

Die Alkalimetallmoleküle nach dem Kombinierten Näherungsverfahren (KN)

W. H. EUGEN SCHWARZ

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

und

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bonn

Eingegangen am 18. Juni 1969

Calculations with the Pseudopotential Method on Alkali Metal Molecules

The ground state potential curves of Li_2 , Na_2 , K_2 , Rb_2 , Cu_2 near the minima have been calculated with the aid of the modified Hellmann's pseudopotential method (KN, [3]) using a DAIM procedure. These and other results are discussed regarding an optimal form of the model potential operator.

Die Potentialmulden der Moleküle Li_2 , Na_2 , K_2 , Rb_2 , Cu_2 im Grundzustand werden nach dem Kombinierten Näherungsverfahren (KN, [3]) unter Verwendung von „Hellmann-Potentialoperatoren“ nach einer „Deformierte Atome in Molekülen“-VB-CI-Methode berechnet. Diese und andere Ergebnisse werden hinsichtlich der günstigsten Form des Modellpotentialoperators diskutiert.

Calcul des courbes de potentiel de Li_2 , Na_2 , K_2 , Rb_2 dans leurs états fondamentaux par la méthode du pseudopotentiel de Hellman modifiée, (KN, [3]) à l'aide d'une procédure DAIM. On utilise ces résultats et d'autres pour une discussion de la meilleure forme de l'opérateur potentiel modèle.

1. Einleitung

Beschränkt man sich bei quantenchemischen Rechnungen auf die Behandlung der Valenzelektronen, ist der effektive Hamiltonoperator mit einem Rumpf-Projektionsoperator zu erweitern, der die Orthogonalität der Valenzorbitale auf dem Rumpf berücksichtigt:

$$\tilde{\mathcal{H}}\psi_v = E\psi_v, \quad \tilde{\mathcal{H}} = \mathcal{O}\mathcal{H}_v\mathcal{O} \quad (1)$$

mit

$$\mathcal{O} = \prod_v \mathcal{O}_v, \quad \mathcal{H}_v = \sum_v \left(\frac{-A_v}{2} + \mathcal{V}_v \right) + \sum_{v>v'} \frac{1}{r_{vv'}}. \quad (2)$$

Dabei bezeichnet v die Valenzelektronen, \mathcal{V} das Rumpfpotential (elektrostatische Potentiale der Atomrümpfe plus Rumpf-Hüllen-Austausch- und -Korrelations-Korrekturen). \mathcal{O}_v projiziert bezüglich des Valenzelektrons v auf den zum Rumpf orthogonalen Funktionenraum. Nach einer Idee von Hellmann [10] und Gombás [8] (Kombiniertes Näherungsverfahren (KN), Pseudopotentialmethode) kann man den Effekt von \mathcal{O}_v im Einteilchenanteil von \mathcal{H}_v durch ein (allerdings nichtlokales) „Besetzungsverbotpotential“ simulieren und mit \mathcal{V}_v zu einem „effektiven Potential“ \mathcal{W}_v zusammenfassen, das sich additiv aus recht einfachen und konstanten Anteilen \mathcal{W}^A der einzelnen Atomrümpfe A zusammensetzt (vgl. [20]):

$$\mathcal{W}_v^A = \sum_l \mathcal{W}_l^A(r_{Av}) \mathcal{P}_l^A. \quad (3)$$

Tabelle 1. Valenzelektronenenergien zweiwertiger Metalle nach dem KN^a in eV

Atom	Experimentelle Energie ($E_M - E_{M^{2+}}$)	Fehler in der Energie bei Rechnungen nach dem KN		
		\mathcal{O} in \mathcal{H} berück- sichtigt (4) Abarenkov- Potential [31]	\mathcal{O} in \mathcal{H} vernachlässigt (6) Abarenkov- Potential [31]	Hellmann- Potential [22]
Be	-27,53	-0,05	0,05	0,02
Mg	-22,68	0,02	0,17	-0,01
Ca	-17,98	—	—	-0,09
Sr	-16,72	-0,28	0,12	-0,11

^a Abarenkov-Potential: $W_l = -\frac{Z}{r}$ für $r > R_0$, $W_l = -A_l$ für $r < R_0$; Hellmann-Potential s. Gl. (7).

\mathcal{W}_l^A ist ein lokales Potential, \mathcal{P}_l^A projiziert auf den Funktionenraum mit der Nebenquantenzahl l . Damit erhält man nach kurzer Rechnung

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_v \left[\left(\frac{-A_v}{2} + \sum_A \mathcal{W}_v^A \right) \prod_{v' \neq v} \mathcal{O}_{v'} \right] + \mathcal{O} \sum_{v > v'} \frac{1}{r_{vv'}} \mathcal{O}. \quad (4)$$

In einer früheren Arbeit [20] war begründet worden, daß es wegen der Kompensation verschiedener Fehler im Hartree-Fock-Schema eine gute Näherung ist, wenn man die noch verbleibenden Projektionsoperatoren in dem entsprechenden Fockoperator

$$\tilde{\mathcal{F}} = -\frac{A}{2} + \sum_A \mathcal{W}^A + \sum_v (2\mathcal{J}_{\mathcal{O}_v} - \mathcal{K}_{\mathcal{O}_v}) \quad (5)$$

einfach vernachlässigt. Dem würde in einer Mehrelektronentheorie im einfachsten Falle der Operator

$$\tilde{\mathcal{H}} = \sum_v \left(\frac{-A_v}{2} + \sum_A \mathcal{W}_v^A \right) + \sum_{v > v'} \frac{1}{r_{vv'}} \quad (6)$$

entsprechen. Er gestattet die elegante Untersuchung einer ganzen homologen Reihe von Verbindungen aus einer Gruppe oder Familie des Periodensystems, die äquivalente Probleme mit nur wenig verschiedenen effektiven Hamiltonoperatoren und Pseudowellenfunktionen darstellen.

Nach numerischen Rechnungen an Atomen ([31, 22], s. Tab. 1) liefert der vereinfachte Operator (6) keine schlechteren Ergebnisse als der Operator (4)¹. Nach diesen und anderen Untersuchungen zur Pseudopotentialmethode (z. B. [14, 15]) ist zu erwarten, daß die Bindungsenergie kleinerer Moleküle auf etwa 0,1 eV genau erhalten werden kann.

In dieser Arbeit wird nun das KN unter Verwendung von an Atomspektren adjustierten Hellmannschen Modellpotentialen (die Parameterwerte A_l, α_l finden sich in Zit. [21])

$$W_l = -\frac{1}{r} + A_l \frac{e^{-\alpha_l r}}{r} \quad (7)$$

¹ Der relativ große Einfluß von \mathcal{O} beim Abarenkov-Potential ist verständlich: Da dies Potential, wie auch das "cut off"-Potential, im Gegensatz zum theoretischen in Kernnähe keine positiven Werte annimmt, wird dort durch die Pseudowellenfunktion die wahre Dichte schlecht approximiert.

an einigen zweiatomigen Molekülen der ersten Familie des Periodensystems getestet. Da bei ihnen die Korrelationsenergie den wesentlichen Beitrag zur Bindung liefert (die Alkalimetallmoleküle mit Ausnahme von Li_2 besitzen in SCF-Näherung keine positive Bindungsenergie), wurde eine CI-Methode herangezogen. Im Rahmen des KN, bei dem ohnehin experimentelle Atomenergien (zur Adjustierung der Parameter in Gl. (7)) benötigt werden, ist es naheliegend, eine Methode der Atome in Molekülen [4, 13, 18] heranzuziehen. Im Anhang wird die hier benutzte Variante von Arais DAIM-Methode [5] beschrieben, die bei relativ bescheidenem Aufwand die Energie auf ca. 0,1 eV genau zu bestimmen gestatten dürfte. Anhand dieser und anderer Ergebnisse wird schließlich diskutiert, inwieweit der Winkelprojektionsoperator \mathcal{P}_l im effektiven „Potential“ (3) von Bedeutung und welche analytische Form für die Modellpotentiale W_l bei Molekülrechnungen besonders geeignet ist.

2. Ergebnisse der Rechnungen

a) Anionen

Für ionische VB-Strukturen werden die Energien verschiedener Zustände der Anionen benötigt. Da diese weitgehend unbekannt sind, wurden sie nach dem KN mit einem einfachen Hylleraas-Ansatz berechnet (vgl. [22]). Die Ergebnisse, wie auch die Parameter optimierter Slaterorbitale, $r^n e^{-\zeta r}$, für die drei Terme $s^2 \ ^1S$, $p^2 \ ^1S$ und $p^2 \ ^1D$ finden sich in Tab. 2². Der $sp \ ^1P$ -Zustand ergab sich für alle 5 Ionen als nicht gebunden.

Tabelle 2. Negative Energien der Anionen der einwertigen Metalle in eV (bezogen auf $E(\text{M}^+) = 0$) und optimale Slaterparameter ζ

Ion	$s^2 \ ^1S$				$p^2 \ ^1S$				$p^2 \ ^1D$			
	n	ζ	E^{STO}	E^{Hyl}	n	ζ	E^{STO}	E^{Hyl}	n	ζ	E^{STO}	E^{Hyl}
Li^-	2	0,47 ₈	5,12	6,0 ₂	2	0,29	2,20	3,2	2	0,32 ₅	2,73	3,5
Na^-	3	0,69 ₃	4,56	5,6 ₈	3	0,36 ₅	1,80	2,8	3	0,41 ₅	2,32	3,0
K^-	3	0,57 ₈	4,01	4,8 ₆	3	0,34	1,74	2,6	3	0,37 ₅	2,21	2,8
Rb^-	3	0,55 ₁	3,88	4,6 ₈	3	0,32	1,69	2,8	3	0,34 ₅	2,14	2,8
Cu^-	2	0,71 ₃	6,32	8,7	2	0,29 ₂	2,21	3,4	2	0,32 ₇	2,74	3,7

b) Moleküle

In Fig. 1 sind berechnete und experimentelle Bindungsenergien³ und Gleichgewichtsabstände einander gegenübergestellt. Der Gang der Größen wird qualitativ richtig wiedergegeben. Die quantitative Übereinstimmung ist allerdings

² Nach der Tabelle haben die $p^2 \ ^1D$ -Zustände annähernd die gleiche Energie wie die p -Zustände der neutralen Atome, während die $p^2 \ ^1S$ -Zustände eine noch höhere Energie haben. Die wahren Energien können zwar einige Zehntel eV tiefer liegen, wohl aber kaum so tief wie von Arai [5] für Li vermutet.

³ Die experimentellen Werte sind zum größten Teil Zit. [12] entnommen.

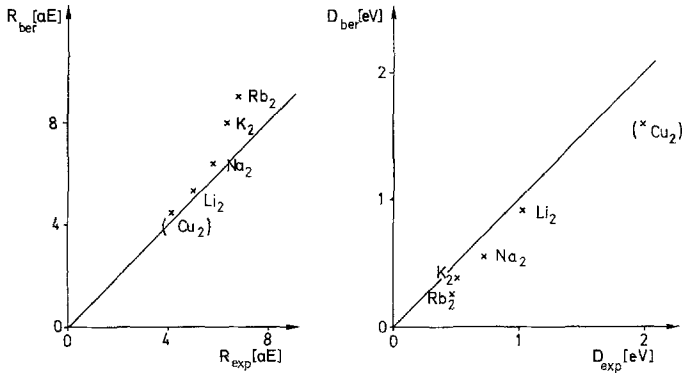
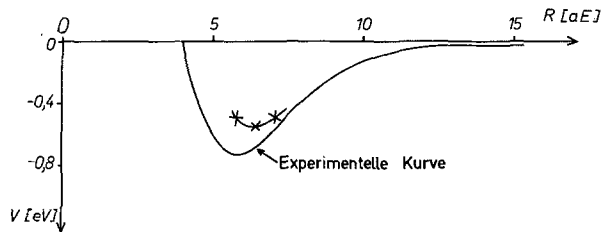


Fig. 1. Berechnete und experimentelle Gleichgewichtsabstände und Bindungsenergien

Fig. 2. Potentialkurve von Na_2

nicht ganz befriedigend. Die berechneten Energien sind 15–30% (0,15–0,4 eV) zu klein, die Abstände 5–10% zu groß. Nach Fig. 2 liegt dies offenbar daran, daß die Potentialkurven mit sinkendem Abstand zu rasch wieder ansteigen.

3. Diskussion des Modellpotentialoperators

a) Analytische Form des Modellpotentials

Das hier verwendete Modellpotential (7) geht in Kernnähe im Falle besetzter Atomrumpfschalen entsprechender Nebenquantenzahl sehr stark gegen $+\infty$. Und zwar nimmt A_l^4 besonders bei den schweren Atomen hohe Werte an [21]. Derartig steile Potentiale hatten sich bei Atomrechnungen geeigneter erwiesen als Potentiale mit flacherem Verlauf, wie z. B. ein abgeschnittenes Coulombpotential ("cut-off"-Potential) oder ein Abarenkov-Potential [21]. Wenn auch zu vermuten ist, daß sich die Molekülergebnisse für ein Hellmann-Potential noch etwas verbessern lassen, wenn man mit einer in Kernnähe sehr flexiblen Funktionenbasis arbeitet, so deuten die Resultate von Koch mit einem "cut-off"-Potential [14] doch darauf hin, daß bei Mehrzentrenproblemen anderen als den Hellmannschen Modellpotentialen der Vorzug zu geben ist. Es sei hier auf die in [20] vorgeschlagenen Ansätze hingewiesen, die eine bessere Beschreibung der mittleren Elektronendichte in Kernnähe ermöglichen als das "cut off" Potential.

⁴ Die kürzlich neu berechneten A_l [21] sind übrigens viel größer als die von Hellmann angegebenen.

Tabelle 3. *Parameter des effektiven Potentials*

		Hellmann-Potential [21]		Abarenkov-Potential [1]	
		<i>A</i>	α	<i>R</i>	<i>A</i>
Li	$l=0$	10	2,20	2,0	-0,202
	$l=1$	- 2	2,33	2,0	-0,759
Na	$l=0$	14	2,27	2,2	-0,205
	$l=1$	14	2,23	2,2	-0,279
K	$l=0$	18	1,87	2,6	-0,103
	$l=1$	18	1,64	2,6	+0,056

b) Die Bedeutung der Winkelprojektionsoperatoren \mathcal{P}_l

In Hellmanns ursprünglicher Formulierung des KN [10] war eine Abhängigkeit des effektiven Potentials von der Nebenquantenzahl nicht berücksichtigt worden. In daran anschließenden neueren Arbeiten (z. B. [14, 15, 19, 25, 28]) wurde ähnlich verfahren. Andererseits wurde schon früh von Hellmann [11] auf eben diese Abhängigkeit hingewiesen (was von den meisten Autoren nicht erwähnt wird) und neuerdings auch berücksichtigt (z. B. [2, 10, 16, 17, 20, 21, 22, 26, 31]); auch hat Gombás (vgl. [9]) seit langem auf statistischem Wege l -abhängige W berechnet. Von verschiedener Seite wurde überhaupt die Verwendung der genannten Vereinfachung kritisiert. Es ist aber bisher noch nicht genauer geprüft worden, wie groß der Einfluß der Vernachlässigung von \mathcal{P}_l , etwa auf die Energie, tatsächlich ist. Dies soll hier anhand der bis jetzt vorliegenden numerischen Ergebnisse, soweit diese vergleichbar sind, versucht werden.

Betrachten wir zunächst die Parameterwerte für je ein Atom der ersten drei Perioden (Tab. 3). Da der Li-Rumpf keine p -Elektronen besitzt, ist es nicht verwunderlich, daß sich im Gegensatz zu Na bei Li die s - und p -Potentiale merklich unterscheiden. Dementsprechend wurde die Valenzschalenkorrelationsenergie bei Vernachlässigung von \mathcal{P}_l (gleiches A, α für $l=0, 1$) für Li^- um 0,10, für Be um 0,25 eV zu klein errechnet [22]^{4a}, während der Fehler bei Na^- und Mg unbedeutend war. Bei den schwereren Elementen kehren sich die Verhältnisse in den Parameterwerten von s - und p -Potentialen sogar um (die Zahl der p -Rumpf-Elektronen nimmt stärker zu als die der s -Elektronen); es ist damit eine Erklärungsmöglichkeit für die in Zit. [22] um 0,1 eV zu groß berechneten s^2 -Korrelationsenergien der schwereren Atome gefunden.

Weiterhin findet Koch [14] bei der Vereinfachung nicht für Na_2 , wohl aber für Li_2 sowohl SCF- wie (SCF + σ -Korrelations)-Energie um 0,3 eV zu hoch⁵, während in dieser Arbeit bei Berücksichtigung von \mathcal{P}_l die Gesamtenergien beider Moleküle etwa gleich genau erhalten wurden ($\approx 0,15$ eV zu hoch).

^{4a} Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Systemen mit relativ hochliegenden d -Schalen im Rumpf, z. B. bei Cu^- .

⁵ In einer kürzlich erschienenen Arbeit von W. R. Kahn und W. A. Goddard (Chem. Phys. Letters 2, 667 (1968)) wurde weiterhin gezeigt, daß sich die G 1-Valenzorbitale von LiH und Li_2 z. T. wesentlich verschlechtern, wenn man \mathcal{P}_1 vernachlässigt.

Tabelle 4. Pseudopotentialrechnungen an Na_2 (Energien in eV, Abstände in aE)

Zeile	Autor	Potential	\mathcal{P}_l berück- sichtigt	Rechen- methode	Fehler ^d in der Energie bei $R = \infty$	Disso- ziations- energie	Gleich- gewichts- Abstand
1	Szasz [25]	Hellmann ^a	nein	VB ^b	~0,5	0,23	6,2
2	Szasz [28]	theor. ber.	nein	VB ^b	~0,05	0,25	6,4
3	Koch [14]	cut off	nein	SCF + σ CI	0,00	0,29	5,2
4	Logatschow [17]	Abarenkov	ja	VB ^b	0,45	0,42	5,7
5	diese Arbeit	Hellmann	ja	VB - CI ^c	0,04	0,56	6,3
	Exper. [32]					0,73	5,82

^a Dies ursprüngliche Hellmann-Potential ist schlecht adjustiert: Als Variations-Wellenfunktion wurde ein 1s-STO verwendet, das gerade dort ein Dichtemaximum liefert, wo das Potential $+\infty$ ist; die exakte Lösung kann dagegen gut durch ein 2s-STO approximiert werden [21].

^b In Zeile 1, 2 mit ionischer Konfiguration bzw. Korrelationsfaktor erweitert, was aber die Energie nur wenig verbesserte. Einer (SCF + σ CI)-Rechnung vergleichbar.

^c Sollte dem experimentellen Wert nahekommen.

^d Energieerniedrigung beim freien Atom bei Verbesserung der Variationsfunktion, Maß für die Güte der Basis.

In Tab. 4 finden sich Resultate verschiedener KN-Rechnungen an Na_2 . Nach vollständigen SCF-Rechnungen an Li_2 und Na_2 und SCF-CI-Rechnungen an Li_2 von Das und Wahl [6, 30] kann die (SCF + σ CI)-Dissoziationsenergie von Na_2 zu 0,3 eV abgeschätzt werden. Dieser Wert wird von den ersten drei Zeilen der Tab. 4 einigermaßen erreicht. Der tiefere Energiewert der vierten Zeile ist danach eher als fehlerhaft wegen der recht schlechten Basis anzusehen denn als Energieabsenkung und -verbesserung durch die Berücksichtigung von \mathcal{P}_l , wie Logatschow [23] vermutet. Entsprechendes trifft für den R_0 -Wert zu: Zu große Abstände sind nämlich typisch bei alleiniger Berücksichtigung der σ -Korrelationsenergie [3]. Die nicht ganz befriedigenden Resultate der fünften Zeile waren oben schon erläutert worden.

Zusammenfassend kann man daher wohl folgendes sagen. Wenn die effektiven Potentiale eines Atoms für verschiedene l sehr ähnlich sind, wie beispielsweise bei Na oder Mg, kann das effektive Potential rein lokal angenommen werden. Im allgemeinen aber muß man damit rechnen, daß diese Vereinfachung zu Fehlern von über 0,1 eV in der Energie führen kann und damit die Leistungsfähigkeit des KN merklich verschlechtert.

4. Anhang

Rechenmethode der deformierten Atome in Molekülen

Die gesuchte Pseudo-Wellenfunktion, d. h. die tiefste Eigenfunktion von (6), wird in eine Reihe von VB-Funktionen entwickelt⁶.

$$\Psi = \sum_K C_K \Psi_K, \quad \Psi_K = \mathcal{A}(\Phi^{A(K)} \Phi^{B(K)}). \quad (8)$$

\mathcal{A} (mit $\mathcal{A}^2 = \mathcal{I}$) soll die Symmetrie der Elektronen wie des Kerngerüsts berücksichtigen. $\Phi^{A(K)}$ ist eine dem Zustand des Atoms A in der VB-Struktur K ent-

⁶ Für ein Zweielektronensystem ist diese Formulierung eindeutig. Es sei $\Psi = \Psi\{\mathbf{r}\} (\alpha\beta - \beta\alpha)$.

sprechende Slaterdeterminante (bzw. Linearkombination von Slaterdeterminanten) auf minimaler STO-Basis mit für das *Molekül* optimierten Orbitalexponenten.

Der Hamiltonoperator des Moleküls wird nun folgendermaßen in atomare und Wechselwirkungs-Glieder zerlegt:

$$\mathcal{H}\Psi_K = \mathcal{A} \{ [\mathcal{H}^{A(K)}\Phi^{A(K)}] \Phi^{B(K)} + \Phi^{A(K)} [\mathcal{H}^{B(K)}\Phi^{B(K)}] + \mathcal{H}^{W(K)}\Phi^{A(K)}\Phi^{B(K)} \}. \quad (9)$$

(Die Zerlegung ist von der VB-Struktur abhängig, auf die \mathcal{H} wirkt!)

Die Gln. (6), (8) führen zu einem Eigenwertproblem mit den Matrixelementen $S_{JK} = \langle J|K \rangle$ und

$$\begin{aligned} H_{JK} &= (E_{A(K)} + E_{B(K)}) \cdot S_{JK} + \langle J | \mathcal{H}^{W(K)} \Phi^{A(K)} \Phi^{B(K)} \rangle \\ &\quad + \langle J | [(\mathcal{H}^{A(K)} - E_{A(K)}) + (\mathcal{H}^{B(K)} - E_{B(K)})] \Phi^{A(K)} \Phi^{B(K)} \rangle \\ &= E_K \cdot S_{JK} + H_{JK}^{W(K)} + G_{JK}. \end{aligned} \quad (10)$$

Die E_A sind die exakten Energien der ungestörten Atomzustände $A(K)$, der zweite Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen ihnen. Der dritte Term rührt daher, daß wir als Basis nicht die wahren Atomfunktionen, sondern einfache, für das Molekül optimierte STO-Funktionen verwenden; er wird zunächst aufgespalten in

$$\begin{aligned} G_{JK} &= \left\langle J | \mathcal{A}_A \sum_i^A \left(-V_i X^A V_i \chi^A - X^A \frac{\Delta_i}{2} \chi^A \right) \Phi^B \right. \\ &\quad \left. + \Phi^A \mathcal{A}_B \sum_i^B \left(-V_i X^B V_i \chi^B - X^B \frac{\Delta_i}{2} \chi^B \right) \right\rangle \\ &\quad + \langle J | \mathcal{A}_A \{ \chi^A (\mathcal{H}^A - E_A) X^A \} \Phi^B \\ &\quad + \Phi^A \mathcal{A}_B \{ \chi^B (\mathcal{H}^B - E_B) X^B \} \rangle \end{aligned} \quad (11)$$

Dabei bedeuten X ein für das *freie Atom* optimiertes Produkt von einfachen Slaterfunktionen⁷ und χ ein Produkt von „Kontraktionsfaktoren“ $\sim e^{-\delta r}$, so daß $\Phi = \mathcal{A}(X\chi)$.

Die ersten beiden Terme von (10) und der erste Term von (11) werden exakt berechnet. Sie enthalten die üblichen Einelektronenintegrale, bei einer kovalenten Struktur K kommen in H_{JK}^W auch einige Zweielektronenintegrale vor. Die Integrale wurden mit dem QCPE-Programm Nr. 88, MINT 1, berechnet [29].

Der erste Term von (11) geht auf die Veränderung der kinetischen Energie der Atome durch den Kontraktionsfaktor zurück. Die Bedeutung des zweiten Terms erhellt aus folgender Überlegung: Falls $\mathcal{A} = 1$ (d. h. Einelektronenatom oder beide Elektronen im gleichen AO) oder falls $\chi \approx 1$ (d. h. kleiner Kontraktionsparameter δ), kann man näherungsweise

$$\mathcal{A}(\chi[\mathcal{H} - E]X) \approx (E^{\text{STO}} - E)\Phi \quad (12)$$

schreiben. Das Glied tritt also auf, weil sich die Atomfunktionen $\mathcal{A}X$ sowohl von den exakten wie von den Hartree-Fock-Atomfunktionen unterscheiden. Statt aber die Basis so zu erweitern, daß damit die Atomzustände besser reproduziert werden können, behalten wir die minimale STO-Basis bei, vernachlässigen aber (12),

⁷ Die Funktionen für die neutralen Atome finden sich in Zit. [21].

wobei wir also insbesondere voraussetzen, daß dem kontrahierten Atomzustand im Molekül die gleiche Korrelationsenergie entspricht wie dem freien Atom. (Diese Näherung wird beispielsweise durch die Modellrechnungen von Gimarc [7] gestützt.) (12) kann aufgespalten werden in $((E^{\text{STO}} - E^{\text{HF}}) + (E^{\text{HF}} - E)) \Phi$. Während Arai [5] nur den Korrelationsanteil $(E^{\text{HF}} - E)$ vernachlässigte (sog. inneratomare Korrelationskorrektur, ICC, vgl. Moffit [18] und Hurley [13]), nicht aber die Hartree-Fock-Korrektur $(E^{\text{STO}} - E^{\text{HF}})$, scheint es nach der hier gegebenen Zerlegung von \mathcal{H} sinnvoller, auch letztere unberücksichtigt zu lassen. Das heißt die „Atomanteile“ von \mathcal{H} werden mit kontrahierten exakten Atomfunktionen berechnet, die zwischenatomare Wechselwirkung mit Minimalbasis-STO-Funktionen. Damit \mathcal{H} trotz dieser Näherung hermitisch bleibt, ist vorher H_{JK} durch $1/2 \cdot (H_{JK} + H_{KJ})$ zu ersetzen.

Falls die beiden obengenannten Bedingungen nicht zutreffen, z. B. für den Zustand $sp^1P \text{Li}^-$ (es gibt keinen gebundenen Zustand dieser Rasse, p ist ein freies Elektron), müssen die Matrixelemente von G unter den analogen Vernachlässigungen wie bei (12) explizit ausgerechnet werden.

Beispiel: Konfiguration $K = sp^1P \text{Li}^- - ^1S \text{Li}^-$.

Es seien \tilde{s} und \tilde{p} die optimalen STOs für $s^2S \text{Li}$ und $p^2P \text{Li}$ und $\tilde{s} \cdot \sigma = s$, $\tilde{p} \cdot \pi = p$. Dann erhält man⁸:

$$\begin{aligned} G_{JK} &= \left\langle J \left| \left\{ -\frac{A_1}{2} - \frac{A_2}{2} + \mathcal{W}^A(1) + \mathcal{W}^A(2) + \frac{1}{r_{12}} - E_{sp^1P} \right\} s(1) p(2) \right\rangle \right. \\ &= \left\langle J \left| \left(-\sqrt{s} \sqrt{\sigma} - \tilde{s} \frac{A}{2} \sigma \right) p + s \left(-\sqrt{\tilde{p}} \sqrt{\pi} - \tilde{p} \frac{A}{2} \pi \right) \right\rangle \right. \\ &\quad \left. + \left\langle J \left| E_{\tilde{p}} + \frac{1}{r_{12}} \right| K \right\rangle \right. \end{aligned} \quad (13)$$

Man beachte, daß sich die Kontraktionsfunktionen π (und $E_{\tilde{p}}$) auf den p -Zustand eines neutralen Atoms bezieht.

Da $sp^1P \text{Li}^-$ nicht gebunden ist, verschwindet auch die Korrelationsenergie des Atomzustands, während dem kontrahierten Atomzustand im Molekül eine Korrelationsenergie von etwa 0,5 eV zuzuschreiben wäre (vgl. Zit. [24]). Daher ist es mit der Vernachlässigung von (12) konsistent, in (13) $E_{\tilde{p}}$ durch $E_{\tilde{p}} - 0,5 \text{ eV}$ zu ersetzen.

Folgende VB-Strukturen wurden in die Rechnung einbezogen: $s - s$, $s - p_0$, $p_0 - p_0$, $p_- - p_+$ sowie ionische Strukturen mit den Anionen s^2^1S , sp^1P , p^2^1S , p^2^1D . Die Exponenten der STOs in den Molekülfunktionen unterlagen der Beschränkung $\zeta_s = \zeta_p$. Der somit verbleibende eine nichtlineare Variationsparameter wurde unter Heranziehung des verallgemeinerten Virialsatzes [23] für drei R -Werte in der Nähe des experimentellen Gleichgewichtsabstands optimiert.

Das Hellmannsche effektive Potential ist in Kernnähe stark positiv. Da die am anderen Atom zentrierten STOs mit $m = 0$ in diesem Bereich zu einer merklichen Dichte der Molekülfunktion führen, ist es nötig, den Ansatz durch je eine kovalente und eine ionische Funktion zu erweitern, die aus AOs s' aufgebaut sind, welche im Zentrum nicht verschwinden und die es ermöglichen, auch im

⁸ Mit den von Arai [5] angegebenen Formeln würde man hier für G_{JK} merklich andere Werte erhalten. Insbesondere wurden dort einige nichtverschwindende Integrale Null gesetzt.

Molekül eine am Kernort verschwindende Pseudodichte zu erzielen. Es wurde $s' \sim (1+r)e^{-r}$ gewählt. Das merkwürdige Resultat von Szasz [25, 27], daß die Zumischung einer ionischen Struktur zur $s-s$ -Grundkonfiguration der Moleküle keine merkliche Energieerniedrigung ergab, wurde nun nicht mehr reproduziert.

Dank: Vielmals danke ich für die Ermöglichung und großzügige Unterstützung dieser Arbeit den Herren Prof. Dr. H. Hartmann und Prof. Dr. K. H. Hansen, für viele Diskussionsbemerkungen und private Mitteilungen den Herren Prof. Dr. H. Preuß, Doz. Dr. W. Kutzelnigg, Dr. R. J. Koch, Dr. E. Frenkel, Dr. A. C. Wahl und Dr. Ju. Logatschow. Herr Dr. R. W. Beauwens, Frl. M. Van Praag und Herr Dr. H. Waldschmidt haben mir in entgegenkommender Weise bei der Korrektur und den Rechnungen mit dem QCPE-Integralprogramm geholfen. Weiterhin bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung, dem Deutschen Rechenzentrum sowie den Rechenzentren der TH Darmstadt und der Université Libre Brüssel für Rechenzeit zu Dank verpflichtet.

Literatur

1. Abarenkov, I. V., and V. Heine: *Philos. Mag.* (Ser. 8) **12**, 529 (1965); — Technical Report 1, Solid State Theory Group, Cavendish Laboratory, Cambridge 1965.
2. —, and I. M. Antonova: *Physica Stat. sol.* **20**, 643 (1967).
3. Ahlrichs, R., and W. Kutzelnigg: *J. chem. Physics* **48**, 1819 (1968).
4. Arai, T.: *J. chem. Physics* **26**, 435 (1957); — *Rev. modern. Physics* **32**, 370 (1960).
5. — *J. chem. Physics* **28**, 32 (1958).
6. Das, G.: Dissertation, Universität von Chicago, 1966.
7. Gimarc, B. M.: *J. chem. Physics* **47**, 5110 (1967).
8. Gombás, P.: *Z. Physik* **94**, 473 (1935).
9. — „Pseudopotentiale“. Wien-New York: Springer 1957.
10. Hellmann, H.: *J. chem. Physics* **3**, 61 (1935); — *Acta physicochim. URSS* **1**, 913 (1935).
11. — *Acta physicochim. URSS* **4**, 225 (1936).
12. Herzberg, G.: *Spectra of diatomic molecules*, 2. ed. Princeton-Toronto-New York-London: Van Nostrand 1950.
13. Hurley, A. C.: *Proc. phys. Soc. (London) A* **69**, 49 (1956); — *Rev. modern. Physics* **35**, 448 (1963).
14. Koch, R.-J.: Diplomarbeit, Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Göttingen, 1967, und private Mitteilungen.
15. Kutzelnigg, W. R., R. J. Koch, and W. A. Bingel: *Chem. Physics Letters* **2**, 1967 (1968).
16. Logatchov, Yu. A.: *Physica Stat. sol.* **25**, 763 (1968).
17. — *Theoret. i eksper. Chim. (Russ.)* **5**, 119 (1969).
18. Moffit, W.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **210**, 245 (1951).
19. Preuß, H.: *Z. Naturforsch.* **10a**, 365 (1955).
20. Schwarz, W. H. E.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **11**, 307 (1968).
21. — *Acta Physica Acad. Sci. Hung.* **27**, 401 (1969).
22. — *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **11**, 377 (1968).
23. Schmidtke, H.-H.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **8**, 376 (1967).
24. Sinanoğlu, O., and I. Öksüz: *Physic. Rev. Letters* **21**, 507 (1968).
25. Szasz, L.: *J. chem. Physics* **45**, 2898 (1966).
26. —, and G. McGinn: *J. chem. Physics* **47**, 3495 (1967).
27. — — *J. chem. Physics* **48**, 2997 (1968).
28. — *J. chem. Physics* **49**, 679 (1968).
29. Wahl, A. C., and T. Janiczewski: QCPE Program 88, MINT 1 Indiana University 1966.
30. — Private Mitteilungen.
31. Weeks, J. D., and S. A. Rice: *J. chem. Physics* **49**, 2741 (1968).
32. Zare, R. N., W. Demtröder, and M. McClinton: *J. chem. Physics*, demnächst.

Dr. W. H. Eugen Schwarz
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der
Universität Bonn
5300 Bonn, Wegelerstr. 12