

# Das Kombinierte Näherungsverfahren

## I. Theoretische Grundlagen

W. H. EUGEN SCHWARZ

Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität  
Frankfurt am Main

Eingegangen am 11. März 1968/18. Juli 1968

### *Hellmann's Pseudopotential Method*

#### *I. Theoretical Basis*

The quantum mechanical assumptions inherent in Hellmann's pseudopotential method („Kombiniertes Näherungsverfahren“, KN) for a simplified treatment of core electrons are analyzed on the basis of the open-shell Roothaan theory. The problem of the subsequent treatment of correlation effects is touched. The following three approximations are the most critical ones: 1. the pseudopotential operator of a molecule is a sum of constant atomic terms; 2. the atomic pseudopotential operator can be approximated by a local model potential which depends only on the angular momentum of the AO on which it acts; 3. in the two electron part of the SCF valence shell Hamiltonian the orbitals can be replaced by the pseudoorbitals. The substantial errors arising from these assumptions will compensate to a large degree if an appropriate effective potential is used. Thus one can presumably calculate the binding and excitation energies of atoms and lighter molecules to an accuracy of a few kcal. The applicability to heavy and very strongly ionic compounds has not been demonstrated. Procedures for performing KN calculations are given.

Die quantenmechanischen Voraussetzungen des auf Hellmann zurückgehenden „Kombinierten Näherungsverfahrens“ (KN) zur vereinfachten Berücksichtigung der inneren Schalen werden auf der Grundlage der Offenen-Schalen-SCF-Theorie behandelt; auf das Problem der nachträglichen Berücksichtigung der Korrelationseffekte wird hingewiesen. Die Untersuchung der Fehlereinflüsse der einzelnen Näherungsannahmen zeigt, daß folgende drei von wesentlicher Bedeutung sind: 1. Der Pseudopotentialoperator für ein Molekül läßt sich additiv aus konstanten Anteilen für die einzelnen Atomrümpfe aufbauen; 2. Der Pseudopotentialoperator eines Atomrumpfes kann durch ein von der Neben-, nicht aber mehr von der Hauptquantenzahl des betrachteten Orbitals abhängiges lokales Potential ersetzt werden; 3. Der Zweiteilchenoperator der Valenzelektronenhülle kann statt mit den auf dem Rumpf orthogonalen Hüllenorbitalen auch mit den Hüllennpseudoorbitalen berechnet werden. Die daraus resultierenden, z. T. beträchtlichen Fehler kompensieren sich weitgehend, so daß zu erwarten ist, daß die Bindungsenergien von kleineren Systemen auf einige kcal genau berechnet werden können. Die Anwendbarkeit des KN auf stark heteropolare und Schweratomverbindungen ist nicht immer gesichert. Vorschriften zur numerischen Durchführung des KN werden angegeben.

Les hypothèses de mécanique quantique inhérentes à la méthode du pseudo-potential de Hellmann („Kombiniertes Näherungsverfahren“, KN) pour le traitement simplifié des électrons de coeur sont analysées sur la base de la théorie des couches ouvertes de Roothaan. On discute le traitement des effets de corrélation qui en résulte. Les trois approximations suivantes sont les plus critiquables: 1. l'opérateur pseudo-potential d'une molécule est la somme de termes atomiques constants; 2. l'opérateur pseudo-potential atomique peut être approché par un potentiel local modèle qui ne dépend que du moment angulaire de l'orbitale atomique sur laquelle il agit; 3. dans la partie biélectronique de l'hamiltonien SCF de la couche de valence les orbitales peuvent être remplacées par les pseudo-orbitales. Les erreurs importantes résultant de ces hypothèses seront largement compensées si l'on utilise un potentiel effectif approprié. On peut ainsi sans doute calculer les énergies de liaison et d'excitation des atomes et des molécules légères avec une précision de quelques kilocalories. L' applicabilité à des composés lourds et fortement ioniques n'a pas été démontrée. On donne des procédés pour effectuer des calculs KN.

## A. Einleitung

Die in den dreißiger Jahren auf der Grundlage statistischer Vorstellungen fast gleichzeitig von Hellmann [32, 33] im Rahmen von Molekülrechnungen und von Gombás [23] im Rahmen der Festkörperphysik zur vereinfachten Berücksichtigung der Rumpfelektronen vorgeschlagene Pseudopotentialmethode hat erst in neuerer Zeit verbreiteteres Interesse gefunden. Dies gilt speziell für das sog. „Kombinierte Näherungsverfahren“ (KN) von Hellmann [32, 33].

Im Gegensatz zu anderen theoretischen und halbtheoretischen Methoden wird hier von der wesentlichen Erfahrung der chemischen Ähnlichkeit der Elemente einer Familie des Periodensystems Gebrauch gemacht: Der effektive Hamiltonoperator wirkt nur auf die Valenzelektronen, ein sog. Pseudopotential berücksichtigt alle Einflüsse der Rumpfe, insbesondere das Pauliprinzip bezüglich der Rumpfelektronen, so daß nicht nur die Elektronenzahl des Problems drastisch reduziert wird, sondern auch die bei expliziten Rechnungen unangenehmen Nebenbedingungen der Orthogonalität der Valenzorbitale auf den Rumpforbitalen wegfallen. Man kann dann mit einer recht kleinen und für alle Glieder einer homologen Reihe gleichen Funktionenbasis auskommen.

In der vorliegenden Arbeit sollen im Abschnitt B die Theorie des KN, die zugrundeliegenden Näherungsannahmen und seine Fehlerquellen, im Abschnitt C einige bei der numerischen Durchführung zu berücksichtigende Gesichtspunkte behandelt werden. In folgenden Arbeiten werden sich daraus ergebende Fragen nach der numerischen Größe der Fehler untersucht und die Methode zur Behandlung chemischer Fragen herangezogen.

## B. Die Theorie des Kombinierten Näherungsverfahrens

Die rein quantenmechanische Begründung der Besetzungsverbotoperatoren ohne Zuhilfenahme von statistischen Modellvorstellungen, und zwar innerhalb der Hartreeschen Atomtheorie, geht auf Fényes<sup>1</sup> [20] zurück. Diesen Gedanken hat später Szépfalusy [64] im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie sauber durchgeführt. Aber erst nachdem Phillips und Kleinman [51] im sehr einfachen Rahmen einer Einelektronentheorie diese Ideen publiziert und wie auch schon Gombás (vgl. Lit. [26], S. 86) und Antončík [3] in der Festkörperphysik angewendet hatten, wurde ihre Bedeutung erkannt. Heine u. Mitarb. [4, 16] haben dann eine elegante Ableitung für verallgemeinerte Besetzungsverbotoperatoren gefunden und Näherungen dafür diskutiert. Die Erweiterung auf Atome mit offenen Schalen stammt von Hazi und Rice [30]. Den Zusammenhang mit der statistischen Elektronengastheorie haben Gombás und Kisdi [25] aufgezeigt.

Eine erste quantenmechanische Begründung der Kombinierten Näherungsmethode für Zweivalenzelektronenmoleküle im Rahmen der Hartree-Methode haben Szasz und McGinn [61] gegeben. Hierauf aufbauend sollen unter Verwendung der Offenen-Schalen-Theorie von Roothaan [53] die Voraussetzungen des KN möglichst vollständig und systematisch formuliert werden; insbesondere sollen die Näherungsannahmen begründet, ihr Fehlereinfluß abgeschätzt und Korrekturmöglichkeiten angegeben werden.

<sup>1</sup> Ich danke Herrn Professor Gombás für eine deutsche Übersetzung dieser Arbeit.

Um zu einem handlichen Pseudopotential-Formalismus zu gelangen, werden zunächst fünf Näherungen eingeführt: Born-Oppenheimer-Näherung, Rumpfsparierbarkeit, nichtrelativistische Näherung, SCF-Näherung mit nachträglicher Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, lokales Potential für den Rumpf-Hüllen-Austausch-Operator. Diese Approximationen, deren Fehlereinfluß gering ist, werden im Anhang A diskutiert.

Im Abschnitt B1 wird dann das molekulare Pseudopotential abgeleitet. In den folgenden Kapiteln werden weitere Vereinfachungen untersucht, die erst die Anwendung dieses Formalismus sinnvoll machen: in Abschnitt B2 die Konstanz der Atomrümpfe, in Abschnitt B3 die Annahme, daß sich der effektive Potentialoperator eines Moleküls additiv aus konstanten Atomrumpf-Beiträgen zusammensetzt. In Abschnitt B4 wird diskutiert, inwieweit der „selbstkonsistente“ Charakter des effektiven Potentials vernachlässigt werden kann. In Abschnitt B5 wird gezeigt, daß die u. U. beträchtlichen Fehler, die von den letzten beiden Annahmen herrühren, bei einer vereinfachten Berechnung der Innerhüllen-Elektronenwechselwirkung weitgehend kompensiert werden.

### B1. Ableitung des molekularen Pseudopotentials

Wir behandeln also im folgenden ein atomares oder molekulares System mittels der Offenen-Schalen-Theorie von Roothaan [53]. Anders als Hazi und Rice [30] wollen wir die Version mit nur einem Fock-Operator für besetzte und unbesetzte Orbitale heranziehen, da sie zu einem einfacheren Formalismus führt:

$$\mathcal{F}|i\rangle = \varepsilon_i|i\rangle, \quad (1)$$

$$\mathcal{F} = h + \sum_i f_i(2J_i - \mathcal{K}_i + [|i\rangle\langle i|, \mathcal{N}]_+) - \mathcal{N}, \quad (2)$$

wobei

$$\mathcal{N} = f \sum_n (2\alpha J_n - \beta \mathcal{K}_n) \quad (3)$$

bedeutet. Skript-Typen bezeichnen nichtlokale Operatoren. Die Bedeutung der Indizes sei folgende:

$i$  beliebiges MO,

$j$  beliebiges Hüllenorbital

$k$  besetztes Hüllenorbital

$n$  offenes Hüllenorbital

$r$  lokalisiertes Atomrumpforbital einer vollbesetzten  $K$ -,  $L$ -, ... Schale.

Weiterhin sind  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $f$  die Roothaan-Koeffizienten, die für abgeschlossene Schalen die Werte  $\alpha = \beta = 0$ ,  $f = 1$  haben; es ist also  $f_r = f_k = 1$  und  $f_n = f$ .  $\mathcal{N}$  ist der für offene Schalen charakteristische Kopplungsoperator, der für ein abgeschlossenes System verschwindet.

Zunächst sind die Rumpf-MOs von Gl. (1) delokalisiert. Um später von der Transferierbarkeit der Atomrümpfe Gebrauch machen zu können, wollen wir von den kanonischen zu lokalisierten Orbitalen übergehen, die den Rümpfen der freien Atome möglichst ähnlich sein sollen. Dabei sind zwei Delokalisierungsursachen zu unterscheiden.

1. Bei Molekülen mit mehreren gleichen Atomen, besonders solchen in chemisch ähnlicher Umgebung, erhält man mehrere schwach aufgespaltene, stark

delokalisierte MOs als Linearkombination der entsprechenden entarteten Rumpf-AOs. Durch eine unitäre Transformation der vollbesetzten Rumpf-MOs, die  $\mathcal{F}$  invariant läßt, gelangt man zu den SCF-Gleichungen für die lokalisierten Rumpforbitale  $r$ :

$$\mathcal{F}|r\rangle = \sum_{r'} \eta_{r,r'} |r'\rangle, \quad (4)$$

wobei wir für  $r, r'$  am gleichen Atom  $\eta_{r,r'} = 0$  annehmen können. Um die Größe der übrigen  $\eta_{r,r'}$  abzuschätzen, wurden einige kanonische Molekül-SCF-Funktionen [45] lokalisiert. Dabei ergab sich als Regel (zumindest für leichtere Elemente)

$$\eta_{r,r'} < 10^{-3} \sqrt{\eta_{rr} \cdot \eta_{r'r'}}. \quad (5)$$

Der Unterschied von  $\varepsilon_r$  und  $\eta_{rr}$  ist durchweg noch geringer.

Wegen der Orthogonalitätsbedingung enthalten zwar auch die lokalisierten Rumpforbitale noch Koeffizienten von benachbarten AOs. Diese sind aber sehr klein (im Falle der Löwdin-Orthogonalisierung in der Regel unter  $10^{-3}$ ); außerdem ist der Effekt nur als formale Delokalisierung zu interpretieren<sup>2</sup>.

2. Von viel größerer Bedeutung ist aber ein Effekt, der auftritt, wenn ein schwach geladener, ausgedehnter und ein stark positiver, kleiner Atomrumpf benachbart sind, d. h. speziell bei stark polaren Verbindungen von schweren Elementen. Betrachten wir als Beispiel RbF oder SrO (SCF-Funktionen s. Lit. [45]). Hier überlappen die  $4s$ - und  $4p$ -AOs des freien Metallatoms, die man zum Rumpf zählen wird, nicht nur überdurchschnittlich stark mit den Orbitalen von O bzw. F, sondern die entsprechenden Orbitalenergien sind auch von gleicher Größenordnung wie die der  $2s$ - und  $2p$ -Valenz-AOs des Anions. Die Folge ist, daß die höchsten *kanonischen* „Rumpf“-MOs neben den Metall-AOs der  $N$ -Schale beträchtliche Anteile von Valenzorbitalen des Anions enthalten (mit MO-Koeffizienten von z. T. über 0,1). Umgekehrt sind die kanonischen Hüllen-MOs aus lokalisierten Metall-Rumpf-AOs mitaufgebaut.

Um die oben definierten Atomrumpforbitale zu erhalten, müssen wir also auch einige der kanonischen MOs in die Transformation einbeziehen, die man üblicherweise zur Hülle zählen würde<sup>3</sup>. Wir erhalten dann das folgende System von SCF-Gleichungen<sup>4</sup>:

$$\mathcal{F}|r\rangle = \sum_{r'} \eta_{r,r'} |r'\rangle + \sum_k \vartheta_{rk} |k\rangle, \quad (6)$$

$$\mathcal{F}|k\rangle = \sum_r \vartheta_{rk} |r\rangle + \zeta_k |k\rangle, \quad (7)$$

$$\mathcal{F}|n\rangle = \zeta_n |n\rangle, \quad (\zeta_n \equiv \varepsilon_n). \quad (8)$$

Die orthonormierten Funktionen  $|r\rangle$  sind jetzt sämtlich lokalisierte Rumpf-AOs. Während sich die  $\eta$ -Matrix im allgemeinen um weniger als 1% von der Rumpf-

<sup>2</sup> Bezüglich der nur formalen Natur dieser Delokalisierung vgl. die Bemerkungen von Schwarz, Theoret. chim. Acta (Berl.) 7, 358 (1967) und McWeeny, Theoret. chim. Acta (Berl.) 10, 15 (1968).

<sup>3</sup> Dabei ist vorauszusetzen, daß die in Frage kommenden Hüllen-MOs vollbesetzt sind. Das wird aber, besonders für Grundzustände, in der Regel zutreffen, da es sich gerade um die energetisch tiefstliegenden Valenz-MOs handelt.

<sup>4</sup> Die  $\vartheta_{rk}$  sind reell angenommen ( $\vartheta_{rk} = \vartheta_{kr}$ ).

$\varepsilon$ -Matrix von Gl. (1) unterscheidet, können die Rumpf-Hüllen-Kopplungsgrößen  $\mathcal{D}_{rk}$  von der Größenordnung  $0,1 \varepsilon_k$  sein.

Später sollen die Atomrümpfe im Molekül nicht mehr explizit behandelt werden. Insbesondere wollen wir uns von der Orthogonalitätsbedingung der Valenzorbitale auf den Rümpfen freimachen und zu „Hüllenpseudoorbitalen“

$$|\tilde{j}\rangle = b_j |j\rangle + \sum_r a_{rj} |r\rangle \quad (9)$$

übergehen, wobei die  $a_{rj}$ ,  $b_j$  abgesehen von der Normierungsbedingung  $\langle \tilde{j} | \tilde{j} \rangle = 1$  beliebig sein können. Für diese Pseudoorbitale suchen wir nun ein Fock-Gleichungssystem mit diagonalen Matrix der Lagrange-Multiplikatoren, d. h. Ausdrücke für  $\zeta_j |\tilde{j}\rangle$ . Diese erhält man am einfachsten, indem man  $|\tilde{j}\rangle$  durch Gl. (9) substituiert und für die  $|j\rangle$  und  $|r\rangle$  die Gln. (6–8) und die Beziehungen

$$\langle r | \tilde{j} \rangle = a_{rj}, \quad \langle j' | \tilde{j} \rangle = b_j \cdot \delta_{jj'} \quad (10)$$

berücksichtigt, z. B. für  $|\tilde{k}\rangle$ :

$$\begin{aligned} \zeta_k |\tilde{k}\rangle &= b_k \zeta_k |k\rangle + \sum_r a_{rk} \zeta_k |r\rangle \\ &= b_k \mathcal{F} |k\rangle - \sum_r b_k \mathcal{D}_{rk} |r\rangle + \sum_r a_{rk} \zeta_k |r\rangle + \sum_r a_{rk} \left( \mathcal{F} |r\rangle - \sum_{r'} \eta_{rr'} |r'\rangle - \sum_{k'} \mathcal{D}_{rk'} |k'\rangle \right) \\ &= \mathcal{F} |\tilde{k}\rangle + \sum_r |r\rangle \zeta_k \langle r | \tilde{k} \rangle - \sum_{rr'} |r'\rangle \eta_{rr'} \langle r | \tilde{k} \rangle - \sum_{rk'} |k'\rangle \mathcal{D}_{rk'} \langle r | \tilde{k} \rangle - \sum_{rk'} |r\rangle \mathcal{D}_{rk'} \langle k' | \tilde{k} \rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

Für die  $|\tilde{n}\rangle$  erhält man eine analoge Beziehung. Somit lassen sich die SCF-Gleichungen für die Pseudoorbitale folgendermaßen schreiben:

$$\mathcal{G}_j |\tilde{j}\rangle = \left\{ \mathcal{F} + \sum_{rr'} |r'\rangle (\zeta_j \delta_{rr'} - \eta_{rr'}) \langle r | - \sum_{rk} \mathcal{D}_{rk} (|r\rangle \langle k | + |k\rangle \langle r |) \right\} |\tilde{j}\rangle = \zeta_j |\tilde{j}\rangle. \quad (12)$$

Die beiden zusätzlichen Summen stellen eine Verallgemeinerung des Fényes-Szépfaľusy-Phillips-Kleinman-Potentials [3, 20, 26, 51, 64] dar. Das System der SCF-Gleichungen (6) und (12) liefert uns also Rumpf-AOs sowie Hüllen-PseudomOs, bei denen die Orthogonalität auf dem Rumpf keine Rolle mehr spielt. Hier sind zwei Bemerkungen notwendig.

1. Die Gleichungen stellen nur eine kompliziertere Schreibweise der Fock-Gleichungen für teilweise nichtorthogonale Funktionen dar. Sinnvoll werden sie erst dadurch, daß sich  $\mathcal{G}_j$  in guter Näherung stark vereinfachen läßt.

2. Die Eigenfunktionen von  $\mathcal{G}_j$  sind nicht eindeutig bestimmt. Entsprechende Nebenbedingungen lassen sich implizit durch Auswahl eines numerischen Rechenverfahrens<sup>5</sup> oder durch lokale Näherungsausdrücke für die Zusatzglieder einführen. Die Unbestimmtheit der  $|\tilde{j}\rangle$  gestattet es, in einem weiten Rahmen nach besonders einfachen Rechenmethoden zu suchen; es ist auch der Grund für die recht geringe Unempfindlichkeit der Ergebnisse gegen die spezielle Wahl einer Näherungsformel für  $\mathcal{W}_j^A$  (vgl. [55]).

<sup>5</sup> Dies ist bei den von Szasz [62] berechneten Pseudoorbitalen und -potentialen zu bedenken. Die Nebenbedingung steckt hier im Verfahren der numerischen Integration der Differentialgleichung, bei dem alle höheren Ableitungen der Wellenfunktion vernachlässigt werden. Daher ist es durchaus nicht verwunderlich, daß diese Resultate denen ähnlich sind, die man mit der expliziten Nebenbedingung möglichst glatter  $|\tilde{j}\rangle$  erhält.

Wir zerlegen jetzt  $\mathcal{G}_j$  in  $\tilde{\mathcal{F}}^H$ , den normalen Offenen-Schalen-SCF-Operator für das rumpfflose System der Pseudoorbitale, und in eine Summe von „effektiven Atomrumpfooperatoren“  $\mathcal{W}_j^A$  der Atome A:

$$\mathcal{G}_j = \tilde{\mathcal{F}}^H + \sum_A \mathcal{W}_j^A. \quad (13)$$

$\tilde{\mathcal{F}}^H$  ist gegeben durch

$$\tilde{\mathcal{F}}^H = -\frac{\Delta}{2} + \sum_j f_j (2J_j - \mathcal{K}_j + [|\tilde{j}\rangle \langle \tilde{j}|, \tilde{\mathcal{N}}]_+) - \tilde{\mathcal{N}}. \quad (14)$$

Die  $\mathcal{W}_j^A$  ergeben sich dann zu

$$\mathcal{W}_j^A = V_e^A + V_a^A + \mathcal{V}_j^A, \quad (15)$$

wobei die  $V_e^A$  die elektrostatischen Potentiale der oben definierten Atomrümpfe des Moleküls darstellen:

$$V_e^A = -\frac{Z_A}{r} + \sum_{r \in A} 2J_r, \quad (16)$$

$V_a^A$  die entsprechenden Austauschpotentiale (s. Anhang A4):

$$V_a^A \approx -\sum_{r \in A} \mathcal{K}_r. \quad (17)$$

Alle restlichen Terme, die wir in  $\mathcal{V}_j^A$  zusammenfassen, wollen wir Besetzungsverbotoperator nennen. Im Falle abgeschlossener Schalen<sup>6</sup> erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{V}_k^A = & -\sum_{r \in A} |r\rangle \eta_r^A \langle r| \\ & -\sum_{r \in A} \left\{ |r\rangle (\eta_{rr} - \eta_r^A - \zeta_k) \langle r| + \sum_{r' \notin A} |r'\rangle \eta_{rr'} \langle r| + \sum_{k'} \mathcal{G}_{rk'} (|r\rangle \langle k'| + |k'\rangle \langle r|) \right\} \\ & + \frac{N_A}{N} \sum_{k'} (2(J_{k'} - J_{\bar{k}'}) - (\mathcal{K}_{k'} - \mathcal{K}_{\bar{k}'})). \end{aligned} \quad (18)$$

Im ersten Term haben wir den Hauptanteil von  $\mathcal{V}_k^A$  abgespalten, wobei die  $\eta_r^A$  die Orbitalenergien der freien Atomrümpfe darstellen sollen. Der letzte Term rührt daher, daß der Zweiteilchenanteil von  $\tilde{\mathcal{F}}^H$  vernünftigerweise mit den Pseudoorbitalen gebildet wurde.

In den folgenden Abschnitten sollen nun die wesentlichen Vereinfachungen eingeführt werden.

## B.2. Konstanz der Atomrümpfe

Wir machen die Annahme, daß die lokalisierten Atomrümpfe von Molekül zu Molekül praktisch konstant bleiben, d. h. daß die

$$\mathcal{W}_0^A = V_e^A + V_a^A - \sum_{r \in A} |r\rangle \eta_r^A \langle r| \quad (19)$$

umgebungsunabhängig sind.

Eine so starke Umgebungsveränderung wie eine Ionisierung bewirkt zwar eine merkliche Reorganisation des Rumpfes [8, 13, 21, 28], wobei eine „Verschiebung“ von  $\sigma$ - gegen  $\pi$ -Orbitale eintritt und sich die Rumpfdichte in den Außenbezirken prozentual stark verändert. Um den Einfluß der auf eine Rumpfbeflussung zurückgehenden Veränderung des effektiven Potentials auf das Valenzelektronensystem zu untersuchen, wurden mit verschiedenen statistischen und wellenmechanischen Näherungsmethoden [16, 24] aus SCF-Rümpfen der Atome Na, K, Be und Mg einerseits und der dazugehörigen

<sup>6</sup> Auf den Fall offener Schalen wird im Anhang B eingegangen.

Kationen andererseits die  $W_f^A$  berechnet und damit verschiedene Einvalenzelektronenterme bestimmt. Wie bei vollständigen Hartree-Fock-Rechnungen [8] kompensieren sich auch hier die einzelnen Einflüsse der Reorganisation auf die Valenzelektronenenergie weitgehend; es wurden Energieunterschiede von wenigen  $10^{-3}$  (Na, K) bis  $10^{-2}$  eV (Be, Mg) gefunden. Der entsprechende Einfluß benachbarter Atomrümpfe dürfte von noch geringerer Bedeutung sein (vgl. Lit. [6, 7]).

Die Annahme der Rumpfkonzanz, d. h. der Konstanz der  $W_0^A$ , bei den in der Chemie üblichen Veränderungen der Rumpfumgebung wird demnach zu Fehlern in der Valenzelektronenenergie von kaum mehr als  $10^{-2}$  eV bei kleineren Systemen führen. Bei mehrfacher Ionisierung ist der Fehler aber wohl nicht mehr vernachlässigbar.

### B3. Additivität der Atomrümpfe im Besetzungsverbotoperator

Es soll jetzt der mittlere Term von Gl. (18) untersucht werden. Durch ihn hängt der Anteil des Atomrumpfes A des Besetzungsverbotoperators außer vom Gesamthüllenzustand und speziell von dem Hüllenorbitale, auf das er wirkt, auch von den Atomrümpfen in der Umgebung ab. Der Zweck des KN ist es aber gerade, die Rechnungen auf das Hüllensystem zu beschränken. Daher haben schon Hellmann [32, 33] und Gombás (vgl. Lit. [26]) und später auch andere [3, 37, 38, 51, 52, 61, 63] angenommen, daß sich die effektiven Potentialoperatoren der Moleküle additiv aus denen der Atome zusammensetzen lassen.

Wegen der Beziehung (5) können wir zunächst die  $\eta_{rr'}$ -Terme durchaus vernachlässigen.

Bei den weiter unten empfohlenen Modellpotentialen erhält man Pseudoorbitale, für die in der Regel  $|\langle r|j\rangle|^2 < 0.04$  und der Energiebeitrag des Pseudopotentials von der Größenordnung der Gesamthüllenenergie ist. Da die Zahl der merklich von Null verschiedenen  $\eta_{rr'}$  kaum größer als die der  $\eta_{rr}$  ist, dürften die dadurch verursachten Fehler in der Hüllenenergie unter 1/100 liegen.

Ganz anders verhält es sich dagegen mit den  $\vartheta_{rk}$ -Gliedern. Erstens führt  $|r\rangle \langle k|$  im Energieausdruck zu Größen mit dem Faktor  $b_k a_{rk}$ , während die Glieder mit  $\eta_{rr'}$  die um eine Ordnung kleineren Faktoren  $a_{rk} a_{r'k}$  enthalten. Zweitens können in einigen stark heteropolaren Verbindungen (genauer Verbindungen, in denen die Rumpforbitalenergien eines Atoms mit Valenzorbitalenergien eines anderen

Tabelle 1. Abhängigkeit der Orbitalparameter des Cl-Atoms von der Umgebung (in aE)<sup>a</sup>

System	Rumpfgößen $\eta_{rr} - \eta_r^A$			Hüllenorbitalenergien $-\zeta_j$	Wesentliche $(\eta_{rr} - \eta_r^A - \zeta_j)$ -Werte <sup>b</sup>	
	$k = \text{Cl}1s$	Cl2s	Cl2p		für s-AOs	für p-AOs
KCl <sup>o</sup>	5,28	4,96	5,00	0,91, 0,34, 0,32	5,87	5,34, 5,32
LiCl	5,23	4,91	4,96	0,97, 0,40, 0,38	5,88	5,36, 5,34
HCl	5,10	4,79	4,83	1,12, 0,62, 0,48	5,91, (5,41)	5,31, (5,45)
HC <sub>2</sub> Cl	5,06	4,75	4,79	1,19, 1,02, 0,75, 0,67, 0,55, 0,39	5,94, (5,77, 5,50, 5,42)	5,34, 5,18, (5,54, 5,46)
Cl <sub>2</sub>	5,05	4,74	4,78	1,22, 1,02, 0,60, 0,57, 0,45	5,96, (5,76, 5,34)	5,35, 5,23, (5,80, 5,38)
ClCN	5,02	4,71	4,75	1,27, 1,20, 0,76, 0,60, 0,47	5,91, (5,98, 5,47)	5,35, 5,22, (5,51, 5,33)
Cl	5,07	4,76	4,80	1,07, 0,51	5,83	5,31
Cl <sup>2+</sup>	4,03	3,74	3,81	1,91, 1,46	5,65	5,27
Cl <sup>4+</sup>	2,63	2,42	2,46	2,93, 2,46	5,35	4,92
Cl <sup>6+</sup>	0,94	0,85	0,88	4,17	5,02	

<sup>a</sup> Nach SCF-Daten von Clementi [10], McLean [45] und Wahl [22].

<sup>b</sup> Eingeklammerte Werte: MOs mit einem Chlor-AO-Anteil unter 0,2.

<sup>c</sup> Nur bei KCl unterscheiden sich die  $\eta$  und  $\zeta$  in der letzten Stelle von den kanonischen  $\epsilon$ .

„überlappen“) die  $\vartheta_{rk}$  viel größer als die  $\eta_{rr}$  sein. Die Vernachlässigung der Umgebungsunabhängigkeit des  $\vartheta$ -Terms kann also zu beträchtlichen Fehlern führen (z. B. bei SrO bei einer Gesamthüllenenergie von 450 eV zu über 5 eV).

Betrachten wir schließlich das Glied  $|r\rangle(\eta_{rr} - \eta_r^A - \zeta_k)\langle k|$ . Wird beispielsweise die Elektronendichte in der Umgebung des Atoms A verringert, etwa durch Ionisation oder durch Approximation eines elektronegativen Atoms oder Ions, so werden die Rumpforbitalenergien  $\eta_{rr}$  absinken. Das gleiche tritt aber auch für die Hüllenorbitalenergien  $\zeta_k$  ein, so daß sich beide Einflüsse z. T. kompensieren werden. In welcher Größenordnung die Effekte liegen, zeigt Tab. 1. Dort sind für das Chloratom in verschiedenen Umgebungen die Größen  $\eta_r^A - \eta_{rr}$  und die Energien der Hüllenorbitale  $\zeta_j$  angegeben. Die Summe aus beiden Größen in der letzten Spalte der Tabelle schwankt bei den neutralen Systemen für die tiefsten MOs mit starkem Cl-AO-Anteil um weniger als 0,1 aE<sup>7</sup>, was zu Veränderungen in den Energieintegralen von einigen 10<sup>-2</sup> eV führen kann. Die Variation von  $(\eta_{rr} - \eta_r^A - \zeta_k)$  wird außerdem noch durch den oben erwähnten  $\vartheta$ -Effekt kompensiert.

Ein wesentlich von Null verschiedenes  $\vartheta_{rk}$  tritt nämlich immer dann auf, wenn ein  $\zeta_k$  sehr tief liegt. Bringt man also ein Atom mit energetisch tiefliegenden Valenzelektronen in die Nähe eines Atoms A, so treten in Gl. (18) die beiden Terme  $X = \sum_{r \in A} \zeta_k |r\rangle \langle r|$  und  $Y = - \sum_{r \in A, k'} \vartheta_{rk} (|r\rangle \langle k'| + |k'\rangle \langle r|)$  zusätzlich auf, deren Erwartungswerte in der Regel verschiedenes Vorzeichen haben.

Beispiel SrO: Das wesentliche  $\vartheta_{rk}$  hat hier den Wert -0.11 aE mit  $r = 4p$ -Sr-Rumpforbital und  $k = 2s$ -O-Valenzorbital mit  $p$ -Sr-Anteil. Mit den mittels eines Hellmann-Modellpotentials berechneten Pseudoorbitalen erhält man  $\langle \tilde{k}|X|\tilde{k}\rangle = -0.31$  aE,  $\langle \tilde{k}|Y|\tilde{k}\rangle = +0.25$  aE.

Inwieweit ein besonders tiefliegendes  $\zeta_k$ -Glied aber durch den  $\vartheta$ -Anteil energetisch kompensiert wird, hängt von den Koeffizienten  $a_{rk}$ ,  $b_k$ , d. h. vom gewählten Modellpotential ab, da das  $X$ -Integral von der Ordnung  $a^2$ , das  $Y$ -Integral aber  $\sim a \cdot b$ , d. h. für kleine  $a$  von der Ordnung  $a$  ist. Modellpotentiale, die zu wesentlich größeren  $a_{rk}$  führen, sind jedenfalls ungünstig, da nicht nur die Absolutbeträge der vernachlässigten Terme noch größer sind, sondern die Kompensation, zumindest bei diesem Molekül, auch schlechter wird.

Um eine Zehnerpotenz größer sind dagegen die Unterschiede beim Vergleich mit stark ionisierten Atomen (s. Tab. 1). Nicht nur wegen der Annahme der Rumpfkonzanz (s. S. 312/313) ist es daher problematisch, Modellpotentiale an experimentellen Spektren hochgeladener Einvalenzelektronenionen zu justieren. Zwar wird der Fehler bei der Berechnung chemischer Bindungsenergien wegen Kompensation bei Atomen und Molekül kaum eine Rolle spielen. Gesamtenergie und die unteren Orbitalenergien sollten sich aber merklich zu hoch ergeben<sup>8</sup>. Auf diesen Fehler  $f_2$  kommen wir in Abschnitt B5 zurück.

<sup>7</sup> Die etwas größere Schwankung bei den höheren Valenz-MOs wird in Abschnitt B4 besprochen.

<sup>8</sup> Dem brauchen die Ergebnisse von Iafrate [36] („statistische“ Fehlerverteilung unabhängig vom Ionisationsgrad) nicht zu widersprechen, da dort mit einer recht ungünstig gewählten minimalen Funktionenbasis gearbeitet wurde (s. Lit. [56]). Aus dem gleichen Grunde gestatten auch die Arbeiten zur Pseudopotentialmethode von Szasz [59, 60, 61] und Preuss [52] keine genaueren Aussagen. Die in den genannten Arbeiten erhaltenen Energiewerte können z. T. um mehr als 10% abgesenkt werden, wenn mit einer flexibleren Funktionenbasis gerechnet wird.

Tatsächlich ist nach den ersten sauberen Rechnungen mit dem KN von Koch et al. [37, 38] an Cl<sup>-</sup> und HCl, bei denen das Modellpotential am Cl<sup>6+</sup>-Spektrum justiert war, die 3s-Cl-Orbitalenergie um  $\sim 1$  eV zu hoch. Entgegengesetzte Resultate bei 2sF sind vermutlich auf das für  $p$ -Orbitale hier ungeeignete „cut off“-Potential zurückzuführen. Die  $\langle r^2 \rangle$ -Werte für die Kochschen  $p$ -F-Orbitale errechnen sich zu groß, entsprechend ist das  $s$ -Orbital stark kontrahiert ( $\sim 30\%$ ), im Gegensatz zu den viel genaueren Resultaten bei Cl.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß wir (unter den genannten Einschränkungen) alle Atomrümpfe eines Elementes in einem Molekül durch den gleichen effektiven Potentialoperator beschreiben können, indem wir in Gl. (18) die  $\eta_{rr}$ - und die  $\vartheta_{rk}$ -Glieder vernachlässigen und gleichzeitig für  $(\eta_{rr} - \eta_r^A - \zeta_k)$  den dem freien Atom entsprechenden Wert einsetzen:

$$\mathcal{W}_k^A \approx V_e^A + V_a^A + \sum_{r \in A} |r\rangle (\epsilon_k^A - \epsilon_r^A) \langle r| + \frac{N_A}{N} \sum_{k'} (2(J_{k'} - J_{\bar{k}'}) - (\mathcal{K}_{k'} - \mathcal{K}_{\bar{k}'})), \quad (20)$$

wobei  $\epsilon_r^A$  die Rumpforbitalenergien des freien Atoms A und  $\epsilon_k^A$  die Energien der Valenzorbitale des Atoms A sind, die am Aufbau des Hüllen-MOs  $k$  beteiligt sind. In den kritischen Fällen bei stark polaren Verbindungen ist  $\epsilon_k^A$  viel höher als  $\zeta_k$ , wodurch dem  $\vartheta$ -Effekt Rechnung getragen wird.

Damit hängt  $\mathcal{W}_k^A$  nur noch von der Symmetrie und der Form des *einen Hüllenorbitals* ab, auf das es wirkt. Beim Übergang zu stark ionisierten Systemen oder zu stark polaren Schweratommolekülen kann dagegen Gl. (20) zu nicht vernachlässigbaren Fehlern führen. Die Näherung der Additivität umgebungsunabhängiger Atomrumpf-Pseudopotentialoperatoren ist also in vielen, keineswegs aber allen Fällen, zulässig.

#### B4. Pseudolokales Besetzungsverbotpotential

Im Rahmen der statistischen Näherung [24, 26, 32, 33] erhält man für das effektive Potential eines Atomrumpfes einen nur von der Nebenquantenzahl abhängigen Ausdruck<sup>9</sup>. Damit wird die Näherung

$$\sum_{r \in A} |r\rangle (\epsilon_k^A - \epsilon_r^A) \langle r| \approx \sum_{l,m} V_l^A(r_A) \cdot \mathcal{P}_{lm} \quad (21)$$

mit

$$\mathcal{P}_{lm} = \sum_n^{\text{vollständiges } f_n(r)\text{-System}} |nlm\rangle \langle nlm| \quad (22)$$

nahegelegt (vgl. Lit.[1, 3, 4, 16, 31]), die auch der Näherung (20) angepaßt ist. Der Integraloperator (21) wirkt nur auf die Winkelkoordinaten und ist für AOs gleicher Symmetrie durch ein *lokales* Potential  $V_l^A$ <sup>10</sup> beschreibbar, das nur von der Nebenquantenzahl  $l$ , nicht aber mehr von der Hauptquantenzahl bzw. der Orbitalenergie des Orbitals abhängt, auf das es wirkt. Damit ist zwar unser Rechenverfahren nur noch hinsichtlich der Innerhüllen-Elektronenwechselwirkung selbstkonsistent; dies führt aber zu einer beträchtlichen numerischen Vereinfachung gegenüber der Methode, wie sie von Öhrn [48], Hazi [30], Szasz [62] und auch Logatchov [42] zur Berechnung von Ein- und Zwei-Elektronen-Einzentrenproblemen verwendet wurde, während der Genauigkeitsverlust gering ist und nach ersten Rechnungen bei günstig gewählten  $V_l^A$  zu Fehlern von höchstens wenigen Promille in der Energie führt [38, 55, 56].

<sup>9</sup> Hellmann [32] hat gezeigt, daß sich die  $V_l^A$  (s. Gl. (21)) in erster Näherung um  $l(l+1)/2r^2$  unterscheiden. Da man bei Atomen  $-\Delta/2$  in eindeutiger Weise in einen Radial- und einen Winkelanteil aufspalten kann, kann man  $-\Delta/2 + V_l^A$  durch  $-\Delta_r/2 + V_{\text{pseudo}}$  ersetzen, wobei  $V_{\text{pseudo}}$  auch von  $l$  unabhängig ist. Ein solches Verfahren ist bei Molekülproblemen naturgemäß unmöglich.

<sup>10</sup> Auf eine geeignete Wahl der Potentialfunktionen wird in Abschnitt C 1 eingegangen.

Zur quantenmechanischen Rechtfertigung sei gesagt, daß sich (21) unter folgenden zwei Voraussetzungen ableiten läßt.

1. Pseudo-AOs gleicher Nebenquantenzahl zeigen trotz verschiedener Hauptquantenzahl im Bereich der Rumpfe gleiche  $r$ -Abhängigkeit.

Dies ist näherungsweise erfüllt: Die Pseudoorbitale sind im Bereich der Rumpfe knotenlos und weisen bei geeigneter Wahl von  $V_i^A$  eine geringe Schwankung auf [4, 16, 56, 62]. Rechnungen an Alkali- und Erdalkalimetallatomen haben weiterhin gezeigt, daß die Radialknoten der angeregten Pseudoorbitale weit außerhalb der Rumpfe liegen und daß insbesondere der Ausdruck

$$(a_{rk}a_{r'k'} - a_{rk'}a_{r'k})/(a_{rk}a_{r'k'} + a_{rk'}a_{r'k}), \quad (23)$$

von dessen Verschwinden in der Ableitung von Gl. (21) Gebrauch gemacht werden kann, nur einige Prozent groß ist.

2. Die Größen  $(\varepsilon_k^A - \varepsilon_r^A)$  seien unabhängig von  $k$ , d. h. von Konfiguration und Besetzungszahl der Valenzschale.

Auch dies ist eine grobe Näherung. Da beispielsweise  $(\varepsilon_k^A - \varepsilon_r^A)$  in der Regel bei Anregung des Valenzelektrons  $k$  um bis zu einige Prozent ansteigt (s. Lit. [10]), ist zu erwarten, daß ein Besetzungsverbotoperator der Form (21) für angeregte Zustände zu klein ist und zu zu tiefen angeregten Termenergien führt. Dies wird durch erste Rechnungen bestätigt [38, 55]. Dies läßt sich auch folgendermaßen einsehen: Bei der Approximation (21) sind die  $\tilde{k}$ ,  $\tilde{k}'$  aufeinander orthogonal, während eigentlich nach Gl. (9)  $\langle \tilde{k} | \tilde{k}' \rangle = \sum_r a_{rk}a_{r'k'} = \sigma$  sein sollte, was aber nach

Gl. (23)  $\neq 0$  ist (beim Hellmann-Potential ist  $\sigma$  von der Größenordnung  $10^{-2}$ ). Das führt dazu, daß die nach Gl. (21) berechneten höheren Pseudoorbitale auch einen Anteil der Größe  $\sigma$  an tieferen Hüllenorbitalen enthalten und dementsprechend auch eine bis zu einige Prozent zu tiefe Orbitalenergie haben. Allerdings spielt bei höheren Orbitalen das Besetzungsverbotpotential nur noch eine geringe Rolle und außerdem wird der Anstieg von  $\varepsilon_k^A$  eines angeregten Elektrons teilweise dadurch kompensiert, daß die übrigen  $\varepsilon_k^A$  und die  $\varepsilon_r^A$  im Schnitt ein wenig absinken (s. Lit. [10]).

#### *B5. Einflüsse von zweiter Ordnung in der Überlappung von Rumpf und Hüllenorbitalen auf die Innerhüllen-Elektronenwechselwirkung sind vernachlässigbar*

Im KN wird naturgemäß der Zweiteilchenanteil des Hüllen-SCF-Operators  $\tilde{\mathcal{F}}^H$ , Gl. (14), aus den Pseudoorbitalen gebildet, während eigentlich die auf den Rumpfen orthogonalen und normierten wahren Hüllenorbitale zu verwenden sind<sup>11</sup>. Daraus resultiert der letzte Term von Gl. (18) bzw. (20). Bei seiner Vernachlässigung begeht man einen Fehler  $f_1$  der Ordnung  $S_{rk}^2 \sim \sigma$ , oder anders ausgedrückt  $\sim (1 - S_{kk})$ , der zu zu tiefen Energien führen wird, da die Pseudoorbitale ausgedehnter sind als es der wahren Valenzelektronendichte entspricht (es fehlen die inneren Knotenflächen). Damit wird aber  $f_1$  z. T. durch den Fehler  $f_2$  kompensiert, der durch die Vernachlässigung der Abhängigkeit des Pseudopotentials

<sup>11</sup> Auf diesen Punkt hat schon Szasz [61] hingewiesen. Dort wurde allerdings der Renormierungsfaktor außer acht gelassen.

von Zahl und Anregung der Valenzelektronen entsteht und der von gleicher Ordnung ist (Abschnitt B3 und B4). Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß bei vernünftiger Wahl des effektiven Potentials die Rumpfhüllenüberlappung in den meisten Fällen  $<0,2$  und  $S_{k\tilde{k}} > 0,96$  ist [56, 62]<sup>12</sup>.

Beispiel  $1s^2 2s^2$  Be. Wir verwenden die einfachen Orbitale  $1s = r \sim \exp(-3.7r)$  und  $2s = \tilde{k} \sim (1+r) \exp(-0.975r)$  und erhalten<sup>13</sup>

$$\begin{aligned} f_1 &= -\langle \tilde{k} | 2(J_k - J_{\tilde{k}}) - (\mathcal{H}_k - \mathcal{H}_{\tilde{k}}) | \tilde{k} \rangle \\ &= -\{S_{r\tilde{k}}^2(J_{\tilde{k}\tilde{k}} + 2J_{r,\tilde{k}}) - 2S_{r\tilde{k}} \langle r\tilde{k} | \tilde{k}\tilde{k} \rangle\} + \mathcal{O}(S_{r\tilde{k}}^4) \approx -0.05 \text{ aE} \\ f_2 &= S_{r\tilde{k}}^2(J_{r\tilde{k}} - J_{\tilde{k}\tilde{k}}) + \mathcal{O}(S_{r\tilde{k}}^4) \approx +0.02 \text{ aE}. \end{aligned}$$

Die drei Vereinfachungen Atomrumpfaditivität, pseudolokales Besetzungsverbotpotential und vereinfachte Berechnung von  $\tilde{\mathcal{F}}^H$  können also jede für sich zu beträchtlichen Fehlern führen, die sich aber gegenseitig weitgehend kompensieren werden. Unser genäherter Pseudo-Fockoperator  $\mathcal{G}$  (Gl. (12)) lautet damit

$$\mathcal{G} = \tilde{\mathcal{F}}^H + \sum_A (V_e^A + V_a^A + V_{\text{korrel}}^A + \sum_{l,m} V_l^A \mathcal{P}_{lm}) = \tilde{\mathcal{F}}^H + \sum_A W_l^A \mathcal{P}_{lm}. \quad (24)$$

## C. Bemerkungen zur Durchführung des KN

### C.1. Bestimmung der Potentialfunktionen $V_l^A$ bzw. $W_l^A$

Die Potentialfunktionen  $V_l^A$  können durch eine vollständige Hartree-Fock-Rechnung für das freie Atom [62] oder, weniger genau, nach verschiedenen wellenmechanischen oder statistischen Näherungsmethoden [55] berechnet werden. Der Hauptnachteil dieses Verfahrens ist aber, daß man für die  $V_l^A$  komplizierte analytische Ausdrücke erhält, die noch um die elektrostatischen, Austausch- und Korrelationspotentiale erweitert werden müssen, und die bei Molekülrechnungen zu einer Vielzahl von Zwei- und Dreizentrenintegralen führen. Daher scheint noch immer der Hellmannsche Vorschlag [32] der beste Kompromiß zu sein, das gesamte effektive Potential  $W_l^A$  durch einen an experimentellen Atomenergien adjustierten einfachen analytischen Ausdruck zu beschreiben. Nach der Diskussion in Abschnitt B3 sollte man allerdings bei Atomen mit mehreren Valenzelektronen an den Energien der neutralen und einfach geladenen Systeme justieren, auch wenn dazu Valenz-CI-Rechnungen nötig sind.

Bei der Auswahl des Modellpotentials sind zwei Punkte zu berücksichtigen.

1. Theorie und Erfahrung [55] lassen es vorteilhaft erscheinen, einen analytischen Ausdruck zu verwenden, der bei mittleren Kernabständen kleiner als  $-Z_i/r$  ist ( $Z_i =$  Ladung des Atomrumpfes) und erst bei kleinen  $r$  stark ansteigt.

2. Um die bei schweren Elementen besonders wichtige Spin-Bahn-Kopplung richtig erfassen zu können, ist es nötig, daß das effektive Potential das elektro-

<sup>12</sup> Logatchov [42] hat inzwischen eine Pseudopotentialmethode für Zweielektronensysteme entwickelt, in der die Abhängigkeit des Besetzungsverbotoperators von der Orbitalenergie  $\zeta_k$  wie auch der letztgenannte Effekt durch Verwendung eines „selbstkonsistent“ effektiven Potentials der Form  $V_l^A(r, \zeta_k - \kappa_k)$  [1, 2] berücksichtigt wird, wobei  $\kappa_k$  aus Zweielektronenintegralen eines neuen Typs besteht. Ob dem zusätzlichen numerischen Aufwand ein entsprechender Genauigkeitsgewinn gegenübersteht, ist allerdings unter Berücksichtigung der übrigen Näherungen fraglich.

<sup>13</sup> Die Integrale  $\langle r\tilde{k} | \tilde{k}\tilde{k} \rangle$  haben Werte von der Größe  $J_{r\tilde{k}} \cdot S_{r\tilde{k}}$ .

statische in Kernnähe approximiert, und zwar so gut, daß dort auch Orbitale und Pseudoorbitale einander ähnlich sind, so daß Matrixelemente wie  $\left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle$  und  $\left\langle V \frac{d}{dr} \right\rangle$  mit *effektivem* Potential und *Pseudoorbital* richtig erhalten werden können, was mit den bisher verwendeten Ansätzen [2, 31, 32, 38, 39, 50, 52, 60] nicht möglich ist.

Die einfachsten Ansätze, die für Rechnungen mit Gauß- bzw. Slaterorbitalen geeignet sind, sind dann

$$W_i^A = - \frac{(Z - N) + N \exp(-\alpha r^2)}{r} + B r e^{-\beta r^2} \quad (25a)$$

bzw.

$$W_i^A = - \frac{(Z - N) + N(1 + \alpha r) \exp(-\alpha r)}{r} + B r e^{-\beta r} \quad (25b)$$

( $N =$  Zahl der Rumpfelektronen). Die Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  wären so zu wählen, daß Energie und Feinstruktur des Grundterms reproduziert werden. (Die Wahl von  $B$  ist ziemlich belanglos; vgl. Lit. [55, 56].)

Im Gegensatz zu Gl. (25) haben theoretisch berechnete effektive Potentiale meist mehr als einen Potentialberg (s. z. B. Lit. [26, 55]). Da aber nur die äußerste Rumpfschale merklich mit den Pseudoorbitalen überlappt (die übrigen  $S_{ij}$  sind um mindestens eine Größenordnung kleiner), ist nur der äußerste Potentialberg von wesentlicher Bedeutung, was auch Rechnungen bestätigt haben.

## C2. Der Pseudohamiltonoperator des Hüllensystems

Der dem Fock-Operator  $\mathcal{G}$  (Gl. (24)) entsprechende Hamiltonoperator für das Hüllensystem lautet nun (vgl. Anhang A3)

$$\mathcal{H} = \sum_j (-A_j/2 + \sum_A \mathcal{W}_{\text{eff.}}^A(j)) + \sum_{j < j'} 1/r_{jj'} \quad (26a)$$

mit

$$\mathcal{W}_{\text{eff.}}^A = \sum_{l,m} W_l^A \cdot \mathcal{P}_{lm}. \quad (26b)$$

Wählt man für die Wellenfunktion einen LCAO-MO- oder UA-CI-Ansatz, lassen sich die Matrixelemente von  $\mathcal{W}_{\text{eff.}}$  relativ einfach berechnen. Zur Bestimmung der bei Molekülen auftretenden Mehrzentrenintegrale  $\langle \varphi^C | \mathcal{W}_{\text{eff.}}^A | \varphi^B \rangle$  entwickelt man  $\varphi_{lm}^B$  nach bei A zentrierten Kugelfunktionen, auf die dann  $\mathcal{W}_{\text{eff.}}^A$  leicht angewendet werden kann:

$$\mathcal{W}_{\text{eff.}}^A | \varphi_{lm}^B \rangle = \sum_l \mathcal{W}_l^A | f_{lm}(\varphi_{lm}^B) \rangle. \quad (27)$$

Dabei ist  $\varphi_{lm}^B$  ein bei B zentriertes AO mit der Nebenquantenzahl  $l$  und der auf eine auf A gerichtete Achse bezogenen magnetischen Quantenzahl  $m$ . Der bei A zentrierte vollständige Kugelfunktionensatz sei  $\{\chi_{nlm}^A\}$  und

$$f_{lm}(\varphi_{lm}^B) = \sum_n \chi_{nlm}^A \langle \chi_{nlm}^A | \varphi_{lm}^B \rangle. \quad (28)$$

Damit ist

$$\langle \varphi^C | \mathcal{W}_{\text{eff.}}^A | \varphi^B \rangle = \sum_l \langle f_{lm}(\varphi^C) | W_l^A | f_{lm}(\varphi^B) \rangle. \quad (29)$$

Wenn wenigstens eines der beiden Orbitale bei A zentriert ist, wird aus Gl. (29) einfach

$$\langle \varphi^A | \mathcal{W}_{\text{eff.}}^A | \varphi^B \rangle = \langle \varphi^A | W_{l(\varphi^A)}^A | \varphi^B \rangle. \quad (30)$$

Man beachte, daß das Besetzungsverbotpotential in Gl. (30) allein von dem am gleichen Zentrum lokalisierten Orbital bestimmt wird.

Wenn dagegen beide Orbitale an anderen Zentren sitzen, ist Formel (29) etwas unhandlich, besonders wenn man die üblichen Integralprogramme verwenden will. Nun ist aber der  $l$ -abhängige Teil von  $W_l^A$  nur im Rumpfgebiet von A merklich von Null verschieden. Man kann daher ohne großen Fehler in Gl. (27)  $\varphi_{lm}^B$  durch

$$\bar{\varphi}_{lm}^B = \begin{cases} \varphi_{lm}^B & \text{im Rumpfgebiet von A} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (31)$$

ersetzen. Weiterhin ist anschaulich klar, daß von den Koeffizienten  $\langle \chi_{nlm}^A | \bar{\varphi}_{l'm}^B \rangle$  von Gl. (28) der mit  $l = m$  die Hauptrolle spielt. Es bietet sich dann die Näherungsformel<sup>14</sup>

$$\langle \varphi^C | \mathcal{W}_{\text{eff.}}^A | \varphi^B \rangle \approx \left\langle \varphi^C \left| \frac{1}{2} (W_{m_C}^A + W_{m_B}^A) \right| \varphi^B \right\rangle \quad (32)$$

an, wobei die Hermitizität von  $\mathcal{W}_{\text{eff.}}^A$  berücksichtigt wurde. Man kann also  $\mathcal{W}_{\text{eff.}}^A$  näherungsweise durch  $W_l^A$  ersetzen, wobei das  $l$  so zu wählen ist, daß es der „lokalen Symmetrie“ von  $\varphi^B$  im Zentrum von  $\mathcal{W}_{\text{eff.}}^A$  entspricht.

Eine andere Begründung für diese Näherung ist: Der Besetzungsverbotoperator  $\mathcal{V}_f^A$  soll die Orthogonalität auf dem Rumpf A simulieren. Orthogonalisiert man nun direkt das Valenz-Pseudo-AO  $\varphi_{lm}^B$  auf dem Rumpf von A, so hat den größten Koeffizienten der Rumpf-AOs von A ein solches mit der Nebenquantenzahl  $m$ . Ein numerischer Beleg dafür findet sich in Tab. 2. Schließlich sei bemerkt, daß die approximierten Mehrzentrenintegrale sowieso nur klein sind und einige Zahntel eV nicht übersteigen, und daß sich in den meisten Fällen die verschiedenen  $W_l^A$  nur wenig voneinander unterscheiden.

Tabelle 2. Überlappung von Rumpf-AOs und Hüllenpseudo-AOs am anderen Zentrum bei  $\text{Na}_2$  (Abstand 6 aE)

Pseudovalenz-AO		Rumpf-AO			
„lokale Sym.“		1s	2s	2p <sub>0</sub>	2p <sub>1</sub>
3s	s	0.006	0.057	0.033	0
4s	s	0.004	0.036	-0.017	0
3p <sub>0</sub>	s	0.014	0.139	0.039	0
3d <sub>0</sub>	s	0.013	0.119	-0.001	0
3p <sub>1</sub>	p	0	0	0	0.024
3d <sub>1</sub>	p	0	0	0	0.036

### C 3. Die Rumpf-Rumpf-Wechselwirkung

Die Energie eines Moleküls, bezogen auf die einzelnen nackten Atomrümpfe, besteht aus zwei Anteilen: der Energie des Hüllensystems als Eigenwert des

<sup>14</sup> Man beachte: Die Achsen, auf die sich  $m_B$  und  $m_C$  beziehen, sind nicht notwendig parallel.

Operators (25) und der Wechselwirkungsenergie der Rumpfe. Der Hauptanteil letzterer wird durch die Abstoßung entsprechender punktförmiger Ionen erfaßt. Die übrigen Anteile, wie Korrekturen für elektrostatische Abstoßung und kinetische Energie wegen der (geringen) Rumpf-Rumpf-Überlappung und die Energien der gegenseitigen Polarisierung und Korrelation der Rumpfe, brauchen nur bei Abständen, die kürzer als der Gleichgewichtsabstand sind, berücksichtigt zu werden. Ein einfacher Korrekturausdruck findet sich in Lit. [55].

#### D. Abschließende Bemerkungen

Um die Leistungsfähigkeit des KN genau beurteilen zu können, sind nun noch die folgenden Fragen zu klären:

1. Mit Hartree-Fock-Rechnungen an Atomen ist zu prüfen, inwieweit sich die Veränderung des Besetzungsverbotoperators durch Anregung oder Ionisation gegen den Fehler in der mit den Pseudoorbitalen berechneten Innerhüllen-Elektronenwechselwirkung kompensiert.

2. Hartree-Fock-Rechnungen an schweren Atomen müssen zeigen, wie genau Rumpf-Hüllen-Korrelation und relativistische Effekte bei Verwendung eines einfachen effektiven Potentials erhalten werden können.

3. Vollständige Rechnungen an Atomen sind heranzuziehen, um festzustellen, ob die Innerhüllenkorrelationsenergien mit Pseudoorbitalen reproduziert werden können.

4. Mit Hartree-Fock-Rechnungen an heteropolaren und Schweratom-Molekülen ist zu untersuchen, ob noch sinnvolle Ergebnisse erhalten werden können, wenn auch in diesen Fällen das effektive Molekülpotential additiv aus konstanten Atomrumpfteilen zusammengesetzt wird.

In folgenden Arbeiten soll zur Klärung dieser Probleme beigetragen werden.

### Anhang A

#### 1. Rumpfseparierbarkeit

Die Wellenfunktion  $\Psi$  des Gesamtsystems soll darstellbar sein als

$$\Psi = \mathcal{A} \left( \prod_A \Phi^A \cdot \Phi^H \right),$$

wobei  $\Phi^A$ ,  $\Phi^H$  antisymmetrisierte Funktionen der einzelnen Atomrumpfe A bzw. der Hülle H sind. Das bedeutet die Vernachlässigung der Korrelation zwischen den Rumpfen und ihrer Umgebung. Diese ist zwar besonders bei schweren Atomen ganz beträchtlich [9] (s. auch [44, 47, 56, 65]). Es hat sich aber gezeigt (Lit. [7a, 17, 19, 43, 49, 57] und eigene Rechnungen), daß sie mit halbtheoretischen oder empirischen Polarisations- bzw. Korrelationspotentialen bei mäßigem Aufwand auf einige  $10^{-2}$  eV bestimmt werden kann.

Die Rumpf-Rumpf-Korrelation kann in fast allen Fällen ganz vernachlässigt werden [55].

Der einfachste Ansatz für die Bestimmung der viel größeren Rumpf-Hüllen-Korrelationsenergie ist ein lokales Einelektronen-Korrelationspotential. In einer solchen Näherung ist aber die Rumpf-Hüllen-Korrelation annähernd additiv, d. h. daß man beispielsweise für die  $1s-2s$ -Korrelations-

energie von  $1s^22s^2\text{Be}$  etwa das Doppelte enthält wie bei  $1s^22s\text{Be}^+$ . Berechnet man aber die Rumpf-Hüllen-Korrelation in adiabatischer Näherung [19, 49] aus den Polarisierbarkeiten der Rumpfe, so ergeben sich die den Hauptanteil bildenden Dipolterme für ein einfach und für ein zweifach besetztes  $s$ -Valenzorbital als gleich. Auch ein Vergleich der wenigen genauer bekannten Daten über die Interschalenkorrelation [10, 12, 14, 15, 44, 47, 65, 66] zeigt, daß die Korrelation des Rumpfes mit einer  $s^2$ -Valenzschale nur wenig größer ist als mit einer  $s$ -Valenzschale.

Wenn man also die Rumpf-Hüllen-Korrelation durch ein einfaches Potential beschreiben will, etwa durch implizite Erfassung in einem an experimentellen Energien adjustierten effektiven Potential, so ist zu erwarten, daß diese Näherung bei Übergang zu Mehrvalenzelektronensystemen bei schwereren Atomen zu merklich zu tiefen Energien führt. Solange man aber nur eine Potentialkurve eines molekularen Systems berechnet, dürften die Fehler bei Molekül und getrennten Atomen ähnlich groß sein und daher keine Rolle spielen, besonders in den Fällen, in denen sich die Polarität des Systems bei der Bindungsbildung nicht sehr stark ändert. Bei der Dissoziation von stark polaren Bindungen zu neutralen Bruchstücken oder bei der Ionisation können bei Systemen mit schweren Atomen Fehler von über 0,1 eV auftreten. Eine weitere Fehlerquelle besteht bei schweren Elementen darin, daß die Korrelation in erster Linie ein Winkeleffekt ist<sup>15</sup>, während ein einfaches Korrelationspotential einen Radialeffekt beschreibt und zu einer zu starken Kontraktion der Wellenfunktion führt. Dieser Effekt, der im allgemeinen bei der Diskussion der Korrelationspotentiale übersehen wurde, macht sich bei den schweren Elementen, bei denen die Interschalenkorrelation einen beträchtlichen Anteil der Valenzelektronenenergie ausmacht, aber auch bei Anionen bemerkbar.

Es dürfte also der einfachste Weg sein, zunächst mit einem Einelektronen-Korrelationspotential die Rumpf-Hüllen-Korrelation zu beschreiben und in den genannten kritischen Fällen von stark polaren Schweratom-Systemen nachträglich Korrekturen anzubringen.

## 2. Nichtrelativistische Born-Oppenheimer-Näherung

Besonders in diesen Fällen sind auch relativistische Einflüsse auf die Valenzelektronenenergie nicht mehr vernachlässigbar. Einfache Korrekturmöglichkeiten bei den leichteren Elementen hat Clementi angegeben [11, 13, 29]. Bei sehr schweren Elementen dürfte eine explizite Behandlung dieser Effekte mittels des Breitischen Operators [5], insbesondere der Spin-Bahn-Wechselwirkung, unumgänglich sein. Auf die Möglichkeit dessen im Rahmen des KN wurde in Abschnitt C 1 hingewiesen.

Da nach den bisherigen Erfahrungen [37, 38, 56, 62, 63] die Potentialkurven von Molekülen (abgesehen von sehr kleinen Abständen) mit dem KN recht gut erhalten werden und die Pseudowellenfunktionen die wahren  $\Psi$  bei mittleren und großen Kernabständen ausgezeichnet reproduzieren, können notfalls auch im KN Massenpolarisations-, adiabatische und z. T. auch nichtadiabatische Korrekturen [35] angebracht werden.

## 3. Nachträgliche Berücksichtigung der Innerhüllenkorrelation

Der von McWeeny [46, 48] entwickelte exakte Pseudopotential-Dichtematrixformalismus ist so unhandlich, daß die Einführung der SCF-Näherung unumgänglich erscheint. Das bedeutet die zusätzliche Vernachlässigung der Innerrumpf- und der Innerhüllen-Korrelation. Während der Einfluß der ersteren auf das Valenzelektronensystem und die Hüllenenergie wohl unbedeutend ist, muß die Frage, inwieweit die nachträgliche Wiedereinführung des Valenzelektronen-Korrelationsproblems durch Verwendung einer  $r_{12}$ - oder einer CI-Entwicklung der Valenzelektronen-Pseudowellenfunktion zu richtigen Korrelationsenergien führt, an Hand numerischer Rechenergebnisse geprüft werden. Erste Resultate [56] lassen darauf schließen, daß der Fehler in der Korrelationsenergie eines Elektronenpaares unter 0,1 eV liegt.

<sup>15</sup> Dies gilt selbst für die  $K$ -Schale mit Ausnahme von  $\text{H}^-$ , wo  $E_{\text{corr}}^{\text{rad}} > E_{\text{corr}}^{\text{ang}}$  ist [18].

#### 4. Lokales Rumpf-Hüllen-Austauschpotential

Um die Beschreibung der Rumpfeinflüsse zu vereinfachen, ist es angebracht, den nichtlokalen Rumpf-Austauschoperator durch das von Gombás korrigierte [27, 54] oder das halbtheoretische adjustierte [17, 34, 40, 41, 67] statistische lokale Austauschpotential zu ersetzen:

$$-\sum_r \mathcal{K}_r \approx V_a.$$

$V_a$  approximiert den Austauschoperator recht gut, da damit nicht nur die Rumpf-Hüllen-Austauschenergien auf wenige  $10^{-2}$  eV genau erhalten wurden, sondern auch andere Erwartungswerte wie  $\langle r^{-1} \rangle$  und  $\langle r^2 \rangle$  gegenüber den Hartree-Werten verbessert wurden.

#### Anhang B

Im Falle offener Schalen treten in  $\mathcal{V}_j^A$ , Gl. (18), noch zusätzliche Glieder mit  $\mathcal{N}$  auf, und zwar aus drei Quellen:

1. Der Hauptanteil stammt aus dem SCF-Operator, Gl. (2), aus dem wir beim Übergang zu  $\tilde{\mathcal{F}}^H$

$$\sum_{r \in A} [|r\rangle \langle r|, \mathcal{N}]_+ \quad (\text{I})$$

abgespalten haben. Da  $\mathcal{N}$  in den meisten Fällen überwiegend positiv ist [64], liefert der Ausdruck (I) einen positiven Beitrag zur Energie, der von der Ordnung  $S_{ij}^2$  ist, (im Falle des Grundzustands halbvoller Schalen nur Austauschintegrale enthält) und an der auf S. 316 u. besprochenen Fehlerkompensation der vereinfacht berechneten Elektronenwechselwirkung teilhat.

Die Terme 2. und 3., von denen besonders 2. den ersten in der Regel vermindert, ergeben sich folgendermaßen.

2. Die Orbitalenergien, die bei offenen Systemen nicht mehr den Ionisierungsenergien entsprechen, enthalten ebenfalls Anteile mit  $\mathcal{N}$ . Wir wollen daher den dritten Term von Gl. (20) durch

$$\sum_{r \in A} |r\rangle (\bar{\varepsilon}_j^A - \bar{\varepsilon}_r^A) \langle r|$$

ersetzen, wobei die neuen Orbitalparameter  $\bar{\varepsilon}_i^A$  die Bedeutung

$$\bar{\varepsilon}_i = h_i + \sum_{i'} f_{i'} (2J_{ii'} - K_{ii'})$$

haben, die sich im Gegensatz zu den  $\varepsilon_i^A$  bei Erhöhung der Valenzelektronenzahl recht kontinuierlich ändern. Damit sind die  $\varepsilon_i^A$  in erster Näherung unabhängig vom Term einer Konfiguration. Es resultiert für  $\mathcal{V}_j^A$  das Glied

$$-\sum_{r \in A} |r\rangle (N_{rr} + (1 - 2f_j)N_{jj}) \langle r|. \quad (\text{II})$$

3. Schließlich enthält  $\mathcal{V}_j^A$  den auf das Atom A entfallenden Anteil der Differenz der mit den Orbitalen bzw. mit den Pseudoorbitalen gebildeten Kopplungsoperatoren von  $\tilde{\mathcal{F}}^H$ , d. h. von

$$-\left( \mathcal{N} - \sum_j f_j \cdot [|\tilde{j}\rangle \langle \tilde{j}|, \mathcal{N}]_+ \right) + \left( \tilde{\mathcal{N}} - \sum_j f_j \cdot [|\tilde{j}\rangle \langle \tilde{j}|, \tilde{\mathcal{N}}]_+ \right). \quad (\text{III})$$

Es treten also keine wesentlich neuen Effekte auf, und daher sollten sich nach dem KN offene Systeme mit etwa der gleichen Genauigkeit behandeln lassen wie abgeschlossene. Dies scheint durch die schon zitierten Modellrechnungen von Koch und Kutzelnigg [37, 38] bestätigt zu werden.

Zur Berechnung von Integralen wurde das QCPE-Programm Nr. 29 [58] verwendet.

*Dank.* Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. H. Hartmann für die Ermöglichung dieser Arbeit, Herrn Dr. E.-A. Reinsch für viele Diskussionen bei der Abfassung des Manuskriptes, Herrn Doz. Dr. W. Kutzelnigg für wertvolle Hinweise und Herrn R.-J. Koch (Göttingen) für die vorzeitige Mitteilung unveröffentlichter Resultate. Zu Dank verpflichtet bin ich weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung und dem Deutschen Rechenzentrum Darmstadt für Rechenzeit.

### Literatur

1. Abarenkov, I. V., and I. M. Antonova: *Physica Stat. sol.* **20**, 643 (1967).
2. —, and V. Heine: *Philos. Mag.* (Ser. 8) **12**, 529 (1965).
3. Antonek, E.: *Czech. J. Physics* **4**, 439 (1954); *J. physic. Chem. Solids* **10**, 314 (1959).
4. Austin, B. J., V. Heine, and L. J. Sham: *Physic. Rev.* **127**, 276 (1962).
5. Bethe, H. A., and E. E. Salpeter: in „Handbuch der Physik“, ed. S. Flügge, Bd. 35, S. 208. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957.
6. Bonaccorsi, R., C. Petrongolo, E. Scrocco, and J. Tomasi: *J. chem. Physics* **48**, 1500 (1968).
7. Buenker, R. J., and S. D. Peyerimhoff: *J. chem. Physics* **45**, 3682 (1966).
- 7a. Callaway, J.: *Physic. Rev.* **106**, 86 (1957).
8. Chow, P. C., and L. Kleinman: *Physic. Rev.* **162**, 105 (1967).
9. Clementi, E.: *J. chem. Physics* **38**, 2248 (1963); **42**, 2783 (1965).
10. — IBM J. Research Develop. **9**, 2 (1965), Supplement “Tables of Atomic Functions”.
11. — *J. molecular Spectr.* **12**, 18 (1964).
12. — *Physic. Rev.* **135A**, 980 (1964); *J. chem. Physics* **42**, 2783 (1965).
13. — *J. chem. Physics* **47**, 4485 (1967).
14. —, and A. D. McLean: *Physic. Rev.* **133A**, 419 (1964).
15. — —, D. L. Raimondi, and M. Yoshimine: *Physic. Rev.* **133A**, 1275 (1964).
16. Cohen, M. H., and V. Heine: *Physic. Rev.* **122**, 1821 (1961).
17. Cowan, R. D.: *Physic. Rev.* **163**, 54 (1967).
18. Davis, H. L.: *J. chem. Physics* **39**, 1827 (1963).
19. Eissa, H., and U. Öpik: *Proc. physic. Soc. (London)* **92**, 556 (1967).
20. Fenyes, I.: *Csillagaszati Lapok (Budapest)* **6**, 49 (1943).
21. Gianturco, F. A., and C. A. Coulson: *Molecular Physics* **14**, 223 (1968).
22. Gilbert, T. L., and A. C. Wahl: private Mitteilung.
23. Gombas, P.: *Z. Physik* **94**, 473 (1935).
24. — *Fortschr. Physik* **13**, 137 (1965).
25. —, u. D. Kisdi: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **5**, 127 (1966).
26. — *Pseudopotentiale*. Wien-New York: Springer 1967.
27. — *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **8**, 157 (1967).
28. Griffith, M. G., and L. Goodman: *J. chem. Physics* **47**, 4494 (1967).
29. Hartmann, H., and E. Clementi: *Physic. Rev.* **133A**, 1295 (1964).
30. Hazi, A. U., and S. A. Rice: *J. chem. Physics* **45**, 3004 (1966).
31. — — *J. chem. Physics* **48**, 495 (1968).
32. Hellmann, H.: *J. chem. Physics* **3**, 61 (1935); *Acta physicochim. URSS* **1**, 913 (1935), **4**, 225, 324 (1936), **5**, 23 (1936).
33. — *Einführung in die Quantenchemie*. Leipzig-Wien: F. Deuticke 1937.
34. Herman, F., J. Callway, and F. S. Acton: *Physic. Rev.* **95**, 370 (1957).
35. Hirschfelder, J. O., and W. J. Meath: *Adv. chem. Physics* **12**, 3 (1967).
36. Iafate, G. J.: *J. chem. Physics* **45**, 1072 (1966); **46**, 728 (1967).
37. Koch, R.-J.: Diplomarbeit, Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität, Göttingen 1967; und private Mitteilungen.

38. Kutzelnigg, W., R. I. Koch, and W. A. Bingel: Chem. Physics Letters **2**, 197 (1968), und folgende Arbeiten.
39. Ladányi, K.: Acta physica Acad. Sci. Hung. **5**, 361 (1956).
40. Lenander, C. J.: Physic. Rev. **130**, 1033 (1963).
41. Lindgren, J.: Arkiv Fysik **31**, 59 (1965).
42. Logatchov, Yu. A.: Physica Stat. sol. **25**, 763 (1968); **26**, 765 (1968).
43. Ma, S.-K., and K. A. Brueckner: Physic. Rev. **165**, 18 (1968).
44. McCoy, V., and O. Sinanoğlu: J. chem. Physics **41**, 2689 (1964).
45. McLean, A. D., and M. Yoshimine: IBM J. Research Develop. **12**, 206 (1968), Supplement "Tables of Linear Molecular Wave Functions".
46. McWeeny, R.: Quantum Chemistry Group Uppsala, Technical Note **59**, 1961.
47. Nesbet, R. K.: Physic. Rev. **155**, 51, 56 (1967).
48. Öhrn, Y., and R. McWeeny: Arkiv Fysik **31**, 461 (1966).
49. Öpik, U.: Proc. physic. Soc. (London) **92**, 566, 573 (1967).
50. Parson, R. G., and V. F. Weisskopf: Z. Physik **202**, 492 (1967).
51. Phillips, J. C., and L. Kleinman: Physic. Rev. **116**, 287, 880 (1959), **117**, 460 (1960), **118**, 1153 (1960).
52. Preuß, H.: Z. Naturforsch. **10a**, 365 (1965).
53. Roothaan, C. C. J.: Rev. modern Physics **32**, 179 (1960).
54. Schwarz, W. H. E.: Z. Physik **214**, 149 (1968).
55. — Acta physica Acad. Sci. Hung., eingereicht.
56. — Theoret. chim. Acta (Berl.) **11**, im Druck (1968).
57. Sinanoğlu, O.: J. chem. Physics **33**, 1212 (1960); **36**, 706, 3198 (1962).  
—, and E. M. Mortensen: J. chem. Physics **34**, 1078 (1961).
58. Switendick, A. C., and F. J. Corbato: "Diatomic Molecular Integral Program", Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 29 (DIAT), Indiana University 1960.
59. Szasz, L.: Acta physica Acad. Sci. Hung. **6**, 307 (1956).
60. —, and G. McGinn: J. chem. Physics **42**, 2363 (1965).
61. — — J. chem. Physics **45**, 2898 (1966).
62. — — J. chem. Physics **47**, 3495 (1967).
63. — — J. chem. Physics **48**, 2997 (1968).
64. Szépfalusy, P.: Acta physica Acad. Sci. Hung. **5**, 325 (1955); **6**, 273 (1956).
65. Tuan, D. F., and O. Sinanoğlu: J. chem. Physics **41**, 2677 (1964).
66. Weiss, A. W.: J. chem. Physics **47**, 3573 (1967); Physic. Rev. **166**, 70 (1968).
67. Zare, R. N.: J. chem. Physics **47**, 3561 (1967).

W. H. Eugen Schwarz  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität  
53 Bonn, Wegeler Str. 12