

Die Berechnung von Einelektronen-Integralen in der SCF- X_α -SW-Methode: I. Die Normierung

Winfried Mientus, Hans-Georg Bartel, Werner Haberditzl*
und Hans-Joachim Spitzer

Sektion Chemie, Humboldt-Universität, Berlin,
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 12. Februar 1979. Umarbeitung 13. Juni 1979.
Angenommen 6. November 1979)

*The Calculation of One-Electron Integrals in the SCF- X_α -SW-Method: I. The
Normalization*

A normalization of the wave functions by means of the theoretical exact Multiple-Scattering-(MS)-formalism is discussed within the framework of the SCF- X_α -SW-method. For the atomic and extramolecular regions the integrals of normalization can be easily determined and the results can be described by the corresponding electronic charges. The calculation of the integral of the interatomic region is problematic. The needful volume integration is only necessary to the *Green's* functions of the wave functions and can be solved by means of the residual theory. The further analytical calculation of the surface integrals leads to a complicated formalism which can be numerically evaluated.

[*Keywords: Multiple Scattering- X_α -method (MS- X_α), normalization of the wave functions; Normalization of wave functions, MS- X_α -method*]

Einleitung

Die SCF- X_α -SW-Methode gründet sich auf folgende drei Konzeptionen:

a) Das „self-consistent-field“-Konzept, das schon frühzeitig eingeführt wurde^{1,2}. Den bekanntesten Vertreter stellt die SCF-LCAO-MO-Methode^{3,4} mit ihren zahlreichen Näherungsansätzen, siehe z. B. 4⁻¹⁰, dar.

b) Die „statistische X_α -Potentialnäherung“ für das Austauschpo-

tential¹¹⁻¹³, mit dem die Wechselwirkung eines Elektrons mit sich selbst, wie sie im *Coulombpotential* noch enthalten ist, korrigiert wird.

$$U_{X_\alpha} \uparrow (1) = -9\alpha \cdot \left[\frac{3}{4\pi} \cdot \rho \uparrow (1) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

[$\rho \uparrow (1)$: spinabhängige Ladungsdichte, α : empirischer Faktor]

c) Der „scattered-wave“-Formalismus, der auf einen Vorschlag von *J. C. Slater* zurückgehend von *K. Johnson* zur Lösung der Einteilchen-*Schrödinger-Gleichung*

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E] \psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (2)$$

eingeführt wurde¹⁷⁻²⁰.

Der letztgenannte Formalismus sei an dieser Stelle kurz skizziert. Den Ausgangspunkt bildet die Unterteilung des Raumes in Unterräume (Zelle) mit den Volumina Ω_p , so daß die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ in Lösungsfunktionen der *Schrödinger-Gleichung* für die Unterräume p entwickelt werden kann.

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_L C_L^p(E) \varphi_L(\mathbf{r}_p; E) \quad (3)$$

mit $\mathbf{r}_p = \mathbf{r} - \mathfrak{R}_p$ und $L = (l, m)$.

Durch die Raumaufteilung kann das Molekülpotential $V(\mathbf{r})$ in Zellpotentiale transformiert werden²¹. Da bei dieser Methode die Zellen Kugelgestalt besitzen, wird in erster Näherung die Gültigkeit der MT-(muffin tin)-Näherung¹⁴⁻¹⁶ für endliche Moleküle bzw. Cluster angenommen, so daß nur die kugelsymmetrischen Potentialkomponenten für $L = (0, 0)$ berücksichtigt werden. Für die resultierenden „Zwischenräume“ wird das Potential volumengemittelt und als konstant betrachtet¹⁷⁻²⁰. Somit folgt ein Modellpotential der Form:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} V^p(r_p), & r_p \leq b_p \quad (p = 1, \dots, N) & (4.1) \\ V_{II}, & \mathbf{r} \in \Omega_{II} & (4.2) \\ V^o(r_0), & r_0 \geq b_0 & (4.3) \end{cases}$$

(b_p : Radius der p -ten Atomkugel), b_0 : Radius der das Molekül einschließenden Kugel, Ω_{II} : Volumen der Zwischenregion innerhalb der Molekülkugel).

Im weiteren wird für die Wellenfunktion ihre Integraldarstellung gewählt

$$\psi(\mathbf{r}) = \int G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (5)$$

wobei $G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ die *Greensche Funktion* des freien Raumes bedeutet. Die erforderlichen Entwicklungskoeffizienten gewinnt man schließlich aus der Anwendung des *Variationsprinzips* auf folgendes Funktional Λ :

$$\Lambda = \int \psi^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) [\psi(\mathbf{r}) - \int G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'] d\mathbf{r} \quad (6)$$

Durch dieses Vorgehen können aus der Gleichung (2) die Wellenfunktionen der Kugelregionen ($p = 0, 1, \dots, N$) leicht verifiziert werden.

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_p(\mathbf{r}_p) = \sum_L C_L^p(E) R_l^p(r_p; E) Y_L(\hat{r}_p) \quad (7)$$

mit der Radialfunktion $R_l^p(r_p; E)$ und den Bedingungen

- a) $0 \leq r_p \leq b_p, p = 1, \dots, N$
 b) $b_0 \leq r_0 < \infty, p = 0$

Für die Zwischenregion läßt sich die Gleichung (2) in die *Helmholtz*-Gleichung überführen (formell $V_{\text{II}} = \text{const.} = 0$), deren Lösungen in Form von Mehrzentren-Partialwellen-Entwicklungen folgende Struktur besitzen^{17-20, 22, 23}:

$$\psi_{\text{II}}(\mathbf{r}) = \sum_{p=0}^N \sum_L A_L^p(E) J_l(\kappa r_p) Y_L(\hat{r}_p), \quad \mathbf{r} \in \Omega_{\text{II}} \quad (8)$$

mit den energieabhängigen sphärischen Zylinderfunktionen $J_l(\kappa r_p)$ und $\kappa^2 = \pm E (\mp V_{\text{II}})$, so daß stets $\kappa > 0$ gilt.

$$\text{a) } E \leq 0: J_l(\kappa r_p) = \begin{cases} k_l^{(1)}(\kappa r_p) & (9.1) \\ i_l(\kappa r_0) & (9.2) \end{cases}$$

$$\text{b) } E > 0: J_l(\kappa r_p) = \begin{cases} n_l(\kappa r_p) & (10.1) \\ j_l(\kappa r_0) & (10.2) \end{cases}$$

Einen ausgezeichneten Überblick zum praktischen Vorgehen, um die Potentiale, Eigenwerte und Wellenfunktionen zu bestimmen und zum gegenwärtigen Stand der Anwendung der SCF- X_α -SW-Methode findet man in dem Vorlesungsmanuskript von *N. Rösch*²².

Die Normierung der Wellenfunktion

Die Einteilchen-Wellenfunktionen (7) und (8), die das SCF- X_α -SW-Verfahren anfangs liefert, sind nicht normiert. Die Normierung ist jedoch notwendig, um eine neue SCF-Iteration durchführen bzw. eine Anwendung der orthonormierten Funktionen für Einteilchen-Eigenschaftsuntersuchungen^{23, 24} vornehmen zu können. Das Normierungsintegral kann auf Grund der Aufteilung des Gesamtvolumens in die einzelnen Regionen in eine Summe aufgespalten werden. Die Integrale über die kugelsymmetrischen Regionen $p = 0, 1, \dots, N$ können leicht bestimmt und numerisch ausgewertet werden. Ihre Lösungen sind mit den jeweiligen Ladungen Q_p identisch.

Das Normierungsproblem lautet:

$$\frac{1}{N^2} = \int_{\Omega_{\text{gesamt}}} \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{p=0}^N Q_p + \int_{\Omega_{\text{II}}} \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_{\text{II}} \quad (11)$$

mit

$$Q_p = \int_0^{b_p} 4\pi r^2 \cdot \sigma_p(r) dr, \quad p = 1, \dots, N \quad (12.1)$$

und

$$Q_0 = \int_{b_0}^{\infty} 4\pi r^2 \cdot \sigma_0(r) dr, \quad p = 0 \quad (12.2)$$

Die kugelsymmetrisch gemittelte Ladungsdichte σ_p wird aus dem Winkelintegral bestimmt.

$$\begin{aligned} \sigma_p(r) &= \frac{1}{4\pi} \cdot \int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \sin \vartheta_p d\vartheta_p d\varphi_p = \\ &= \frac{1}{4\pi} \sum_L [C_l^p(E) R_l^p(r_p; E)]^2 \end{aligned} \quad (13)$$

für $p = 0, 1, \dots, N$.

Es verbleibt die Lösung über Ω_{II} , für dessen analytische Behandlung drei mögliche Wege beschrrieben werden können. Da sich die Wellenfunktion additiv aus den Anteilen der einzelnen Regionen zusammensetzt, die jeweils nur innerhalb der entsprechenden Region von Null verschieden sind, gilt die Relation:

$$\int_{\Omega_{\text{II}}} \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}_{\text{II}} = \int_{\Omega_{\text{gesamt}}} \psi_{\text{II}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\text{II}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (14)$$

Zur Problemlösung wird die Integraldarstellung der Funktion $\psi_{\text{II}}(\mathbf{r})$, die aus dem Streuwellen-Formalismus stammt, verwendet. Es gilt^{22, 23}:

$$\psi_{\text{II}}(\mathbf{r}) = \sum_{p=0}^N \int_{S_p} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{e}'} \psi(\mathbf{r}_{p'}) - \psi(\mathbf{r}_{p'}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{e}'} \right] G_E(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) dS_{p'} \quad (15)$$

mit dem Flächenelement

$$dS = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (16.1)$$

und der Normalenableitung

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{e}} = \mathbf{e} \cdot \nabla = \frac{\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \quad (16.2)$$

Die in (15) enthaltene Greensche Funktion erfüllt die Gleichung

$$G_E(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')] \frac{d\mathbf{k}}{k^2 - E} \quad (17)$$

Für die Untersuchung des Integrals (21) müssen zwei Fälle unterschieden werden,

$$\text{a) } \varkappa^2 = -E, \quad E \leq 0 \quad (22.1)$$

$$\text{b) } \varkappa^2 = +E, \quad E > 0 \quad (22.2)$$

die mittels der Residuen-Theorie behandelt werden. Somit existieren für das Integral (19) zwei Lösungen²³:

$$\int_{\Omega_{\text{gesamt}}} G_E^*(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_{p'}) G_E(\mathbf{r}_q, \mathbf{r}_q'') d\mathbf{r} =$$

$$= \frac{1}{8\pi\varkappa} \begin{cases} \exp(-\varkappa R'), & E \leq 0 \\ \sin(-\varkappa R'), & E > 0 \end{cases} \quad (23.1)$$

$$(23.2)$$

In Abhängigkeit vom Eigenwert E wird (23.1) bzw. (23.2) in die Gleichung (14) substituiert, so daß im weiteren die aus Gleichung (15) stammenden Oberflächenintegrale gelöst werden müssen. Dabei wird folgendermaßen vorgegangen:

1. Die Kugelradien r_p werden um einen infinitesimalen Wert ε_p erweitert, um zu gewährleisten, daß die Oberfläche S_{II} Element der Zwischenregion II ist.

$$\varepsilon_p = \begin{cases} -\varepsilon, & p = 0 \\ +\varepsilon, & p = 1, \dots, N \end{cases}$$

2. Von den Gleichungen (23) werden die bipolaren Kugelwellen-Entwicklungen bestimmt, wodurch eine Separation in Radial- und Winkelanteile ermöglicht wird. Nach¹⁹ gilt beispielsweise:

$$\frac{1}{8\pi\varkappa} \exp(-\varkappa |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|) =$$

$$= \frac{\varkappa}{2} |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''| \sum_L (-1)^l k_l^{(1)}(\varkappa r_>) i_l(\varkappa r_<) Y_L(\hat{r}') Y_L(\hat{r}'') \quad (24)$$

(mit $r_< = r'$ und $r_> = r''$, wenn $r' < r''$, sonst umgekehrt).

Ferner gilt die Entwicklung (vgl. Anhang)²³:

$$|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''| = \sum_L Z_l \left(\frac{r_<}{r_>} \right) Y_L(\hat{r}') Y_L(\hat{r}'') \quad (25)$$

$$\text{mit } Z_l \left(\frac{r_<}{r_>} \right) = \frac{4\pi}{2l+1} \cdot \frac{r_<^l}{r_>^{l-1}} \left[\frac{1}{2l+3} \left(\frac{r_<}{r_>} \right)^2 - \frac{1}{2l-1} \right]$$

3. Da die Integrale, die aus Gleichung (15) stammen, auf der Oberfläche S_{II} bestimmt werden, können in Gleichung (15) für $\psi(\mathbf{r}')$ die Entwicklungen (7) substituiert werden, da ihre Funktionswerte wegen

der zu fordernden Stetigkeit mit denen von $\psi_{II}(\mathbf{r})$ auf der Oberfläche S_{II} identisch sind.

Werden die Schritte 1. bis 3. beachtet, resultiert schließlich für das Integral (14) eine kompliziert gestaltete analytische Lösung, die folgende Struktur besitzt:

$$\int_{\Omega_{\text{gesamt}}} \psi_{II}^*(\mathbf{r}) \psi_{II}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{p=0}^N \sum_{q=0}^N \sum_L \sum_{L'} \sum_{L''} N_{LL'L''}^{pq}(r_p'; E) \quad (26)$$

Die Funktionen $N_{LL'L''}^{pq}(r_p'; E)$ werden der besseren Übersichtlichkeit wegen eingeführt. Für den Fall (22.1) besitzen sie folgendes Aussehen:

$$\begin{aligned} N_{LL'L''}^{0q}(r_0'; E) &= \iint \left[\frac{d}{d r_0'} \psi^*(\mathbf{r}_0') - \psi^*(\mathbf{r}_0') \frac{d}{d r_0'} \right] \cdot \frac{\kappa}{2} \cdot (-1)^l \cdot \\ &\quad \cdot Y_L(\hat{r}_0') Y_{L'}(\hat{r}_0') \cdot C_{L'}^q(E) \cdot I_L(L'; L'') \cdot b_0^2 \cdot \\ &\quad \left[\left\{ k_l^{(1)}(\kappa b_0) \cdot Z_{L'} \left(\frac{r_0'}{b_0} \right) \right\}, R_{L'}^q(b_0; E) \right] \cdot dS_0' \end{aligned} \quad (27.1)$$

$$\begin{aligned} N_{LL'L''}^{pq}(r_p'; E) &= \iint \left[\frac{d}{d r_p'} \psi^*(\mathbf{r}_p') - \psi^*(\mathbf{r}_p') \frac{d}{d r_p'} \right] \cdot \\ &\quad \cdot \frac{\kappa}{2} (-1)^{l+1} \cdot 4\pi \cdot \sum_{L'''} (-1)^{l+l'''} \sum_{L''''} I_{L''''}(L; L''') \cdot \\ &\quad \cdot J_{l'''}(\kappa r_p') \cdot Y_{L'''}(\hat{r}_p') \cdot J_{l''''}(\kappa R_{pq}) \cdot Y_{L''''}(\hat{R}_{pq}) \cdot \\ &\quad \cdot Y_{L'}(\widehat{|\mathbf{r}_p' - \mathfrak{R}_{pq}|}) \cdot C_{L'}^q(E) \cdot I_L(L'; L'') \cdot b_q^2 \cdot [\{ J_l(\kappa b_q) \cdot \\ &\quad \cdot Z_{L'}(|\mathbf{r}_p' - \mathfrak{R}_{pq}|, b_q) \}, R_{L'}^q(b_q; E)] \cdot dS_p' \end{aligned} \quad (27.2)$$

mit

$$I_L(L'; L'') = \int Y_L(\hat{r}_q'') Y_{L'}(\hat{r}_q'') Y_{L''}(\hat{r}_q'') \sin \vartheta_q'' d\vartheta_q'' d\varphi_q'' \quad (27.3)$$

Für die Zylinderfunktionen gelten die Relationen:

$$J_l(\kappa b_q) = \begin{cases} i_l(\kappa b_q) & ; \quad q \neq 0 \end{cases} \quad (28.1)$$

$$J_{l'''}(\kappa r_p') = \begin{cases} k_{l'''}^{(1)}(\kappa b_0) & ; \quad q = 0 \\ i_{l'''}(\kappa r_p') & ; \quad p \neq 0 \end{cases} \quad (28.2)$$

$$J_{l'''}(\kappa r_p') = \begin{cases} i_{l'''}(\kappa r_p') & ; \quad p \neq 0 \\ k_{l'''}^{(1)}(\kappa r_0') & ; \quad p = 0 \end{cases} \quad (28.3)$$

$$J_{l''''}(\kappa R_{pq}) = \begin{cases} i_{l''''}(\kappa R_{0q}) & ; \quad p = 0, q \neq 0 \end{cases} \quad (28.5)$$

$$J_{l''''}(\kappa R_{pq}) = \begin{cases} i_{l''''}(\kappa R_p^0) & ; \quad p \neq 0, q = 0 \end{cases} \quad (28.6)$$

$$J_{l''''}(\kappa R_{pq}) = \begin{cases} -k_{l''''}^{(1)}(\kappa R_{pq}) & ; \quad p \neq 0, q \neq 0 \end{cases} \quad (28.7)$$

Außerdem muß

$$Z_Y(|r_p' - \Re_{pq}|, b_q) = \begin{cases} Z_Y\left(\frac{|r_p' - \Re_{p0}|}{b_0}\right); & q = 0 \\ Z_Y\left(\frac{b_q}{|r_p' - \Re_{pq}|}\right); & q \neq 0 \end{cases} \quad (29.1)$$

beachtet werden.

[In den Gleichungen (27.1) und (27.2) wurde die *Wronsky*-Schreibweise

$$[f(x), g(x)] = f(x) \frac{d}{dx} g(x) - g(x) \frac{d}{dx} f(x)$$

verwendet.]

Das endgültige Ergebnis würde man in diesem Fall erhalten, wenn man die Gleichung (26) numerisch auswertet oder aber die Kugelfunktionen

$$Y_L(|r' - \Re|) \text{ von (27.2) in } Y_L(\hat{r}')$$

transformiert und dann die restlichen Oberflächenintegrale in bekannter Weise löst. Analoges gilt für den Fall (22.2). Zur Normierung lassen sich ebenso die Gleichungen der Einteilchen-Erwartungswerte, die in einer weiteren Arbeit behandelt werden²⁴, verwenden.

Der große Aufwand, den die exakte Normierung im MS-Formalismus mit sich bringt, macht den Nutzen einfacher approximativer Normierungsvarianten deutlich.

So führen *N. Rösch* und *J. Ladik*^{22, 25} die Integration in der Region II auf die Beziehung

$$\langle \psi_{II} | \psi_{II} \rangle = \frac{\partial}{\partial E} \Lambda(E) \quad (30)$$

zurück, wobei $\Lambda(E)$ das in Gleichung (6) definierte Funktional ist. Weiterhin erhalten *F. S. Ham* und *B. Segall*^{22, 26} mit Hilfe eines störungstheoretischen Ansatzes die Gleichung

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{p=0}^N Q_p / \left(1 - \frac{\Delta E}{\Delta V}\right). \quad (31)$$

Hierbei bezieht sich die Potentialänderung ΔV nur auf die Region II. Es ist offensichtlich, daß die Gleichungen (30) bzw. (31) einer numerischen Auswertung leichter zugänglich sind als die Gleichungen (26) und (27).

Anhang

Bei der Normierung der Wellenfunktion im MS-Formalismus war es notwendig, die Entwicklung des Abstands $R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ nach Kugelfunktionen zu kennen. Da diese Entwicklung nicht bekannt war, soll ihre Herleitung in diesem Abschnitt dargelegt werden.

Für den Abstand R wurde von folgender Gleichung ausgegangen:

$$R = |\mathbf{x} - \boldsymbol{\eta}| = (x^2 + y^2 - 2xy \cos \Theta)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A. 1})$$

(Θ ist der von den Vektoren \mathbf{x} und $\boldsymbol{\eta}$ aufgespannte Winkel und x, y sind ihre Beträge).

Die Gleichung (A. 1) kann in eine Potenzreihe entwickelt werden. Unter Verwendung der *Legendreschen* Polynome und ihres Additionstheorems ergibt sich dann

$$R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \sum_L \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l-1}} \left[\frac{1}{2l+3} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^2 - \frac{1}{2l-1} \right] Y_L(\hat{r}_1) Y_L(\hat{r}_2) \quad (\text{A. 2})$$

Zur Vereinfachung von Gleichung (A. 2) kann der Radialanteil zusammengefaßt werden und soll folgendermaßen definiert sein:

$$Z_l \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right) = \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l-1}} \left[\frac{1}{2l+3} \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right)^2 - \frac{1}{2l-1} \right], \quad (\text{A. 3})$$

so daß R als

$$R = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \sum_L Z_l \left(\frac{r_{<}}{r_{>}} \right) Y_L(\hat{r}_1) Y_L(\hat{r}_2) \quad (\text{A. 4})$$

aufgeschrieben werden kann²³.

Dank

Für zahlreiche Hinweise und wertvolle Ratschläge sind wir Herrn Dr. N. Bösch (München) zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur

- ¹ D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89, 111, 426 (1928).
- ² J. C. Slater, Phys. Rev. **32**, 339 (1928).
- ³ J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. I, II. New York: McGraw-Hill. 1960.
- ⁴ C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 (1951).
- ⁵ C. C. J. Roothaan, Proc. Roy. Soc. (London) **A 205**, 541 (1951).
- ⁶ R. Pariser und R. G. Parr, J. Chem. Phys. **21**, 466, 767 (1953).
- ⁷ J. A. Pople, Trans. Faraday Soc. **49**, 1375 (1953).
- ⁸ R. G. Parr, The Quantum Theory of Molecular Electronic Structure. New York: W. A. Benjamin. 1963.
- ⁹ M. J. S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. New York: McGraw-Hill. 1969.

- ¹⁰ *A. Streitwieser*, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists. New York-London Wiley, 1962.
- ¹¹ *J. C. Slater*, Phys. Rev. **81**, 385 (1951).
- ¹² *J. C. Slater*, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol. IV. New York: McGraw-Hill, 1974.
- ¹³ *J. C. Slater*, J. Chem. Phys. **57**, 2389 (1972).
- ¹⁴ *J. Korrington*, Physica **13**, 392 (1947).
- ¹⁵ *W. Kohn* und *J. Rostocker*, Phys. Rev. **94**, 1111 (1954).
- ¹⁶ *J. M. Ziman*, Prinzipien der Festkörpertheorie. Berlin: Akademie-Verlag, 1974.
- ¹⁷ *K. H. Johnson*, J. Chem. Phys. **45**, 3085 (1966).
- ¹⁸ *K. H. Johnson* und *F. C. Smith, jr.*, Phys. Rev. **B5**, 831 (1972).
- ¹⁹ *K. H. Johnson*, Adv. Quantum Chem. **7**, 147 (1973).
- ²⁰ *K. H. Johnson*, Ann. Rev. Phys. Chem. **26**, 39 (1975).
- ²¹ *O. K. Andersen* und *R. G. Woolley*, Mol. Phys. **26**, 905 (1973).
- ²² *N. Rösch*, Lecture Notes for the NATO Advances Study Institute, "Electrons in Finite and Infinite Structures", Gent 1976 (*P. Phariseau*, Hrsg.). Plenum Press (to be published).
- ²³ *W. Mientus*, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 1977.
- ²⁴ *W. Mientus*, *W. Haberditzl*, *H.-G. Bartel* und *H.-J. Spitzer*, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ²⁵ *N. Rösch* und *J. Ladik*, Chem. Phys. **13**, 285 (1976).
- ²⁶ *F. S. Ham* und *B. Segall*, Phys. Rev. **124**, 1786 (1961).