

# Ein Beitrag zur Koordinatenstreckung und Störungsrechnung bei Mehrzentrensystemen

GÜNTER GLIEMANN

Lehrstuhl für Spezielle Physikalische Chemie der Technischen Universität Berlin

Eingegangen am 7. März 1968

## *A Contribution to the Problem of Scaling and Perturbation with Many-Center Systems*

For the general case of many-center systems the conditions are given for which certain "energy perturbation integrals" vanish under the process of scaling.

Für allgemeine Mehrzentrensysteme werden die Bedingungen festgestellt, unter denen bestimmte Energie-, „Störungsintegrale“ bei Koordinatenstreckung verschwinden.

Dans le cas général de systèmes à plusieurs centres on expose les conditions pour lesquels certaines «intégrales de perturbation énergétique» s'annulent sous l'effet d'un changement d'échelle.

### A. Einleitung

In seiner Frankfurter Dissertation über quantentheoretische Modellrechnungen an  $\text{CH}_5^+$ ,  $\text{CH}_5$  und  $\text{CH}_5^-$  hat Grein [1] eine interessante Feststellung über das Verschwinden bestimmter „Störungsenergien“ gemacht. Greins Untersuchungen liegt das Modell des *vereinigten Atoms* zugrunde, das sich bereits früher bei der Behandlung von Hydriden bewährt hatte [2]. In diesem Modell werden die Elektronen einer Molekel atomaren Bahnfunktionen zugeordnet, die am schweren (mehrfach positiven) Atomkern der Molekel zentriert sind. Als Ein-elektronen-Bahnfunktionen verwendet man wasserstoffähnliche Funktionen  $\varphi(Z_{\text{eff}})$  mit einer effektiven Kernladungszahl  $Z_{\text{eff}}$ ; die Mehrelektronenfunktionen  $\Psi(Z_{\text{eff}})$  sind Linearkombinationen aus antisymmetrisierten Produkten der Ein-elektronenfunktionen.

Die Grundzustandsenergie  $E_G$  einer Molekel erhält man in dieser Einzentrenentwicklung, indem man mit der zur stabilsten Elektronenkonfiguration gehörenden Mehrelektronenfunktion  $\Psi(Z_{\text{eff}})$  den Erwartungswert mit dem Hamiltonoperator  $H$  des Systems bildet. Besteht die Molekel aus  $N$  Elektronen,  $K$  Protonen und einem schweren Atomkern (Kernladungszahl  $Z$ ), dann lautet der Hamiltonoperator

$$H = T + W \quad (1)$$

mit

$$T = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \Delta_i, \quad (2a)$$

$$W = \sum_{i=1}^N -\frac{Z}{|r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq i'} \sum \frac{1}{|r_i - r_{i'}|} - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^K \frac{1}{|r_i - R_k|} + \sum_{k=1}^K \frac{Z}{|R_k|} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'} \sum \frac{1}{|R_k - R_{k'}|}, \quad (2b)$$

worin  $r_i$  und  $R_k$  die Ortsvektoren der Elektronen bzw. der Protonen bedeuten. Der Erwartungswert der Grundzustandsenergie ist dann eine Funktion der effek-

tiven Kernladungszahl  $Z_{\text{eff}}$  und der Protonenkoordinaten  $\mathbf{R}_k$ :  $E_G = E_G(Z_{\text{eff}}, \mathbf{R}_k)$ . Den Minimalwert von  $E_G$  erhält man durch Minimierung von  $E_G$  bezüglich  $Z_{\text{eff}}$  und  $\mathbf{R}_k$ :  $E_G^0 = E_G(Z_{\text{eff}}^0, \mathbf{R}_k^0)$ .

Grein hat nun die folgende Feststellung gemacht<sup>1</sup>:

Setzt man als Grundzustandsfunktion  $\Psi(Z_{\text{eff}})$  eine Eigenfunktion eines Hamiltonoperators

$$T + \sum_{i=1}^N - \frac{Z_{\text{eff}}}{|\mathbf{r}_i|} \quad (3)$$

an, so gilt

$$E_G^0 = \left\langle \Psi(Z_{\text{eff}}^0) \left| T - \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\text{eff}}^0}{|\mathbf{r}_i|} \right| \Psi(Z_{\text{eff}}^0) \right\rangle = (Z_{\text{eff}}^0)^2 \left\langle \Psi(1) \left| T - \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i|} \right| \Psi(1) \right\rangle, \quad (4)$$

$$\left\langle \Psi(Z_{\text{eff}}^0) \left| \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\text{eff}}^0}{|\mathbf{r}_i|} + W \right| \Psi(Z_{\text{eff}}^0) \right\rangle = 0, \quad (5)$$

d. h., der bezüglich  $Z_{\text{eff}}$  und  $\mathbf{R}_k$  minimierte Erwartungswert der zum Hamiltonoperator (1) gehörenden Energie ist bis auf den Faktor  $(Z_{\text{eff}}^0)^2$  gleich dem Eigenwert des Operators

$$T + \sum_{i=1}^N - \frac{1}{|\mathbf{r}_i|}.$$

Die „Störungsenergie“ (5) verschwindet im Minimum der Potentialfläche.

Im folgenden sollen die Gültigkeitsgrenzen der Greinschen Feststellung für allgemeine Mehrzentrensysteme untersucht werden.

## B. Allgemeines Mehrzentrensystem

Ein vorgegebenes Mehrzentrensystem bestehe aus  $N$  Elektronen mit den Ortsvektoren  $(\mathbf{r}) \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  und aus  $a$  Potentialquellen mit den Ortsvektoren  $(A) \equiv (A_1, A_2, \dots, A_a)$ .

Der Hamiltonoperator für die Elektronenbewegung in der Born-Oppenheimer-Näherung sei

$$H(\mathbf{r}, A) = T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}, A). \quad (6)$$

$T(\mathbf{r})$  repräsentiert die kinetische Energie der Elektronen,  $V(\mathbf{r}, A)$  steht für die totale potentielle Energie. Bei  $V(\mathbf{r}, A)$  kann es sich um eine allgemeine nicht-homogene Funktion handeln. Die exakten Lösungen der zu (6) gehörenden Schrödingergleichung seien unbekannt.

## C. Näherungsfunktionen

Zur Abschätzung der Grundzustandsenergie des vorgegebenen Mehrzentrensystems wird als Näherungsfunktion eine exakte Lösung eines  $N$ -Elektronensystems mit  $b$  Potentialquellen (Ortsvektoren  $(B) \equiv (B_1, B_2, \dots, B_b)$ ) gewählt. Zu diesem Hilffsystem gehöre der Hamiltonoperator

$$H^0(\mathbf{r}, B) = T(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r}, B). \quad (7)$$

<sup>1</sup> Die Greinsche Feststellung wurde für den speziellen Fall, daß das Einzentren-Elektronensystem eine abgeschlossene Schale bildet, bereits von Simpson [3] erkannt. Hansen [4] hat die Gültigkeit der Greinschen Feststellung für Einzentrenentwicklungen und Coulombpotentiale bestätigen können.

Der Grundzustand des Hilffsystems werde exakt durch die Energie  $E^0(B)$  und die normierte Zustandsfunktion  $\psi_1(r, B)$  beschrieben:

$$H^0(r, B)\psi_1(r, B) = [T(r) + U(r, B)]\psi_1(r, B) = E^0(B)\psi_1(r, B). \quad (8)$$

Unter Verwendung der Abkürzungen

$$\begin{aligned} \langle \psi_1(r, B) | T(r) | \psi_1(r, B) \rangle &\equiv \bar{T}_1(B), \\ \langle \psi_1(r, B) | U(r, B) | \psi_1(r, B) \rangle &\equiv \bar{U}_1(B), \end{aligned} \quad (9)$$

gilt daher

$$E^0(B) = \bar{T}_1(B) + \bar{U}_1(B). \quad (10)$$

Der Virialsatz lautet in diesem Falle [5]:

$$2\bar{T}_1(B) = \left\langle \psi_1(r, B) \left| r \frac{\partial}{\partial r} U(r, B) \right| \psi_1(r, B) \right\rangle. \quad (11)$$

Mit Rücksicht auf (8) gilt auch die folgende Eigenwertgleichung

$$[T(\eta r) + U(\eta r, \eta B)]\psi_\eta(\eta r, \eta B) = E^0(\eta B)\psi_\eta(\eta r, \eta B) \quad (12)$$

mit der normierten Funktion

$$\psi_\eta(\eta r, \eta B) \equiv \eta^{3N/2} \psi_1(\eta r, \eta B) \quad (13)$$

und einem skalaren Parameter  $\eta$ .  $E^0(\eta B)$  ist demnach gegeben durch

$$E^0(\eta B) = \langle \psi_\eta(\eta r, \eta B) | T(\eta r) | \psi_\eta(\eta r, \eta B) \rangle + \langle \psi_\eta(\eta r, \eta B) | U(\eta r, \eta B) | \psi_\eta(\eta r, \eta B) \rangle. \quad (14)$$

Führt man die Abkürzung

$$\beta = \eta B \quad (15)$$

ein, so gilt mit Rücksicht auf die Definitionen (9):

$$\begin{aligned} \langle \psi_\eta(\eta r, \eta B) | T(\eta r) | \psi_\eta(\eta r, \eta B) \rangle &= \langle \psi_1(r, \beta) | T(r) | \psi_1(r, \beta) \rangle = \bar{T}_1(\beta), \\ \langle \psi_\eta(\eta r, \eta B) | U(\eta r, \eta B) | \psi_\eta(\eta r, \eta B) \rangle &= \langle \psi_1(r, \beta) | U(r, \beta) | \psi_1(r, \beta) \rangle = \bar{U}_1(\beta), \end{aligned} \quad (16)$$

d. h.

$$E^0(\beta) = \bar{T}_1(\beta) + \bar{U}_1(\beta). \quad (17)$$

Entsprechend (11) lautet hier der Virialsatz

$$2\bar{T}_1(\beta) = \left\langle \psi_1(r, \beta) \left| r \frac{\partial}{\partial r} U(r, \beta) \right| \psi_1(r, \beta) \right\rangle. \quad (18)$$

Die Zustandsfunktion  $\psi_\eta(\eta r, \eta B)$  wird im folgenden zur Berechnung des Energieerwartungswertes des vorgegebenen Mehrzentrensystems mit dem Hamiltonoperator (6) verwendet.

#### D. Erwartungswert der Energie

Von den Ortsvektoren  $A$  (vorgegebenes Mehrzentrensystem) und  $B$  (Hilffsystem) mögen  $c$  Vektoren zusammenfallen:

$$(C) \equiv (A_1 = B_1 = C_1, A_2 = B_2 = C_2, \dots, A_c = B_c = C_c).$$

Die beiden Restmengen der Ortsvektoren  $A$  und  $B$  sollen mit  $(\tilde{A}) \equiv (A_{c+1}, A_{c+2}, \dots, A_a)$  bzw.  $(\tilde{B}) \equiv (B_{c+1}, B_{c+2}, \dots, B_b)$  bezeichnet werden.

Unter Verwendung der Funktion  $\psi_\eta(\eta r, \eta B)$  ergibt sich dann für den Erwartungswert der Energie des Systems mit dem Hamiltonoperator (6):

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \langle \psi_\eta(\eta r, \eta C, \eta \tilde{B}) | H(r, C, \tilde{A}) | \psi_\eta(\eta r, \eta C, \eta \tilde{B}) \rangle \\ &= \langle \psi_\eta(\eta r, \eta C, \eta \tilde{B}) | T(r) | \psi_\eta(\eta r, \eta C, \eta \tilde{B}) \rangle \\ &\quad + \langle \psi_\eta(\eta r, \eta C, \eta \tilde{B}) | V(r, C, \tilde{A}) | \psi_\eta(\eta r, \eta C, \eta \tilde{B}) \rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

Da  $T(r)$  homogen vom Grade  $-2$  in  $r$  ist, läßt sich mit Hilfe der Definition (16) für  $\langle H \rangle$  schreiben:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \eta^2 \bar{T}_1(\gamma, \tilde{\beta}) + \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| V\left(\frac{r}{\eta}, \frac{C}{\eta}, \frac{\tilde{\alpha}}{\eta}\right) \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle \\ &= \eta^2 E^0(\gamma, \tilde{\beta}) + \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| V\left(\frac{r}{\eta}, \frac{C}{\eta}, \frac{\tilde{\alpha}}{\eta}\right) - \eta^2 U(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (20)$$

Dabei wurden die folgenden Abkürzungen eingeführt:

$$\begin{aligned} \eta \tilde{A} &= \tilde{\alpha}, \\ \eta \tilde{B} &= \tilde{\beta}, \\ \eta C &= \gamma. \end{aligned} \quad (21)$$

Minimierung von  $\langle H \rangle$  bezüglich des Parameters  $\eta$  liefert die Bestimmungsgleichung für das optimale  $\eta = \eta_0$ :

$$\begin{aligned} 2\eta^2 \bar{T}_1(\gamma, \tilde{\beta}) + \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| \eta \frac{\partial}{\partial \eta} V\left(\frac{r}{\eta}, \frac{\gamma}{\eta}, \frac{\tilde{\alpha}}{\eta}\right) \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle \\ + \tilde{\alpha} \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \tilde{\alpha}} + \tilde{\beta} \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \tilde{\beta}} + \gamma \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \gamma} = 0, \end{aligned} \quad (22)$$

bzw. mit Rücksicht auf (18)

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| r \frac{\partial}{\partial r} \eta^2 U(r, \gamma, \tilde{\beta}) + \eta \frac{\partial}{\partial \eta} V\left(\frac{r}{\eta}, \frac{\gamma}{\eta}, \frac{\tilde{\alpha}}{\eta}\right) \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle \\ + \tilde{\alpha} \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \tilde{\alpha}} + \tilde{\beta} \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \tilde{\beta}} + \gamma \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \gamma} = 0. \end{aligned} \quad (23)$$

(22) ist der Virialsatz für das System mit dem Hamiltonoperator (6), vgl. [6].

Im folgenden soll die recht allgemeine Annahme gemacht werden, daß sich die Potentiale  $U$  und  $V$  als (nichthomogene) Funktionen der Formen

$$U(\eta r, \eta C, \eta \tilde{B}) = \sum_n U_n(\eta r, \eta C, \eta \tilde{B}) = \sum_n \eta^{-n} U_n(r, C, \tilde{B}), \quad (24)$$

$$\text{bzw.} \quad V\left(\frac{r}{\eta}, \frac{\gamma}{\eta}, \frac{\tilde{\alpha}}{\eta}\right) = \sum_m V_m\left(\frac{r}{\eta}, \frac{\gamma}{\eta}, \frac{\tilde{\alpha}}{\eta}\right) = \sum_m \eta^m V_m(r, \gamma, \tilde{\alpha}), \quad (25)$$

darstellen lassen. Ist diese Annahme zutreffend, dann ergibt sich für die Minimumsbedingung (23)

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| -\eta^2 \sum_n n U_n(r, \gamma, \tilde{\beta}) + \sum_m m V_m\left(\frac{r}{\eta}, \frac{\gamma}{\eta}, \frac{\tilde{\alpha}}{\eta}\right) \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle \\ - \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \eta^2 U(r, \gamma, \tilde{\beta}) + \tilde{\beta} \frac{\partial}{\partial \tilde{\beta}} \eta^2 U(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle \\ + \tilde{\alpha} \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \tilde{\alpha}} + \tilde{\beta} \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \tilde{\beta}} + \gamma \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \gamma} = 0. \end{aligned}$$

Multipliziert man diesen Ausdruck mit einer Konstanten  $\delta$  und subtrahiert ihn vom Energieausdruck (20), so erhält man folgenden Erwartungswert der Energie

für optimales  $\eta = \eta_0$ :

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle &= \eta^2 E^0(\gamma, \tilde{\beta}) + \delta \cdot \eta^2 \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| \left( \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} + \tilde{\beta} \frac{\partial}{\partial \tilde{\beta}} \right) U(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle \\
 &\quad - \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| \eta^2 \sum_n (1 - \delta \cdot n) U_n(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle \\
 &\quad + \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| \sum_m (1 - \delta \cdot m) V_m \left( \frac{r}{\eta}, \frac{\gamma}{\eta}, \frac{\tilde{\alpha}}{\eta} \right) \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle \\
 &\quad - \delta \left[ \tilde{\alpha} \frac{\partial}{\partial \tilde{\alpha}} + \tilde{\beta} \frac{\partial}{\partial \tilde{\beta}} + \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right] \langle H \rangle.
 \end{aligned} \tag{26}$$

Im Minimum der Potentialfläche,  $A = A_0$ , des vorgegebenen Systems mit dem Hamiltonoperator (6) ist

$$\left[ \tilde{\alpha} \frac{\partial}{\partial \tilde{\alpha}} + \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right] \langle H \rangle = 0. \tag{27}$$

Die Lage der durch die Ortsvektoren  $\tilde{B}$  charakterisierten Potentialquellen des Hilfssystems läßt sich als ein freier Variationsparameter des Energieerwartungswertes auffassen. Die entsprechende Energieminimierung führt auf die Bedingung

$$\tilde{\beta} \frac{\partial}{\partial \tilde{\beta}} \langle H \rangle = 0. \tag{28}$$

Gemeinsam mit der Minimumsbedingung (27) wird damit der Ausdruck für die minimale Energie ( $A = A_0$ ,  $B = B_0$ ,  $\eta = \eta_0$ )

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle_0 &= \eta^2 E^0(\gamma, \tilde{\beta}) + \delta \cdot \eta^2 \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| \left( \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} + \tilde{\beta} \frac{\partial}{\partial \tilde{\beta}} \right) U(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle \\
 &\quad + \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| \sum_n (1 - \delta \cdot n) \left[ V_n \left( \frac{r}{\eta}, \frac{\gamma}{\eta}, \frac{\tilde{\alpha}}{\eta} \right) - \eta^2 U_n(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right] \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle.
 \end{aligned} \tag{29}$$

Macht man Gebrauch vom Hellmann-Feynman-Theorem [7],

$$\begin{aligned}
 &\left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| \left( \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} + \tilde{\beta} \frac{\partial}{\partial \tilde{\beta}} \right) U(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle \\
 &= \left( \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} + \tilde{\beta} \frac{\partial}{\partial \tilde{\beta}} \right) E^0(\gamma, \tilde{\beta}),
 \end{aligned} \tag{30}$$

dann reduziert sich der Energieausdruck (29) für  $\eta = \eta_0$  auf

$$\begin{aligned}
 \langle H \rangle_0 &= \eta^2 E^0(\gamma, \tilde{\beta}) + \delta \cdot \left( \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} + \tilde{\beta} \frac{\partial}{\partial \tilde{\beta}} \right) \eta^2 E^0(\gamma, \tilde{\beta}) \\
 &\quad + \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| \sum_n (1 - \delta \cdot n) \left[ V_n \left( \frac{r}{\eta}, \frac{\gamma}{\eta}, \frac{\tilde{\alpha}}{\eta} \right) - \eta^2 U_n(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right] \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle.
 \end{aligned} \tag{31}$$

Es ist dieser Energieausdruck, der im Zusammenhang mit der anfangs erklärten, für bestimmte Einzentrenentwicklungen von Grein gemachten Feststellung zu diskutieren ist. Die Greinsche Feststellung hätte auch für allgemeine Mehrzentrenentwicklungen Gültigkeit, wenn

$$\langle H \rangle_0 = \eta^2 E^0(\gamma, \tilde{\beta}) \tag{32}$$

wäre. Aus (31) läßt sich ablesen, daß diese Gleichung nur unter der sehr einschränkenden Bedingung

$$\delta \left( \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} + \tilde{\beta} \frac{\partial}{\partial \tilde{\beta}} \right) \eta^2 E^0(\gamma, \tilde{\beta}) + \left\langle \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \left| \sum_n (1 - \delta \cdot n) \left[ V_n \left( \frac{r}{\eta}, \frac{\gamma}{\eta}, \frac{\tilde{\alpha}}{\eta} \right) - \eta^2 U_n(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right] \right| \psi_1(r, \gamma, \tilde{\beta}) \right\rangle = 0 \quad (33)$$

gilt.

Der zweite Term in dieser Bedingung verschwindet dann identisch, wenn die Potentiale  $V$  und  $U$  homogen in den Abständen sind, etwa vom Grade  $-i$ , und für die freie Konstante  $\delta = 1/i$  gewählt wird. Der erste Term ist Null, wenn (für  $B = B_0$ )

$$\frac{\partial}{\partial \gamma} E^0(\gamma, \tilde{\beta}) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial \tilde{\beta}} E^0(\gamma, \tilde{\beta}) = 0, \quad (34)$$

bzw. wenn

$$\gamma = 0, \quad \tilde{\beta} = 0 \quad (35)$$

ist.

Die direkte Übertragbarkeit der Greinschen Feststellung auf allgemeine Mehrzentrenentwicklungen ist demnach nur dann zulässig, wenn

a) die Potentiale von vorgegebenem System und Hilfssystem homogen vom gleichen Grade in den Abständen sind,

b) die Energie des Hilfssystems an der Stelle  $B = B_0$  minimal ist.

Bei Einzentrenentwicklungen ( $\gamma = 0, \tilde{\beta} = 0$ ) ist für die Gültigkeit der Greinschen Feststellung wie bei Mehrzentrenentwicklungen die Homogenität der Potentiale  $V$  und  $U$  erforderlich.

Abschließend sei darauf hingewiesen, daß bei den vorstehenden Ableitungen nicht vorausgesetzt wurde, daß (bei Mehrteilchensystemen) die Schrödingergleichung des Hilfssystems sich in Einteilchenprobleme separieren läßt.

### Literatur

1. Grein, K. F.: Dissertation, Frankfurt am Main 1960.
2. Hartmann, H.: Z. Naturforsch. **2a**, 489 (1947).  
—, u. G. Gliemann: Z. physik. Chem. Neue Folge **15**, 108 (1958); **19**, 30 (1959).
3. Simpson, W. T.: Theories of Electrons in Molecules. London: Prentice Hall 1962.
4. Hansen, K. H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 87 (1966).
5. Vgl. z. B. Schiff, L. I.: Quantum Mechanics, S. 140. New York-Toronto-London: McGraw Hill 1955.
6. Herrmann, E. C.: Chem. Physics Let. **1**, 253 (1967);  
Schmidtke, H. H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **8**, 376 (1967).
7. Vgl. z. B. Slater, J. C.: Quantum Theory of Molecules and Solids, S. 252 f. New York-San Francisco-Toronto-London: McGraw Hill 1963.

Professor Dr. G. Gliemann  
Lehrstuhl für Spezielle Physikalische Chemie  
der Technischen Universität  
1000 Berlin