag{3-67}
\end{aligned}$$

Im vorliegenden Fall reduzieren sich die beiden unendlichen Reihen der Perkinsentwicklung von $r_{12}^{\lambda_{12}}$ und $r_{34}^{\lambda_{34}}$ auf jeweils einen Summanden, weil

bei der Winkelintegration

$$q_{12} = l_1 = l_2, \quad \text{und} \quad q_{34} = l_3 = l_4 \quad (3-68)$$

gelten muß. Mit den V -Integralen [27]

$$V(\alpha, \beta; m, n) = \int_0^\infty \int_0^y x^m y^n e^{-\alpha x - \beta y} dx dy \quad \text{mit} \quad 0 < x < y \quad (3-69)$$

kann die nötige Gebietsaufteilung für die Radialintegration formuliert werden, die unabhängig voneinander für $r_1 < r_2$ und $r_3 < r_4$ berücksichtigt werden muß. Es ergibt sich damit für das Gesamtintegral der Ausdruck

$$\begin{aligned} I_{2.2} &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, 0, 0, 0, 0, \lambda_{34} | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \\ &= (4\pi)^2 (-1)^{m_1 + m_3} \frac{1}{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)} \\ &\quad \cdot \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} C_{\lambda_{12}, l_1, k_{12}} [V(\alpha_1, \alpha_2; a_1 + 2 + l_1 + 2k_{12}, a_2 + 2 + \lambda_{12} - l_1 - 2k_{12}) \\ &\quad + V(\alpha_2, \alpha_1; a_2 + 2 + l_1 + 2k_{12}, a_1 + 2 + \lambda_{12} - l_1 - 2k_{12})] \\ &\quad \cdot \sum_{k_{34}=0}^{L_2(\lambda_{34})} C_{\lambda_{34}, l_3, k_{34}} [V(\alpha_3, \alpha_4; a_3 + 2 + l_3 + 2k_{34}, a_4 + 2 + \lambda_{34} - l_3 - 2k_{34}) \\ &\quad + V(\alpha_4, \alpha_3; a_4 + 2 + l_3 + 2k_{34}, a_3 + 2 + \lambda_{34} - l_3 - 2k_{34})]. \end{aligned} \quad (3-70)$$

3.2.2.3 Berechnung des Gesamtintegraltyps 2.3

Der Integraltyp 2.3

$$I_{2.3} = \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, 0, 0, 0, 0, 0 | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \quad (3-71)$$

weist nur eine einzige Korrelation auf, die nach dem bekannten Vorgehen nach Perkins entwickelt werden muß. Für das Gesamtintegral ergibt sich daher:

$$\begin{aligned} I_{2.3} &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, 0, 0, 0, 0, 0 | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \\ &= \sum_{q_{12}=0}^{L_1(\lambda_{12})} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{4\pi}{(2q_{12} + 1)} C_{\lambda_{12}, q_{12}, k_{12}} s_{12}^{q_{12} + 2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12} - q_{12} - 2k_{12}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\
& \cdot \sum_{m_{12}=-q_{12}}^{q_{12}} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\pi} Y_{q_{12}, m_{12}}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{q_{12}, m_{12}}(\vartheta_2, \varphi_2) \\
& \cdot Y_{l_1, m_1}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{l_2, m_2}(\vartheta_2, \varphi_2) \\
& \cdot Y_{l_3, m_3}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{l_4, m_4}(\vartheta_4, \varphi_4) \prod_{i=1}^4 \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i \quad . \quad (3-72)
\end{aligned}$$

Die Integration über alle Winkel liefert nur Beiträge ungleich Null, falls die Bedingungen

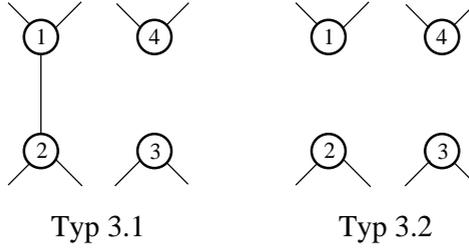
$$q_{12} = l_1 = l_2, \quad m_{12} = m_1 = -m_2 \quad \text{und} \quad l_3 = l_4 = m_3 = m_4 = 0 \quad (3-73)$$

erfüllt sind. Somit kann die Lösung des Integrals geschrieben werden als

$$\begin{aligned}
I_{2,3} &= \langle a_1, a_2, a_3, a_4 | \lambda_{12}, 0, 0, 0, 0 | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \\
&= (-1)^{m_1} \frac{4\pi}{2l_1 + 1} \\
& \cdot \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} C_{\lambda_{12}, l_1, k_{12}} [V(\alpha_1, \alpha_2; a_1 + 2 + l_1 + 2k_{12}, a_2 + 2 + \lambda_{12} - l_1 - 2k_{12}) \\
& + V(\alpha_2, \alpha_1; a_2 + 2 + l_1 + 2k_{12}, a_1 + 2 + \lambda_{12} - l_1 - 2k_{12})] \\
& \cdot A(\alpha_3; a_3) A(\alpha_4; a_4) \quad (3-74)
\end{aligned}$$

3.2.3 INTEGRALE ÜBER PRODUKTE UNKORRELIERTER RADIALFUNKTIONEN UND WINKELANTEILEN

Das Anwenden des Hamiltonoperators auf eine unkorrelierte Basisfunktion führt im ungünstigsten Fall auf Gesamtintegrale, die einen einzigen Korrelationsterm r_{ij}^{-1} aus dem Potentialanteil des Hamiltonoperators enthalten. Die Entwicklung des interelektronischen Abstands nach Perkins führt dann zu Winkelintegralen über maximal drei Kugelflächenfunktionen. Den häufigsten Fall stellen allerdings Gesamtintegrale ohne jeden interelektronischen Abstand dar. Somit lassen sich folgende Graphen unterscheiden.



3.2.3.1 Berechnung der Gesamtintegrale vom Typ 3.1

Das zu betrachtende Gesamtintegral läßt sich allgemein formulieren als

$$\begin{aligned}
 I_{3.1} &= \langle \bar{l}_1, \bar{m}_1, \bar{l}_2, \bar{m}_2, \bar{l}_3, \bar{m}_3, \bar{l}_4, \bar{m}_4 | \lambda_{12}, 0, 0, 0, 0, 0 | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \\
 &= \sum_{q_{12}=0}^{L_1(\lambda_{12})} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty C_{\lambda_{12}, q_{12}, k_{12}} S_{12}^{q_{12}+2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12}-q_{12}-2k_{12}} \\
 &\quad \cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\
 &\quad \cdot \frac{4\pi}{(2q_{12}+1)} \sum_{m_{12}=-q_{12}}^{q_{12}} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi Y_{q_{12}, m_{12}}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{q_{12}, m_{12}}(\vartheta_2, \varphi_2) \\
 &\quad \cdot Y_{l_1, m_1}^*(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{l_1, m_1}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{l_2, m_2}^*(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{l_2, m_2}(\vartheta_2, \varphi_2) \\
 &\quad \cdot Y_{l_3, m_3}^*(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{l_3, m_3}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{l_4, m_4}^*(\vartheta_4, \varphi_4) Y_{l_4, m_4}(\vartheta_4, \varphi_4) \\
 &\quad \cdot \prod_{i=1}^4 \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i \quad . \quad (3-75)
 \end{aligned}$$

Bei der Integration über die Winkel ϑ_3, φ_3 und ϑ_4, φ_4 erhält man nur dann einen Beitrag für den Fall, daß die Bedingungen

$$\bar{l}_3 = l_3, \quad \bar{m}_3 = m_3 \quad (3-76)$$

$$\bar{l}_4 = l_4, \quad \bar{m}_4 = m_4 \quad (3-77)$$

erfüllt sind. Führt man außerdem die Integration über die Dreierprodukte von Kugelflächenfunktionen über die Variablen ϑ_1, φ_1 und ϑ_2, φ_2 aus (3-34), ergibt sich für das Gesamtintegral

$$I_{3.1} = \langle \bar{l}_1, \bar{m}_1, \bar{l}_2, \bar{m}_2, \bar{l}_3, \bar{m}_3, \bar{l}_4, \bar{m}_4 | \lambda_{12}, 0, 0, 0, 0, 0 | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{q_{12}=0}^{L_1(\lambda_{12})} \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} \frac{4\pi}{(2q_{12}+1)} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty C_{\lambda_{12}, q_{12}, k_{12}} s_{12}^{q_{12}+2k_{12}} g_{12}^{\lambda_{12}-q_{12}-2k_{12}} \\
&\cdot r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\
&\cdot \sum_{m_{12}=-q_{12}}^{q_{12}} (-1)^{m_{12}+\bar{m}_1+\bar{m}_2} \\
&\cdot \sqrt{\frac{(2\bar{l}_1+1)(2l_1+1)(2q_{12}+1)}{4\pi}} \sqrt{\frac{(2\bar{l}_2+1)(2l_2+1)(2q_{12}+1)}{4\pi}} \\
&\cdot \begin{pmatrix} \bar{l}_1 & l_1 & q_{12} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{l}_1 & l_1 & q_{12} \\ -\bar{m}_1 & m_1 & -m_{12} \end{pmatrix} \\
&\cdot \begin{pmatrix} \bar{l}_2 & l_2 & q_{12} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{l}_2 & l_2 & q_{12} \\ -\bar{m}_2 & m_2 & m_{12} \end{pmatrix}. \tag{3-78}
\end{aligned}$$

Nicht alle Summanden der Reihe über q_{12} bleiben erhalten, sondern nur diejenigen, welche den Dreiecksbedingungen (3-37) der $3j$ -Symbole

$$|\bar{l}_1 - l_1| \leq q_{12} \leq \bar{l}_1 + l_1 \tag{3-79}$$

$$|\bar{l}_2 - l_2| \leq q_{12} \leq \bar{l}_2 + l_2 \tag{3-80}$$

genügen. Darüber hinaus folgt aus den Eigenschaften der $3j$ -Symbole (3-38), daß sich die Summe über die m_{12} auf Terme reduziert, für die

$$m_{12} = m_1 - \bar{m}_1 \quad \text{und} \quad m_{12} = \bar{m}_2 - m_2 \tag{3-81}$$

gelten muß.

Damit erhält man unter Berücksichtigung der Radialintegration folgenden Ausdruck für das Gesamtintegral:

$$\begin{aligned}
I_{3,1} &= \langle \bar{l}_1, \bar{m}_1, \bar{l}_2, \bar{m}_2, \bar{l}_3, \bar{m}_3, \bar{l}_4, \bar{m}_4 | \lambda_{12}, 0, 0, 0, 0 | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \\
&= \sqrt{(2\bar{l}_1+1)(2l_1+1)(2\bar{l}_2+1)(2l_2+1)} \\
&\cdot \sum_{q_{12}=\max(|\bar{l}_1-l_1|, |\bar{l}_2-l_2|)}^{\min(\bar{l}_1+l_1, \bar{l}_2+l_2)} \sum_{m_{12}=-q}^q (-1)^{m_{12}+\bar{m}_1+\bar{m}_2} \delta_{m_{12}, m_1+m_2} \delta_{m_{12}, \bar{m}_1+\bar{m}_2} \\
&\cdot \begin{pmatrix} \bar{l}_1 & l_1 & q_{12} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{l}_1 & l_1 & q_{12} \\ -\bar{m}_1 & m_1 & m_{12} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \cdot \begin{pmatrix} \bar{l}_2 & l_2 & q_{12} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{l}_2 & l_2 & q_{12} \\ -\bar{m}_2 & m_2 & m_{12} \end{pmatrix} \\
& \cdot \sum_{k_{12}=0}^{L_2(\lambda_{12})} C_{\lambda_{12}, q_{12}, k_{12}} [V(\alpha_1, \alpha_2; a_1 + 2 + q_{12} + 2k_{12}, a_2 + 2 + \lambda_{12} - q_{12} - 2k_{12}) \\
& + V(\alpha_2, \alpha_1; a_2 + 2 + q_{12} + 2k_{12}, a_1 + 2 + \lambda_{12} - q_{12} - 2k_{12})] \\
& \cdot A(\alpha_3; a_3 + 2) A(\alpha_4; a_4 + 2) \quad . \quad (3-82)
\end{aligned}$$

3.2.3.2 Berechnung der Gesamtintegrale vom Typ 3.2

Geht kein zusätzlicher Korrelationsterm mit in das Gesamtintegral ein, müssen die Gesamtintegrale einfach nur über Produkte über unkorrelierte Radialfunktionen und Kugelflächenfunktionen gelöst werden. Dadurch, daß keine zusätzlichen Kugelflächenfunktionen durch die Perkinsentwicklung berücksichtigt werden müssen, vereinfacht sich die Winkelintegration auf Integrale über Zweierprodukte von Kugelflächenfunktionen für alle Winkel ϑ_i, φ_i . Das Gesamtintegral läßt sich mithin wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned}
I_{3,2} &= \langle \bar{l}_1, \bar{m}_1, \bar{l}_2, \bar{m}_2, \bar{l}_3, \bar{m}_3, \bar{l}_4, \bar{m}_4 | 0, 0, 0, 0, 0, 0 | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \\
&= \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty r_1^{a_1+2} r_2^{a_2+2} r_3^{a_3+2} r_4^{a_4+2} e^{-\alpha_1 r_1 - \alpha_2 r_2 - \alpha_3 r_3 - \alpha_4 r_4} dr_1 dr_2 dr_3 dr_4 \\
& \quad \cdot \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^\pi Y_{l_1, m_1}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{\bar{l}_1, \bar{m}_1}^*(\vartheta_1, \varphi_1) \\
& \quad \cdot Y_{l_2, m_2}(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{\bar{l}_2, \bar{m}_2}^*(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{l_3, m_3}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{\bar{l}_3, \bar{m}_3}^*(\vartheta_3, \varphi_3) \\
& \quad \cdot Y_{l_4, m_4}(\vartheta_4, \varphi_4) Y_{\bar{l}_4, \bar{m}_4}^*(\vartheta_4, \varphi_4) \prod_{i=1}^4 \sin \vartheta_i d\vartheta_i d\varphi_i \quad . \quad (3-83)
\end{aligned}$$

Integration über alle ϑ_i und φ_i liefert nur einen Beitrag für

$$l_i = \bar{l}_i \quad \text{und} \quad m_i = \bar{m}_i \quad (i = 1, \dots, 4), \quad (3-84)$$

ansonsten hat das Gesamtintegral den Wert Null. Man erhält somit in diesem Fall:

$$\begin{aligned}
I_{3,2} &= \langle \bar{l}_1, \bar{m}_1, \bar{l}_2, \bar{m}_2, \bar{l}_3, \bar{m}_3, \bar{l}_4, \bar{m}_4 | 0, 0, 0, 0, 0, 0 | l_1, m_1, l_2, m_2, l_3, m_3, l_4, m_4 \rangle \\
&= A(\alpha_1; a_1 + 2) A(\alpha_2; a_2 + 2) A(\alpha_3; a_3 + 2) A(\alpha_4; a_4 + 2) \cdot \quad (3-85)
\end{aligned}$$

3.3 Die Hilfsintegrale

In diesem Abschnitt wird die Berechnung der Hilfsintegrale behandelt, die als Grundlage zur Lösung der Gesamtintegrale eingeführt wurden. Nur die Verwendung von numerisch stabilen Rekursionsformeln gewährleistet dabei eine effiziente Berechnung von Integralen für die gesuchten Intervalle der ganzzahligen Parameter f, g, h, i bei gegebenen Orbitalkoeffizienten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$.

3.3.1 A-INTEGRALE

Die Berechnung der A-Integrale

$$A(\alpha; f) := \int_0^{\infty} x^f e^{-\alpha x} dx \quad (3-86)$$

erfolgt mittels partieller Integration. Dabei erhält man die Rekursivformel

$$A(\alpha; f) = \begin{cases} \frac{f}{\alpha} A(\alpha; f-1) & \text{für } f > 0 \\ \frac{1}{\alpha} & \text{für } f = 0. \end{cases} \quad (3-87)$$

Praktisch werden alle benötigten A-Integrale iterativ für die entsprechenden Parameter berechnet.

3.3.2 V-INTEGRALE

Bei den zweidimensionalen V-Integralen

$$V(\alpha, \beta; f, g) := \int_0^{\infty} \int_0^y x^f y^g e^{-\alpha x - \beta y} dx dy \quad (3-88)$$

muß eine Fallunterscheidung bezüglich des Parameters g gemacht werden.

3.3.2.1 $g \geq 0$

Analog zu den A -Integralen wird auch hier eine stabile Rekursionformel herangezogen [27]:

$$V(\alpha, \beta; f, g) = \begin{cases} \frac{1}{\beta} [A(\alpha + \beta; f + g) + gV(\alpha, \beta; f, g - 1)] & \text{für } g > 0 \\ \frac{1}{\beta} A(\alpha + \beta; f) & \text{für } g = 0. \end{cases} \quad (3-89)$$

3.3.2.2 $-f - 1 \leq g < 0$

V -Integrale mit negativem g können numerisch stabil nur durch die Anwendung einer Rückwärtsrekursion erhalten werden:

$$V(\alpha, \beta; f, g) = \frac{1}{f + 1} [\alpha V(\alpha, \beta; f + 1, g) + A(\alpha + \beta; f + g + 1)]. \quad (3-90)$$

Nach ÖHRN und NORDLING [74] bestimmt man für gegebenes g den Startwert für das maximal benötigte f gemäß

$$V(\alpha, \beta; f, g) = \sum_{v=1}^N x_v \quad (3-91)$$

mit

$$x_v = \begin{cases} \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \frac{f + g + v}{f + v} x_{v-1} & \text{für } v > 0 \\ \frac{1}{\alpha} A(\alpha + \beta; f + g) & \text{für } v = 0. \end{cases} \quad (3-92)$$

Durch Wahl von genügend großen Werten von N kann der Startwert auf eine beliebige Anzahl von Stellen genau berechnet werden. Mit den angegebenen Beziehungen können alle benötigten V -Integrale vorweg iterativ berechnet werden.

3.3.3 W -INTEGRALE

Die W -Integrale

$$W(\alpha, \beta, \gamma; f, g, h) := \int_0^\infty \int_0^z \int_0^y x^f y^g z^h e^{-\alpha x - \beta y - \gamma z} dx dy dz \quad (3-93)$$

werden in Abhängigkeit des Vorzeichens des Parameters h behandelt.

3.3.3.1 $h \geq 0$

In diesem Fall findet folgende stabile Rekursionsbeziehung Verwendung:

$$W(\alpha, \beta, \gamma; f, g, h) = \begin{cases} \frac{1}{\gamma} [V(\alpha, \beta + \gamma; f, g + h) + hW(\alpha, \beta, \gamma; f, g, h - 1)] & \text{für } h > 0 \\ \frac{1}{\gamma} V(\alpha, \beta + \gamma; f, g) & \text{für } h = 0. \end{cases} \quad (3-94)$$

3.3.3.2 $-f - g - 2 \leq h < 0$

Für negative h wird auch hier auf eine stabile Rückwärtsrekursion zurückgegriffen:

$$W(\alpha, \beta, \gamma; f, g, h) = \frac{1}{h+1} [\alpha W(\alpha, \beta, \gamma; f+1, g, h) + V(\alpha + \beta, \gamma; f + g + 1, h)]. \quad (3-95)$$

ÖHRN und NORDLING [74] geben für die Berechnung des Startwertes für maximales f folgende Beziehung an:

$$W(\alpha, \beta, \gamma; f, g, h) = \frac{A(\alpha + \beta + \gamma; f + g + h + 1)}{(f + 1)(\alpha + \beta + \gamma)} \sum_{\mu=2}^N y_{\mu} \quad (3-96)$$

mit

$$y_{\mu} = \begin{cases} \frac{f+g+h+\mu}{f+g+\mu} \left(x_{\mu-1} + \frac{\alpha+\beta}{\alpha+\beta+\gamma} y_{\mu-1} \right) & \text{für } \mu > 1 \\ 0 & \text{für } \mu = 1, \end{cases} \quad (3-97)$$

$$x_{\mu} = \begin{cases} \frac{f+g+h+\mu}{f+g+\mu} \frac{\alpha}{\alpha+\beta+\gamma} x_{\mu-1} & \text{für } \mu > 1 \\ 1 & \text{für } \mu = 1. \end{cases} \quad (3-98)$$

Die W -Integrale können auf die angegebene Weise für alle benötigten Parameter iterativ vorwegberechnet werden.

3.3.4 X-INTEGRALE

Bei den vierdimensionalen X -Integralen

$$X(\alpha, \beta, \gamma, \delta; f, g, h, i) = \int_0^{\infty} \int_0^s \int_0^z \int_0^y x^f y^g z^h s^i e^{-\alpha x - \beta y - \gamma z - \delta s} dx dy dz ds \quad (3-99)$$

wird eine Fallunterscheidung bezüglich des Parameters i erforderlich.

3.3.4.1 $i \geq 0$

In diesem Fall verwendet man analog zu den V - und W -Integralen eine durch partielle Integration erhaltene stabile Rekursionsformel:

$$X(\alpha, \beta, \gamma, \delta; f, g, h, i) = \frac{1}{\delta} [iX(\alpha, \beta, \gamma, \delta; f, g, h, i-1) + W(\alpha, \beta, \gamma + \delta; f, g, h + i)]. \quad (3-100)$$

3.3.4.2 $-f - g - h - 3 \leq i < 0$

Für negative i muß man wieder auf die stabile Rückwärtsrekursion zurückgreifen:

$$X(\alpha, \beta, \gamma, \delta; f, g, h, i) = \frac{1}{f+1} [\alpha X(\alpha, \beta, \gamma, \delta; f+1, g, h, i) + W(\alpha + \beta, \gamma, \delta; f+g+1, h, i)]. \quad (3-101)$$

Den Startwert für maximales f erhält man dabei über

$$X(\alpha, \beta, \gamma, \delta; f, g, h, i) = \frac{A(\alpha + \beta + \gamma + \delta; f+g+h+i+1)}{(\alpha + \beta + \gamma + \delta)^2 (f+1)} \sum_{\lambda=3}^N z_{\lambda} \quad (3-102)$$

mit den rekursiv definierten Hilfsgrößen

$$z_{\lambda} = \begin{cases} \frac{f+g+h+i+\lambda}{f+g+h+\lambda} \left(y_{\lambda-1} + \frac{\alpha+\beta+\gamma}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} z_{\lambda-1} \right) & \text{für } \lambda > 1 \\ 0 & \text{für } \lambda = 1 \end{cases} \quad (3-103)$$

$$y_{\mu} = \begin{cases} \frac{f+g+h+i+\mu}{f+g+\mu} \left(x_{\mu-1} + \frac{\alpha+\beta}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} y_{\mu-1} \right) & \text{für } \mu > 1 \\ 0 & \text{für } \mu = 1 \end{cases} \quad (3-104)$$

$$x_{\nu} = \begin{cases} \frac{f+g+h+i+\nu}{f+\nu} \frac{\alpha}{\alpha+\beta+\gamma+\delta} x_{\nu-1} & \text{für } \nu > 1 \\ 1 & \text{für } \nu = 1. \end{cases} \quad (3-105)$$

Wie die anderen Hilfsintegrale werden auch die X -Integrale mittels der angegebenen Ausdrücke für alle benötigten Parameter iterativ vorwegberechnet.

3.4 Diskussion des Integrationsaufwands

Diese Diskussion soll geführt werden vor dem Hintergrund, inwieweit der in dieser Arbeit vorgestellte Ansatz potentiell auf atomare Systeme mit mehr als vier Elektronen ausgedehnt werden kann. Dieser Punkt ist von nicht geringer Bedeutung, denn Hylleraas–CI–Ansätze wurden bisher kaum zur Berechnung von Eigenwerten bei größeren Systemen angewendet. Die Ursachen dafür sollen in diesem Abschnitt behandelt werden.

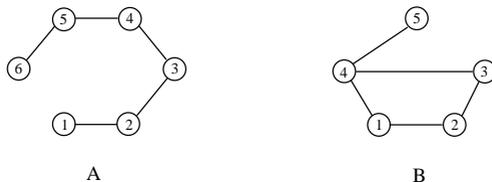
Betrachtet werden soll zum Vergleich der Hylleraas–CI–Ansatz mit „linked“ Korrelationstermen, wie er von Kleindienst und Lüchow in [43] beschrieben wurde. Allgemein ergibt sich dort der Ansatz der Wellenfunktion zu

$$\psi = \phi_0 + \sum_p \sum_{i < j} \phi_{ij}^{(p)} r_{ij}^p + \sum_{p,q} \sum_{i < j} \phi_{ijkl}^{(pq)} r_{ij}^p r_{kl}^q, \quad (3-106)$$

wobei die ϕ Linearkombinationen von Produkten von s-Slaterorbitalen $r_i^{n_i} e^{-\alpha_i r_i}$, $\alpha_i > 0$ darstellen. Bei der Berechnung der Matrixelemente für ein Atom mit N Elektronen müssen Integrale mit maximal fünf unterschiedlichen Korrelationstermen $u_k = r_{ij}$ ausgewertet werden:

$$\int \prod_{i=1}^5 u_i^{v_i} \prod_{i=1}^N r_i^{n_i} e^{-\alpha_i r_i} d\tau. \quad (3-107)$$

Die entstehenden Integraltypen lassen sich in bekannter Weise durch Graphen repräsentieren, in denen die Kanten für die Korrelationsterme stehen. Davon sollen einige Typen in Hinblick auf ihre Komplexität näher betrachtet werden:



Typ A stellt den denkbar ungünstigsten Fall bezüglich der Radialintegration dar. Das Integrationsgebiet muß für die s_{ij}, g_{ij} -Zerlegung gemäß den $6! = 720$ Permutationen von

$$r_1 < r_2 < r_3 < r_4 < r_5 < r_6 \quad (3-108)$$

aufgeteilt werden. Damit führt dieser Integraltyp zu Sechs-Elektronen-Integralen, die abkürzend durch Z-Hilfsintegrale formuliert werden können:

$$\begin{aligned}
 & Z(\alpha_1, \dots, \alpha_6; i, j, k, l, m, n) \\
 &= \int_0^\infty \int_0^u \int_0^t \int_0^s \int_0^z \int_0^y x^i y^j z^k s^l t^m u^n e^{-\alpha_1 x - \alpha_2 y - \alpha_3 z - \alpha_4 s - \alpha_5 t - \alpha_6 u} dx dy dz ds dt du
 \end{aligned} \tag{3-109}$$

$$\text{mit } 0 < x < y < z < s < t < u.$$

Bei Typ B muß bei der Radialintegration analog verfahren werden, allerdings sind hier nur fünf Elektronen bei der Gebietsaufteilung involviert. Damit wird das Integrationsgebiet entsprechend den $5! = 120$ Permutationen von

$$r_1 < r_2 < r_3 < r_4 < r_5 \tag{3-111}$$

zerlegt. Bei der anschließenden Integration müssen Fünf-Elektronen-Integrale gelöst werden, die Y-Hilfsintegrale

$$\begin{aligned}
 & Y(\alpha_1, \dots, \alpha_5; i, j, k, l, m) \\
 &= \int_0^\infty \int_0^t \int_0^s \int_0^z \int_0^y x^i y^j z^k s^l t^m e^{-\alpha_1 x - \alpha_2 y - \alpha_3 z - \alpha_4 s - \alpha_5 t} dx dy dz ds dt
 \end{aligned} \tag{3-112}$$

$$\text{mit } 0 < x < y < z < s < t.$$

Die Berechnung der Z-Integrale kann auf Y-Integrale zurückgeführt werden; entsprechend leitet sich die Lösung der Y-Integrale von den bekannten X-Integralen ab.

Betrachtet man kurz die Winkelintegration, so muß bei Typ B höchstens über Dreierprodukte von Kugelflächenfunktionen integriert werden, da sich drei Kanten an Knoten Nr. 4 treffen. Bei den übrigen Koordinaten, wie auch bei Typ A, resultieren nur Zweierprodukte von Kugelflächenfunktionen.

Geht man zu dem in dieser Arbeit vorgestellten Ansatz über, so ist festzuhalten, daß der Integrationsaufwand hier um ein Vielfaches geringer ist, da ausschließlich Vier-Elektronen-Integrale und keine komplizierten Sechs-

oder Fünf-Elektronen-Integrale gelöst werden müssen, deren Vorabberechnung nicht nur viel Rechenzeit kostet, sondern auch entsprechend viel Speicherplatz für die Hilfsintegralfelder erfordert. Das kann anhand einer Überschlagsrechnung leicht verdeutlicht werden. Es sei ein Fall angenommen, daß für ein Gesamtintegral 24 vierdimensionale X -Integralfelder benötigt werden, bei denen die Feldgrenzen bis 10 dimensioniert sind. Dann benötigt man für alle 24 X -Integrale einen Speicherplatz von $24 \cdot 10^4 \cdot 8 = 1.92 \cdot 10^6$ Bytes. Benötigt man hingegen für die Lösung eines Integrals vom Typ B 120 Y -Integrale, die genauso dimensioniert sind, ergeben sich schon $120 \cdot 10^5 \cdot 8 = 96 \cdot 10^6$ Bytes; bei 720 Z -Integralen für den Integraltyp A erreicht der Speicherbedarf sogar $720 \cdot 10^6 \cdot 8 = 5.76 \cdot 10^9$ Bytes.

Insgesamt bietet der hier diskutierte Ansatz durchaus das Potential, auch auf größere atomare Systeme ausgedehnt zu werden, bei denen der Aufwand einer Hylleraas-CI mit „linked“ Korrelationstermen nicht vertretbar ist.

3.5 Eigenwertberechnung mit dem Wielandt-Verfahren

Wie bereits in einem vorhergehenden Abschnitt erwähnt wurde (s. Seite 22), erfolgt die Berechnung der Eigenwerte durch Lösung des verallgemeinerten Eigenwertproblems (2-8), das allgemein auch geschrieben werden kann als

$$\mathbf{A}\vec{x} = \lambda\mathbf{B}\vec{x}. \quad (3-114)$$

Bei Standardverfahren, wie dem Householder-Verfahren, erfolgt dazu eine Transformation des verallgemeinerten in das spezielle Eigenwertproblem

$$\tilde{\mathbf{A}}\vec{x} = \lambda\vec{x}. \quad (3-115)$$

Sind die Eigenwerte der positiv definiten Matrix \mathbf{B} sehr klein, so kann dieser Weg nicht besritten werden, weil dies die erforderliche Division durch die Wurzeln der Eigenwerte von \mathbf{B} aus numerischen Gründen verhindern kann. Die Matrizen, die bei den Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit auftreten, sind schon ab Dimensionen $n > 100$ derart ungünstig konditioniert, daß auf ein alternatives Verfahren ausgewichen werden muß.

Ein geeignete Methode ist das in [91] beschriebene Wielandt-Verfahren, das auf inverser Iteration mit Shift beruht. Benutzt wurde die von LÜCHOW und KLEINDIENST in [65] vorgestellte Implementierung des Algorithmus,

auf den hier nicht im einzelnen eingegangen werden soll. Das Wielandt-Verfahren beruht darauf, daß das Spektrum der Matrix \mathbf{A} um einen Näherungswert Λ für den gesuchten Eigenwert λ verschoben wird.

$$(\mathbf{A} - \Lambda \mathbf{B})\vec{x} = (\lambda - \Lambda)\mathbf{B}\vec{x}. \quad (3-116)$$

Substituiert man nun $\mathbf{F}(\Lambda) = \mathbf{A} - \Lambda \mathbf{B}$, so erhält man eine neue Eigenwertgleichung

$$\mathbf{F}(\Lambda)\vec{x} = \mu \mathbf{B}\vec{x}, \quad (3-117)$$

mit der symmetrischen Matrix $\mathbf{F}(\Lambda)$ und den verschobenen Eigenwerten $\mu = \lambda - \Lambda$. Invertiert man das Spektrum durch Multiplikation mit $\tilde{\mu} = \mu^{-1}$, so ergibt sich

$$\mathbf{B}\vec{x} = \tilde{\mu} \mathbf{F}(\Lambda)\vec{x}. \quad (3-118)$$

Nach Umformung des verallgemeinerten in das spezielle Eigenwertproblem

$$\mathbf{F}^{-1}(\Lambda)\mathbf{B}\vec{x} = \tilde{\mu}\vec{x} \quad (3-119)$$

kann durch die Potenziteration [91]

$$\vec{z}_{k+1} = \mathbf{F}^{-1}(\Lambda)\mathbf{B}\vec{z}_k \quad (3-120)$$

der Eigenvektor \vec{x} zum Eigenwert λ , der dem Schätzwert Λ am nächsten liegt, angenähert werden:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \vec{z}_k = \vec{x}. \quad (3-121)$$

Je näher der Wert Λ am wahren Eigenwert λ liegt, desto schneller konvergiert das Verfahren gegen den Eigenvektor \vec{x} . Als Konvergenzkriterium zieht man den Rayleigh-Quotienten

$$R[\vec{z}_k] = \frac{\vec{z}_k^T \mathbf{A} \vec{z}_k}{\vec{z}_k^T \mathbf{B} \vec{z}_k} \quad (3-122)$$

heran, der gegen den gesuchten Eigenwert λ konvergiert:

$$\lim_{k \rightarrow \infty} R[\vec{z}_k] = \lambda. \quad (3-123)$$

Nichtlineare Optimierung

Jedem Energieeigenwert aus dem Rayleigh–Ritz–Verfahren kann ein oder mehrere Tupel der Orbitalparameter $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i$ zugeordnet werden. Die Bestimmung des niedrigsten Eigenwerts in Abhängigkeit von diesen Parametern ist ein typisches Problem der nichtlinearen Optimierung, für dessen Lösung in der Literatur zahlreiche Verfahren angegeben werden [23, 72, 78]. Die Wahl des Verfahrens wird dabei dadurch beeinflusst, daß jede Funktionswertberechnung eine Neuberechnung sämtlicher Hilfs- und Gesamtintegrale für die Ermittlung des Eigenwertes erfordert. Damit wird die Bestimmung des Funktionswertes zum bei weitem aufwendigsten Schritt beim Optimierungsprozeß. Noch mehr Aufwand würde die Berechnung analytischer Ableitungen des Funktionswerts erfordern; Verfahren, die dies erfordern, wie z.B. das Newton–Verfahren, wurden daher von vornherein nicht für die Optimierung in Betracht gezogen.

Für die Optimierungen im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Verfahren angewendet. Einerseits wurde das Nelder–Mead–Verfahren herangezogen, das sich eher durch eine leichte Implementierbarkeit als durch Effizienz bezüglich der benötigten Funktionswertberechnungen auszeichnet. Allerdings ist dieses Simplex–Verfahren im Fall kleiner Basisdimensionen, in dem die Funktionswerte schnell erhalten werden, eine gute Wahl für eine grobe Optimierung der nichtlinearen Parameter. Sind die Eigenwertberechnungen für größere Basen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Optimierungen, so leistet die Powell–Methode gute Dienste, weil sie in das Minimum gerichtet konvergiert.

4.1 Das Nelder–Mead–Verfahren

Das Nelder–Mead–Verfahren stellt eine modifizierte Simplex–Strategie dar. Dies bedeutet auf Begriffe der analytischen Geometrie übertragen, daß die n zu optimierenden Parameter $\xi_{1,\dots,n}$ Komponenten eines Ortsvektors x_1 des

\mathbb{R}^n darstellen:

$$x_1 = \begin{pmatrix} \bar{\xi}_1 \\ \bar{\xi}_2 \\ \vdots \\ \bar{\xi}_n \end{pmatrix}, \quad x_1 \in \mathbb{R}^n \quad . \quad (4-1)$$

Den Startsimplex erhält man nun dadurch, daß durch Addition eines festen Betrages δ zur i -ten Komponente n weitere Punkte erzeugt werden mit:

$$x_2 = \begin{pmatrix} \bar{\xi}_1 + \delta \\ \bar{\xi}_2 \\ \vdots \\ \bar{\xi}_n \end{pmatrix}, \quad x_3 = \begin{pmatrix} \bar{\xi}_1 \\ \bar{\xi}_2 + \delta \\ \vdots \\ \bar{\xi}_n \end{pmatrix}, \quad \dots, \quad x_{n+1} = \begin{pmatrix} \bar{\xi}_1 \\ \bar{\xi}_2 \\ \vdots \\ \bar{\xi}_n + \delta \end{pmatrix} \quad . \quad (4-2)$$

Im nächsten Schritt werden von allen $n + 1$ Punkten der Funktionswert berechnet. Sei dabei x_b der Punkt mit dem besten, d.h. kleinsten Funktionswert, der mit dem zweitkleinsten x_z und der mit dem größten Wert x_s . Weiterhin kann man mit \bar{x} den Schwerpunkt aller Punkte x_i ohne den schlechtesten Punkt x_s bezeichnen werden.

Der Optimierungsalgorithmus beginnt damit, daß der schlechteste Punkt x_s am Schwerpunkt \bar{x} gespiegelt wird, wodurch man den reflektierten Punkt x_r erhält.

$$x_r = \bar{x} + \alpha (\bar{x} - x_s) \quad . \quad (4-3)$$

Dabei bezeichnet α den sog. Reflexionskoeffizienten.

Nun wird für den neuen Punkt x_r der Funktionswert bestimmt. Ist dieser besser als der von x_b , gilt also $f(x_r) < f(x_b)$, bewegt man sich vermutlich in Richtung eines Minimums, weshalb man die Suche in der gleichen Richtung fortsetzen sollte. Mit dem Expansionskoeffizienten γ erhält man den Punkt x_e mit

$$x_e = \bar{x} + \gamma (x_r - \bar{x}), \quad \gamma > 1 \quad . \quad (4-4)$$

Gilt sogar $f(x_e) < f(x_b)$ dann wird der bisher beste Punkt x_b durch x_e ersetzt. Für den Fall $f(x_e) \geq f(x_b)$ substituiert man x_b durch x_r , da dann dieser Punkt besser ist.

Falls die Reflexionsrichtung ungünstig ist, d.h. gilt $f(x_r) > f(x_z)$, spiegelt man kontrahierend, indem man

$$x_k = \bar{x} + \beta (x_s - \bar{x}), \quad 0 < \beta < 1 \quad (4-5)$$

berechnet, wobei β der Kontraktionskoeffizient ist.

Im Falle, daß $f(x_k) \leq f(x_s)$ ist, ersetzt man x_s durch x_k , ansonsten werden alle Punkte gemäß

$$x_i = \frac{x_i + x_b}{2} \quad (4-6)$$

ersetzt.

Weiterhin wird untersucht, ob $f(x_r) \leq f(x_s)$ und $f(x_k) \leq f(x_s)$ gilt, denn dann wird x_s durch x_k substituiert mit

$$x_k = \bar{x} + \beta(x_r - \bar{x}) \quad . \quad (4-7)$$

Gilt allerdings $f(x_r) \leq f(x_s)$ und $f(x_k) > f(x_s)$, dann werden wieder alle Punkte ersetzt nach

$$x_i = \frac{x_i + x_b}{2} \quad . \quad (4-8)$$

Die Nelder–Mead–Methode verbraucht durch die große Anzahl von Funktionswertberechnungen entsprechend viel Rechenzeit. Bei flachen Minima kann sich dies besonders bemerkbar machen, wenn sich die Strategie im ungünstigsten Fall mit vielen Einzelschritten dem Minimum annähert.

Von Vorteil hingegen ist die Fähigkeit, daß Nebenminima durch Expansion wieder verlassen werden können. Nicht zuletzt ist dieses Verfahren für Problemstellungen mit beliebig vielen Parametern geeignet; durch die einfache Anpassungsmöglichkeit wird es dann trotz des mit mehreren Parametern verbundenen Rechenaufwands zur Methode der Wahl.

4.2 Das Powell-Verfahren

Das Powell-Verfahren gehört zu den Suchverfahren, die auf die Berechnung der Ableitungen der zu optimierenden Funktion verzichten. Ziel der Methode ist für ein n -dimensionales Problem die Bestimmung einer Menge von n linear unabhängigen, sogenannter konjugierten Richtungen. Die Funktion wird sukzessive für jede einzelne Dimension entlang der konjugierten Richtungen minimiert. Der der Methode zugrunde liegende Algorithmus soll im folgenden kurz erläutert werden [78].

Zu Beginn werden die Vektoren $u_i \in \mathbb{R}^n$, die die Optimierungsrichtungen repräsentieren, mit den Einheitsbasisvektoren e_i gleichgesetzt.

$$u_i = e_i \quad i = 1, \dots, n \quad (4-9)$$

Die folgende Abfolge von Schritten wird nun so lange wiederholt, bis das Abbruchkriterium für das Erreichen des Funktionsminimums erfüllt ist:

- (1) Die Startposition wird als Punkt P_0 bezeichnet.
- (2) Für alle $i = 1, \dots, n$ wird die Funktion ausgehend von Punkt P_{i-1} in Richtung u_i minimiert und der erreichte Zielpunkt als P_i gespeichert.
- (3) Für alle $i = 1, \dots, n - 1$ wird $u_i = u_{i+1}$ gleichgesetzt.
- (4) Die verbleibende Richtung u_n wird mit der Differenz der Ortsvektoren der Punkte P_n und P_0 belegt: $u_n = P_n - P_0$.
- (5) Die Funktion wird ausgehend von P_n in Richtung u_n minimiert; der enthaltene Punkt wird der neue Punkt P_0 .

Die im Algorithmus erforderliche Minimierung der Funktion in einer Dimension kann durch ein simples Verfahren wie z.B. inverse parabolische Interpolation [78] durchgeführt werden, das nur auf Funktionsaufrufe basiert und keine Ableitungen des Funktionswert erfordert. Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, daß der Powell-Algorithmus für die praktische Implementierung leicht modifiziert werden muß, um die lineare Unabhängigkeit der Richtungen u_i auch unter ungünstigen Umständen sicherzustellen.

Die Programmstruktur

Nachdem alle theoretischen Aspekte diskutiert worden sind, beschäftigt sich dieses Kapitel mit den wichtigsten Problemen ihrer Implementierung. Dabei wird auf den allgemeinen Aufbau des Programms ebenso eingegangen wie auf spezielle Datenstrukturen.

5.1 Allgemeine Gliederung des Programms

Der bestimmende Faktor für den Aufbau eines Programms zum Aufbau der Matrizen für die Eigenwertberechnung ist – wie schon bei der Lösung der Gesamtintegrale diskutiert wurde – der Ansatz der Basisfunktionen (2-15). Da der Ansatz aus einer Summe zweier Anteile besteht (im folgenden abkürzend als Radial- und Winkelfunktionen bezeichnet), resultiert eine Blockstruktur der Gesamtmatrizen, wie sie in Abbildung 5.1 verdeutlicht wird. Man unterscheidet dabei vier verschiedene Bereiche; in zwei Blöcken werden Radial- und Winkelfunktionen für die Integralberechnung jeweils mit Funktionen des gleichen Typs kombiniert, und in zwei weiteren Blöcken treten gemischte Kombinationen auf. Da die Matrizen symmetrisch sind, muß nur ein „gemischter“ Block berechnet werden; die Blöcke, die ausschließlich Radial- oder Winkelfunktionen enthalten, sind für sich genommen auch symmetrisch, und von ihren Matrixelementen muß nur eine Hälfte inklusive der Diagonalen berechnet werden. Als Konsequenz dieser Blockstruktur werden die Teilmatrizen von drei unabhängigen Teilprogrammen berechnet, anschließend zur Gesamtmatrix zusammengesetzt und für die Eigenwertberechnung diagonalisiert (s. Abbildung 5.2).

5.2 Aufbau einer Programmeinheit zur Matrixberechnung

Die unabhängigen Teilprogramme sind in ihrer jeweiligen Struktur vergleichbar; die Unterschiede liegen natürlich darin, daß sie Matrixelemente zu unterschiedlichen Funktionstypen berechnen und dadurch auch verschiedene Gesamtintegralroutinen verwenden.

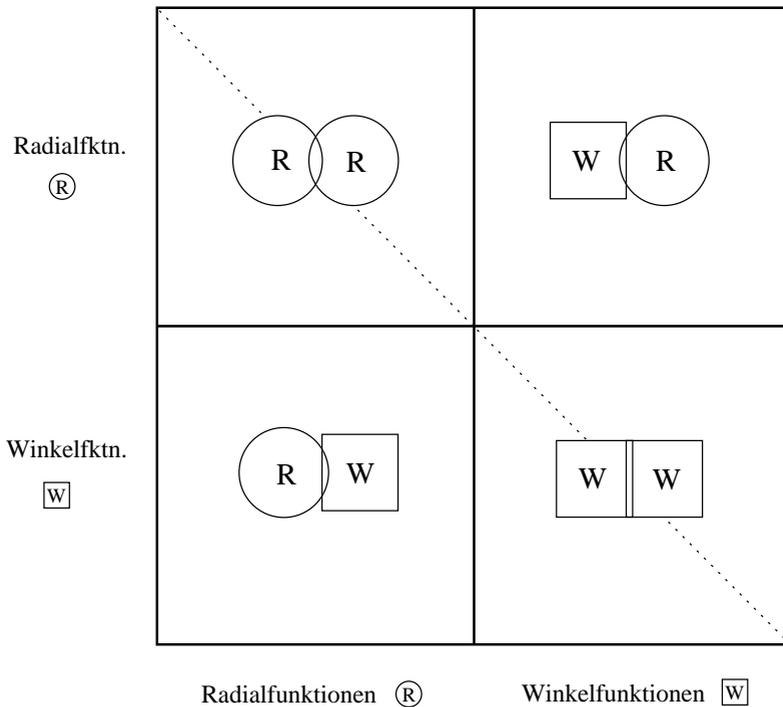


Abbildung 5.1: Struktur der Gesamtmatrix

Betrachtet man eine Programmeinheit zur Berechnung der Matrixelemente näher (s. Abbildung 5.3), so werden zu Beginn die Datenstrukturen für die verwendeten Basisfunktionen initialisiert. Es folgt eine Schleife über alle Permutationen des Antisymmetrierers (im Falle eines Vierelektronensystems $4! = 24$ Terme), innerhalb derer anschließend alle benötigten Hilfsintegrale für die aktuelle Permutation berechnet werden. Der Aufwand dafür ist in bestimmten Fällen nicht unerheblich, wie z.B. bei der Programmeinheit, die Kombinationen zweier Radialfunktionen verarbeitet. Dort werden für einen Gesamtintegraltyp X -Integrale benötigt, und es wird aus der Gesamtintegralformel deutlich (Gl. 3-50), daß für alle 24 Permutationen der vier Aufrufparameter $\alpha_1, \dots, \alpha_4$ die X -Integrale berechnet werden

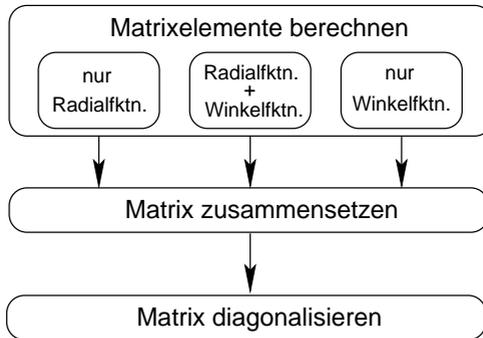


Abbildung 5.2: Dreiteilung des Gesamtprogramms

müssen. Nachdem die Hilfsintegrale zur Verfügung gestellt wurden, werden die Schleifen über die i Zeilen und j Spalten der Matrix durchlaufen. Dann kann für die aktuelle Permutation des Antisymmetrierers der Anteil des S -Matrizelementes berechnet werden und für die Bestimmung der Anteile der H -Matrizelemente sämtliche Terme des Hamiltonoperators (s. Seite 42) durchlaufen werden. In Abbildung 5.3 sind aus Gründen der Übersichtlichkeit bestimmte Programmprozeduren nicht gesondert aufgeführt worden, die mit der Berechnung der Matrixanteile verbunden sind. Dies betrifft die Abbildung der auftretenden Gesamtintegrale auf die implementierten Formeln durch entsprechende Permutationen und die Aufsummierung der Teilergebnisse.

5.3 Spezielle Aspekte der Implementierung

Bei der Realisierung des Programms zur Matrix- und Eigenwertberechnung in der Programmiersprache FORTRAN 77 müssen für verschiedenste Problemstellungen bei der Speicherung und Verarbeitung von Daten spezielle Lösungen erarbeitet werden. Gerade in Hinblick auf die Übertragbarkeit und Erweiterung des Programms auf größere Systeme ist es sinnvoll, im folgenden einige Strukturen näher zu betrachten.

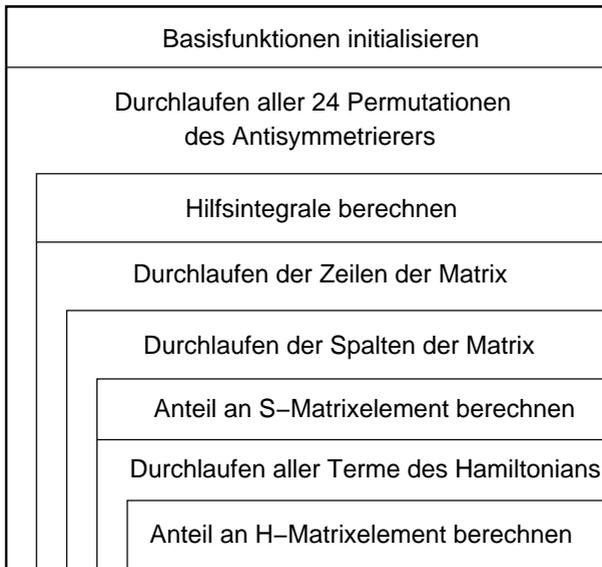


Abbildung 5.3: Aufbau einer Programmeinheit

5.3.1 DIE SPEICHERUNG DER \hat{L}^2 -EIGENFUNKTIONEN

Die \hat{L}^2 -Eigenfunktionen, die durch die Löwdinsche Projektionsoperatoren-methode (s. Abschnitt 2.3) erzeugt werden, sind nur schwerlich für die Speicherung in Datenstrukturen fester Größe (z.B. Arrays) geeignet, wenn man nicht die Zahl der zu verarbeitenden Eigenfunktionen von vornherein einschränken möchte. Die Ursache dafür liegt in der Tatsache, daß für unterschiedliche Elektronenkonfigurationen eine variable Anzahl linear unabhängiger Eigenfunktionen mit unterschiedlich vielen Termen berücksichtigt werden müssen. Deutlich wird dies, wenn man einige konkrete Beispiele von \hat{L}^2 -Eigenfunktionen zum Eigenwert $L(L + 1) = 0$ für unterschiedliche Elek-

tronenkonfigurationen betrachtet.

$$\begin{aligned}
 Y_{s^2 p^2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{0,0}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{0,0}(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{1,-1}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{1,1}(\vartheta_4, \varphi_4) \quad (5-1) \\
 &\quad - \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{0,0}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{0,0}(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{1,0}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{1,0}(\vartheta_4, \varphi_4) \\
 &\quad + \frac{1}{\sqrt{3}} Y_{0,0}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{0,0}(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{1,1}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{1,-1}(\vartheta_4, \varphi_4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y_{s^2 d^2} &= \frac{1}{\sqrt{5}} Y_{0,0}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{0,0}(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{2,-2}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{2,2}(\vartheta_4, \varphi_4) \quad (5-2) \\
 &\quad - \frac{1}{\sqrt{5}} Y_{0,0}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{0,0}(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{2,-1}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{2,1}(\vartheta_4, \varphi_4) \\
 &\quad + \frac{1}{\sqrt{5}} Y_{0,0}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{0,0}(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{2,0}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{2,0}(\vartheta_4, \varphi_4) \\
 &\quad - \frac{1}{\sqrt{5}} Y_{0,0}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{0,0}(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{2,11}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{2,-1}(\vartheta_4, \varphi_4) \\
 &\quad + \frac{1}{\sqrt{5}} Y_{0,0}(\vartheta_1, \varphi_1) Y_{0,0}(\vartheta_2, \varphi_2) Y_{2,2}(\vartheta_3, \varphi_3) Y_{2,-2}(\vartheta_4, \varphi_4)
 \end{aligned}$$

An diesen beiden Funktionen kann man gut erkennen, welche Größen in einer Datenstruktur erfaßt werden müssen. Dies sind im einzelnen:

- die Koeffizienten der Summanden
- die Parameter l_i und m_i der Kugelflächenfunktionen
- die Anzahl der Summanden in der aktuellen Eigenfunktion

Die eigentliche Datenstruktur ist nun wie folgt aufgebaut. Die Koeffizienten der Terme, die l_i und die m_i werden sequentiell in unabhängigen Datenarrays gespeichert. Die Daten einer weiteren Eigenfunktion werden einfach an die der vorigen angefügt. Eine weitere lineare Liste dient als Zeigerfeld, die die Arrays mit den Daten der Kugelflächenfunktionen indiziert. Hier wird für jede Eigenfunktion die Information erfaßt, wieviele Summanden von ihr gespeichert worden sind. Das Zeigerfeld wird mit der laufenden Funktionsnummer indiziert und die gespeicherten Werte zeigen auf den letzten Term der Funktion in den entsprechenden Kenndaten-Arrays (s. Abbildung 5.4). Besteht beispielsweise die erste Funktion aus drei Termen, so

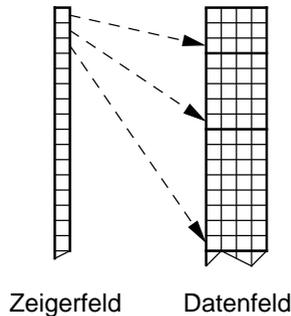


Abbildung 5.4: Datenstruktur zur Speicherung der L^2 -Eigenfunktionen

enthält der erste Eintrag der Zeigerliste den Wert Drei und zeigt so in den entsprechenden Arrays auf die Daten des letzten Terms der ersten Funktion. Der nächste Eintrag des Zeigerfelds enthält entsprechend die absolute Position der Daten des letzten Terms der zweiten Funktion usw. Allgemein gilt für die Daten der k -ten Funktion, daß sie in den Arrays in dem Indexbereich von $\text{zeigerfeld}(k-1)+1$ bis $\text{zeigerfeld}(k)$ lokalisiert sind.

Der Vorteil dieser Datenstruktur liegt darin, daß bis zu einer festgelegten Maximalgröße der Arrays beliebig Funktionen hinzugefügt werden können, ohne daß auf deren Reihenfolge oder der Anzahl ihrer Summanden Rücksicht genommen werden muß. Auf diese Weise wird der gewünschten Flexibilität bei der Wahl der Konfigurationen Rechnung getragen.

5.3.2 ANALYSE UND SELEKTION VON GESAMTINTEGRALEN

Bei der Berechnung der Matrizen müssen, wie bereits an anderer Stelle erwähnt (s. S. 54ff), die verschiedensten Typen von Gesamtintegralen berechnet werden. Da es aus Gründen der Effizienz nicht möglich ist, Integralformeln zu implementieren, die alle denkbaren Integraltypen berechnen, stellt sich das Problem, die auftretenden Typen zu selektieren und auf die jeweils korrekte Berechnungsprozedur zu verteilen. Anhand eines Beispiels wird in diesem Abschnitt die Vorgehensweise bei der Implementierung dieser Selektion erläutert.

Es sei der Fall angenommen, daß die Berechnung des Integraltyps aus Abb. 5.5 erfolgen soll. Nun müssen alle denkbaren Fälle aufgestellt werden,



Abbildung 5.5: Zielintegraltyp

die Permutationen des obigen Integraltyps darstellen und somit auch mit derselben Formel berechnet werden können. Im gegebenen Fall sind das alle Integrale, deren Graphen zwei Kanten aufweisen, die über einen gemeinsamen Knoten verbunden sind. Für diese muß die jeweilige Permutation ermittelt werden, die den Graphen des Ausgangsintegrals in den des Zielintegrals überführt (s. Abbildung 5.6). Im Programm läßt sich die Selektion mit Hil-

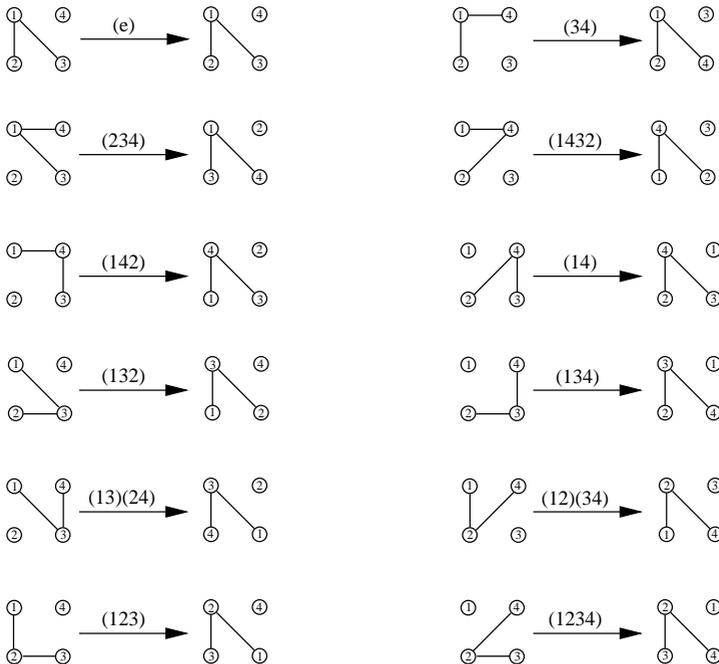


Abbildung 5.6: Permutation aller auftretenden Ausgangsintegrale

fe einfacher Datenstrukturen realisieren. Vorgegeben sind die beiden auftretenden Korrelationstypen, die beim Aufruf der Selektionsroutine übergeben werden. Es handelt sich um ganzzahlige Werte, die aus einer einfachen Nummerierung der möglichen Korrelationen resultieren ($\lambda_{12} \rightarrow 1, \dots, \lambda_{34} \rightarrow 6$). Diese Werte können im nächsten Schritt dazu verwendet werden, ein zweidimensionales Auswahlfeld zu indizieren, in dem für die jeweilige Kombination von Korrelationen gespeichert ist, welche der (in diesem Fall) zwölf Permutationen zur Anwendung kommen muß. Die passende Permutation kann aus einem Array aufgerufen werden, in dem die Ergebnisse der Permutation der Koordinaten abgelegt sind. Mit dem so permutierten Integral kann dann die Integralformel korrekt aufgerufen werden. In [Abbildung 5.7](#) sind alle Schritte der Auswahlprozedur noch einmal zusammenfassend dargestellt.

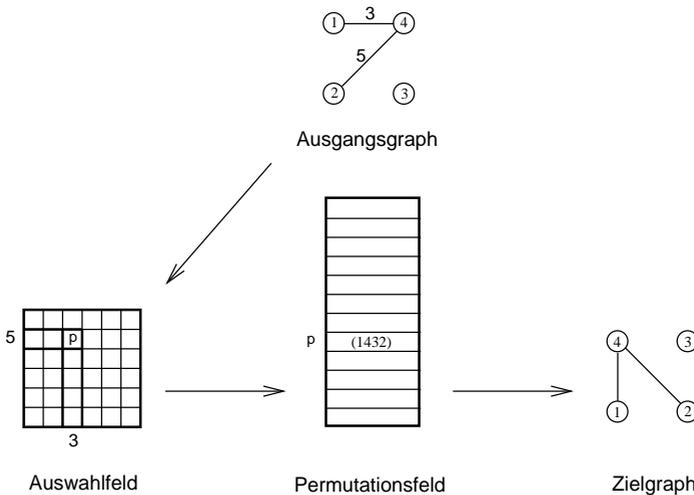


Abbildung 5.7: Ablauf der Auswahlprozedur

5.3.3 SPEICHERUNG VON INTEGRALEN IN HASH-TABELLEN

In einem Programm zur Matrixberechnung fallen viele Daten an, auf die wiederholt zugegriffen werden muß, und deren fallweise Neuberechnung inef-

fizient wäre. Ein typisches Beispiel dafür sind Gesamtintegrale, die im Falle für Rechnungen am Be-Atom durch ein Zehn-Tupel $(a, b, c, d, \lambda, \mu, \nu, \rho, \sigma, \omega)$ für einen gegebenen Satz Orbitalkoeffizienten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ charakterisiert sind. Die Speicherung in einem zehndimensionalen Array würde einen erheblichen Speicherplatzverbrauch bedeuten, außerdem würde ein Teil des allozierten Speichers ungenutzt bleiben, da nicht jedes denkbare Integraltupel tatsächlich benötigt wird.

Als dynamische Datenstrukturen frei von diesen Einschränkungen sind Hash-Tabellen [20, 52]. Die Idee hinter diesem Verfahren ist, aus dem Wert des zu speichernden Elementes seine Adresse in einer Tabelle mit m vielen Plätzen zu berechnen. Für Objekte mit einer komplexeren Struktur kombiniert man die charakteristischen Komponenten der Objekte zu dem Wert, der auf den Speicher abgebildet werden soll, dem sogenannten Schlüssel. Die eigentliche Abbildung der Schlüssel auf die m Speicherplätze leistet die Hash-Funktion

$$h : K \rightarrow 0, \dots, m - 1 \quad (5-3)$$

mit dem Schlüsselwertebereich K . Die Hash-Funktion sollte idealerweise die zu speichernden Schlüssel möglichst gleichmäßig über alle Speicherplätze verteilen und zudem effizient zu berechnen sein. Dabei kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß verschiedene Schlüssel auf denselben Speicherplatz von der Hash-Funktion h abgebildet werden, d.h. es tritt eine Kollision ein. Bei der Implementierung von Hash-Verfahren sind somit zwei Aspekte von Wichtigkeit: die Wahl der geeigneten Hash-Funktion und die Strategie zur Behandlung von Kollisionen.

Für die Wahl der Hash-Funktion hat sich bewährt, eine Variante der Divisionsmethode zu benutzen, bei der die Speicheradresse durch den Rest der Modulo-Division des Schlüsselwertes durch die Tabellengröße erhalten wird

$$h(K) = K \bmod M. \quad (5-4)$$

Natürlich sollte dabei das M so günstig gewählt werden, daß möglichst viele Kollisionen vermieden werden. KNUTH [52] empfiehlt, daß M zu diesem Zweck prim sein sollte.

Die Behandlung von Kollisionen ist ein kritischer Punkt bei der Implementierung. Sind die Kollisionen durch die Größe der Tabelle oder die Auswahl der Hash-Funktion so selten, daß sie vernachlässigbar oft auftreten, kann eventuell sogar auf eine Kollisionsstrategie verzichtet werden. Dann

sollten aber die Daten, die nicht mehr gespeichert werden können, mit vertretbarem Aufwand bei Bedarf neu berechnet werden können. Eine übliche Methode, Kollisionen zu berücksichtigen, ist das offene Hashing, bei dem die Einträge eine lineare Liste von Schlüsselns zum gleichen Adreßwert darstellen (s. Abbildung 5.8). Tritt eine Kollision ein, so wird einfach die entspre-

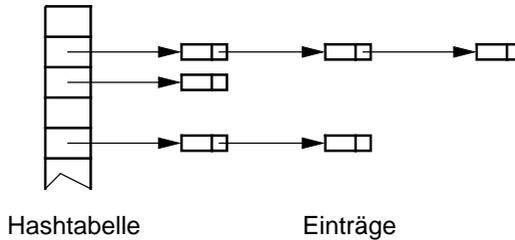


Abbildung 5.8: Kollisionsbehandlung beim offenen Hashing

chende Liste um ein Element ergänzt. Bei der Implementierung in FORTRAN müssen diese dynamischen Datenstrukturen durch statische Tabellen ersetzt werden.

II ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Durchgeführte Berechnungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der durchgeführten Rechnungen vorgestellt und mit Literaturdaten verglichen. Alle Energieeigenwerte sind als nicht-relativistische obere Schranken mit unendlicher Kernmasse (nicht massebehaftet) berechnet worden und werden in atomaren Einheiten (a.u.) angegeben.

6.1 Testrechnungen für den Grundzustand des Be-Atoms

Um die Korrektheit des Eigenwertprogramms zu überprüfen, wurden Testrechnungen mit Basisfunktionen durchgeführt, die aus einer Hylleraas-CI-Rechnung von SIMS und HAGSTROM für den Grundzustand (2^1S) des Berylliums stammen [81]. Dabei können nur die ersten drei Terme der Literaturstelle für den Vergleich herangezogen werden, weil die weiteren Terme nicht denen aus dem Ansatz der vorliegenden Arbeit entsprechen. Dennoch werden mit den Testfunktionen sowohl unkorrelierte und korrelierte Radialfunktionen (Terme 1 und 3), als auch Produkte von unkorrelierten Radialfunktionen und \hat{L}^2 -Eigenfunktionen (Term 2) für die Eigenwertberechnung verwendet, und testen somit alle Teile des Programms zur Matrizenberechnung aus.

Term-Nr.	Konfiguration	berechnete Energie E [a.u.]	E_{Lit} [81] [a.u.]
1	$1s^2 2s^2$	-14.556739	-14.55674
2	$1s^2 2p^2$	-14.596877	-14.59688
3	$1s^2 2s^2 r_{12}$	-14.622957	-14.62296

Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten und belegen an diesem Beispiel die Korrektheit des Programms.

Weitere Testrechnungen am Grundzustand sollen dazu dienen, den Einfluß von Winkeltermen zu unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen auf die Qualität der Energieschranken zu untersuchen. Dabei wurden für alle

Rechnungen 50 Radialfunktionen und 10 Winkelfunktionen der jeweiligen Konfiguration herangezogen. Neben dem Energieeigenwert als Qualitätskriterium wurden auch der maximale Eigenvektorkoeffizient der Winkelterme als Maß für den Beitrag, den die Terme zur Wellenfunktion liefern, ausgewertet.

Konfiguration	Energie [a.u.]	max. Eigenvektorkoeffizient der Winkelterme
$s^2 p^2$	-14.661546	0.52
$s^2 d^2$	-14.660827	0.09
$s^2 f^2$	-14.660792	0.03

Deutlich ist zu erkennen, daß die $s^2 p^2$ -Konfiguration den höchsten Beitrag zur Wellenfunktion liefert und damit für die gegebene Basis der beste Energieeigenwert berechnet werden kann. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde bei den weiteren Rechnungen nur Winkelfunktionen verwendet, die auf der Konfiguration $s^2 p^2$ basieren.

6.2 Rechnungen für den ersten angeregten Zustand des Be-Atoms

In Vorfeld der Rechnungen mußten Überlegungen getroffen werden, wie die Orbitalparameter $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ günstig gewählt werden können. Argumentiert man vom Orbitalbild her, so sollte man für die angeregten 1S Zustände des Be-Atoms mit den Elektronenkonfigurationen $1s^2 2s n s$, $n > 2$ gleiche Orbitalparameter für die $1s^2$ -Elektronen ansetzen können, ohne daß die Variationsbreite der Orbitalkoeffizienten zu stark eingeschränkt wird. Dadurch kann der Rechenaufwand bei der Optimierung der Parameter natürlich deutlich verringert werden. Für die durchgeführten Rechnungen gilt damit durchgehend $\alpha = \beta$.

Tabelle 6.1: Konvergenzpattern der Energien des 3^1S -Zustands des Be-Atoms bei Erweiterung der Basis durch Winkelfunktionen

Basisdimension		berechnete Energie E [a.u.]
Radialterme	Winkelterme	
150	10	-14.41397088
150	20	-14.41402725
150	30	-14.41405835
150	40	-14.41407287
150	50	-14.41408792
150	56	-14.41408884
$\alpha_R = \beta_R = 4.024, \gamma_R = 1.004, \delta_R = 0.4439$		
$\alpha_W = \beta_W = 4.000, \gamma_W = 1.310, \delta_W = 0.8400$		

Beim ersten angeregten 1S -Zustand (3^1S) des Berylliumatoms wurden die Orbitalkoeffizienten für eine Gesamtbasisdimension von 160 Funktionen durch das Nelder–Mead– bzw. Powell–Verfahren optimiert. Die Basis setzte sich dabei zusammen aus 150 Radialfunktionen des Typs

$$(a,b,c,d|\lambda,\mu,\nu,\rho,\sigma,\omega)^{(r)} := r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d r_{12}^\lambda r_{13}^\mu r_{14}^\nu r_{23}^\rho r_{24}^\sigma r_{34}^\omega e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \quad (6-1)$$

und aus 10 Winkelfunktionen projiziert für die $s^2 p^2$ -Konfiguration

$$[a,b,c,d]_{s^2 p^2}^{(W)} := r_1^a r_2^b r_3^c r_4^d e^{-\alpha r_1 - \beta r_2 - \gamma r_3 - \delta r_4} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} [Y_{0,0}(1)Y_{0,0}(2)Y_{1,-1}(3)Y_{1,1}(4) - Y_{0,0}(1)Y_{0,0}(2)Y_{1,0}(3)Y_{1,0}(4) + Y_{0,0}(1)Y_{0,0}(2)Y_{1,1}(3)Y_{1,-1}(4)] \quad (6-2)$$

Die Radialfunktionen werden in Anlehnung an die Arbeit von BÜSSE [8] quersummenorientiert konstruiert, d.h. diese Funktionen werden mit wachsender Quersumme

$$\Omega = a + b + c + d + \lambda + \mu + \nu + \rho + \sigma + \omega \quad (6-3)$$

der Exponenten sortiert. Zusätzlich wurde der Radialbasisanteil systematisch um ein Drittel der Funktionen ausgedünnt, um schon bei kleinen Basisdimensionen Terme höherer Ordnung zu berücksichtigen.

Tabelle 6.2: Konvergenzpattern der Energien des 3^1S -Zustands des Be-Atoms bei Erweiterung der Basis durch Radialfunktionen

Basisdimension		berechnete Energie E [a.u.]
Radialterme	Winkelterme	
150	10	-14.41397088
200	10	-14.41477021
250	10	-14.41568682
300	10	-14.41588008

$\alpha_R = \beta_R = 4.024, \gamma_R = 1.004, \delta_R = 0.4439$
 $\alpha_W = \beta_W = 4.000, \gamma_W = 1.310, \delta_W = 0.8400$

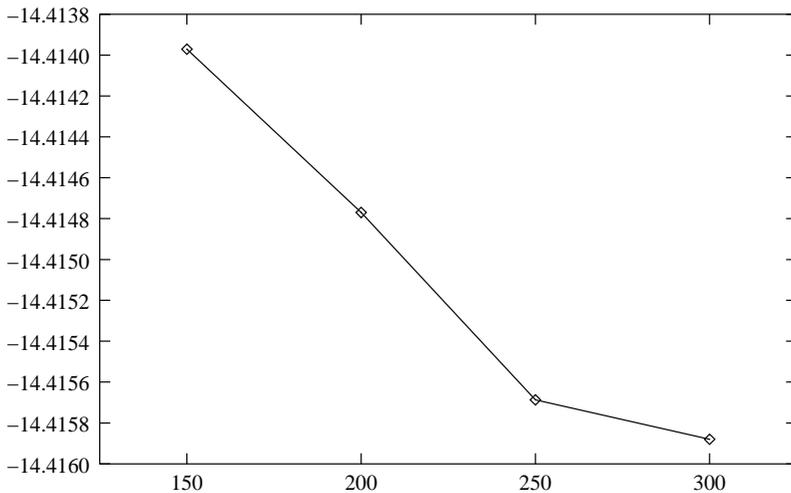


Abbildung 6.1: Konvergenz der Energie in Abhängigkeit von der Anzahl der Radialterme

Bei den Winkelfunktionen wurden Konfigurationen der Form $(ns)^2 (n'p)^2$ verwendet, um Anteile zur Wellenfunktion hinzuzufügen, die den Winkelraum ausschöpfen. Bereits bei der erwähnten früheren

Hylleraas-CI-Rechnung [81] am Be-Grundzustand ist der gewichtige Anteil der p^2 -Konfigurationen an der Güte der Wellenfunktion deutlich geworden. Außerdem wurde bei den Testrechnungen am Grundzustand in dieser Arbeit (s. Abschnitt 6.1) deutlich, daß die Beiträge höherer Konfigurationen gering sind. Alle verwendeten Radial- und Winkelortsbasisfunktionen werden im Anhang (S.115) tabelliert angegeben.

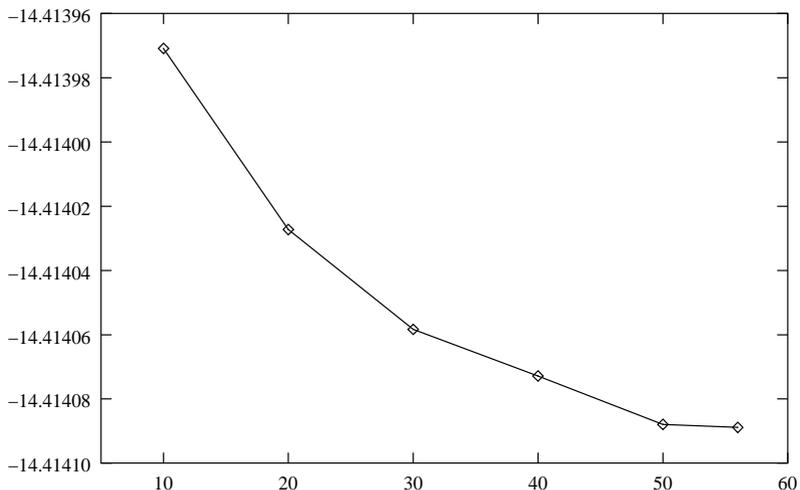


Abbildung 6.2: Konvergenz der Energie in Abhängigkeit von der Anzahl der Winkelterme

Mit den gegebenen Orbitalparametern wurde dann die Basis systematisch erweitert, sowohl durch Radial- als auch Winkelterme, um das Konvergenzverhalten der Basis zu untersuchen. Es stellte sich als Nebeneffekt dabei heraus, daß die Hinzunahme von Winkeltermen zu numerischen Problemen bei der Diagonalisierung der Matrizen führte, so daß die Konvergenz des Wielandt-Verfahrens beeinträchtigt wurde. Diese Probleme traten auch bei der Optimierung der Parameter auf, so daß der Parametersatz für 160 Funktionen ebenfalls für die größeren Basisdimensionen verwendet wurde.

In den Tabellen 6.1 und 6.2 sind die entsprechenden Ergebnisse aufgelistet; in den Abbildungen 6.1 und 6.2 wird das Konvergenzverhalten zusätzlich visualisiert.

6.3 Rechnungen für den zweiten angeregten Zustand des Be-Atoms

Bei diesem angeregten Zustand (4^1S) des Be-Atoms machten sich die bereits am nächstniedrigeren Zustand festgestellten numerischen Probleme noch stärker bemerkbar, die die Optimierung der Orbitalkoeffizienten stark erschwerten. Dennoch konnte dieser Zustand für eine Auswahl von Basissätzen mit zufriedenstellenden Ergebnissen approximiert werden. Die dabei verwendeten Basisfunktionen entsprechen, abgesehen von der Dimension, denen der Rechnungen beim 3^1S -Zustand.

Tabelle 6.3: Energien des 4^1S -Zustands des Be-Atoms für verschiedene Basisdimensionen und Orbitalkoeffizienten

\dim_R	\dim_W	$\alpha_R=\beta_R$	γ_R	δ_R	$\alpha_W=\beta_W$	γ_W	δ_W	E [a.u.]
30	10	3.78	0.095	1.15	3.96	5.95	8.00	-14.3699501
30	20	3.79	1.13	5.24	1.96	5.95	8.00	-14.3702187
50	10	4.75	0.947	0.398	5.00	1.31	0.840	-14.3706389

Die Tabelle 6.3 enthält die entsprechenden Energien für die zugehörigen Basisdimensionen und Orbitalkoeffizienten.

6.4 Diskussion und Vergleich mit Literaturdaten

In diesem Abschnitt soll die Qualität der erhaltenen Ergebnisse durch Vergleich mit Werten aus der Literatur diskutiert werden. Ein direkter Vergleich

Tabelle 6.4: Vergleich mit Literaturwerten für den 3^1S -Zustand von Be

E [a.u.]	Methode	Literatur
-14.380063	V-U CCSD/R Methode	[28]
-14.406653	Hylleraas-CI, 267 Funktionen	[8]
-14.415880	Hylleraas-CI, 310 Funktionen	Diese Arbeit

(s. Tabelle 6.4) mit einer Hylleraas-CI-Rechnung kann mit den von BÜSSE er-

haltenen Daten [8] durchgeführt werden. Dessen Ergebnis liegt über 9 *m a.u.* über den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen besten Ergebnis und wird bereits für kleinere Basisdimensionen übertroffen (s. Tabelle 6.2). Auch die Valence–Universal Coupled–Cluster–Rechnung von JANKOWSKI und MAL-LINOWSKI liefert deutlich schlechtere Ergebnisse. Aus dem Vergleich folgt, daß der Wert aus der vorliegenden Arbeit den bisher besten theoretischen Wert für den 3^1S –Zustand des Be–Atoms darstellt.

Tabelle 6.5: Vergleich mit Literaturwerten für den 4^1S –Zustand von Be

E [a.u.]	Methode	Literatur
-14.318362	Hylleraas-CI, 267 Funktionen	[8]
-14.370638	Hylleraas-CI, 60 Funktionen	Diese Arbeit

Für den 4^1S –Zustand des Berylliumatoms wurde ein vergleichbar gutes Ergebnis erzielt, obwohl wegen numerischer Probleme nur eine Basisfunktion mit 60 Termen verwendet wurde. Der Eigenwert nach BÜSSE ist um 52 *m a.u.* schlechter, und somit ist in dieser Arbeit der bisher beste theoretische Wert für den 4^1S –Zustand des Be–Atoms berechnet worden.

Tabelle 6.6: Vergleich der theoretisch berechneten Anregungsenergien des Übergangs $2^1S - 3^1S$ mit experimentellen Daten

Anregungsenergie [eV]	Methode	Literatur
7.094039	Hylleraas–CI	[8]
6.842957	Hylleraas–CI	diese Arbeit
6.779119	Experiment	[67]

Für den Vergleich mit experimentellen Daten wurden aus den besten theoretischen Ergebnissen der Literatur und der vorliegenden Arbeit Anregungsenergien in eV für die Übergänge vom Grundzustand zum ersten bzw. zweiten angeregten Zustand des Berylliumatoms berechnet. Als Grundzustandsenergie wurde dabei der beste von BÜSSE erhaltene Wert von -14.667354 a.u. eingesetzt. Die Daten für den Vergleich sind in den Tabellen 6.6 und 6.7 zusammengefaßt.

Tabelle 6.7: Vergleich der theoretisch berechneten Anregungsenergien des Übergangs $2^1S - 4^1S$ mit experimentellen Daten

Anregungsenergie [eV]	Methode	Literatur
9.496560	Hylleraas-CI	[8]
8.092776	Hylleraas-CI	diese Arbeit
8.089393	Experiment	[67]

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen theoretischen Anregungsenergien weisen sowohl für den Übergang $2^1S - 3^1S$, als auch für den Übergang $2^1S - 4^1S$ eine gute Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen Daten auf. Die Abweichung beträgt dabei weniger als 0.07 eV und ist damit signifikant geringer als die der auf der Literatur [8] basierenden theoretischen Anregungsenergien.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die bislang besten oberen Schranken für die beiden ersten angeregten $1S$ -Zustände des Berylliumatoms mit dem Rayleigh–Ritz–Verfahren unter Annahme unendlicher Kernmasse zu berechnen, wobei gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten erzielt wurde. Im einzelnen wurden für die 3^1S - und 4^1S -Zustände

$$E_{3^1S} = -14.415880 \text{ a.u.} \quad \text{und} \quad E_{4^1S} = -14.370638 \text{ a.u.}$$

als Schranken erhalten. Diese Variationswerte wurden mittels einer Variante der Hylleraas–CI–Methode gewonnen, bei der die Basisentwicklung zwei verschiedene Typen von Ortsbasisfunktionen aufweist. Die Radialortsbasisfunktionen

$$\phi_i^{(r)} = r_{pq}^{\lambda_{pq,i}} \prod_{k=1}^n r_k^{a_{k,i}} e^{-\alpha_{k,i} r_k},$$

$$\text{mit } p, q \in \{1, \dots, n\}, p < q \quad \text{und} \quad \lambda_{pq,i}, a_{k,i} \in \mathbb{N}_0, \quad \alpha_{k,i} \in \mathbb{R}^+.$$

enthalten explizit einen Elektron–Elektron–Abstand pro Basisfunktion als Variable, während die Winkelortsbasisfunktionen

$$\phi_j^{(w)} = \prod_{k=1}^n r_k^{a_{k,j}} e^{-\alpha_{k,j} r_k} \sum_{v=1}^s \tilde{c}_{v,j} \prod_{k=1}^n Y_{l_{kvj}, m_{kvj}}(\vartheta_k, \varphi_k)$$

$$\text{mit } a_{k,j} \in \mathbb{N}_0, \quad \alpha_{k,j} \in \mathbb{R}^+, \quad \tilde{c}_{v,j} \in \mathbb{R}$$

Linearkombinationen von Kugelflächenfunktionen enthalten, die als Eigenfunktionen des Drehimpulsoperators \hat{L}^2 zum Eigenwert $L(L+1) = 0$ konstruiert worden sind. Die bei der Eigenwertberechnung benötigten Integrale wurden systematisch kategorisiert und auf effiziente Lösungsformeln zurückgeführt. Dabei wird gezeigt, daß der Ansatz den Vorteil bietet, daß bei seiner Anwendung auf Atome mit mehr als vier Elektronen auch nur Vier–Elektronen–Integrale gelöst werden müssen. Dadurch eröffnet der Ansatz

die Möglichkeit, auch größere atomare Systeme berechnen zu können, bei denen der Aufwand eines Hylleraas-Ansatzes mit mehreren Korrelationstermen pro Basisfunktion nicht vertretbar ist.

Bei der Implementierung des Programms wurden spezielle Datenstrukturen zur Konstruktion der Basisfunktionen, sowie Einteilung, Berechnung und Speicherung der Integrale entwickelt.

Im Zuge der Energieeigenwertberechnungen wurden die Energien bezüglich der nichtlinearen Parameter $\alpha_1, \dots, \alpha_4$ optimiert; ebenso wurde untersucht, welchen Einfluß die Wahl der Ortsbasisfunktionen auf die Qualität der Rechnungen besitzt.

Anhang

Verwendete Basisfunktionen

Die bei den Rechnungen verwendeten Radialortsbasisfunktionen werden in der folgenden Tabelle als Potenztupel aufgelistet. Dabei entsprechen $\{a,b,c,d\}$ den Potenzen der r_i in Gleichung (6-1). Weiterhin bezeichnet λ_{korr} die Potenz des Korrelationsterms vom Typ *korr*, wobei *korr* aus einer Nummerierung einer sortierten Liste der sechs möglichen Korrelationsterme resultiert:

$$korr \in \{1,2,3,4,5,6\} \leftarrow \{r_{12}, r_{13}, r_{14}, r_{23}, r_{24}, r_{34}\} \quad (8-1)$$

Die für die Rechnungen benutzten Winkelortsbasisfunktionen werden entsprechend Gleichung (6-2) aufgeführt, wobei das Tupel $\{l_1, l_2, l_3, l_4\} = \{0,0,1,1\}$ impliziert, daß die Basisfunktionen die \hat{L}^2 -Eigenfunktion für die $s^2 p^2$ -Elektronenkonfiguration enthalten. Die Winkelortsbasisfunktionen vom Typ (A) wurden für die Berechnungen in Tabelle 6.1 herangezogen; für alle übrigen Rechnungen wurden die Winkelfunktionen vom Typ (B) verwendet.

Verwendete Radialortsbasisfunktionen

Nr.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	λ_{korr}	<i>korr</i>
	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	1	1
	0	0	0	0	1	6
	0	0	0	1	0	0
5	0	0	0	0	2	1
	0	0	0	0	2	2
	0	0	0	1	1	1
	0	0	0	1	1	2
	0	0	0	1	1	6

Verwendete Radialortsbasisfunktionen

10	0	0	0	2	0	0
	0	1	0	0	1	1
	0	1	0	0	1	2
	0	1	0	0	1	6
	0	1	0	1	0	0
15	1	1	0	0	0	0
	0	0	0	0	3	1
	0	0	0	0	3	6
	0	0	0	1	2	1
	0	0	0	1	2	3
20	0	0	0	1	2	6
	0	0	0	2	1	2
	0	0	0	2	1	3
	0	0	0	3	0	0
	0	0	1	1	1	1
25	0	0	1	1	1	6
	0	0	1	2	0	0
	0	1	0	0	2	2
	0	1	0	0	2	4
	0	1	0	1	1	1
30	0	1	0	1	1	2
	0	1	0	1	1	4
	0	1	0	1	1	5
	0	1	0	2	0	0
	0	1	1	1	0	0
35	0	2	0	0	1	2
	0	2	0	0	1	4
	0	2	0	1	0	0
	0	3	0	0	0	0
	1	1	0	0	1	2
40	1	1	0	0	1	6
	1	2	0	0	0	0
	0	0	0	0	4	1

Verwendete Radialortsbasisfunktionen

	0	0	0	0	4	6
	0	0	0	1	3	1
45	0	0	0	1	3	3
	0	0	0	1	3	6
	0	0	0	2	2	2
	0	0	0	2	2	3
	0	0	0	3	1	1
50	0	0	0	3	1	2
	0	0	0	3	1	6
	0	0	0	4	0	0
	0	0	1	1	2	2
	0	0	1	1	2	6
55	0	0	1	2	1	2
	0	0	1	2	1	3
	0	0	1	3	0	0
	0	0	2	2	0	0
	0	1	0	0	3	2
60	0	1	0	0	3	4
	0	1	0	1	2	1
	0	1	0	1	2	2
	0	1	0	1	2	4
	0	1	0	1	2	5
65	0	1	0	2	1	1
	0	1	0	2	1	2
	0	1	0	2	1	4
	0	1	0	2	1	5
	0	1	0	3	0	0
70	0	1	1	1	1	1
	0	1	1	1	1	4
	0	1	1	1	1	6
	0	2	0	0	2	1
	0	2	0	0	2	2
75	0	2	0	0	2	6

Verwendete Radialortsbasisfunktionen

	0	2	0	1	1	1
	0	2	0	1	1	3
	0	2	0	1	1	4
	0	2	0	1	1	6
80	0	2	0	2	0	0
	0	3	0	0	1	1
	0	3	0	0	1	2
	0	3	0	0	1	6
	0	3	0	1	0	0
85	1	1	0	0	2	1
	1	1	0	0	2	2
	1	1	0	1	1	1
	1	1	0	1	1	2
	1	1	0	1	1	6
90	1	1	0	2	0	0
	1	2	0	0	1	1
	1	2	0	0	1	2
	1	2	0	0	1	6
	1	2	0	1	0	0
95	2	2	0	0	0	0
	0	0	0	0	5	1
	0	0	0	0	5	6
	0	0	0	1	4	1
	0	0	0	1	4	3
100	0	0	0	1	4	6
	0	0	0	2	3	2
	0	0	0	2	3	3
	0	0	0	3	2	1
	0	0	0	3	2	2
105	0	0	0	3	2	6
	0	0	0	4	1	1
	0	0	0	4	1	3
	0	0	0	4	1	6

Verwendete Radialortsbasisfunktionen

	0	0	1	1	3	1
110	0	0	1	1	3	2
	0	0	1	2	2	1
	0	0	1	2	2	2
	0	0	1	2	2	6
	0	0	1	3	1	1
115	0	0	1	3	1	3
	0	0	1	3	1	6
	0	0	2	2	1	1
	0	0	2	2	1	2
	0	0	2	3	0	0
120	0	1	0	0	4	1
	0	1	0	0	4	4
	0	1	0	0	4	6
	0	1	0	1	3	2
	0	1	0	1	3	3
125	0	1	0	1	3	5
	0	1	0	1	3	6
	0	1	0	2	2	2
	0	1	0	2	2	3
	0	1	0	2	2	5
130	0	1	0	2	2	6
	0	1	0	3	1	2
	0	1	0	3	1	3
	0	1	0	3	1	5
	0	1	0	3	1	6
135	0	1	1	1	2	1
	0	1	1	1	2	2
	0	1	1	1	2	6
	0	1	1	2	1	1
	0	1	1	2	1	3
140	0	1	1	2	1	4
	0	1	1	2	1	6

Verwendete Radialortsbasisfunktionen

	0	1	1	3	0	0
	0	2	0	0	3	1
	0	2	0	0	3	2
145	0	2	0	0	3	6
	0	2	0	1	2	1
	0	2	0	1	2	3
	0	2	0	1	2	4
	0	2	0	1	2	6
150	0	2	0	2	1	1
	0	2	0	2	1	3
	0	2	0	2	1	4
	0	2	0	2	1	6
	0	2	0	3	0	0
155	0	2	1	1	1	2
	0	2	1	1	1	4
	0	2	1	2	0	0
	0	3	0	0	2	1
	0	3	0	0	2	4
160	0	3	0	0	2	6
	0	3	0	1	1	2
	0	3	0	1	1	3
	0	3	0	1	1	5
	0	3	0	1	1	6
165	0	3	1	1	0	0
	0	4	0	0	1	1
	0	4	0	0	1	4
	0	4	0	0	1	6
	0	5	0	0	0	0
170	1	1	0	0	3	1
	1	1	0	0	3	6
	1	1	0	1	2	1
	1	1	0	1	2	3
	1	1	0	1	2	6

 Verwendete Radialortsbasisfunktionen

175	1	1	0	2	1	2
	1	1	0	2	1	3
	1	1	0	3	0	0
	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	1	1	6
180	1	1	1	2	0	0
	1	2	0	0	2	2
	1	2	0	0	2	4
	1	2	0	1	1	1
	1	2	0	1	1	2
185	1	2	0	1	1	4
	1	2	0	1	1	5
	1	2	0	2	0	0
	1	2	1	1	0	0
	1	3	0	0	1	2
190	1	3	0	0	1	4
	1	3	0	1	0	0
	1	4	0	0	0	0
	2	2	0	0	1	2
	2	2	0	0	1	6
195	2	3	0	0	0	0
	0	0	0	0	6	1
	0	0	0	0	6	6
	0	0	0	1	5	1
	0	0	0	1	5	3
200	0	0	0	1	5	6
	0	0	0	2	4	2
	0	0	0	2	4	3
	0	0	0	3	3	1
	0	0	0	3	3	2
205	0	0	0	3	3	6
	0	0	0	4	2	1
	0	0	0	4	2	3

Verwendete Radialortsbasisfunktionen

	0	0	0	4	2	6
	0	0	0	5	1	2
210	0	0	0	5	1	3
	0	0	0	6	0	0
	0	0	1	1	4	1
	0	0	1	1	4	6
	0	0	1	2	3	1
215	0	0	1	2	3	3
	0	0	1	2	3	6
	0	0	1	3	2	2
	0	0	1	3	2	3
	0	0	1	4	1	1
220	0	0	1	4	1	2
	0	0	1	4	1	6
	0	0	1	5	0	0
	0	0	2	2	2	2
	0	0	2	2	2	6
225	0	0	2	3	1	2
	0	0	2	3	1	3
	0	0	2	4	0	0
	0	0	3	3	0	0
	0	1	0	0	5	2
230	0	1	0	0	5	4
	0	1	0	1	4	1
	0	1	0	1	4	2
	0	1	0	1	4	4
	0	1	0	1	4	5
235	0	1	0	2	3	1
	0	1	0	2	3	2
	0	1	0	2	3	4
	0	1	0	2	3	5
	0	1	0	3	2	1
240	0	1	0	3	2	2

Verwendete Radialortsbasisfunktionen

	0	1	0	3	2	4
	0	1	0	3	2	5
	0	1	0	4	1	1
	0	1	0	4	1	2
245	0	1	0	4	1	4
	0	1	0	4	1	5
	0	1	0	5	0	0
	0	1	1	1	3	1
	0	1	1	1	3	4
250	0	1	1	1	3	6
	0	1	1	2	2	2
	0	1	1	2	2	3
	0	1	1	2	2	5
	0	1	1	2	2	6
255	0	1	1	3	1	2
	0	1	1	3	1	3
	0	1	1	3	1	5
	0	1	1	3	1	6
	0	1	2	2	1	1
260	0	1	2	2	1	2
	0	1	2	2	1	6
	0	1	2	3	0	0
	0	2	0	0	4	2
	0	2	0	0	4	4
265	0	2	0	1	3	1
	0	2	0	1	3	2
	0	2	0	1	3	4
	0	2	0	1	3	5
	0	2	0	2	2	1
270	0	2	0	2	2	2
	0	2	0	2	2	4
	0	2	0	2	2	5
	0	2	0	3	1	1

Verwendete Radialortsbasisfunktionen

	0	2	0	3	1	2
275	0	2	0	3	1	4
	0	2	0	3	1	5
	0	2	0	4	0	0
	0	2	1	1	2	1
	0	2	1	1	2	4
280	0	2	1	1	2	6
	0	2	1	2	1	2
	0	2	1	2	1	3
	0	2	1	2	1	5
	0	2	1	2	1	6
285	0	2	2	2	0	0
	0	3	0	0	3	1
	0	3	0	0	3	4
	0	3	0	0	3	6
	0	3	0	1	2	2
290	0	3	0	1	2	3
	0	3	0	1	2	5
	0	3	0	1	2	6
	0	3	0	2	1	2
	0	3	0	2	1	3
295	0	3	0	2	1	5
	0	3	0	2	1	6
	0	3	1	1	1	1
	0	3	1	1	1	2
	0	3	1	1	1	6
300	0	3	1	2	0	0

Verwendete Winkelortsbasisfunktionen (A)

Nr.	a	b	c	d	l_1	l_2	l_3	l_4
	0	0	0	0	0	0	1	1
	1	1	0	0	0	0	1	1
	2	2	0	0	0	0	1	1
	3	3	0	0	0	0	1	1
5	4	4	0	0	0	0	1	1
	5	5	0	0	0	0	1	1
	1	1	1	0	0	0	1	1
	1	1	1	1	0	0	1	1
	2	2	1	0	0	0	1	1
10	2	2	1	1	0	0	1	1
	3	3	1	0	0	0	1	1
	3	3	1	1	0	0	1	1
	4	4	1	0	0	0	1	1
	4	4	1	1	0	0	1	1
15	5	5	1	0	0	0	1	1
	5	5	1	1	0	0	1	1
	2	2	2	0	0	0	1	1
	2	2	2	1	0	0	1	1
	2	2	2	2	0	0	1	1
20	3	3	2	0	0	0	1	1
	3	3	2	1	0	0	1	1
	3	3	2	2	0	0	1	1
	4	4	2	0	0	0	1	1
	4	4	2	1	0	0	1	1
25	4	4	2	2	0	0	1	1
	5	5	2	0	0	0	1	1
	5	5	2	1	0	0	1	1
	5	5	2	2	0	0	1	1
	3	3	3	0	0	0	1	1
30	3	3	3	1	0	0	1	1
	3	3	3	2	0	0	1	1

Verwendete Winkelortsbasisfunktionen (A)

	3	3	3	3	0	0	1	1
	4	4	3	0	0	0	1	1
	4	4	3	1	0	0	1	1
35	4	4	3	2	0	0	1	1
	4	4	3	3	0	0	1	1
	5	5	3	0	0	0	1	1
	5	5	3	1	0	0	1	1
	5	5	3	2	0	0	1	1
40	5	5	3	3	0	0	1	1
	4	4	4	0	0	0	1	1
	4	4	4	1	0	0	1	1
	4	4	4	2	0	0	1	1
	4	4	4	3	0	0	1	1
45	4	4	4	4	0	0	1	1
	5	5	4	0	0	0	1	1
	5	5	4	1	0	0	1	1
	5	5	4	2	0	0	1	1
	5	5	4	3	0	0	1	1
50	5	5	4	4	0	0	1	1
	5	5	5	0	0	0	1	1
	5	5	5	1	0	0	1	1
	5	5	5	2	0	0	1	1
	5	5	5	3	0	0	1	1
55	5	5	5	4	0	0	1	1
	5	5	5	5	0	0	1	1

Verwendete Winkelortsbasisfunktionen (B)

Nr.	a	b	c	d	l_1	l_2	l_3	l_4
	0	0	0	0	0	0	1	1
	0	0	1	1	0	0	1	1
	1	1	0	0	0	0	1	1
	1	1	1	1	0	0	1	1
5	0	0	2	2	0	0	1	1
	2	2	0	0	0	0	1	1
	2	2	2	2	0	0	1	1
	0	0	3	3	0	0	1	1
	3	3	0	0	0	0	1	1
10	3	3	3	3	0	0	1	1

Literaturverzeichnis

- [1] S.A. Alexander, H.J. Monkhorst und K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **85** (1986), 5821.
- [2] S.A. Alexander, H.J. Monkhorst und K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **87** (1987), 3976.
- [3] R. Barrois, H. Kleindienst und A. Lüchow, *Int. J. Quantum Chem.* **61** (1997), 107.
- [4] R. Barrois, A. Lüchow und H. Kleindienst, *Int. J. Quantum Chem.* **62** (1997), 77.
- [5] R. Barrois, A. Lüchow und H. Kleindienst, *Int. J. Quantum Chem.* **62** (1997), 77.
- [6] R. Barrois, H.-P. Merckens und H. Kleindienst, *Chem. Phys. Lett.* **285** (1998), 417.
- [7] R. Bukowski, B. Jeziorski, S. Rybak und K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **102** (1995), 888.
- [8] G. Büsse: *Eigenwertberechnungen an atomaren Fünf-Teilchen-Systemen*. Dissertation, Düsseldorf, 1997.
- [9] G. Büsse und H. Kleindienst, *Phys. Rev. A* **51** (1995), 5019.
- [10] G. Büsse, H. Kleindienst und A. Lüchow, *Int. J. Quantum Chem.* **66** (1998), 241.
- [11] W. Cencek und J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 1252.
- [12] D.C. Clary und N.C. Handy, *Phys. Rev. A* **14** (1976), 1607.
- [13] E.U. Condon und Q.W. Shortley: *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1935.

- [14] G.W.F. Drake, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987), 1549.
- [15] G.W.F. Drake, *Nucl. Instr. Meth. Phys. B* **31** (1988), 7.
- [16] G.W.F. Drake und A.J. Makowski, *J. Opt. Soc. Am. B* **5** (1988), 2207.
- [17] G.W.F. Drake und Z.C. Yan, *Chem. Phys. Lett.* **229** (1994), 486.
- [18] A.R. Edmonds: *Drehimpulse in der Quantenmechanik*. Bibliographisches Institut AG, Mannheim, 1964.
- [19] K. Frankowski und C.L. Pekeris, *Phys. Rev.* **146** (1966), 146.
- [20] R.H. Güting: *Datenstrukturen und Algorithmen*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1992.
- [21] R. Hilger, H.-P. Merckens und H. Kleindienst, *Chem. Phys. Lett.* **262** (1996), 400.
- [22] R. Hilger, H.-P. Merckens und A. Lüchow, *Int. J. Quantum Chem.* **66** (1998), 25.
- [23] U. Hoffmann und H. Hofmann: *Einführung in die Optimierung*. Verlag Chemie, Weinheim, 1971.
- [24] E.A. Hylleraas, *Z. Phys.* **54** (1929), 347.
- [25] E.A. Hylleraas, *Z. Phys.* **65** (1930), 209.
- [26] H.M. James und A.S. Coolidge, *J. Chem. Phys.* **1** (1933), 825.
- [27] H.M. James und A.S. Coolidge, *Phys. Rev.* **49** (1936), 688.
- [28] K. Jankowski, *Int. J. Quantum Chem.* **59** (1996), 239.
- [29] T. Kato, *Comm. Pure Appl. Math.* **10** (1957), 157.
- [30] F.W. King, *Phys. Rev. A* **39** (1988), 6017.
- [31] F.W. King, *Phys. Rev. A* **38** (1988), 6017.
- [32] F.W. King, *Phys. Rev. A* **40** (1989), 1735.
- [33] F.W. King, *Phys. Rev. A* **43** (1991), 3285.

- [34] F.W. King und M.P. Bergsbaken, *J. Chem. Phys.* **93** (1990), 2570.
- [35] F.W. King und V. Shoup, *Phys. Rev. A* **33** (1986), 2940.
- [36] H. Kleindienst, E. Baumgarten und W. Altmann, *Int. J. Quantum Chem.* **10** (1976), 887.
- [37] H. Kleindienst und S. Beutner, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **164** (1989), 291.
- [38] H. Kleindienst, G. Büsse und A. Lüchow, *Int. J. Quantum Chem.* **53** (1995), 575.
- [39] H. Kleindienst und R. Emrich, *Int. J. Quantum Chem.* **37** (1990), 257.
- [40] H. Kleindienst und R. Emrich, *Int. Ser. Num. Math.* **96** (1991), 131.
- [41] H. Kleindienst und U.D. Groot, *Int. J. Quantum Chem.* **44** (1992), 59.
- [42] H. Kleindienst, R. Hilger und H.-P. Merckens, *Z. Angew. Math. Mech.* **77** (1997), 959.
- [43] H. Kleindienst und A. Lüchow, *Int. J. Quantum Chem.* **45** (1993), 87.
- [44] H. Kleindienst und A. Lüchow, *Int. J. Quantum Chem.* **48** (1993), 239.
- [45] H. Kleindienst, A. Lüchow und R. Barrois, *J. Chem. Ed.* **72** (1995), 1019.
- [46] H. Kleindienst, A. Lüchow und H.-P. Merckens, *Chem. Phys. Lett.* **218** (1994), 441.
- [47] H. Kleindienst und A. Mueller, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **157** (1989), 426.
- [48] W. Klopper, *Chem. Phys. Lett.* **186** (1991), 583.
- [49] W. Klopper und W. Kutzelnigg, *Chem. Phys. Lett.* **134** (1987), 17.
- [50] W. Klopper und W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 2020.
- [51] W. Klopper, H.P. Lüthi, T. Brupbacher und A. Bauder, *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 9747.
- [52] D.E. Knuth: *The Art of Computer Programming, Volume 3: Sorting and Searching*. 2. Auflage. Addison-Wesley, Reading, 1998.

- [53] W. Kolos und C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **32** (1960), 219.
- [54] W. Kolos und J. Rychlewski, *J. Chem. Phys.* **98** (1993), 3960.
- [55] W. Kolos und L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **41** (1964), 3674.
- [56] W. Kolos und L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **49** (1968), 404.
- [57] A. Kramida und W.C. Martin, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **26** (1997), 1185.
- [58] W. Kutzelnigg und P. von Herigonte, *Adv. Quantum Chem.* **36** (2000), 185.
- [59] W. Kutzelnigg und W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **94** (1991), 1985.
- [60] S. Larsson, *Phys. Rev.* **169** (1968), 49.
- [61] D. Levin, *Int. J. Comput. Math. B* **3** (1973), 371.
- [62] P.O. Löwdin, *Rev. Mod. Phys.* **34** (1962), 520.
- [63] A. Lüchow und H. Kleindienst, *Int. J. Quantum Chem.* **41** (1992), 719.
- [64] A. Lüchow und H. Kleindienst, *Int. J. Quantum Chem.* **45** (1993), 445.
- [65] A. Lüchow und H. Kleindienst, *Comp. Chem.* **17** (1993), 61.
- [66] A. Lüchow und H. Kleindienst, *Int. J. Quantum Chem.* **51** (1994), 211.
- [67] W.C. Martin, J. Sugar und A. Musgrove: *NIST Atomic Spectra Database Levels Data: Be I*. National Institute of Standards and Technology, 1999.
- [68] J.K.L. McDonald, *Phys. Rev.* **43** (1933), 830.
- [69] D.K. McKenzie und G.W.F. Drake, *Phys. Rev. A* **44** (1991), 6973.
- [70] A. Müller und H. Kleindienst, *J. Math. Chem.* **17** (1995), 139.
- [71] H. Müller, W. Kutzelnigg und J. Noga, *Mol. Phys.* **92** (1997), 535.
- [72] J.A. Nelder und R. Mead, *Computer J.* **7** (1965), 308.
- [73] J. Noga und W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **101** (1994), 7783.
- [74] Y. Öhrn und J. Nordling, *J. Chem. Phys.* **39** (1963), 1864.

- [75] C.L. Pekeris, *Phys. Rev.* **112** (1958), 1649.
- [76] C.L. Pekeris, *Phys. Rev.* **126** (1962), 143.
- [77] J.F. Perkins, *J. Chem. Phys.* **48** (1968), 1985.
- [78] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling und B.P. Flannery: *Numerical Recipes in Fortran*. 2. Auflage. Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [79] G. Racah, *Phys. Rev.* **62** (1942), 438.
- [80] J.S. Sims und S.A. Hagstrom, *J. Chem. Phys.* **55** (1971), 4699.
- [81] J.S. Sims und S.A. Hagstrom, *Int. J. Quantum Chem.* **9** (1975), 149.
- [82] K. Szalewicz, B. Jeziorski, H.J. Monkhorst und J.G. Zabolitzky, *J. Chem. Phys.* **78** (1983), 1420.
- [83] K. Szalewicz, B. Jeziorski, H.J. Monkhorst und J.G. Zabolitzky, *J. Chem. Phys.* **79** (1983), 5343.
- [84] S.L. T. Bürgi, S. Graf und W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **103** (1995), 1077.
- [85] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev und V.K. Kheronskii: *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific, Singapore, 1988.
- [86] P. Walsh und S. Borowitz, *Phys. Rev.* **119** (1960), 1274.
- [87] K.B. Wenzel, J.G. Zabolitzky, K. Szalewicz, B. Jeziorski und H.J. Monkhorst, *J. Chem. Phys.* **85** (1986), 3964.
- [88] L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **99** (1993), 1851.
- [89] Z.C. Yan und G. Drake, *Phys. Rev. A* **52** (1995), 3711.
- [90] Z.C. Yan und G. Drake, *Phys. Rev. A* **52** (1995), 4316.
- [91] R. Zurmühl und S. Falk: *Matrizen und ihre Anwendungen, Band II*. Springer Verlag, Berlin, 1986.