

Orbitalexponenten von einfachen analytischen Wellenfunktionen der Atome bis zur Kernladungszahl 30

Von

W. Solar, F. Mark und O. Polansky*

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abteilung Strahlenchemie, Mülheim-Ruhr, und dem
Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 23. März 1971)

*Orbital Exponents of Simple Analytic Wave Functions for
Atoms with Atomic Numbers up to 30*

The orbital exponents of simple analytic atomic functions have been calculated by imposing the condition, that the expectation value of the one-electron energy with respect to an effective one-electron operator should be close to the expectation value with respect to the *Hartree—Fock*-operator. Of the investigated functions, orthogonalized *Slater* functions give the best agreement with experimental values for the one-electron and total energies as well as for the overlap with *SCF*-functions. These orthogonalized *Slater* functions are constructed as a linear combination of $(n - l)$ -*Slater* type orbitals and each (nl) group contains only one variation parameter. These functions fulfill the virial theorem with respect to an effective one-electron potential, which is characterized by a single effective nuclear charge even when the orthogonalized *Slater* functions contain more than one term.

Die Orbitalexponenten von einfachen analytischen Atomfunktionen werden über die Bedingung errechnet, daß der Erwartungswert der Einelektronenenergie bezüglich eines effektiven Einelektronenoperators möglichst gleich wird dem Erwartungswert bezüglich des *Hartree—Fock*-Operators. Von den untersuchten Ansätzen geben orthogonalisierte *Slater*-Funktionen die beste Übereinstimmung mit experimentellen Werten für die Einelektronen- und Gesamtenergien sowie für die Überlappung mit *SCF*-Funktionen. Diese orthogonalisierten *Slater*-Funktionen sind als Linearkombination von $(n - l)$ -*Slater*-Funktionen angesetzt und enthalten für jede (nl) -Gruppe nur einen einzigen Variationsparameter. Sie erfüllen das Virialtheorem bezüglich eines effektiven Einelektronenpoten-

* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Nowotny gewidmet.

tials, das auch für mehrgliedrige Funktionen durch eine einzige effektive Kernladung gekennzeichnet ist.

1. Einleitung

Verschiedene semiempirische *MO*-Verfahren, welche die Überlappung nicht vernachlässigen, wie z. B. die erweiterte *Hückelmethode*¹ und das Allvalenz-Elektronenverfahren von *Kato* und Mitarb.², erfordern zur Berechnung der Überlappungsmatrix explizite Einelektronenfunktionen. Obzwar für die Atome der *L*- und *M*-Schale sehr genaue analytische *Hartree—Fock*-Funktionen bekannt sind (siehe z. B. *Clementi*³, *Watson*⁴), werden sie in diesen Verfahren nur selten herangezogen, da sie infolge ihrer großen Anzahl von Termen die Berechnungen aufwendig gestalten. Meistens wird daher nur eine eingliedrige Exponentialfunktion verwendet, deren Orbitalexponent nach den von *Slater*⁵ empirisch gefundenen Regeln gewählt wird.

Die mit diesen Abschirmkonstanten ermittelten Erwartungswerte der Einelektronenenergie weichen jedoch im allgemeinen stark von den *Hartree—Fock*-Werten ab. Dies gilt ebenso für die Parametersätze, die verschiedentlich neu vorgeschlagen wurden⁶. Bei den semiempirischen Verfahren zieht man es daher vor, Einzentren-Energieintegrale des *Hamilton*-Operators nicht mit diesen Funktionen zu berechnen, sondern durch experimentelle Werte anzunähern, z. B. die Einelektronenenergien durch die negativen Ionisierungsenergien¹.

*Schuster*⁷ beschrieb ein Modell zur Bestimmung von analytischen Einelektronenfunktionen, welches mit *Slater*- und wasserstoffähnlichen Funktionen gute Ionisierungs- und Gesamtenergien für die Atome der *L*-Schale liefert. Allerdings sind die Funktionen für die errechneten Werte der Orbitalexponenten im Vergleich zu *Hartree—Fock*-Funktionen sehr diffus. Dieses Modell wird daher auf weitere Funktionstypen angewandt und verallgemeinert, sowie durch zusätzliche Annahmen verfeinert, um einen Satz von einfachen analytischen Funktionen zu erhalten, welcher es bei *MO*-Berechnungen gestattet, sowohl die Überlappungsintegrale als auch die Einelektronenenergien in konsistenter Weise zu berechnen.

2. Das Modell zur Bestimmung von einfachen analytischen Einelektronenfunktionen

Die *Hartree—Fock*-Funktionen⁸ sind unter allen Einelektronenfunktionen dadurch ausgezeichnet, daß sie für eine in Form einer Determinante angesetzte Gesamtwellenfunktion die bestmögliche Gesamtenergie geben. Sie sind Eigenfunktionen des *Hartree—Fock*-Operators \mathbf{H}_{HF} , der für das *i*-te Elektron eines Atoms der Kernladungs-

zahl Z mit $2n$ Elektronen in abgeschlossenen Schalen folgende Gestalt besitzt*:

$$\mathbf{H}_{HF}(i) = \mathbf{h}(i) + \sum_{\mu}^{2n} [\mathbf{J}_{\mu}(i) - \mathbf{K}'_{\mu}(i)]. \quad (1)$$

Die einzelnen Terme besitzen darin die übliche Bedeutung und durch den Strich wird angezeigt, daß die Integration über die Spinvariable noch auszuführen ist

$$\begin{aligned} \mathbf{h}(i) &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} = \mathbf{T}(i) - \frac{Z}{r_i} \\ \mathbf{J}_{\mu}(i) \chi_{\nu}(i) &= \left\{ \int \chi_{\mu}^*(j) \chi_{\mu}(j) \frac{1}{r_{ij}} d\tau_j \right\} \chi_{\nu}(i) \\ \mathbf{K}'_{\mu}(i) \chi_{\nu}(i) &= \left\{ \int \chi_{\mu}^*(j) \chi_{\nu}(j) \frac{1}{r_{ij}} d\tau_j \right\} \chi_{\mu}(i). \end{aligned} \quad (2)$$

Die *Hartree—Fock*-Funktionen beschreiben die tatsächliche Elektronenverteilung in Atomen und Molekülen sehr gut⁹. Da der *Hartree—Fock*-Operator die (gemittelte) Wechselwirkung zwischen allen Elektronen enthält und somit von der räumlichen Verteilung aller Elektronen abhängt, lassen sich jedoch die χ im allgemeinen analytisch nur durch eine große Zahl von Basisfunktionen aufbauen oder müssen in numerischer Form tabelliert werden.

Nähert man nun in den *Hartree—Fock*-Gleichungen

$$\mathbf{H}_{HF} \chi_{\nu} = \varepsilon_{\nu}^{HF} \chi_{\nu} \quad \nu = 1, \dots, n \quad (3)$$

den Operator \mathbf{H}_{HF} , welcher von der gesamten Ladungsverteilung bestimmt wird, für jede einzelne Funktion χ_{ν} durch einen vereinfachten effektiven Einelektronenoperator $\mathbf{H}_{\text{eff}}^{\nu}$ an, so gelangt man von den χ_{ν} zu analytisch einfacher aufgebauten Funktionen φ_{ν}

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}^{\nu} \varphi_{\nu} = \{ \mathbf{T} + \mathbf{V}_{\text{eff}}^{\nu} \} \varphi_{\nu} = \varepsilon_{\nu} \varphi_{\nu} \quad \nu = 1, \dots, n. \quad (4)$$

Die Wahl von $\mathbf{H}_{\text{eff}}^{\nu}$ läßt sich nicht ohne Willkür treffen; in dem von *Schuster*⁷ entworfenen Modell wird der effektive Einelektronenoperator so festgelegt, daß die mit den Funktionen φ_{ν} berechneten Erwartungswerte der Einelektronenenergien bezüglich beider Operatoren möglichst

* Es werden atomare Einheiten verwendet: $a_0 = 0,52917 \text{ \AA}$ und $E = 27,20995 \text{ eV}$. Im weiteren werden die auftretenden Größen nicht mehr als Funktion eines bestimmten Elektrons gekennzeichnet, wenn dies nicht aus Gründen der Klarheit erforderlich ist.

gleich werden. An Stelle des Variationsprinzips, welches die Funktionen χ_ν bestimmt, tritt somit für jedes einzelne φ_ν die Bedingung*

$$\Delta_\nu^2 = \left\{ \langle \varphi_\nu | \mathbf{H}_{\text{eff}}^\nu | \varphi_\nu \rangle - \langle \varphi_\nu | \mathbf{H}_{HF}^\nu | \varphi_\nu \rangle \right\}^2 = \text{Minimum}; \quad \nu = 1, 2, \dots n. \quad (5)$$

Durch die Minimumsforderungen ist man in der Lage, unbekannte Parameter in den Einelektronenfunktionen zu bestimmen, indem man für einen gewählten Satz von φ_ν das Minimum eines jeden Fehlerquadrats Δ_ν^2 bezüglich aller Parameter aufsucht. Zu einfachen analytischen Einelektronenfunktionen gelangt man dadurch, daß für jedes φ_ν nur ein einziger Variationsparameter ζ_ν , etwa der Orbitalexponent, angesetzt wird.

Für jede Elektronenkonfiguration eines Atoms oder Ions mit n verschiedenen Einelektronenfunktionen lassen sich dann die n Bedingungen (5) genau zu $\Delta_\nu = 0$ erfüllen. Dies ist auch möglich, wenn nur m ($m < n$) Parameter benutzt werden und nur m dieser Bedingungen voneinander linear unabhängig sind. Dieser Fall tritt z. B. bei Verwendung eines einzigen Variationsparameters für die p_x -, p_y - und p_z -Funktion bei halb- oder ganz gefüllter p -Schale ein. Ist jedoch die Zahl der Parameter kleiner als die Zahl der linear unabhängigen Bedingungen, so erhält man mehr Bestimmungsgleichungen als unbekannte Parameter vorhanden sind, und es gilt $\Delta_\nu^2 > 0$. Bei Ansatz eines einzigen Variationsparameters für die komplexen p -Funktionen p_1, p_0, p_{-1} liegt z. B. dieser Fall vor.

Der effektive Einelektronenoperator $\mathbf{H}_{\text{eff}}^\nu$ kann im Rahmen der Bedingungen (5) verschieden gewählt werden. Zweckmäßigerweise setzt man ihn so an, daß die Gleichungen (4) in geschlossener Form lösbar sind. Bei dem von *Schuster*⁷ benutzten Abschirmmodell besitzt der Einelektronenoperator die Gestalt

$$\mathbf{H}_{\text{eff}}^\nu = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z_{\text{eff}}^\nu}{r}. \quad (6)$$

Eigenfunktionen zum Operator (6) sind z. B. *Slater*-Funktionen (zur Beschreibung der Funktionen siehe Abschnitt 3.1) mit den Eigenwerten

$$\varepsilon_\nu = -\frac{\zeta_\nu}{n'} \left\{ \zeta_\nu [n' (n' - 1) - l(l + 1)] \frac{1}{2n' - 1} - \frac{n'}{2} \zeta_\nu + Z_{\text{eff}}^\nu \right\}. \quad (7)$$

Wie aus dem Ausdruck (7) für den Eigenwert hervorgeht, muß für das Abschirmmodell zusätzlich eine Annahme über den funktionellen Zusammenhang zwischen der effektiven Kernladungszahl Z_{eff}^ν und dem Parameter ζ_ν getroffen werden.

Eine Sonderstellung unter den Einelektronenfunktionen nehmen diejenigen ein, welche das Virialtheorem in der Form

* Der hochgestellte Index φ am Operator \mathbf{H}_{HF} deutet die Basis an.

$$-2\langle \varphi_\nu | \mathbf{T} | \varphi_\nu \rangle = \langle \varphi_\nu | \mathbf{V}_{\text{eff}}^\nu | \varphi_\nu \rangle \quad \nu = 1, \dots, n \quad (8)$$

erfüllen. Drückt man nämlich entsprechend dieser Beziehung in den Bedingungen (5) die Beiträge für die potentielle Energie durch die der kinetischen Energie aus, so hängen die Bedingungen für gegebene φ_ν nur mehr von den ζ_ν ab

$$\Delta_\nu^2 = \{ -\langle \varphi_\nu | \mathbf{T} | \varphi_\nu \rangle - \langle \varphi_\nu | \mathbf{H}_{HF}^\varphi | \varphi_\nu \rangle \}^2.$$

Die errechneten Einelektronenfunktionen φ_ν (ζ_ν) sind daher die bestmöglichen im Sinne der Bedingungen (5) für alle diejenigen Einelektronenpotentiale $\mathbf{V}_{\text{eff}}^\nu$ für welche das Virialtheorem (8) gilt. Leitet man somit die φ_ν etwa mit dem Operator (6) unter den Nebenbedingungen (8) ab, so besitzen die errechneten Orbitalexponenten ζ_ν eine über den speziellen Ansatz für den effektiven Einelektronenoperator hinausgehende Gültigkeit. Dies bedeutet andererseits, daß es nicht möglich ist, für gegebene φ_ν durch Verwendung einer ausgefeilteren Näherung für das Eielektronenpotential Funktionen zu erhalten, die das Mehrelektronenpotential besser annähern.

Die Gesamtenergie des Systems ist in dem Modell nicht eindeutig gegeben, da sich über die Bedingungen (5) Eielektronenfunktionen gewinnen lassen, ohne daß die Form der Gesamtwellenfunktion festgelegt wird. Baut man aus den Funktionen φ_ν eine genäherte Gesamtwellenfunktion durch eine einzige *Slater*-Determinante

$$\Phi = \text{Det} | \varphi_1 \bar{\varphi}_1 \dots \varphi_n \bar{\varphi}_n |$$

für die angenommene Elektronenkonfiguration auf, so erhält man die Gesamtenergie des Systems für den Fall, daß $\Delta_\nu^2 = 0$ und für den Operator (6) zu

$$E = \sum_\nu^{2n} \varepsilon_\nu - \frac{1}{2} \sum_\nu^{2n} \{ Z - Z_{\text{eff}}^\nu \} \left\langle \varphi_\nu \left| \frac{1}{r} \right| \varphi_\nu \right\rangle. \quad (9)$$

Die Gesamtenergie ist nicht gleich der Summe der Eielektronenenergien, da in dem Modell nicht der Gesamt-*Hamilton*-Operator durch eine Summe von effektiven Eielektronenoperatoren, sondern der *Hartree—Fock*-Operator durch effektive Eielektronenoperatoren ersetzt wird.

Eine andere Näherung für die Gesamtenergie läßt sich, ohne Kenntnis der Gesamtwellenfunktion, nach dem *Koopmans*schen Theorem¹⁰ durch Aufsummieren der Eielektronenenergien aufeinanderfolgender Ionisationsstufen gewinnen. Auf diese Weise kann man aber die Gesamtenergie ebenfalls nicht willkürfrei berechnen, da sich für einige Ionisationszustände mehrere Elektronenkonfigurationen anschreiben lassen, für welche sich verschiedene Orbitalenergien ergeben können.

Die auf einem der beiden Wege bestimmte Gesamtenergie kann keinesfalls als Schranke für die wahre Energie des Systems dienen, wie dies für den nach dem Variationsverfahren errechneten Erwartungswert der Energie möglich ist.

3. Die untersuchten Funktionssätze

Die Auswahl der möglichen Funktionssätze ist dadurch eingeschränkt, daß durch die Bedingungen (5) nur ein Parameter ζ_v für jede Funktion φ_v bestimmt werden kann. Das Modell für den effektiven Eielektronenoperator (6) legte Eigenfunktionen vom Exponentialtyp nahe, insbesondere *Slater-Funktionen*^{5, 11} und wasserstoffähnliche Funktionen¹². Sie enthalten gerade einen variierbaren Parameter, den Orbitalexponenten. Die wasserstoffähnlichen Funktionen mit frei wählbarem ζ_v kann man so abwandeln, daß Funktionen mit verschiedener Hauptquantenzahl aber gleicher Symmetrie orthogonal zueinander sind (orthogonalisierte wasserstoffähnliche Funktionen). Durch Linearkombination von *Slater-Funktionen* gelangt man zu Funktionen, die sowohl das Virialtheorem (8) als auch die Orthogonalitätsbedingungen erfüllen, aber nicht mehr Terme als die wasserstoffähnlichen Funktionen enthalten (orthogonalisierte *Slater-Funktionen*). Im folgenden werden die für das Modell bedeutsamen Kennzeichen der Funktionen beschrieben. Es sind jeweils nur die Radialanteile der Funktionen angeführt; für die Winkelanteile werden entweder komplexe oder reelle Kugelflächenfunktionen verwendet.

3.1. *Slater-Funktionen*

$$R_{n'l} = \frac{\{2\zeta\}^{n'+\frac{1}{2}}}{\{\Gamma(2n'+1)\}^{\frac{1}{2}}} r^{n'-1} e^{-\zeta r}. \quad (10)$$

Nach *Slater* hängen effektive Kernladung und Orbitalexponent über

$$Z_{\text{eff}}^v = n' \cdot \zeta_v \quad (11)$$

zusammen. Mit dieser Annahme ergeben sich die Eigenwerte des effektiven Eielektronenoperators (6) zu

$$\varepsilon_v = -\frac{1}{2} \zeta_v^2 - \{n'(n'-1) - l(l+1)\} \frac{\zeta_v^2}{(2n'-1)n'}. \quad (12)$$

Die effektive Hauptquantenzahl n' für die 4s-Schale, die bei *Slater* einen nicht-ganzzahligen Wert annimmt, wurde in den Berechnungen gleich 4 gesetzt.

3.2. Wasserstoffähnliche Funktionen

$$R_{nl} = \left\{ (2\zeta)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-\zeta r} (2\zeta r)^l L_{n+l}^{2l+1}(2\zeta r)$$

(13)

mit

$$L_{n+l}^{2l+1}(2\zeta r) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k)! (2l+1+k)! k!} (2\zeta r)^k.$$

Die für das Abschirmmodell benötigte Beziehung zwischen der effektiven Kernladung und dem Orbitalexponenten wird analog (11) angenommen; die Eigenwerte des Einelektronenoperators (6) ergeben sich zu

$$\varepsilon_v = -\frac{1}{2} \zeta_v^2. \quad (14)$$

3.3. Orthogonalisierte wasserstoffähnliche Funktionen

Der Ansatz für diese Funktionen ist

$$R_{nl} = \sum_{k=0}^{n-l-1} c_k r^{k+l} e^{-\zeta r}. \quad (15)$$

Dieser Typ entspricht formal den wasserstoffähnlichen Funktionen, die Koeffizienten c_0 bis c_{n-l-1} werden jedoch so bestimmt, daß die $n-l-1$ -Orthogonalitätsbedingungen für die Radialanteile der Funktionen erfüllt sind; c_0 ergibt sich aus der Normierungsbedingung. Durch die Orthogonalisierung sind die Koeffizienten c_k nicht mehr allein durch die Quantenzahlen n und l festgelegt, sondern hängen noch von den Orbitalexponenten ζ_v der Funktionen gleicher Symmetrie ab. Die orthogonalisierten wasserstoffähnlichen Funktionen sind für alle $l < n-1$ nicht mehr Eigenfunktionen des Operators (6).

3.4. Orthogonalisierte Slater-Funktionen

Diese Funktionen werden aus der kleinstmöglichen Anzahl von Slater-Orbitalen, nämlich $n-l$, aufgebaut, die erforderlich sind, um sowohl das Virialtheorem (8) als auch die Orthogonalitätsbedingungen zu befriedigen

$$R_{nl} = \sum_{j=1}^{k-1} b_{nj} R_{jl} + b_{nk} r^{n-1} e^{-\zeta r}; \quad k = n-1 > 1. \quad (16)$$

Nur der letzte Term dieses Ansatzes enthält einen neuen Variationsparameter ζ ; er bestimmt das äußerste Maximum, während der innere Verlauf der Funktion durch eine Linearkombination aller tieferliegenden Funktionen R_{jl} derselben Symmetrie beschrieben wird. Der Strich am Summenzeichen soll bedeuten, daß für $n-l=1$ die Summe wegfällt.

Die Koeffizienten b_{nj} der Linearkombination werden so festgelegt, daß die Orthogonalitätsbedingungen für den radialen Funktionsanteil erfüllt sind. Durch Ordnen nach Potenzen von r und Zusammenfassen der entsprechenden Koeffizienten erhält man die Funktionen in der Form

$$R_{nl} = \sum_{j=1}^{n-l} c_{nj} r^{j+l-1} e^{-\zeta_j r} \quad (17)$$

Sie besitzen dieselbe Gestalt wie die nach dem *Schmidtschen* Verfahren orthogonalisierten *Slater-Funktionen*, so daß für sie der gleiche Name beibehalten wird.

Sollen diese Funktionen das Virialtheorem bezüglich des effektiven Einelektronenoperators erfüllen, so muß die Bedingung

$$-2 \left\langle \varphi_\nu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_\nu \right\rangle = \left\langle \varphi_\nu \left| -\frac{Z_{\text{eff}}^\nu}{r} \right| \varphi_\nu \right\rangle \quad (18)$$

gelten. Durch Umformen erhält man daraus den expliziten Ausdruck für Z_{eff}^ν als Funktion aller Parameter

$$Z_{\text{eff}}^\nu = - \frac{\langle \varphi_\nu | \nabla^2 | \varphi_\nu \rangle}{\left\langle \varphi_\nu \left| \frac{1}{r} \right| \varphi_\nu \right\rangle}. \quad (18a)$$

Auch bei den mehrgliedrigen Funktionen mit $n - l > 1$ ist demnach das Einelektronenpotential V_{eff}^ν durch eine einzige effektive Kernladungszahl darstellbar; allerdings besteht zwischen Z_{eff}^ν und den Orbital-exponenten ζ_ν nicht mehr eine so einfache Beziehung wie (11). Trotz der zusätzlichen Einschränkung, welche die Forderung (18a) für die Variation der Parameter bedeutet, können die Funktionen bessere Energien als bei einer nicht beschränkten Wahl der Parameter liefern, da sie nicht über das Variationsprinzip gewonnen werden.

Die Erwartungswerte des Operators (6) ergeben sich zu

$$\varepsilon_\nu = \frac{1}{2} \langle \varphi_\nu | \nabla^2 | \varphi_\nu \rangle. \quad (19)$$

Durch die Beziehung (18a) ist die Möglichkeit gegeben, allgemein für orthogonalisierte *Slater-Funktionen* ein effektives Einelektronenpotential zu definieren, das durch eine einzige effektive Kernladungszahl gekennzeichnet ist. Hierzu ist nur die physikalisch sinnvolle Annahme getroffen, daß die Funktionen das Virialtheorem (8) erfüllen. Über (19) sind dann Erwartungswerte der Einelektronenenergie für orthogonalisierte *Slater-Funktionen* zugänglich*.

* Veröffentlichung in Vorbereitung.

4. Berechnung der Parameter

Die Minimumsbedingungen (5), welche die Parameter ζ_ν bestimmen, sind gleichbedeutend mit der Forderung, daß die Summe der Fehlerquadrate minimal werde

$$F = \sum_{\nu}^n \{\Delta_{\nu}(\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_m)\}^2 = \text{Minimum}, \quad (20)$$

da alle Bedingungen gleichzeitig erfüllt sein müssen; sie lassen sich durch das Gleichungssystem

$$\frac{\partial F}{\partial \zeta_j} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, m; m \leq n \quad (21)$$

ausdrücken.

Da die einzelnen Gleichungen in nichtlinearer Weise von den Parametern abhängen, gelingt die Lösung nur mit Hilfe eines iterativen Verfahrens. Hierzu wurde die *Gaußsche* Methode der kleinsten Fehlerquadrate herangezogen, welche es gestattet, sowohl die Fälle $F = 0$ als auch $F > 0$ gemeinsam zu behandeln. Zunächst ist es zweckmäßig, (5) zu vereinfachen. Da sich nach Einsetzen der entsprechenden Operatoren die Beiträge für die kinetische Energie wegekürzen, kann Δ_{ν} in die Form

$$\Delta_{\nu} = f_{\nu}(\xi) - Z \quad \nu = 1, 2, \dots, n \quad (22)$$

übergeführt werden. Hierin bedeutet

$$f_{\nu}(\xi) = Z_{\text{eff}}^{\nu} + \frac{\left\langle \varphi_{\nu} \left| \sum_{\mu}^{2m} \{ \mathbf{J}_{\mu}(i) - \mathbf{K}_{\mu}(i) \} \right| \varphi_{\nu} \right\rangle}{\left\langle \varphi_{\nu} \left| \frac{1}{r} \right| \varphi_{\nu} \right\rangle} \quad (23)$$

und mit ξ wird die Gesamtheit der m unbekanntnen Parameter abgekürzt. Die einzelnen Funktionen $f_{\nu}(\xi)$ lassen sich in eine *Taylor*-Reihe um den Punkt $\xi = \xi^0$ entwickeln

$$f_{\nu}(\xi) = f_{\nu}(\xi^0) + \sum_{j=1}^m \left[\frac{\partial f_{\nu}(\xi)}{\partial \zeta_j} \right]_{\xi=\xi^0} \delta \zeta_j + \dots$$

$$\delta \zeta_j = \zeta_j - \zeta_j^0$$

wobei die Reihe nach den linearen Gliedern abgebrochen werden kann, sofern die Startwerte ξ^0 genügend nahe den Minimalwerten liegen. Nach Einsetzen der Entwicklung in (22) ergibt sich für die Summe der Fehlerquadrate

$$F = \sum_{\nu}^n \Delta_{\nu}^2 = \sum_{\nu}^n \left\{ f_{\nu}(\xi^0) - Z + \sum_j^m \left[\frac{\partial f_{\nu}}{\partial \zeta_j} \right]_{\xi=\xi^0} \delta \zeta_j \right\}^2.$$

An der Stelle des Minimums müssen alle partiellen Ableitungen von F nach den Verbesserungen $\delta \zeta_j$ verschwinden, womit man ein System von m linearen Gleichungen mit m Unbekannten erhält

$$\begin{aligned} - \sum_{\nu}^n (f_{\nu}(\xi^0) - Z) \left[\frac{\partial f_{\nu}}{\partial \zeta_1} \right]_{\xi=\xi^0} &= \sum_{\nu}^n \sum_j^m \left[\frac{\partial f_{\nu}}{\partial \zeta_1} \cdot \frac{\partial f_{\nu}}{\partial \zeta_j} \right]_{\xi=\xi^0} \delta \zeta_j \\ &\vdots \\ - \sum_{\nu}^n (f_{\nu}(\xi^0) - Z) \left[\frac{\partial f_{\nu}}{\partial \zeta_m} \right]_{\xi=\xi^0} &= \sum_{\nu}^n \sum_j^m \left[\frac{\partial f_{\nu}}{\partial \zeta_m} \cdot \frac{\partial f_{\nu}}{\partial \zeta_j} \right]_{\xi=\xi^0} \delta \zeta_j \end{aligned} \quad (24)$$

Durch Lösen des Gleichungssystems (24) gewinnt man einen neuen Satz von Parametern nach

$$\zeta^{q+1} = \zeta^q + \delta \zeta^q,$$

wobei die Rechnung solange fortgeführt wird, bis die Absolutwerte der relativen Verbesserungen eine vorgegebene Schranke unterschreiten. Da die einzelnen Bedingungen (5) über die Austausch- und *Coulomb*-Terme nur schwach miteinander gekoppelt sind und da das *Gaußsche* Verfahren quadratisch konvergiert, sind im allgemeinen nur wenige Iterationen erforderlich.

Eine Berechnung der partiellen Ableitungen nach den Parametern über explizite analytische Ausdrücke ist nicht zweckmäßig. Sie lassen sich leicht numerisch über

$$\left[\frac{\partial f_{\nu}(\zeta)}{\partial \zeta_j} \right]_{\xi=\xi^0} \approx \frac{f_{\nu}(\zeta_j^0 + h) - f_{\nu}(\zeta_j^0 - h)}{2h} + O(h^3) \quad (25)$$

gewinnen, wobei die Schrittweite h so zu wählen ist, daß einerseits das Restglied vernachlässigbar bleibt, andererseits durch die Differenzbildung nicht zu viele signifikante Stellen weggelöscht werden.

5. Rechenergebnisse

Für *Slater*- und wasserstoffähnliche Funktionen konnten die von *Schuster*⁷ nach einem anderen Rechenverfahren ermittelten Abschirmkonstanten für die Atome der *L*-Schale innerhalb der Rechengenauigkeit bestätigt werden. Die Berechnungen wurden auf die Elemente der 3. Periode, der ersten Übergangsmetallreihe und auf K und Ca ausgedehnt; sie wurden mit *Hartree*-Operatoren

$$\mathbf{H}_{\nu}(i) = \mathbf{h}(i) + \sum_{\mu \neq \nu} \mathbf{J}_{\mu}(i) \quad (26)$$

und mit *Hartree—Fock*-Operatoren jeweils für Funktionen mit komplexem und reellem Winkelanteil durchgeführt. Für alle Atome wurde eine statistische Verteilung der Spins angenommen, so daß der *Hartree—Fock*-Operator stets in der Form

$$\mathbf{H}_{HF}(i) = \mathbf{h}(i) + \sum_{\mu} \left\{ \mathbf{J}_{\mu}(i) - \frac{1}{2} \mathbf{K}_{\mu}(i) \right\} \quad (27)$$

angesetzt ist*. Die Bestimmung der orthogonalisierten wasserstoffähnlichen Funktionen beschränkte sich auf die Atome der 2. und der 3. Periode. Die orthogonalisierten *Slater*-Funktionen wurden für alle Atome bis zu $Z = 30$ ermittelt. Bei allen vier Funktionstypen umfaßten die Berechnungen für die meisten Atome alle Ionisationsstufen.

Als Startwerte für die Iteration der Parameter dienten die nach den *Slater*-Regeln ermittelten Größen. Da für die meisten Anionen die Rechnungen mit diesen Werten divergierten, mußten hierfür andere Startwerte abgeschätzt werden. Nach 3 bis 14, im allgemeinen etwa 4 Iterationen änderten sich die ersten 5 Ziffern der Orbitalexponenten nicht mehr.

Die Unterschiede zwischen Funktionen mit komplexem und mit reellem Winkelanteil** sind gering und betragen weniger als 3% in den Orbitalexponenten, so daß die folgenden Aussagen für beide Ansätze gelten, in den Tabellen aber nur Zahlenwerte für die reellen Funktionen angeführt werden.

Für die orthogonalisierten *Slater*-Funktionen mit reellem Winkelanteil sind im Anhang die Orbitalexponenten, die Linearkombinationskoeffizienten und die effektiven Kernladungen des Potentialansatzes (6) von einigen Atomen der 2. und 3. Periode im Grundzustand und in verschiedenen Valenzzuständen aufgenommen***.

6. Diskussion

Um die Brauchbarkeit des Modells und die Güte der 4 verschiedenen Funktionssätze zu überprüfen, sollen die Einelektronenenergien, die Gesamtenergien und die Überlappung mit den *SCF*-Funktionen herangezogen werden. Hierbei ist zu beachten, daß die Funktionen zwar für

* Dies bedeutet keine Einschränkung für Valenzzustände, für welche in semiempirischen *MO*-Verfahren brauchbare Einelektronenfunktionen von besonderem Interesse sind.

** Die verschiedenen Ergebnisse für Funktionen mit komplexem bzw. reellem Winkelanteil folgen aus den der Gl. (5) zugrunde liegenden Annahmen des Modells; siehe auch ⁷.

*** Weitere Zahlenwerte finden sich in der Dissertation *W. Solar*, Universität Wien 1970.

Tabelle I. Energien des obersten besetzten Orbitals, in eV*

| Atome | Konfiguration | I** | II** | III** | IV*** | SCF† | Slater- Regel | exp.†† |
|-------|---|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|--------|
| Li | (K)(2s) | 5,734 | 4,744 | 4,427 | 5,412 | 5,432 | 5,7412 | 5,39 |
| Be | (K)(2s) ² | 9,253 | 8,386 | 6,919 | 8,810 | 8,414 | 12,9247 | 9,32 |
| B | (K)(2s) ² (2p) | 8,175 | 7,315 | 12,216 | 8,107 | 8,433 | 22,8563 | 8,296 |
| C | (K)(2s) ² (2px)(2py) | 12,372 | 10,372 | 18,321 | 11,629 | 11,772 | 35,9170 | 11,264 |
| N | (K)(2s) ² (2px) ² (2py) | 17,938 | 14,039 | 25,334 | 15,918 | 15,387 | 51,6988 | 14,54 |
| O | (K)(2s) ² (2px) ² (2py) ² | 17,065 | 11,911 | 28,937 | 15,039 | 17,106 | 70,4736 | 13,614 |
| F | (K)(2s) ² (2px) ² (2py) ² (2pz) | 28,356 | 18,656 | 38,052 | 22,258 | 19,710 | 91,9694 | 17,42 |
| Ne | (K)(L) | 41,032 | 26,044 | 42,52 | 30,104 | 22,911 | 116,4583 | 21,559 |
| Na | (K)(L)(3s) | 2,731 | 8,720 | 2,186 | 6,010 | 4,929 | 7,0745 | 5,138 |
| Mg | (K)(L)(3s) ² | 4,099 | 11,637 | 3,18 | 7,955 | 6,864 | 12,2444 | 7,644 |
| Al | (K)(L)(3s) ² (3p) | 4,892 | 3,299 | 5,12 | 5,873 | 5,700 | 18,5027 | 5,984 |
| Si | (K)(L)(3s) ² (3px)(3py) | 8,194 | 5,662 | 7,838 | 8,562 | 8,051 | 25,8494 | 8,149 |
| P | (K)(L)(3s) ² (3px) ² (3py) | 13,381 | 8,528 | 11,261 | 11,667 | 10,628 | 34,8286 | 11,0 |
| S | (K)(L)(3s) ² (3px) ² (3py) ² (3pz) | 11,376 | 10,109 | 12,242 | 12,52 | 11,878 | 44,8963 | 10,357 |
| Cl | (K)(L)(3s) ² (3px) ² (3py) ² (3pz) | 10,587 | 14,157 | 15,944 | 16,656 | 13,603 | 56,0523 | 13,01 |
| Ar | (K)(L)(3s) ² (3p) ⁶ | 14,927 | 18,706 | — | 21,161 | 15,891 | 68,8410 | 15,755 |
| K | (K)(L)(3s) ² (3p) ⁶ (4s) | 1,585 | 11,125 | — | 4,571 | 3,98 | — | 4,339 |
| Ca | (K)(L)(3s) ² (3p) ⁶ (4s) ² | 2,264 | 13,413 | — | 5,915 | 5,306 | — | 6,111 |

* Eingetragen sind die negativen Werte.

** Mit *Hartree*-Operator.*** Mit *Hartree*-*Fock*-Operator.† Entnommen ^a b.†† Entnommen ¹⁴.

I Slater-Funktion. — II Wasserstoffähnliche Funktion. — III Orthogonalisierte wasserstoffähnliche Funktion. — IV Orthogonalisierte Slater-Funktion.

Tabelle 2. *K*-Röntgenabsorptionskanten in eV

| Atom * | Nach dem <i>Koopmans</i> schen Theorem | | Nach Gl. (9) | <i>SCF</i> † | exp.†† |
|--------|--|----------|-----------------|--------------|----------|
| | II ** | IV *** | IV *** | | |
| Li | 69,241 | 68,561 | 58,592 | 69,241 | 54,75 |
| Be | 134,734 | 133,241 | 115,512 | 134,734 | 111,0 |
| B | 238,491 | 220,930 | 190,599 | 238,491 | — |
| C | 336,448 | 331,269 | 283,799 | 336,448 | 283,84 |
| N | 471,763 | 464,186 | 395,019 | 471,763 | 400,0 |
| O | 630,658 | 421,458 | 526,076 | 630,658 | 531,7 |
| F | 813,445 | 801,395 | 674,353 | 813,445 | — |
| Ne | 1019,439 | 1003,882 | 840,256 | 1019,439 | 866,889 |
| Na | 1272,045 | 1222,737 | 1044,762 | 1272,045 | 1071,67 |
| Mg | 1478,651 | 1465,835 | 1274,408 | 1478,651 | 1303,39 |
| Al | 1744,644 | 1733,228 | 1532,306 | 1744,644 | 1559,878 |
| Si | 2036,883 | 2026,037 | 1812,560 | 2036,883 | 1840,0 |
| P | 2354,867 | 2344,590 | 2115,343 | 2354,867 | 2143,5 |
| S | 2698,283 | 2687,404 | 2442,098 | 2698,283 | 2470,48 |
| Cl | 3067,115 | 3057,115 | 2791,162 | 3067,115 | 2819,60 |
| Ar | 3461,227 | 3451,111 | 3162,796 | 3461,227 | 3202,9 |
| K | 3879,522 | 3869,351 | 3561,876 | 3879,522 | 3607,8 |
| Ca | 4322,723 | 4313,029 | 3987,805 | 4322,723 | 4038,1 |

* Konfigurationen wie in Tab. 1.

** Mit *Hartree*-Operator.*** Mit *Hartree—Fock*-Operator.† Berechnet mit den Funktionen ^{3b}.†† *J. A. Bearden*, X-Ray Wavelengths, NYO-10586 (1964), 548 p.II Wasserstoffähnliche Funktion. — IV Orthogonalisierte *Slater*-Funktion

bestimmte Elektronenkonfigurationen, nicht aber für spektroskopische Zustände errechnet sind.

Die besten Ergebnisse liefern die dem Virialtheorem genügenden orthogonalisierten *Slater*-Funktionen; es folgen die wasserstoffähnlichen und die orthogonalisierten wasserstoffähnlichen Funktionen, während die *Slater*-Funktionen die schlechtesten Werte geben; für die Atome der 3. Periode sind nur die Ergebnisse für die orthogonalisierten *Slater*-Funktionen befriedigend. Die Reihenfolge gilt sowohl bei Verwendung eines *Hartree*- als auch eines *Hartree—Fock*-Operators. Vergleicht man bei den einzelnen Funktionen die Ergebnisse für die beiden Operatoren, so ergibt sich für die orthogonalisierten *Slater*-Funktionen die beste Übereinstimmung bei Benutzung des *Hartree—Fock*-Operators, für die anderen Funktionen dagegen bei Anpassung des effektiven Einelektronenoperators an den *Hartree*-Operator.

Auf Grund der Herleitung der Funktionen ist verständlich, daß die Einelektronenenergien gut wiedergegeben werden. In Tab. 1 sind diese

Tabelle 3. Gesamtenergien in eV*

| Atom** | Nach Gleichung (9) | | Nach dem <i>Koop-</i> <i>mansschen</i> Theorem | | <i>SCF</i> †† | exp.††† |
|--------|--------------------|------------|---|----------|---------------|----------|
| | II*** | IV† | II*** | IV† | | |
| Li | 196,205 | 196,609 | 203,89 | 202,70 | 202,17 | 203,459 |
| Be | 385,238 | 386,785 | 398,03 | 399,68 | 396,50 | 399,064 |
| B | 645,376 | 650,505 | 667,325 | 670,76 | 667,22 | 670,801 |
| C | 981,201 | 995,059 | 1023,46 | 1030,38 | 1025,13 | 1029,764 |
| N | 1406,555 | 1427,080 | 1475,74 | 1487,96 | 1480,16 | 1485,48 |
| O | 1919,264 | 1949,690 | 2027,45 | 2047,79 | 2034,82 | 2042,907 |
| F | 2524,877 | 2570,812 | 2697,885 | 2727,56 | 2703,925 | 2714,392 |
| Ne | 3230,690 | 3297,559 | 3497,579 | 3534,57 | 3497,757 | — |
| Na | 4089,407 | 4163,995 | 4397,989 | 4445,71 | 4404,164 | — |
| Mg | 5070,786 | 5151,317 | 5423,011 | 5478,09 | 5431,494 | 5447,044 |
| Al | 6180,021 | 6264,025 | 6562,844 | 6632,11 | 6581,439 | 6599,654 |
| Si | 7402,423 | 7498,682 | 7829,42 | 7915,16 | 7859,696 | — |
| P | 8750,187 | 8859,025 | 9230,571 | 9332,31 | 9270,922 | — |
| S | 10225,149 | 10349,062 | 10764,606 | 10884,89 | 10816,064 | — |
| Cl | 11829,648 | 11970,8601 | 12442,583 | 12581,17 | 12502,458 | — |
| Ar | 13567,278 | 13728,328 | 14267,392 | 14425,25 | 14334,649 | — |

* Eingetragen sind die negativen Werte.

** Konfigurationen wie in Tab. 1.

*** Mit *Hartree*-Operator.

† Mit *Hartree—Fock*-Operator.

†† Entnommen ^{3b}.

††† Durch Aufsummieren der einzelnen Ionisierungsenergien ¹⁴.

II Wasserstoffähnliche Funktion.—IV Orthogonalisierte *Slater*-Funktion.

für die höchsten Orbitale einiger Atome zusammengefaßt. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist von den *s*-Elektronen nach den *p*- und *d*-Elektronen abgestuft; für die *p*-Elektronen nimmt der Fehler von links nach rechts im Periodensystem zu. Bei den Übergangselementen ergibt sich für die *s*- und *d*-Schale die falsche energetische Reihenfolge. Für Konfigurationen, bei denen Elektronen aus den tieferliegenden *s*- oder *p*-Schalen in die *d*-Schale übergeführt worden sind, erhält man dagegen gute Einelektronenenergien für die *d*-Elektronen. Es ist jedoch bekannt¹³, daß sich *d*-Funktionen allgemein schlecht durch eine einzige Exponentialfunktion darstellen lassen. Die errechneten Ionisierungsenergien werden für ein gegebenes Atom für die tieferliegenden Elektronen zunehmend schlechter. Ermittelt man dagegen die Ionisierungsenergien nicht nach dem *Koopmans*schen Theorem, sondern aus der Differenz der Gesamtenergie von Atom und Ion nach (9), so findet man für die *1s*-Elektronen eine ausgezeichnete Wiedergabe der *K*-Röntgenabsorptionskanten (Tab. 2), während für die höherliegenden Elektronen die relativen Abweichungen immer größer werden. Über

Tabelle 4. Überlappungsintegrale mit den *SCF*-Funktionen^{3b}

| Atom* Funktion | I** | II** | III** | IV*** | <i>Slater</i> -Regel |
|----------------|-------|-------|-------|-------|----------------------|
| Li (2s) | 0,950 | 0,868 | 0,984 | 0,993 | 0,982 |
| Be (2s) | 0,902 | 0,808 | 0,954 | 0,974 | 0,978 |
| B (2p) | 0,917 | 0,894 | 0,978 | 0,915 | 0,987 |
| C (2p) | 0,899 | 0,859 | 0,966 | 0,886 | 0,990 |
| N (2p) | 0,895 | 0,837 | 0,956 | 0,868 | 0,991 |
| O (2p) | 0,924 | 0,899 | 0,961 | 0,907 | 0,987 |
| F (2p) | 0,939 | 0,917 | — | 0,918 | 0,986 |
| Ne (2p) | 0,909 | 0,804 | — | 0,841 | 0,985 |
| Na (3s) | 0,511 | 0,588 | 0,799 | 0,991 | 0,979 |
| Mg (3s) | 0,480 | 0,473 | 0,679 | 0,959 | 0,974 |
| Al (3p) | 0,642 | 0,006 | 0,233 | 0,906 | 0,969 |
| Si (3p) | 0,668 | 0,058 | — | 0,880 | 0,973 |
| P (3p) | 0,726 | 0,104 | — | 0,867 | 0,971 |
| S (3p) | 0,785 | 0,204 | — | 0,880 | 0,967 |
| U (3p) | 0,875 | 0,245 | — | 0,878 | 0,965 |
| Ar (3p) | 0,519 | 0,170 | — | 0,845 | 0,963 |
| K (4s) | 0,217 | 0,441 | — | 0,951 | 0,856† |
| Ca (4s) | 0,213 | 0,302 | — | 0,898 | 0,890† |
| Ti (4s) | — | 0,458 | — | 0,958 | 0,888† |
| V (4s) | — | 0,491 | — | 0,965 | 0,892† |

* Konfiguration wie in Tab. 1.

** Mit *Hartree*-Operator.*** Mit *Hartree—Fock*-Operator.† Errechnet mit $n'_{4s} = 4$.

I *Slater*-Funktion. — II Wasserstoffähnliche Funktion. — III Orthogonalisierte wasserstoffähnliche Funktion. — IV Orthogonalisierte *Slater*-Funktion.

diesen Weg werden auch Elektronenaffinitäten zugänglich, die zumindest das richtige Vorzeichen aufweisen.

Die Gesamtenergie stimmt sehr gut für wasserstoffähnliche und orthogonalisierte *Slater*-Funktionen mit dem Experiment überein, wenn sie nach dem *Koopmans*schen Theorem durch Aufsummieren errechnet wird (Tab. 3). Der Fehler ist meist nicht größer als bei *SCF*-Funktionen. Die unter Annahme einer einzigen *Slater*-Determinante erhaltene Energie (9) liegt dagegen etwa 6—2% über den *SCF*-Werten, wobei der Fehler mit steigender Kernladung abnimmt.

Die Überlappung mit den *SCF*-Funktionen (Tab. 4) beträgt bei den orthogonalisierten *Slater*-Funktionen 0,99 bis 0,91 für *s*-Elektronen und sinkt für die *p*-Schale auf etwa 0,85, für *d*-Elektronen noch tiefer. Sie ist für wasserstoffähnliche und *Slater*-Funktionen schlechter. Aus den Werten der mittleren Radien (Tab. 5) ist ersichtlich, daß die Funktionen, insbesondere die *Slater*- und wasserstoffähnlichen, zu diffus sind und sich

Tabelle 5. Mittlere Radien in atomaren Einheiten

| Atom * | Funktion | I** | II** | III** | IV*** | SCF† | Slater-Regel |
|--------|----------|-------|------|-------|-------|------|--------------|
| Li | (2s) | 4,97 | 5,08 | 6,86 | 4,24 | 3,87 | 3,85 |
| Be | (2s) | 3,91 | 3,82 | 4,75 | 3,23 | 2,65 | 2,56 |
| B | (2p) | 3,23 | 3,41 | 2,64 | 3,24 | 2,19 | 1,92 |
| C | (2p) | 2,62 | 2,86 | 2,15 | 2,70 | 1,71 | 1,54 |
| N | (2p) | 2,18 | 2,46 | 1,83 | 2,311 | 1,40 | 1,28 |
| O | (2p) | 1,77 | 1,89 | 1,57 | 1,85 | 1,22 | 1,10 |
| F | (2p) | 1,73 | 1,58 | — | 1,58 | 1,08 | 0,96 |
| Ne | (2p) | 1,44 | 1,81 | — | 1,68 | 0,96 | 0,85 |
| Na | (3s) | 10,48 | 5,62 | 16,02 | 4,47 | 4,21 | 4,77 |
| Mg | (3s) | 8,56 | 4,87 | 9,48 | 3,96 | 3,26 | 3,68 |
| Al | (3p) | 7,23 | 8,46 | — | 4,70 | 3,42 | 3,00 |
| Si | (3p) | 5,58 | 6,46 | — | 3,95 | 2,74 | 2,53 |
| P | (3p) | 4,37 | 5,26 | — | 3,42 | 2,32 | 2,19 |
| S | (3p) | 3,58 | 4,83 | — | 3,22 | 2,06 | 1,93 |
| Q | (3p) | 2,70 | 4,08 | — | 2,83 | 1,83 | 1,72 |
| K | (4s) | 17,97 | 6,64 | — | 6,07 | 5,20 | 7,63†† |
| Ca | (4s) | 15,03 | 6,04 | — | 5,47 | 4,22 | 5,84†† |
| Ti | (4s) | — | 4,72 | — | 4,10 | 3,80 | 5,29†† |
| V | (4s) | — | 4,37 | — | 3,76 | 3,64 | 5,04†† |

* Konfigurationen wie in Tab. 1.

** Mit *Hartree*-Operator.

*** Mit *Hartree—Fock*-Operator.

† Errechnet aus den Angaben in ³b.

†† Errechnet mit $n'_{4s} = 4$.

I *Slater*-Funktion. — II Wasserstoffähnliche Funktion. — III Orthogonalisierte wasserstoffähnliche Funktion. — IV Orthogonalisierte *Slater*-Funktion.

stärker im Raum ausbreiten als etwa die nach anderen Modellen abgeleiteten Funktionen vom *Slater*-Typ^{5, 6}. Die mittleren Radien der 3s- und 4s-Orbitale dagegen werden durch die orthogonalisierten *Slater*-Funktionen besser als durch die empirischen *Slater*-Funktionen wiedergegeben.

Eine Vergleichsmöglichkeit, welche Überlappung mit Funktionen derselben Parameterzahl überhaupt erreichbar ist, bieten die von *Richardson* und Mitarb.¹³ angegebenen Funktionen: paßt man die Orbitalexponenten von *Slater*-Funktionen, die nach dem *Schmidtschen* Verfahren zueinander orthogonalisiert wurden, derart an *SCF*-Funktionen an, daß die Überlappung mit diesen möglichst groß wird, so läßt sich bei den Übergangsmetallen ein Wert $S = 0,99$ für die orthogonalisierten 4s-Funktionen erzielen. Für die orthogonalisierten *Slater*-Funktionen, welche denselben Ansatz besitzen, deren Orbitalexponenten aber so gewählt sind, daß sie die Einelektronenenergien möglichst gut

Tabelle 6. Orbitalexponenten, Linearkombinationskoeffizienten, effektive Kernladungen und Ionisierungspotentiale für orthogonalisierte Slater-Funktionen

| Atom | Konfig. | ζ_{1s} | ζ_{2s} | $c_{2,1}$ | $c_{2,2}$ | Z_{2s}^{eff} | I_{2s} | ζ_{2p} | I_{2p} | ζ'_{2p} | I'_{2p} | $I_{\text{exp.}}$ |
|------|-----------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------------------|----------|--------------|----------|---------------|-----------|-------------------|
| Li | $K(2s)$ | 2,2449 | 0,6012 | — | 1,3665 | 1,215 | 5,41 | — | — | — | — | 5,39 |
| Li | $K(2p)$ | 2,2636 | — | — | — | — | — | 0,5088 | 3,52 | — | — | 3,54 |
| Be | $K(2s)^2$ | 3,1295 | 0,7878 | — | 2,0198 | 1,526 | 8,81 | — | — | — | — | 9,32 |
| B | $K(2s)^2(2p)$ | 4,0298 | 1,0340 | — | 3,0514 | 2,030 | 15,43 | 0,7719 | 8,11 | — | — | 8,30 |
| C | $K(2s)^2(2p)^2$ | 4,9345 | 1,2883 | — | 4,2616 | 2,560 | 24,32 | 0,9245 | 11,63 | — | — | 11,26 |
| C | $K(2s)(2p)^3$ | 4,9530 | 1,3508 | — | 4,6204 | 2,5019 | 27,74 | 0,9618 | 12,59 | — | — | 11,61 |
| N | $K(2s)^2(2p)^3$ | 5,8412 | 1,5461 | — | 5,6204 | 3,101 | 35,44 | 1,0817 | 15,92 | — | — | 14,54 |
| O | $K(2s)^2(2p)^4$ | 6,7586 | 1,8275 | — | 7,2574 | 3,717 | 50,41 | 1,0514 | 15,04 | 1,3511 | 24,84 | 13,61 |
| F | $K(2s)^2(2p)^5$ | 7,6749 | 2,1004 | — | 8,9655 | 4,306 | 67,27 | 1,2791 | 22,26 | 1,5819 | 34,05 | 17,42 |
| Ne | $K(2s)^2(2p)^6$ | 8,5900 | 2,3698 | — | 10,7630 | 4,883 | 86,20 | 1,4875 | 30,10 | — | — | 21,56 |

| Atom | Konfig. | ζ_{1s} | ζ_{2s} | $c_{2,1}$ | $c_{2,2}$ | Z_{2s}^{eff} | ζ_{2p} | ζ_{3s} | $c_{3,1}$ | $c_{3,2}$ | $c_{3,3}$ | |
|------|------------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------|--------|
| Na | $KL(3s)$ | 9,4802 | 2,6471 | — | 12,738 | 5,496 | 1,8940 | 0,7938 | 2,2285 | — | 2,5017 | 0,1911 |
| Mg | $KL(3s)^2$ | 10,3800 | 2,9465 | — | 15,009 | 6,180 | 2,3072 | 0,8985 | 2,7200 | — | 3,4003 | 0,2953 |
| Mg | $KL(3s)(3p)$ | 10,3760 | 2,9513 | — | 15,051 | 6,198 | 2,3396 | 0,9702 | 3,1879 | — | 4,0122 | 0,3889 |
| Al | $KL(3s)^2(3p)$ | 11,2870 | 3,2643 | — | 17,564 | 6,924 | 2,7409 | 1,0711 | 3,7044 | — | 5,1546 | 0,5497 |
| Al | $KL(3s)(3p)^2$ | 11,2850 | 3,2708 | — | 17,624 | 6,946 | 2,7688 | 1,1319 | 4,1381 | — | 5,7935 | 0,6709 |
| Si | $KL(3s)^2(3p)^2$ | 12,2040 | 3,5903 | — | 20,324 | 7,692 | 3,1638 | 1,2311 | 4,6839 | — | 7,1932 | 0,8994 |
| Si | $KL(3s)(3p)^3$ | 12,2030 | 3,5973 | — | 20,391 | 7,716 | 3,1884 | 1,2858 | 5,1053 | — | 7,8792 | 1,0527 |
| P | $KL(3s)^2(3p)^3$ | 13,1280 | 3,9203 | — | 23,252 | 8,471 | 3,5796 | 1,3842 | 5,6775 | — | 9,5467 | 1,3606 |
| S | $KL(3s)^2(3p)^4$ | 14,0570 | 4,2563 | — | 26,366 | 9,269 | 3,9998 | 1,5428 | 6,7768 | — | 12,4060 | 1,9966 |
| Cl | $KL(3s)^2(3p)^5$ | 14,9900 | 4,5929 | — | 29,614 | 10,067 | 4,4141 | 1,6950 | 7,8791 | — | 15,6000 | 2,7829 |
| Ar | $KL(3s)^2(3p)^6$ | 15,9270 | 4,9299 | — | 32,986 | 10,865 | 4,8245 | 1,8432 | 8,9978 | — | 10,1580 | 3,7402 |

Tabelle 6 (Fortsetzung)

| Atom | Z_{3s}^{eff} | I_{3s} | ζ_{3p} | $c_{3,1}$ | $c_{3,2}$ | Z_{3p}^{eff} | I_{3p} | ζ'_{3p} | $c'_{3,1}$ | $c'_{3,2}$ | Z_{3p}^{eff} | I'_{3p} | $I_{\text{exp.}}$ |
|------|-----------------------|----------|--------------|-----------|-----------|-----------------------|----------|---------------|------------|------------|-----------------------|-----------|-------------------|
| Na | 1,602 | 6,01 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 5,14 |
| Mg | 1,868 | 7,96 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 7,64 |
| Mg | 2,227 | 10,35 | 0,6427 | — | 0,0907 | 1,440 | 4,28 | — | — | — | — | — | 4,52 |
| Al | 2,470 | 12,68 | 0,7528 | — | 0,1475 | 1,687 | 5,87 | — | — | — | — | — | 5,98 |
| Al | 2,791 | 15,28 | 0,7847 | — | 0,1828 | 1,801 | 6,55 | — | — | — | — | — | 6,41 |
| Si | 3,021 | 17,98 | 0,8969 | — | 0,2918 | 2,059 | 8,56 | — | — | — | — | — | 8,15 |
| Si | 3,318 | 20,78 | 0,9234 | — | 0,3288 | 2,155 | 9,24 | — | — | — | — | — | 8,99 |
| P | 3,540 | 23,84 | 1,0374 | — | 0,4200 | 2,423 | 11,67 | — | — | — | — | — | 11,00 |
| S | 4,092 | 30,90 | 1,0989 | — | 0,5288 | 2,463 | 12,52 | 1,1969 | — | 0,8038 | 2,865 | 15,96 | 10,36 |
| Cl | 4,610 | 38,42 | 1,2511 | — | 0,75861 | 2,872 | 16,66 | 1,3474 | — | 1,2185 | 3,274 | 20,57 | 13,01 |
| Ar | 5,108 | 46,45 | 1,3974 | — | 0,9419 | 1,3792 | 21,16 | — | — | — | — | — | 15,76 |

| Atom | Konfig.* | ζ_{1s} | ζ_{2s} | $c_{2,1}$ | $c_{2,2}$ | Z_{2s}^{eff} | ζ_{3p} | ζ_{3s} | $c_{3,1}$ | $c_{3,2}$ | $c_{3,3}$ | |
|------|--------------------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------|---------|
| K | $KL\bar{M}'(4s)$ | 16,8640 | 5,2713 | — | 36,527 | 76,183 | 5,2411 | 2,0347 | 10,5870 | — | 24,198 | 5,3163 |
| Ca | $KL\bar{M}'(4s)^2$ | 17,8050 | 5,6182 | — | 40,250 | 89,436 | 5,6661 | 2,2314 | 12,3060 | — | 30,097 | 7,3831 |
| Ti | $KL\bar{M}'(3d)^2(4s)^2$ | 19,6947 | 6,3273 | — | 48,233 | 120,626 | 6,5381 | 2,6541 | 16,3061 | — | 45,293 | 13,7182 |
| V | $KL\bar{M}'(3d)^3(4s)^2$ | 20,6447 | 6,6873 | — | 52,469 | 138,661 | 6,9813 | 2,8562 | 18,3253 | — | 53,977 | 17,8172 |
| Cr | $KL\bar{M}'(3d)^4(4s)^2$ | 21,5975 | 7,0486 | — | 56,839 | 158,305 | 7,4250 | 3,0503 | 20,3232 | — | 63,268 | 22,5087 |
| Mn | $KL\bar{M}'(3d)^5(4s)^2$ | 22,5524 | 7,4112 | — | 61,336 | 179,597 | 7,8690 | 3,2410 | 22,3436 | — | 73,307 | 27,9133 |

| Atom | Z_{3s}^{eff} | ζ_{3p} | $c_{3,1}$ | $c_{3,2}$ | Z_{3p}^{eff} | ζ_{3d} | ζ_{4s} | $c_{4,1}$ | $c_{4,2}$ | $c_{4,3}$ | $c_{4,4}$ | Z_{4s}^{eff} | I_{4s} | |
|------|-----------------------|--------------|-----------|-----------|-----------------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|----------|-------|
| K | 5,858 | 1,6573 | — | 14,805 | 2,5215 | 4,136 | — | 0,7550 | — | 2,2828 | 5,2573 | — | 1,72 | 4,57 |
| Ca | 6,640 | 1,9114 | — | 20,636 | 4,1806 | 5,004 | — | 0,8382 | — | 2,7297 | 6,7328 | — | 1,99 | 5,92 |
| Ti | 8,381 | 2,4522 | — | 36,707 | 10,1394 | 6,911 | 0,4839 | 1,1318 | — | 4,7899 | 13,4660 | — | 3,47 | 14,23 |
| V | 9,195 | 2,7000 | — | 46,001 | 14,2754 | 7,763 | 0,6003 | 1,2345 | — | 5,5371 | 16,5235 | — | 6,1717 | 17,63 |
| Cr | 9,961 | 2,9345 | — | 56,032 | 19,1811 | 8,552 | 0,7236 | 1,3172 | — | 6,1276 | 19,3378 | — | 7,8011 | 20,31 |
| Mn | 10,705 | 3,1635 | — | 67,016 | 25,0326 | 9,316 | 0,8357 | 1,3950 | — | 6,6892 | 22,2583 | — | 9,6221 | 22,90 |

* $M' = (3s)^2(3p)^6$.

wiedergeben, ergibt sich vergleichsweise ein Wert $S = 0,91$. Die möglichst gute Wiedergabe der Einelektronenenergien, die in dem Modell erstrebt wird, scheint demnach nur auf Kosten einer guten Anpassung der Gestalt an *SCF*-Funktionen durchführbar.

Es läßt sich somit feststellen: Die über die Minimumsbedingungen (5) errechneten orthogonalisierten *Slater*-Funktionen liefern sehr gute Einelektronen- und Gesamtenergien sowohl für die Atome der 2. als auch der 3. Periode, sind jedoch im Vergleich zu *SCF*-Funktionen diffus*. Sie enthalten für jede Gruppe (*nl*) nur einen einzigen Variationsparameter und genügen sowohl dem Virialtheorem (8) als auch den Orthogonalitätsbedingungen. Auf Grund ihrer Ableitung nähern sie den *Hartree—Fock*-Operator in bestmöglicher Weise im Sinne der Methode des kleinsten Fehlerquadrates für alle diejenigen Einelektronenpotentiale an, für welche das Virialtheorem erfüllt ist. Sie lassen sich leicht für Valenzzustände und Konfigurationen mit nicht sphärisch gemitteltem Potential errechnen. Allerdings entsprechen die Funktionen nicht definierten spektroskopischen Zuständen.

7. Anhang

In Tabelle 6 sind die Orbitalexponenten, Linearkombinationskoeffizienten, effektiven Kernladungen und Ionisierungspotentiale für orthogonalisierte *Slater*-Funktionen mit reellem Winkelanteil von einigen Atomen der 2. und 3. Periode angegeben.

In den p^4 - und p^5 -Konfigurationen treten einfach und doppelt besetzte p -Niveaus auf, für die sich unterschiedliche Radialfunktionen ergeben. In Tab. 6 beziehen sich die ungestrichenen Größen auf doppelt besetzte, die gestrichenen Größen auf einfach besetzte p -Niveaus.

Die in Tab. 6 angegebenen experimentellen Ionisierungsenergien sind der *Moore*schen Arbeit¹⁴ entnommen.

Die Rechnungen wurden an der IBM-360/44 Rechenanlage des Max-Planck-Instituts für Ernährungsphysiologie in Dortmund begonnen und an der PDP-10/40 Rechenanlage am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr beendet. Herrn Prof. Dr. B. Hess, Vorstand des Max-Planck-Instituts für Ernährungsphysiologie, danken wir für die großzügige Erlaubnis zur Benutzung der Rechenanlage. Dem

* Nach Einführen eines Skalenfaktors gelingt es, in der erweiterten *Hückel*-Methode sowohl die Überlappungsmatrix als auch die Diagonalelemente der Energiematrix mit diesen Funktionen zu berechnen und mit experimentellen Größen gut übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten: Dissertation W. Solar, Universität Wien, 1970.

Leiter der Rechenabteilung am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Herrn Dr. *E. Ziegler*, sowie seinen Mitarbeitern, danken wir für die Hilfe bei der Durchführung der Rechnungen.

Literatur

- ¹ *R. Hoffmann*, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963).
- ² *T. Yonezawa*, *K. Yamaguchi* und *H. Kato*, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 536 (1967); *H. Kato*, *H. Konishi* und *T. Yonezawa*, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 1017 (1967); *T. Yonezawa*, *H. Nakatsuji* und *H. Kato*, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1239 (1968).
- ³ a) *E. Clementi*, J. chem. Phys. **38**, 996, 1001 (1963); **41**, 295, 303 (1964);
b) *E. Clementi*, IBM Techn. Rept. RJ-256, August 1963.
- ⁴ *R. E. Watson*, Physic. Rev. **118**, 1036 (1960); *R. E. Watson* und *A. J. Freeman*, l. c. **123**, 521 (1961); **124**, 1117 (1961).
- ⁵ *J. C. Slater*, Physic. Rev. **36**, 57 (1930).
- ⁶ *K. W. F. Kohlrausch*, Acta Phys. Austr. **3**, 452 (1950); *E. Clementi* und *D. L. Raimondi*, J. chem. Phys. **38**, 2686 (1963); *G. Burns*, J. chem. Phys. **41**, 1521 (1964); *K. H. Hansen*, Theor. Chim. Acta [Berlin] **6**, 87, 268 (1966); *L. C. Cusachs*, *B. L. Trus*, *D. G. Carroll* und *S. P. McGlynn*, Internat. J. Quant. Chem., Symp. **1**, 423 (1967); *H. J. Silverstone* und *H. W. Joy*, J. chem. Phys. **47**, 1384 (1967); *J. D. Sharp-Ritter* und *P. G. Lykos*, J. chem. Phys. **48**, 1717 (1968); *L. Pujol* und *J. C. Simon*, Theor. chim. Acta [Berlin] **11**, 59 (1968); *J. C. Simon* und *L. Pujol*, J. Chim. Phys. **66**, 1551 (1969).
- ⁷ *P. Schuster*, Chem. Phys. Letters **1**, 73 (1967); Mh. Chem. **100**, 1310 (1969).
- ⁸ *D. R. Hartree*, Proc. Cambridge Phil. Soc. **24**, 89, 111 (1928); *V. Fock*, Z. Physik **61**, 126 (1930).
- ⁹ *L. Brillouin*, Actualités sci. et ind. vols. **71** (1933); **159** (1934); *C. Møller* und *M. S. Plesset*, Physic. Rev. **46**, 618 (1934).
- ¹⁰ *E. T. Koopmans*, Physica **1**, 104 (1933).
- ¹¹ *H. Eyring*, *J. Walter* und *G. E. Kimball*, Quantum Chemistry, S. 162. New York: Wiley. 1961.
- ¹² *L. Pauling* und *E. B. Wilson*, Introduction to Quantum Mechanics, S. 112ff. New York-London: McGraw Hill. 1935.
- ¹³ *J. W. Richardson*, *W. C. Nieuwpoort*, *R. R. Powell* und *W. F. Edgell*, J. chem. Phys. **36**, 1057 (1962).
- ¹⁴ *Ch. E. Moore*, Atomic Energy Levels I., Circular of the Nat. Bureau of Standards 467, Washington 1949.