

Fräulein HILDEGUND FISCHER danken wir für äusserst gewissenhafte technische Hilfe. Wir danken ferner für eine finanzielle Zuwendung aus dem Kollegengelder-Fonds der Universität Basel.

SUMMARY

Feeding Oxytetracycline in high doses to rats for 26 months results in a distinctly elevated body weight. This increase depends on enhanced endogenous synthesis of triglycerides. Furthermore the organs are enlarged by tissue formation.

Physiologisch-chemisches Institut
(Direktor: Prof. KARL BERNHARD)
der Universität Basel

324. Die «Self consistent field» (SCF) Wellenfunktion für BeO, berechnet mittels der Methode von J. L. MASSE¹⁾

von M. Bärlocher

(24. VIII. 63)

Einleitung. - Die vorliegende Arbeit schliesst an die von RANSIL veröffentlichten «Studies in Molecular Structure. LCAO-MO-SCF Wave Functions for Selected First-Row Diatomic Molecules»²⁾ an. U. a. werden von RANSIL speziell die Molekeln C₂, BeO, BN und LiF betrachtet. Mittels der von Roothaan³⁾ entwickelten iterativen «Self consistent Field» Methode konnten die Wellenfunktion und die Energie des Grundzustandes der Molekeln C₂ und LiF gefunden werden. Für die Molekeln BeO und BN jedoch führte die Roothaan'sche Methode zu divergenten Folgen, so dass die betreffenden Wellenfunktionen nicht gefunden werden konnten. U. W. wurden bis heute die zwei in Frage stehenden Wellenfunktionen nicht erhalten. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die dabei angewandten iterativen Lösungsmethoden der SCF-Gleichungen lediglich eine lineare Konvergenz aufweisen.

Nach einem Überblick über die iterative Lösungsmethode der SCF-Gleichungen von MASSE, die quadratische Konvergenz aufweist, wird die Molekel BeO mittels der SCF-Theorie unter Benützung dieser Methode studiert.

1. Überblick über die Lösungsmethode der SCF-Gleichungen von MASSE¹⁾. - Bekanntlich ist die SCF-Theorie eine Näherungsmethode zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung. Das Wesen dieser Näherung, mit der Systeme von Elektronen, die in gegenseitiger Wechselwirkung stehen, studiert werden, lässt sich kurz wie folgt zusammenfassen:

1. Jedem Elektron des betrachteten Systems wird eine Einelektroneneigenfunktion (auch Spinorbital genannt) zugeordnet:

$$\Phi_k = \varphi_k(x_l, y_l, z_l) \eta(\sigma_l),$$

¹⁾ J. L. MASSE, Une méthode de résolution des équations du champ autocohérent. Cah. Physique [135] 453 (1961). (Gegenwärtige Adresse: L'Yveline à Grosrouvre (Seine et Oise), France.)

²⁾ Bernard J. RANSIL, Rev. Modern Physics 32 (1960).

³⁾ C. C. J. Roothaan, Rev. Modern Physics 23 (1951).

worin $\varphi_k(x_l, y_l, z_l)$ die Raumfunktion des l 'ten Elektrons (auch Orbital genannt) und $\eta(\sigma_l)$ die Spinfunktion des l 'ten Elektrons bezeichnen. Der Index k numeriert den Spinorbital.

2. Die totale Wellenfunktion des betrachteten Systems ist ein antisymmetrisches Produkt, gebildet aus den Spinorbitals.

3. Die Bestimmung der gesuchten Spinorbitals erfolgt mittels der Bedingung: Energie = Minimum.

Die Grenzen für die Anwendbarkeit der SCF-Theorie sind einerseits durch die Natur der Näherung bedingt, andererseits wird die Möglichkeit der Durchführung der numerischen Rechnung mit anwachsender Elektronenzahl beschränkt. Diese Beschränkung wird durch die von MASSE entwickelte Methode verringert, indem ein iteratives Lösungsverfahren mit quadratischer Konvergenz vorgeschlagen wird. Dadurch vermindert sich im Ganzen gesehen die Anzahl der Operationen, die nötig ist, um eine verlangte Genauigkeit der Resultate zu erreichen. Auch können Lösungen von Problemen gefunden werden, wo Methoden mit linearer Konvergenz bisher keine Resultate ergaben, wie dies für die in Abschnitt 2 betrachtete Molekel BeO der Fall ist.

Wie betrachten im folgenden speziell ein System von $2N + N'$ Elektronen mit einem Gesamtspinmoment $S = N' \cdot \hbar/2$ und einer Spinkomponente in der ausgezeichneten Richtung (z -Richtung) $S_z = N' \cdot \hbar/2$. $N + N'$ Elektronen seien die Spinorbitals $\Phi_k \equiv \varphi_k \cdot \alpha$ und N Elektronen die Spinorbitals $\bar{\Phi}_k \equiv \varphi_k \cdot \beta$ zugeordnet. Dann hat die Wellenfunktion des Gesamtsystems die Form:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2^{N+N'}}} \text{Det.} |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \dots \Phi_N \bar{\Phi}_N \Phi_{N+1} \Phi_{N+2} \dots \Phi_{N+N'}|, \tag{1}$$

wobei wir

$$\int \Psi^* \Psi dV = 1; \tag{2}$$

$$dV = dx_1 dy_1 dz_1 d\sigma_1 \dots dz_{2N+N'} d\sigma_{2N+N'}$$

voraussetzen. (2) ist automatisch erfüllt, falls die Spinorbitals orthonormiert sind, d. h. falls

$$\int \Phi_k^* \Phi_l dv = \delta_{kl} \quad k, l = 1, 2, \dots, N + N', \tag{3}$$

$$dv = dx dy dz d\sigma.$$

Definitionsgemäss ist die über Ψ gemittelte Gesamtenergie des Systems gegeben durch:

$$E = \int \Psi^* \mathfrak{H} \Psi dV. \tag{4}$$

\mathfrak{H} ist der HAMILTON-Operator des Systems. In unserer Näherung, wo die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Elektronen berücksichtigt ist, setzt er sich wie folgt zusammen:

$$\mathfrak{H} = \sum_{s=1}^{2N+N'} \mathfrak{H}_0(s) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,l=1 \\ s \neq l}}^{2N+N'} \frac{1}{r_{st}}.$$

\mathfrak{H}_0 ist der «Core-Operator» des s 'ten Elektrons, d. h. die Summe gebildet aus dem kinetischen und potentiellen Energieoperator des s 'ten Elektrons, das sich im Feld des «Core» des betrachteten Systems bewegt. (Als Core eines Systems bezeichnet

man die Gesamtheit seiner Atomkerne und der Elektronen der inneren Schalen.)
 r_{st} ist der Abstand zwischen den Elektronen s und t .

Setzen wir (1) in die Gleichung (4) ein, so folgt für die Gesamtenergie:

$$E(\varphi_1, \dots, \varphi_{N+N'}) = \sum_{i=1}^N 2 (\varphi_i | \mathfrak{H}_0 | \varphi_i) + \sum_{j=N+1}^{N+N'} (\varphi_j^* | \mathfrak{H}_0 | \varphi_j) + \sum_{i,k=1}^N (2 J_{ik} - K_{ik}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=N+1}^{N+N'} (2 J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{j,l=N+1}^{N+N'} 1/2 (J_{jl} - K_{jl}). \quad (5)$$

Dabei ist:

$$\begin{aligned} (\varphi_k | \mathfrak{H}_0 | \varphi_k) &\equiv \int \varphi_k^*(1) \mathfrak{H}_0(1) \varphi_k(1) dv_1, \\ J_{kl} &\equiv \iint \varphi_k^*(1) \varphi_k(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_l^*(2) \varphi_l(2) dv_1 dv_2, \\ K_{kl} &\equiv \iint \varphi_k^*(1) \varphi_l(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_l^*(2) \varphi_k(2) dv_1 dv_2. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Bedingung

$$\delta E = 0$$

werden die HARTREE-FOCK'schen Differentialgleichungen⁴⁾ gewonnen:

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_1 \varphi_i &= \varepsilon_i \varphi_i + \sum_{j=N+1}^{N+N'} 1/2 \varepsilon_{ij} \varphi_j & i = 1, 2, \dots, N, \\ \mathfrak{H}_2 \varphi_j &= \varepsilon_j \varphi_j + \sum_{i=1}^N \varepsilon_{ij} \varphi_i & j = N+1, \dots, N+N', \end{aligned} \quad (6)$$

wobei:

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_1 &\equiv \mathfrak{H}_0 + \sum_{i=1}^N (2 J_i - K_i) + \sum_{j=N+1}^{N+N'} (J_j - 1/2 K_j), \\ \mathfrak{H}_2 &\equiv \mathfrak{H}_0 + \sum_{i=1}^N (2 J_i - K_i) + \sum_{j=N+1}^{N+N'} (J_j - K_j). \end{aligned} \quad (6')$$

J_i und K_i sind der COULOMB- resp. Austausch-Operator, definiert durch:

$$\begin{aligned} J_i \varphi(r_1) &= \int \varphi_i^*(r_2) \varphi_i(r_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi(r_1) dv_2, \\ K_i \varphi(r_1) &= \int \varphi_i^*(r_2) \varphi(r_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(r_1) dv_2. \end{aligned}$$

Die in (6) auftretenden Koeffizienten $\varepsilon_i, \varepsilon_j, \varepsilon_{ij}$ sind LAGRANGE'sche Multiplikatoren, die der Bedingung (3) wegen eingeführt werden.

Um das Differentialgleichungssystem (6) zu lösen, kann man die gesuchten Orbitals als Linearkombination von *a priori* gewählten Basisfunktionen, die einen vollständigen Satz bilden, ausdrücken. Da ein solcher Satz unendlich viele Funktionen enthält, beschränkt man sich in der Praxis auf eine endliche Anzahl von passend gewählten Basisfunktionen, z. B. die SLATER'schen Funktionen $1s, 2s, 2p$ für ein Atom der ersten Reihe der periodischen Systems. Diese Näherung ist natürlich

⁴⁾ V. Fock, Z. Physik, 67, 126 (1930).

um so besser, je grösser die Anzahl der benutzten Basisfunktionen des gewählten Satzes ist³⁾. Diese Näherung wollen wir auch hier anwenden, d. h. wir setzen:

$$\varphi_k = \sum_{\mu=1}^M x_{k\mu} \chi_{\mu}, \quad k = 1, 2, \dots, N + N'. \tag{7}$$

$\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_M$ bezeichnen die gewählten Basisfunktionen und $x_{k\mu}$ deren Koeffizienten. Unser Problem besteht in der Bestimmung der numerischen Werte der $x_{k\mu}$.

In der Matrixschreibweise, die wir im folgenden benutzen, lautet (7):

$$\varphi_k = \mathbf{X} \mathbf{X}_k \tag{8}$$

mit:

$$\mathbf{X} = (\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_M), \tag{9}$$

$$\mathbf{X}_k = \begin{pmatrix} x_{k1} \\ \vdots \\ x_{kM} \end{pmatrix}.$$

Mittels der $N + N'$ Kolonnenmatrizen \mathbf{X}_k bestimmen wir nach MACWEENY⁵⁾ die 2 Dichtematrizen \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_2 , definiert wie folgt:

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_1 &= \sum_{i=1}^N \mathbf{X}_i \mathbf{X}'_i, \\ \mathbf{R}_2 &= \sum_{j=N+1}^{N+N'} \mathbf{X}_j \mathbf{X}'_j. \end{aligned} \tag{10}$$

\mathbf{X}' bedeutet die Transponierte von \mathbf{X} .

Die auftretenden Integraltypen bezeichnen wir der Kürze halber wie folgt:

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu} &\equiv \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) dv_1 = S_{\nu\mu}, \\ H_{0\mu\nu} &\equiv \int \chi_{\mu}^*(1) \mathfrak{H}_0(1) \chi_{\nu}(1) dv_1 = H_{0\nu\mu}, \\ (\mu\nu | \varrho\sigma) &\equiv \iint \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\sigma}^*(2) \chi_{\sigma}(2) dv_1 dv_2, \\ C_{\mu\nu\varrho\sigma}^1 &\equiv (\mu\nu | \varrho\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma | \varrho\nu), \\ C_{\mu\nu\varrho\sigma}^2 &\equiv (\mu\nu | \varrho\sigma) - (\mu\sigma | \varrho\nu), \quad \mu, \nu, \varrho, \sigma = 1, 2, \dots, M. \end{aligned}$$

Ferner definieren wir die beiden Matrizen $\mathbf{G}_1(\mathbf{R}), \mathbf{G}_2(\mathbf{R})$, die lineare Funktionen einer M -reihigen quadratischen Matrix \mathbf{R} sind, durch:

$$\begin{aligned} G_1(\mathbf{R})_{\mu\nu} &\equiv \sum_{\varrho, \sigma=1}^M C_{\mu\nu\varrho\sigma}^1 R_{\varrho\sigma}, \\ G_2(\mathbf{R})_{\mu\nu} &\equiv \sum_{\varrho, \sigma=1}^M C_{\mu\nu\varrho\sigma}^2 R_{\varrho\sigma}, \quad \varrho, \sigma, \mu, \nu = 1, 2, \dots, M. \end{aligned}$$

Unter Benützung der oben gewählten Bezeichnungsweise lassen sich die Operatoren \mathfrak{H}_1 und \mathfrak{H}_2 aus (6') mit Hilfe der M Basisfunktionen χ_{μ} durch die folgenden M -reihigen quadratischen Matrizen darstellen:

$$\begin{aligned} H_1 &\equiv H_0 + G_1(2\mathbf{R}_1) + G_1(\mathbf{R}_2), \\ H_2 &\equiv H_0 + G_1(2\mathbf{R}_1) + G_2(\mathbf{R}_2), \end{aligned} \tag{11}$$

so dass die SCF-Gleichungen (6) schliesslich die folgende Form aufweisen:

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_1 - \varepsilon_{ii} \mathbf{S}) \mathbf{X}_i - \sum_{j=N+1}^{N+N'} \frac{1}{2} \varepsilon_{ij} \mathbf{S} \mathbf{X}_j &= \mathbf{0}_M^i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \\ (\mathbf{H}_2 - \varepsilon_{jj} \mathbf{S}) \mathbf{X}_j - \sum_{i=1}^N \varepsilon_{ij} \mathbf{S} \mathbf{X}_i &= \mathbf{0}_M^j, \quad j = N+1, \dots, N+N'. \end{aligned} \quad (12)$$

$\mathbf{0}_M^i$ ist die Null-Kolonnenmatrix von M Zeilen.

Entsprechend erhalten wir für die Orthonormierungsbedingungen (3):

$$\mathbf{X}'_k \mathbf{S} \mathbf{X}_l = \delta_{kl} \quad k, l = 1, 2, \dots, N+N'. \quad (13)$$

Zur Eliminierung der LAGRANGE'schen Multiplikatoren $\varepsilon_i, \varepsilon_j, \varepsilon_{ij}$ multiplizieren wir jede der $N+N'$ Gleichungen (12) von links sukzessive mit jeder der $N+N'$ Transponierten $\mathbf{X}'_i, \mathbf{X}'_j$ der Kolonnenmatrizen \mathbf{X}_i und \mathbf{X}_j . Dadurch gewinnen wir einerseits Beziehungen zwischen den LAGRANGE'schen Multiplikatoren und den unbekanntem Kolonnenmatrizen $\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ii} &= \mathbf{X}'_i \mathbf{H}_1 \mathbf{X}_i, & i &= 1, 2, \dots, N, \\ \varepsilon_{jj} &= \mathbf{X}'_j \mathbf{H}_2 \mathbf{X}_j, & j &= N+1, \dots, N+N', \\ \varepsilon_{ij} &\equiv 2 \mathbf{X}'_i \mathbf{H}_1 \mathbf{X}_j = \mathbf{X}'_i \mathbf{H}_2 \mathbf{X}_j \end{aligned}$$

und andererseits Gleichungssysteme, die die Multiplikatoren nicht mehr enthalten:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}'_i [2 \mathbf{H}_1 (\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{N+N'}) - \mathbf{H}_2 (\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{N+N'})] \mathbf{X}_j &= 0, \\ i &= 1, 2, \dots, N, \quad j = N+1, \dots, N+N', \\ \mathbf{X}'_i \mathbf{H}_1 (\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{N+N'}) \mathbf{X}_k &= 0, \quad 1 \leq i < k \leq N, \\ \mathbf{X}'_j \mathbf{H}_2 (\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{N+N'}) \mathbf{X}_l &= 0, \quad N+1 \leq j < l \leq N+N'. \end{aligned} \quad (14)$$

Zur Bestimmung aller $M(N+N')$ unbekanntem Elemente $x_{k\mu}$ genügen die Gleichungen (13) + (14) nicht. Denn (13) + (14) liefern insgesamt nur $(N+N') \cdot (N+N')$ Gleichungen. Um diese Gleichungen zu ergänzen führen wir die $M - (N+N')$ zusätzlichen Kolonnenmatrizen:

$$\mathbf{X}_{N+N'+1}, \dots, \mathbf{X}_M \quad (15)$$

ein, die die Orthonormierungsbedingungen:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}'_m \mathbf{S} \mathbf{X}_k &= 0, \quad m = N+N'+1, \dots, M, \\ & k = 1, 2, \dots, N+N', \\ \mathbf{X}'_m \mathbf{S} \mathbf{X}_n &= 0, \quad m, n = N+N'+1, \dots, M, \end{aligned} \quad (16)$$

zu erfüllen haben. Diese zusätzlichen Kolonnenmatrizen können aus den Kolonnenmatrizen $\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{N+N'}$ erhalten werden, indem man beliebige Anfangs-Kolonnenmatrizen wählt und das Orthonormierungsverfahren von SCHMIDT durchführt. Multiplizieren wir jede der Gleichungen (12) von links mit jeder der $M - (N+N')$ zusätz-

5) R. MACWEENY, Proc. Royal Soc. A 241, 239 (1957).

lichen Kolonnenmatrizen (15) so folgt:

$$\begin{aligned} \mathbf{X}'_m \mathbf{H}_1 \mathbf{X}_i &= 0, & m &= N + N' + 1, \dots, M, \\ & & i &= 1, \dots, N, \\ \mathbf{X}'_m \mathbf{H}_2 \mathbf{X}_j &= 0, & j &= N + 1, \dots, N + N'. \end{aligned} \tag{17}$$

Die Gesamtheit der Gleichungen (13), (14) und (17) bilden nun ein System von $M(N + N')$ algebraischen Gleichungen, so dass die $M(N + N')$ Elemente $x_{k\mu}$ der Kolonnenmatrizen \mathbf{X}_k vollständig bestimmt werden können.

Der Orthonormierungsbedingungen (13) wegen wählen wir anstelle der $M(N + N')$ Elemente $x_{k\mu}$ zum Beispiel die nachstehenden Verhältnisse als Unbekannte des Problems:

$$\begin{aligned} & \frac{x_{12}}{x_{11}}, \frac{x_{13}}{x_{11}}, \dots, \frac{x_{1M}}{x_{11}}, \\ & \frac{x_{22}}{x_{21}}, \frac{x_{23}}{x_{21}}, \dots, \frac{x_{2M-1}}{x_{21}}, \\ & \vdots \\ & \frac{x_{N+N', 2}}{x_{N+N', 1}}, \dots, \frac{x_{N+N', M-(N+N')+1}}{x_{N+N', 1}}. \end{aligned} \tag{18}$$

Ausgehend von den Verhältnissen (18) bestimmen wir mittels der Orthonormierungsbedingungen (13) sämtliche Elemente $x_{k\mu}$ wie folgt:

Wir ordnen jedem der Verhältnisse (18) einen speziellen Wert zu und berechnen vorerst x_{11} mittels (13):

$$\mathbf{X}'_1 \mathbf{S} \mathbf{X}_1 = 1.$$

Alsdann können wir die übrigen Elemente $x_{1\mu}$ bestimmen.

Das in (18) fehlende Verhältnis x_{2M}/x_{21} folgt aus:

$$\mathbf{X}'_2 \mathbf{S} \mathbf{X}_1 = 0,$$

und x_{21} resultiert aus:

$$\mathbf{X}'_2 \mathbf{S} \mathbf{X}_2 = 1.$$

Nun können wir alle übrigen Elemente $x_{2\mu}$ bestimmen.

Entsprechendes gilt für x_{3M}/x_{31} , x_{3M-1}/x_{31} , und x_{31} unter Benützung der Relationen:

$$\mathbf{X}'_3 \mathbf{S} \mathbf{X}_1 = 0; \quad \mathbf{X}'_3 \mathbf{S} \mathbf{X}_2 = 0; \quad \mathbf{X}'_3 \mathbf{S} \mathbf{X}_3 = 1 \text{ usw.}$$

Die Durchführung dieser Rechnung erfordert die Lösung von sukzessiven linearen Gleichungssystemen der Ordnung $1, 2, \dots, N + N' - 1$.

Bei der Definition (18) der Unbekannten wurden die Elemente $x_{11}, x_{21}, x_{31}, \dots, x_{N+N', 1}$ willkürlich als Nenner gewählt, wogegen sich vom mathematischen Standpunkt aus nichts einwenden lässt. Um aber die Genauigkeit der Rechnung sicherzustellen, ist es notwendig, dasjenige Element jeder Kolonnenmatrix \mathbf{X}_k als Nenner der Verhältnisse (18) zu wählen, das den grössten Absolutwert aufweist. Dieses Element bezeichnen wir mit dem Index $m(k)$:

$$\begin{aligned} |x_{k,m(k)}| &\geq |x_{k\mu}|, & k &= 1, 2, 3, \dots, N + N', \\ & & \mu &= 1, 2, 3, \dots, M. \end{aligned}$$

Mit dieser Bedingung lassen sich die Verhältnisse (18) allgemein wie folgt zusammenfassen:

$$\begin{aligned} \mu &= m(k) \\ \frac{x_{k\mu}}{x_{k,m(k)}} &\equiv z_s, \\ \mu &= \begin{cases} 1, 2, \dots, M - k & \text{für } m(k) > M - k \\ 1, 2, \dots, M - k + 1 & \text{für } m(k) \leq M - k \end{cases} \\ k &= 1, 2, \dots, N + N' \\ s &= 1, 2, \dots, P. \end{aligned} \quad (19)$$

Diese Verhältnisse (19): z_1, z_2, \dots, z_P wählen wir schlussendlich als Unbekannte des Problems. Die Gleichungen unseres Problems reduzieren sich somit auf die Systeme (14) + (17). Die Anzahl P der unbekanntnen z_s ist:

$$P = M(N + N') - \frac{1}{2}(N + N')(N + N' + 1).$$

P ist aber auch gleich der Anzahl der skalaren Produkte, die in (14) und (17) gleich 0 gesetzt sind. Diese skalaren Produkte bezeichnen wir als «Reste» f_1, f_2, \dots, f_P . Wie wir gesehen haben, werden diese Reste durch eine gewisse Folge von Operationen als Funktionen der P Unbekannten definiert:

$$f_r = f_r(z_1, z_2, \dots, z_P) \quad r = 1, 2, \dots, P,$$

so dass die Gleichungen des Problems nunmehr die folgende Form aufweisen:

$$f_r(z_1, z_2, \dots, z_P) = 0 \quad r = 1, 2, \dots, P. \quad (20)$$

Das System (20) besteht aus P nicht linearen Gleichungen. Seine Lösung ist durch Iteration zu finden. Dazu wählen wir vorerst gemäss (19) genäherte Ausgangswerte der Unbekanntnen $z_1^0, z_2^0, \dots, z_P^0$ und bestimmen die Elemente $x_{k\mu}^0$ der $N + N'$ Kolonnenmatrizen \mathbf{X}_k in der vorgeschriebenen Weise mittels der Orthonormierungsbedingungen. Alsdann berechnen wir:

- $\mathbf{H}_1(\mathbf{X}_1^0, \dots, \mathbf{X}_{N+N'}^0)$, $\mathbf{H}_2(\mathbf{X}_1^0, \dots, \mathbf{X}_{N+N'}^0)$,
- die zusätzlichen Kolonnenmatrizen $\mathbf{X}_{N+N'+1}^0, \dots, \mathbf{X}_M^0$,
- die skalaren Produkte (14) und (17), das heisst die Reste $f_r(z_1^0, \dots, z_P^0)$ $r = 1, \dots, P$.

Nach NEWTON lösen wir nun an Stelle des Gleichungssystems (20) das genäherte System:

$$\begin{cases} f_r(z_1^0, \dots, z_P^0) + \sum_{s=1}^P (z_s - z_s^0) \frac{\partial f_r(z_1^0, \dots, z_P^0)}{\partial z_s} = 0, \\ M = 1, \dots, P \end{cases} \quad (21)$$

welches P lineare Gleichungen in z_1, z_2, \dots, z_P darstellt. Die in (21) auftretenden partiellen Ableitungen erhält man näherungsweise, indem man sukzessive zu jedem z_s^0 ein gewisses Inkrement $\Delta z_s^0 = \varepsilon$ addiert und jedesmal die Werte f_r wieder berechnet, das heisst:

$$\frac{\partial f_r(z_1^0, \dots, z_P^0)}{\partial z_s} \approx \frac{f_r(\dots, z_s^0 + \varepsilon, \dots) - f_r(\dots, z_s^0, \dots)}{\varepsilon} \quad r, s = 1, 2, \dots, P.$$

Die Lösungen z_s von (21) bezeichnen wir mit $z_1^1, z_2^1, \dots, z_P^1$. Es sind genäherte Werte der Unbekanntnen. Sie liegen im allgemeinen näher bei den exakten Lösungen des

Problems als die gewählten Ausgangswerte z_s^0 . Die so gewonnenen z_s^1 verwenden wir nun als Ausgangswerte für einen neuen Iterationsschritt. Allgemein ist

$$z_s^n = z_s^n(z_1^{n-1}, \dots, z_p^{n-1}) \quad s = 1, \dots, P.$$

Der obere Index n bezeichnet die Nummer des Iterationsschrittes.

Die Rechnung wird so oft wiederholt, bis die Werte z_s^n für wachsendes n konstant bleiben, d. h.

$$|z_s^{n+1} - z_s^n| < \alpha.$$

α bezeichnet den tolerierten Fehler, der durch das Beibehalten einer endlichen Anzahl von Ziffern bedingt ist. Vorausgesetzt, dass die Folgen z_s^n konvergieren, d. h.

$$\lim_{n \rightarrow \infty} z_s^n = Z_s \quad s = 1, 2, \dots, P$$

stellt das P -tupel der Werte Z_s die Lösung des Problems dar.

Die Konvergenz der Folgen $z_s^n(z_1^{n-1}, \dots, z_p^{n-1})$ ist gesichert, falls die Funktionaldeterminante

$$\frac{\partial(f_1, \dots, f_p)}{\partial(z_1, \dots, z_p)} \neq 0$$

an der Stelle $z_s = Z_s$ und die Anfangswerte z_s^0 sich im Innern eines gewissen Konvergenzbereiches um Z_s befinden, d. h.

$$|z_s^0 - Z_s| \leq R \quad s = 1, \dots, P.$$

R ist der Konvergenzradius, der im allgemeinen ungleich 0 ist.

Falls die Funktionaldeterminante identisch verschwindet, sind sich eine gewisse Anzahl von Diagonalmultiplikatoren ϵ_{kk} gleich. Die entsprechenden Orbitale φ_k sind entartet. Das zu lösende Gleichungssystem (20) ist unterbestimmt. Falls die Funktionaldeterminante in der Umgebung der Lösung ungefähr Null ist, sind sich eine gewisse Anzahl von Diagonalmultiplikatoren ϵ_{kk} ungefähr gleich, d. h. die entsprechenden Orbitale sind «quasi-entartet». Das zu lösende System ist im Hinblick auf die numerische Berechnung «schlecht bestimmt» (ill conditioned). Dieser Fall bedeutet vom numerischen Standpunkt aus gesehen grosse Schwierigkeiten. Er wurde für Eigenwertprobleme bereits studiert⁶⁾, bis heute jedoch für kompliziertere SCF-Probleme noch nicht ausgearbeitet.

Angenommen, die Grenzwerte Z_s seien mit der gewünschten Präzision gefunden. Dann können die $N + N'$ gesuchten Kolonnenmatrizen \mathbf{X}_k , deren Elemente $x_{k\mu}$ definitionsgemäss die Koeffizienten der SCF Wellenfunktion φ_k sind, bestimmt werden. Damit ist das mathematische Problem der SCF Theorie gelöst.

Die so gewonnenen Orbitale dienen zur Berechnung von physikalischen Grössen, wie z. B. der Gesamtenergie des betrachteten Systems, Elektronenübergänge usw.

Für die Gesamtenergie des betrachteten Systems resultiert die Formel:

$$E = Sp \{ (2 \mathbf{R}_1 + \mathbf{R}_2) \mathbf{H}_0 + 2 \mathbf{R}_1 \mathbf{G}_1(\mathbf{R}_1) + 2 \mathbf{R}_2 \mathbf{G}_1(\mathbf{R}_1) + 1/2 \mathbf{R}_2 \mathbf{G}_2(\mathbf{R}_2) \},$$

wobei φ_k in (5) durch die Linearkombination (7) ersetzt wurde. Die gesuchte Gesamtenergie ist eine Funktion der quadratischen Dichtematrizen \mathbf{R}_1 und \mathbf{R}_2 , d. h. eine Funktion der Kolonnenmatrizen $\mathbf{X}_1, \dots, \mathbf{X}_{N+N'}$.

⁶⁾ J. B. ROSSER, C. LANCZOS, M. R. HESTENES, W. KARUCH, J. Res. Nat. Bur. Stand. 47 (1951); A. C. AITKEN, Proc. Roy. Soc. 57A (1937).
E. BODEWIG, Matrix Calculus, North. Holl. Publ. Cy. Amsterdam, Intersc. Publ. Inc. New York (1956).

Die vorgeschriebene Methode wird in § 2 zum Studium von BeO angewandt, eine Molekel, für die Methoden mit linearer Konvergenz bis zur Zeit die Wellenfunktion nicht ergeben konnten.

2. LCAO-MO-SCF Wellenfunktion für BeO. – Die in § 1 beschriebene Methode von MASSE wurde zur Berechnung der 12-Elektronen-Eindeterminaten-Wellenfunktion für den Singlett-Grundzustand von BeO angewandt. Diese LCAO-MO Wellenfunktion hat die Form:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{12!}} |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_2 \Phi_3 \bar{\Phi}_3 \Phi_4 \bar{\Phi}_4 \Phi_7 \bar{\Phi}_7 \Phi_9 \bar{\Phi}_9| \quad (1)$$

Die 6 SCF-LCAO-MO Φ_i sind definiert durch:

$$\begin{aligned} \Phi_i &\equiv i \sigma = \sum_{\mu=1}^6 x_{i\mu} \chi_{\mu}(\zeta), \quad i = 1, 2, 3, 4 \\ \Phi_7 &\equiv 1 \pi^+ = \sum_{\mu=7}^8 x_{7\mu} \chi_{\mu}(\zeta), \\ \Phi_9 &\equiv 1 \pi^- = \sum_{\mu=9}^{10} x_{9\mu} \chi_{\mu}(\zeta). \end{aligned} \quad (2)$$

Die durch (1) und (2) bedingte Näherung bezeichnen wir nach MULLIKEN als SCF-LCAO-MO-Approximation. Die Unterscheidung der verschiedenen Approximationstypen für AO und MO und ihre entsprechende Bezeichnungsweise wurden von MULLIKEN auf das Genaueste durchgeführt⁷⁾.

Als Basisfunktionen χ_{μ} wurden die SLATER'schen Funktionen:

$$\chi_{\mu} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\vartheta, \varphi)$$

für die Zustände $1s$, $2s$, $2p_{\sigma}$, $2p_{\pi+}$, $2p_{\pi-}$ der beiden Atome Be und O gewählt. Einen solchen Satz von Basisfunktionen bezeichnet man als «SLATER ζ minimal STO set⁸⁾ (STO = SLATER type orbital). Der Index μ in $\chi_{\mu}(\zeta)$ numeriert die Basisorbitale. Die Numerierung unserer Basisorbitale wurde entsprechend derjenigen von RANSIL⁹⁾ gewählt, d. h.:

Atom	1s	2s	2p _σ	2p _{π+}	2p _{π-}
Be	1	2	3	7	9
O	4	5	6	8	10

Die Werte der SLATER-Orbital-Exponenten ζ sind¹⁰⁾

	Be	O
ζ_{1s}	3,700 000	7,700 000
ζ_{2s}	0,975 000	2,275 000
$\zeta_{2p\sigma}$	0,975 000	2,275 000
$\zeta_{2p\pi}$	0,975 000	2,275 000

⁷⁾ R. S. MULLIKEN, Rev. Modern Physics 32, (1960).

⁸⁾ R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics 36, 3428 (1962).

⁹⁾ B. J. RANSIL, Rev. Modern Physics 32, 245 (1960).

¹⁰⁾ C. A. COULSON, Valence, Clarendon Press, Oxford 1956; J. C. SLATER, Physic. Rev. 36, 57 (1930).

Die Rechnung wurde für die Kerndistanz im Gleichgewicht, d. h. für $R = 2,515$ a. u. $= 1,331 \text{ \AA}$ durchgeführt¹¹⁾. Die notwendigen Integrale für BeO wurden dem Autor in verdankenswerter Weise von Herrn Dr. B. J. RANSIL zur Verfügung gestellt. Die numerischen Werte dieser Integrale wurden mittels des Digital-Rechenprogramms, das vom Personal des Laboratory of Molecular Structure and Spectra, Universität Chicago (USA), entwickelt wurde, erhalten.

Die gesuchten Koeffizienten $x_{i\mu}$, $x_{7\mu} = x_{9\mu}$ von (2) sind nach der in Abschnitt 1 entwickelten Methode von MASSE bestimmt worden. Das mathematische Problem besteht in unserem Spezialfall in der Lösung eines Systems von 15 nicht linearen Gleichungen mit 15 Unbekannten:

$$f_r(z_1, z_2, \dots, z_{15}) = 0 \quad r = 1, 2, \dots, 15. \quad (3)$$

Als genäherte Ausgangskoeffizienten wurden die von RANSIL berechneten MO-Koeffizienten von BF⁹⁾ eingesetzt.

Die Berechnungen wurden in Algol-Gamma 60¹²⁾ programmiert¹³⁾ und von der Elektronenmaschine BULL Gamma 60 durchgeführt. Das Programm ist exakt. Es wurde vom Autor durch Berechnung der ersten Zyklen von BeO mit der Tischmaschine Schritt für Schritt verifiziert. Das System der 15 nicht linearen Gleichungen wird durch Iteration gelöst, die so lange dauert, bis das gestellte Konvergenzkriterium erreicht ist. Dieses wurde im vorliegenden Fall bei 10^{-5} angesetzt, d. h., wenn 2 sukzessive Sätze von MO-Koeffizienten bis zur 5. Dezimalstelle übereinstimmen, hört die Iteration auf. Die Konvergenz wurde nach dem 7. Zyklus ohne jegliche Schwierigkeit erreicht. Die Anzahl der Operationen pro Zyklus beläuft sich auf rund 25 000. Am Ende eines jeden Zyklus wird die ihm entsprechende Elektronen-Energie und die Distanz: $R = \sqrt{\sum_i f_i^2}$ $i = 1, \dots, 15$ gedruckt, welche letztere die Entfernung von der Lösung im Raum der Reste darstellt. Am Schluss der Rechnung werden gedruckt:

Die Koeffizienten der besetzten Orbitals, $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4, \varphi_7, \varphi_9$,

die Koeffizienten der virtuellen (unbesetzten) Orbitals: $\varphi_5, \varphi_6, \varphi_8, \varphi_{10}$
und deren Orbitalenergien ε_i ,

die Dichtematrix, die HAMILTON-Matrix, die Elektronen-Energie, die totale Energie (= Elektronenenergie plus Energie der Kernabstoßung),

die Gesamtenergie des ersten angeregten Singlett-Zustandes, die Gesamtenergie des ersten angeregten Triplett-Zustandes, die entsprechende Singlett-Singlett- und Singlett-Triplett-Übergangsenergie.

¹¹⁾ Tables of interatomic distances and configuration of molecules and ions. Chem. Soc., London (1958); G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structures I, Spectra of Diatomic Molecules, Princeton 1955.

¹²⁾ Revised Report on the Algorithmic Language ALGOL 60, Comm. of the Ass. for Comp. Machinery (6) 1.17 (1963); H. R. SCHWARZ, *ibid.* (5) 82–95 (Febr. 1962).

¹³⁾ J. L. MASSE & M. BÄRLOCHER, unveröffentlicht.

Resultate:

Molekel BeO, Zustand: ${}^1\Sigma^+ 1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4$

SLATER LCAO-MO:

	$x_{i\mu}$	$\varepsilon_i(\text{a. u.})$		$x_{i\mu}$	$\varepsilon_i(\text{a. u.})$
1σ	$\begin{pmatrix} x_{11} & -0,00019 \\ x_{12} & -0,00476 \\ x_{13} & -0,00566 \\ x_{14} & 0,99610 \\ x_{15} & 0,01894 \\ x_{16} & 0,00284 \end{pmatrix}$	-20,49639	4σ	$\begin{pmatrix} x_{41} & -0,12789 \\ x_{42} & 0,32233 \\ x_{43} & 0,12813 \\ x_{44} & 0,06381 \\ x_{45} & -0,36393 \\ x_{46} & 0,87640 \end{pmatrix}$	-0,42481
2σ	$\begin{pmatrix} x_{21} & 0,99574 \\ x_{22} & 0,01624 \\ x_{23} & -0,00235 \\ x_{24} & -0,00222 \\ x_{25} & 0,00486 \\ x_{26} & 0,00785 \end{pmatrix}$	-4,68892	5σ virt.	$\begin{pmatrix} x_{51} & 0,15255 \\ x_{52} & -0,83559 \\ x_{53} & 0,54211 \\ x_{54} & -0,01419 \\ x_{55} & 0,03965 \\ x_{56} & 0,23521 \end{pmatrix}$	-0,00276
3σ	$\begin{pmatrix} x_{31} & -0,08953 \\ x_{32} & 0,10853 \\ x_{33} & 0,09149 \\ x_{34} & -0,23969 \\ x_{35} & 0,92163 \\ x_{36} & 0,11401 \end{pmatrix}$	-1,16864	6σ virt.	$\begin{pmatrix} x_{61} & 0,05584 \\ x_{62} & -0,76613 \\ x_{63} & -1,13537 \\ x_{64} & -0,11724 \\ x_{65} & 0,98117 \\ x_{66} & 0,52933 \end{pmatrix}$	0,51500
1π	$\begin{pmatrix} x_{77} & 0,51021 \\ x_{78} & 0,75338 \end{pmatrix}$	-0,34933	2π virt.	$\begin{pmatrix} x_{87} & 0,89020 \\ x_{88} & -0,69655 \end{pmatrix}$	0,25808

Totale Elektronenenergie $E_{\min} = -101,79837$ a. u.Gesamtenergie $E_{\text{tot}} = -89,07471$ a. u.

Die experimentelle Gesamtenergie ergibt sich wie folgt:

$$E_{\text{at Be}} = -14,67 \text{ a. u.}^{14) 15)}$$

$$E_{\text{at O}} = -75,109 \text{ a. u.}$$

$$E_{\text{Bind.}} = -0,176 \text{ a. u.}^{16)}$$

$$E_{\text{tot. exp.}} = -89,955 \text{ a. u.}$$

$$\text{Korrelationsenergie} = -0,880 \text{ a. u.} = -23,94 \text{ eV.}$$

Energie der tiefsten angeregten Zustände von BeO. Die Berechnung der tiefsten angeregten Zustände für BeO erfolgt näherungsweise mit Hilfe der MO, die für den

¹⁴⁾ R. E. WATSON, *Physic. Rev.* **119**, 170 (1960).

¹⁵⁾ C. E. MOORE, *Nat. Bur. Standards (U.S.) Cir. No. (467)* (1949); B. J. RANSIL, *Rev. modern Physics* **32**, 243 (1960).

¹⁶⁾ W. A. CHUPKA, J. BERKOWITZ, C. F. GIESE, *J. chem. Physics* **30**, 827 (1959); J. BERKOWITZ, *ibid.* **30**, 858 (1959); A. LAGERQVIST, *Arkiv Fysik* **7**, 473 (1954).

Grundzustand gefunden werden¹⁷⁾. Diese oft benützte Näherung ist auch für den vorliegenden Fall zulässig. Im übrigen haben verschiedene Autoren gefunden, dass die mit dieser Näherung resultierenden Werte der Anregungsenergien sehr nahe bei denjenigen Werten liegen, die man erhält, falls man die Wellenfunktion des betrachteten angeregten Zustandes direkt durch Variation bestimmt und die entsprechende Energie von der Energie des Grundzustandes subtrahiert¹⁸⁾.

Dabei ist zu beachten, dass bei der vorliegenden Methode von MASSE die zusätzlichen MO Φ_m ($m = 5, 6, 8, 10$), die *per definitionem* orthogonal zu den besetzten MO sind (Gleichung 16, § 1), den ganzen 2-dimensionalen virtuellen σ und π Raum aufspannen. Sie koinzidieren aber im allgemeinen nicht mit den virtuellen (unbesetzten) Orbitals, nennen wir sie Ψ_m , die als Eigenfunktionen von \mathfrak{H}^{SCF} definiert sind:

$$\mathfrak{H}^{SCF} \Psi_m = \varepsilon_m \Psi_m \quad m = N + 1, \dots, M.$$

In der Tat sind die virtuellen Orbitale Linearkombinationen der Φ_m

$$\Psi_m = \sum_{n=N+1}^M c_{mn} \Phi_n \quad m = N + 1, \dots, M.$$

Die Koeffizienten c_{mn} erhält man durch Lösung der Säkulargleichung:

$$\sum_{n=N+1}^M (H_{pn} - \varepsilon_m \delta_{pn}) c_{mn} = 0 \quad \begin{array}{l} m = N + 1, \dots, M \\ p = N + 1, \dots, M \end{array}$$

mit:

$$H_{pn} = \int \Phi_p^* \mathfrak{H}^{SCF} \Phi_n dv; \quad \sum_{n=N+1}^M c_{mn}^2 = 1 \quad m = N + 1, \dots, M.$$

Die so gefundenen Orbitale Ψ_m sind nun Eigenfunktionen des Operators \mathfrak{H}^{SCF} und werden virtuelle Orbitale genannt. Diese virtuellen Orbitale werden zur Berechnung der tiefsten Anregungsenergien benutzt.

Es sei ein Elektron vom Zustand φ_i in den virtuellen Zustand φ_q angeregt. Dann resultieren die Übergangsenergien:

$$E({}^1, {}^3\Phi_{iq}) - E({}^1\Phi_0) = \varepsilon_q - \varepsilon_i - (J_{iq} - K_{iq}) \pm K_{iq},$$

wobei das Plus-Vorzeichen für den Singlett-Zustand und das Minuszeichen für den Triplett-Zustand gilt.

Wir haben hier lediglich den Übergang $\Phi_7 \rightarrow \Phi_5$ d. h. $1\pi^+ \rightarrow \sigma_5$ betrachtet, der zu einem angeregten Singlett- und Triplett-Zustand führt. Dieser Übergang muss gemäss unsern Resultaten sowie gemäss der ausgeführten Arbeiten über die Molekel C_2 (die isoelektronisch mit BeO ist)¹⁹⁾ den kleinsten Singlett-Triplett-Anregungsenergien und damit den Banden grösster Wellenlänge entsprechen.

Unsere Rechnung ergibt für die Singlett-Singlett Übergangsenergie:

$$E_{7 \rightarrow 5} = 0,090 \text{ a. u. } 2,45 \text{ eV.}$$

¹⁷⁾ C. C. J. ROOTHAN, Rev. modern Physics 23, 69 (1951); R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics 46, 497 (1949).

¹⁸⁾ J. HIGUCHI, J. chem. Physics 22, 1339 (1954); J. W. RICHARDSON, J. chem. Physics 35, 1829 (1961).

¹⁹⁾ E. CLEMENTI & K. S. PITZER, J. chem. Physics (3) 32, 656 (1960).

Diese Übergangsenergie dürfte der Bande $4700 \text{ \AA} = 0,097 \text{ a. u.} = 2,64 \text{ eV}$ entsprechen, gemessen durch BALLIK & RAMSEY²⁰⁾ sowie THRUSH²¹⁾.

Eine Begründung dafür, wieso die so berechnete Übergangsenergie stets kleiner als die gemessene ist, wird von RICHARDSON²²⁾ gegeben.

Der berechnete Singlett-Triplett-Übergang $E_7 \rightarrow 5$ ergibt sich zu $0,025 \text{ u. a.} = 0,69 \text{ eV}$. Experimentell liegen diesbezüglich keine Beobachtungen vor.

Ionisierungsenergie. Um die Ionisierungsenergie für einfach ionisierte Zustände zu berechnen, verwenden wir dieselbe Näherung wie für die Anregungsenergien, d. h. wir benützen die für die nicht ionisierte Molekel gefundenen MO (Theorem von KOOPMANS²³⁾). Für einfach ionisierte Zustände gilt die Gleichung:

$$E(^2\Psi_I) - E(^1\Psi_0) = \varepsilon_i.$$

$^1\Psi_0$ ist die Singlett-Grundzustandsfunktion, $^2\Psi_I$ die Duplett-Zustandsfunktion, die durch Weglassen eines Elektrons, d. h. von $\varphi_i\alpha$ oder $\varphi_i\beta$ in der $^1\Psi_0$ -Funktion entsteht. Diese Näherung zeigt im allgemeinen für einfach ionisierte Zustände eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Für mehrfach ionisierte Zustände ist sie jedoch nicht zulässig. Falls φ_i p -fach entartet ist (wie im vorliegenden Fall φ_7, φ_9), können p Wellenfunktionen gebildet werden, denen dieselbe Energie entspricht. Die ionisierten Zustände sind ebenfalls p -fach entartet (abgesehen von der Spinduplizität). Das Theorem von KOOPMANS ist in diesem Falle noch anwendbar. Die berechneten ε_i finden sich in der Tabelle Seite 2930. Experimentelle Daten liegen nicht vor.

Dipolmoment. Unter Benützung der Dichtematrix und der Matrix der Dipolintegrale berechneten wir das Dipolmoment $\mu(\text{O}^-\text{Be}^+)$

$$\mu = 1,48 \text{ a. u.} = 3,76 D.$$

Der experimentelle Wert von μ ist zur Zeit u. W. nicht bekannt. Es ist jedoch zu erwähnen, dass bei der Benützung eines SLATER ζ minimal STO set im allgemeinen schlechte Werte für das Dipolmoment erhalten werden. Ausführungen von MULLIKEN in «Criteria for the Construction of Good Self-Consistent-Field Molecular Orbital Wave Functions, and the Significance of LCAO-MO Population Analysis»²⁴⁾ zeigen, dass die Wahl eines sorgfältig ausgesuchten erweiterten Satzes von Basisfunktionen nicht nur die Energien sondern auch das Dipolmoment den experimentellen Werten sehr nahe bringen können. Die Durchführung einer solchen Rechnung für BeO unter Benützung eines erweiterten Satzes von Basis-Funktionen ist vom Autor vorgesehen.

Ich bin Dr. J. L. MASSE, dem Autor der angewandten Methode, zu grösstem Dank verpflichtet. Seine ausserordentlichen Kenntnisse auf dem Gebiete der numerischen Analysis sowie seine hilfreichen Diskussionen haben mir wertvolle Dienste geleistet.

²⁰⁾ E. A. BALLIK & D. A. RAMSEY, J. chem. Physics 31, 1128 (1959).

²¹⁾ B. A. THRUSH, Proc. chem. Soc. 1960, 339.

²²⁾ J. W. RICHARDSON, J. chem. Physics (5) 35, 1829 (1961).

²³⁾ T. KOOPMANS, Physica 7, 104 (1933).

²⁴⁾ R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics 36, 3428 (1962).

Der intellektuellen Ehrlichkeit von Dr. B. J. RANSIL in seinem 1960 veröffentlichten Artikel über zweiatomige Molekeln verdanke ich das Thema dieser Arbeit. Dr. RANSIL hat mir zudem alle für BeO notwendigen Integrale in verdankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Aufrichtigen Dank an Commissaire Général FRANÇOIS MASSE für seine grosszügige Unterstützung.

SUMMARY

The self consistent wavefunctions of the BeO molecule could not possibly be computed with the usual SCF ROOTHAAN's procedure, because the SCF calculations failed to converge in this case. This is why we tried to treat this molecule with the SCF methode of J. L. MASSE, which exhibits a quadratic convergence. The calculation were performed on BULL-Gamma 60 computer and show a very good convergence.

In this work we restrained the basis SLATER-type orbitals to the simple «minimal set» with usual exponents.

The total energy is found to be -89.075 a. u., the first singlet-singlet and singlet-triplet excitation energies respectively 0.090 a. u. and 0.025 a. u. So the ground state is found a singlet one, as was expected from the spectroscopic measurements. The computed correlation energy is -0.880 a. u. = -23.94 eV and the dipole moment (O-Be⁺) 1.48 a. u. = 3.76 D.

Laboratoire de Physique M.G.P. de la Faculté des sciences de Lyon
43, Bd. de l'Hippodrome, Villeurbanne (Rhône, France)

325. Contribution à l'analyse des chromates du ciment

par R. Brun

(3 X 63)

Introduction. L'analyse des chromates du ciment a commencé à prendre une certaine importance au moment où PIRILÄ & KILPIÖ¹⁾, de même que JAEGER & PELLONI²⁾ ont observé que le majorité des maçons qui souffraient d'un eczéma au ciment présentaient une hypersensibilité de contact (eczémateuse) au chrome hexavalent.

L'hypersensibilité de contact est démontrée lorsque l'application sur la peau de la substance incriminée, diluée convenablement, est suivie de l'apparition, après 24 h ou 48 h d'un eczéma localisé à l'endroit de contact.

On a alors recherché et effectivement trouvé des chromates dans certains ciments, mais les quantités mises en évidence sont très faibles et souvent en-dessous du seuil de sensibilité de ces malades. Ainsi, il arrive fréquemment que le test d'hypersensibilité avec la solution de K₂Cr₂O₇ soit positif, tandis que le test d'hypersensibilité au ciment est négatif. Enfin, chez certains malades chez qui le test au ciment (mélange de ciment et d'eau) est positif, on remarque assez souvent qu'exécuté uniquement avec le filtrat aqueux de ce mélange (filtrat contenant en principe les chromates), le test est négatif. Ces constatations font que de nombreux auteurs, tout en reconnaissant le parallélisme entre hypersensibilité au chrome hexavalent et eczéma au ciment, se demandent si les chromates sont réellement à l'origine de la maladie. Cette dernière présente sur

¹⁾ V. PIRILÄ & O. KILPIÖ, Acta dermat.-vener. 29, 550 (1949).

²⁾ H. JAEGER & E. PELLONI, Dermatologica 100, 207 (1950).