

Die Gesamtelektronenfunktion des Benzolmoleküls als Einzentrenproblem in Zylinderkoordinaten

H. HARTMANN und H. v. HIRSCHHAUSEN*

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 11. Juli 1968/31. Dezember 1969

Single-Center All-Electron Molecular Wave Function for Benzene in Cylindrical Coordinates

The molecular ground state of benzene is approximated by a Slater determinant of 21 doubly occupied orbitals, each of which is a product of a radial (power times exponential, or sum of such terms), axial (power times Gaussian function), and angular (Fourier series) factor. The energy, minimized for 11 parameters, is some 20% too high.

Der Molekülgrundzustand des Benzols wird durch eine Slaterdeterminante aus 21 doppelt besetzten Ortsfunktionen angenähert, die aus je einem Radial- (Potenz mal Exponentialfunktion oder Summe derartiger Glieder), Achsial- (Potenz mal Gaußfunktion) und Winkelfaktor (Fourier-Reihe) bestehen. Die nach 11 Parametern minimisierte Energie liegt um etwa 20% zu hoch.

L'état moléculaire fondamental du benzène est approximé par un déterminant de Slater construit de 21 orbitales doublement occupées, dont chacune est le produit de facteurs radial (puissance fois fonction exponentielle, ou somme de tels termes), axial (puissance fois fonction de Gauss) et angulaire (série Fourier). L'énergie minimisée pour 11 paramètres est trop haute de 20% environ.

1. Einleitung

Für kugelhähnliche Moleküle XH_n mit schwerem Zentralatom X, wie CH_4 , werden seit Buckingham, Massey und Tibbs [1] und Hartmann [2] mit gutem Erfolg Einzentrenelektronenfunktionen verwendet. Man vermeidet so die bei Molekülrechnungen sehr lästigen Mehrzentrenintegrale. Methoden und Ergebnisse sind in [16] zusammengefaßt.

In den letzten Jahren ist das Einzentrenmodell auf Komplexionen [3] und die 6π -Elektronensysteme von Benzol [4] und Heterocyclen [5] ausgedehnt worden. Bei den Aromatenrechnungen ließ sich der Abschirmeffekt der σ -Elektronen nicht befriedigend berücksichtigen. Das Kugelkoordinatensystem bedingt zudem gegen die Hauptachse gekrümmte π -Funktionen. Im folgenden wird deshalb das gesamte Elektronenfunktionensystem des Benzolmoleküls in Zylinderkoordinaten um den Schwerpunkt angesetzt.

2. Funktionen und Parameter

Von der Kernsymmetrie D_{6h} und der Elektronenkonfiguration der Atome: C $(1s)^2, 2s, 2p_t, 2p_r, 2p_z$ ($t = \text{tangential}, r = \text{radial}$ zum Kreis durch die C-Atome) und H $1s$ aus werden die C-H-Bindungen durch 6 Orbitale ($2p_r + H$) beschrieben,

* Gekürzte Dissertation; Naturwiss. Fakultät der Universität Frankfurt am Main, 1968.

die σ -C-C-Bindungen durch die je 3 bindenden Linearkombinationen des 2s- und des $2p_r$ -Satzes. Mit den 3 bindenden π -Molekülfunktionen aus dem $2p_z$ -Satz und den 6 1s-Orbitalen hat man für die 2×21 Elektronen eine minimale Basis von Bahnfunktionen, die sich bei Ausreduktion nach D_{6h} auf 7 Basen folgenden Grades verteilen:

$$a_{1g}: 3, e_{1u}: 2 \times 3, e_{2g}: 2 \times 3, b_{2u}: 1, b_{1u}: 2, a_{2u}: 1, e_{1g}: 2 \times 1.$$

Die Orbitale richtiger Symmetrie werden als Produktfunktionen in Zylinderkoordinaten ϱ, z, ϕ (die C-H-Bindungen liegen auf $\phi = n\pi/3$; $n = 0, 1, \dots, 5$) angesetzt. Für jede Dimension werden drei normierte Faktorfunktionen gewählt, die erste für die hohe Elektronendichte um die C-Atome (K -Schale), die zweite für den Bereich der Valenzelektronen und die dritte für spezielle Bindungs- oder Symmetrieeigenschaften (R_r bzw. Z_π und P_l). Es werden atomare Einheiten verwendet. RO und RH sind die festen Abstände der C- bzw. H-Atome vom Schwerpunkt.

Als ϱ -Faktoren werden, ähnlich wie in [4] und [5], Funktionen vom Slater-Typ gewählt, die ihr einziges Maximum bei $\varrho = RO$ bzw. RH haben:

$$R_1 = \left(\frac{NZ}{RO} \right)^{NZ/2+1} \cdot \frac{1}{\sqrt{(NZ+1)!}} \cdot \varrho^{NZ/2} \cdot \exp\left(-\frac{NZ \cdot \varrho}{2RO} \right),$$

$$R_2 \quad \text{wie } R_1, \text{ mit } NZA \text{ statt } NZ,$$

$$R_r = \frac{1}{\sqrt{2+2S}} \cdot \left\{ \left(\frac{NZA}{RO} \right)^{NZA/2+2} \cdot \frac{\varrho - RO}{\sqrt{(NZA+1)!(NZA+6)}} \cdot \varrho^{NZA/2} \right.$$

$$\cdot \exp\left(-\frac{NZA \cdot \varrho}{2RO} \right) + \left(\frac{NZH}{RH} \right)^{NZH/2+1} \cdot \frac{1}{\sqrt{(NZH+1)!}} \cdot \varrho^{NZH/2}$$

$$\left. \cdot \exp\left(-\frac{NZH \cdot \varrho}{2RH} \right) \right\},$$

wo S das Überlappungsintegral der beiden Teilfunktionen ist und $\varrho - RO$ die Nullstelle der $2p_r$ -Funktion liefert.

Die zur Molekülebene (σ_h) symmetrischen z -Faktoren sollen für $z = 0$ maximal sein und mit $|z|$ rasch abfallen. $\exp(-|z|)$ ist nicht stetig differenzierbar. So werden Gaußfunktionen gewählt:

$$Z_1 = \sqrt[4]{\frac{2ZET}{\pi}} \cdot \exp(-ZET z^2);$$

$$Z_2 \quad \text{wie } Z_1, \text{ mit } ZETA \text{ statt } ZET;$$

$$Z_\pi = \sqrt[4]{\frac{32ZETP^3}{\pi}} \cdot z \cdot \exp(-ZETP z^2),$$

durch den Faktor z antimetrisch zu σ_h .

ϕ -Faktoren:

$$P_1 = \frac{1 + A \cos 6\phi + B \cos 12\phi + C \cos 18\phi}{\sqrt{\pi(2 + A^2 + B^2 + C^2)}},$$

der Anfang der Fourier-Entwicklung einer zu C_6 symmetrischen Funktion; der rasche Abfall der $1s$ -Funktion mit ϕ ist mit weniger Parametern nicht zu erfassen;

P_2 wie P_1 , mit AA statt A , $B = C = 0$;

$$P_t = \frac{\sin 3\phi + AT \sin 9\phi}{\sqrt{\pi(1 + AT^2)}},$$

für die maximal bindende Kombination tangentialer p -Funktionen. Dazu kommen je nach Symmetrie Faktoren $\exp(im\phi)$, $m = \pm 1, \pm 2$, oder $\cos 3\phi$.

Die Basisfunktionen ψ schreiben sich damit (in Klammern die Darstellungssymbole) für die $1s$ -Funktionen am Kohlenstoff:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 1s(a_{1g}) = R_1 \cdot Z_1 \cdot P_1, \\ \psi_2 &= 1s(e_{1u}^a) = R_1 \cdot Z_1 \cdot P_1 \cdot e^{i\phi}, \\ \psi_3 &= 1s(e_{1u}^b) = R_1 \cdot Z_1 \cdot P_1 \cdot e^{-i\phi}, \\ \psi_4 &= 1s(e_{2g}^a) = R_1 \cdot Z_1 \cdot P_1 \cdot e^{2i\phi}, \\ \psi_5 &= 1s(e_{2g}^b) = R_1 \cdot Z_1 \cdot P_1 \cdot e^{-2i\phi}, \\ \psi_6 &= 1s(b_{1u}) = R_1 \cdot Z_1 \cdot \frac{(1 + A \cos 6\phi + B \cos 12\phi + C \cos 18\phi) \cos 3\phi}{\sqrt{(2 + A^2 + B^2 + C^2 + 2A + AB + BC) \pi/2}}; \end{aligned}$$

für die $2s$ -Funktionen:

$$\begin{aligned} \psi_7 &= 2s(a_{1g}) = R_2 \cdot Z_2 \cdot P_2, \\ \psi_8 &= 2s(e_{1u}^a) = R_2 \cdot Z_2 \cdot P_2 \cdot e^{i\phi}, \\ \psi_9 &= 2s(e_{1u}^b) = R_2 \cdot Z_2 \cdot P_2 \cdot e^{-i\phi}; \end{aligned}$$

für die radialen C–H-Bindungsfunktionen:

$$\psi_{10} = CH(a_{1g}) = R_r \cdot Z_2 \cdot P_2$$

und fünf weitere mit Winkelfaktoren analog $1s$;

für die tangentialen $2p$ -Funktionen:

$$\begin{aligned} \psi_{16} &= 2t(b_{2u}) = R_2 \cdot Z_2 \cdot P_t, \\ \psi_{17} &= 2t(e_{2g}^a) = R_2 \cdot Z_2 \cdot P_t \cdot i \cdot e^{-i\phi}, \\ \psi_{18} &= 2t(e_{2g}^b) = R_2 \cdot Z_2 \cdot P_t \cdot (-i) e^{i\phi}; \end{aligned}$$

für die π -Funktionen:

$$\begin{aligned} \psi_{19} &= \pi(a_{2u}) = R_2 \cdot Z_\pi \cdot P_2, \\ \psi_{20} &= \pi(e_{1g}^a) = R_2 \cdot Z_\pi \cdot P_2 \cdot e^{i\phi}, \\ \psi_{21} &= \pi(e_{1g}^b) = R_2 \cdot Z_\pi \cdot P_2 \cdot e^{-i\phi}. \end{aligned}$$

Die orthogonalen Funktionenpaare in den zweidimensionalen Darstellungen werden konjugiert komplex gewählt. Die Gesamtelektronenfunktion Ψ wird als antimetrisches Produkt dieser 21 je zweifach (mit α - und β -Spinfaktor) besetzten Funktionen angesetzt. Zur Vereinfachung wird, ohne Änderung von Ψ , innerhalb

jeder Symmetriebasis in folgender Reihenfolge nach Schmidt orthogonalisiert; dabei bleibt jeweils die 1s-Funktion ungeändert:

$$a_{1g} \text{ und } e_{1u}: 1s, 2s, CH;$$

$$e_{2g}: 1s, 2t, CH;$$

$$b_{1u}: 1s, CH.$$

Die orthonormierte Basis heiÙe χ_1 bis χ_{21} . Variationsparameter sind NZ , NZA , NZH (alle geradzahlig oder ungeradzahlig), ZET , $ZETA$, $ZETP$ (positiv) und A , B , C , AA , AT (reell).

3. Die Energie des Grundzustands

Bei ruhenden Kernen ist die Gesamtenergie, bezogen auf $6 C^{6+} + 6 H^+ + 42 e^-$,

$$\begin{aligned} E &= T + V_{KE} + V_{EE} + V_{KK} \\ &= 2 \sum_{i=1}^{21} \left\langle \chi_i(1) \left| -\frac{\Delta}{2} \right| \chi_i(1) \right\rangle + 2 \sum_{i=1}^{21} \left\langle \chi_i(1) \left| 6 \cdot \left(-\frac{6}{r_{1C}} - \frac{1}{r_{1H}} \right) \right| \chi_i(1) \right\rangle \\ &\quad + \sum_{i=1}^{21} \left(J_{ii} + \sum_{j>i}^{21} (4J_{ij} - 2K_{ij}) \right) + \left(\frac{36}{RO} + \frac{1}{RH} \right) (7,5 + 2\sqrt{3}) \\ &\quad + 36 \cdot \left(\frac{1}{RH - RO} + \frac{2}{\sqrt{RO(RO - RH) + RH^2}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{\sqrt{RO(RO + RH) + RH^2}} + \frac{1}{RO + RH} \right). \end{aligned}$$

Bei der Berechnung der Summanden werden die χ_i durch die ψ_i ausgedrückt.

a) Die kinetische Energie T

$$-\frac{\Delta}{2} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\delta^2}{\delta q^2} + \frac{1}{q} \frac{\delta}{\delta q} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} + \frac{1}{q^2} \frac{\delta^2}{\delta \phi^2} \right).$$

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_1 \left| -\frac{\Delta}{2} \right| \chi_1 \right\rangle &= \frac{NZ^2}{8RO^2(NZ + 1)} \\ &\quad + \frac{ZET}{2} + \frac{NZ(9A^2 + 36B^2 + 144C^2)}{RO^2(NZ + 1)(1 + (A^2 + B^2 + C^2)/2)}. \end{aligned}$$

Ähnlich einfache Ausdrücke erhält man für die übrigen χ_i .

b) Die Kern-Elektronen-Wechselwirkung V_{KE}

Wegen der Äquivalenz der C-H-Kernpaare ist V_{KE} das Sechsfache der Wechselwirkung Elektronen - (Kernpaar mit $\phi = 0$).

Für zwei Punkte 1 und 2 ist nach [6]

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon_m \cos m(\phi_1 - \phi_2) \int_{k=0}^{\infty} J_m(q_1 k) J_m(q_2 k) \exp(-k|z_1 - z_2|) dk$$

mit $\varepsilon_0 = 1$, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = 2$, wo $J_m(x)$ die Besselfunktion erster Art der Ordnung m zum Argument x ist. Damit wird z. B. mit [7]

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_1(1) \left| -\frac{1}{r_{1H}} \right| \chi_1(1) \right\rangle &= - \int_{k=0}^{\infty} \exp\left(\frac{k^2}{8ZET}\right) (1 - \Phi(k/(2\sqrt{2ZET}))) \\ &\cdot \sum_{m=0}^{\infty} \phi\text{-Faktor}(m) \frac{(NZ+m+1)! RO^m k^m}{m! (NZ+1)! 2^m NZ^m (1+RO^2 k^2/NZ^2)^{NZ+3/2}} \\ &\cdot J_m(RH \cdot k) \cdot F\left(\frac{-NZ+m}{2}, \frac{-NZ+m-1}{2}; m+1; -\frac{k^2 RO^2}{NZ^2}\right) dk. \end{aligned}$$

Darin ist $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt$ das Fehlerintegral und

$$F(a, b; c; x) = 1 + \frac{a \cdot b}{c \cdot 1} x + \frac{a \cdot (a+1) \cdot b \cdot (b+1)}{c \cdot (c+1) \cdot 1 \cdot 2} x^2 + \dots$$

die hypergeometrische Funktion.

Der ϕ -Faktor

$$\int_{\phi=0}^{2\pi} \varepsilon_m \cos m\phi (1 + A \cos 6\phi + B \cos 12\phi + C \cos 18\phi)^2 d\phi / (\pi(2 + A^2 + B^2 + C^2))$$

ist nur für $m=0, 6, 12, \dots, 36 \neq 0$.

c) Die Elektronenwechselwirkung V_{EE}

In den Coulomb- und Austauschintegralen

$$J_{ij} = \left\langle \chi_i(1)\chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i(1)\chi_j(2) \right\rangle \quad \text{bzw.} \quad K_{ij} = \left\langle \chi_i(1)\chi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_j(1)\chi_i(2) \right\rangle$$

kann nach Übergang zur ψ -Basis wie bei V_{KE} über den hier sechsdimensionalen Raum integriert werden. Zum Beispiel ist

$$\begin{aligned} \left\langle \psi_1(1)\psi_7(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \psi_1(1)\psi_7(2) \right\rangle &= \int_{k=0}^{\infty} \exp\left(\frac{k^2(ZET+ZETA)}{4ZET \cdot ZETA}\right) \\ &\cdot (1 - \Phi(k\sqrt{ZET+ZETA}/\sqrt{4ZET \cdot ZETA})) \\ &\cdot \sum_{m=0, 6, 12} \phi\text{-Faktor}(m) \cdot \frac{(NZ+m+1)! RO^m k^m}{m! (NZ+1)! 2^m NZ^m (1+RO^2 k^2/NZ^2)^{NZ+3/2}} \\ &\cdot F\left(\frac{m-NZ}{2}, \frac{m-NZ-1}{2}; m+1; -\frac{k^2 RO^2}{NZ^2}\right) \\ &\cdot \frac{(ZNA+m+1)! RO^m k^m}{m! (NZA+1)! 2^m NZA^m (1+RO^2 k^2/NZA^2)^{NZA+3/2}} \\ &\cdot F\left(\frac{m-NZA}{2}, \frac{m-NZA-1}{2}; m+1; -\frac{k^2 RO^2}{NZA^2}\right) dk; \end{aligned}$$

mit ϕ -Faktoren

$$\phi\text{-F}(0) = 1, \quad \phi\text{-F}(6) = 2 \cdot \frac{2A + A \cdot B + B \cdot C}{2 + A^2 + B^2 + C^2} \cdot \frac{2AA}{2 + AA^2}, \dots$$

Die Koeffizienten der Integrale über der ψ -Basis werden allgemein als Summen von Produkten aus je 4 Schmidt-Matrixelementen berechnet; die direkte numerische Rechnung über vierfach indizierte Felder erfordert viel Maschinenzeit und wird daher nur zur Prüfung verwendet.

d) Energieberechnung und -minimierung

Als Abstände werden die r_0 -Werte aus Rotationsramanspektren [8] fest vorgegeben:

$$RO = 2,64 \text{ a.E.} \quad \text{und} \quad RH = 4,688 \text{ a.E.}$$

Die Potentialminima r_e liegen nicht weiter als 0,01 (RO) und 0,02 (RH) davon entfernt.

Anfangswerte für die 11 Parameter NZ bis AT erhält man, indem man für die Funktionsgruppen $1s$, ($2s$, $2t$), CH , π mittlere Energien pro Elektron abschätzt ($-16,2$; $-1,5$; $-1,2$; $-0,9$ a.E.) und die kinetische Energie pro Freiheitsgrad einem Drittel des Absolutwerts davon gleichsetzt. Für A , B , C errechnet man noch die Fourierkoeffizienten der Funktion $\exp(-5,7 \cdot RO \cdot \phi)$.

Dann wird für den C_6^{24+} -Rumpf (nur $1s$ -Elektronen) die Energie grob minimiert, was verbesserte Werte für NZ , A , B , C und ZET ergibt, da $1s$ -Funktionen von äußeren Elektronen und H-Kernen nur wenig beeinflusst werden. Man erhält so

$$\begin{array}{ll} NZ & = 220, & A & = 1,6, \\ B & = 0,8, & C & = 0,4, \\ ZET & = 7,9, & NZA & = 16, \\ NZH & = 26, & AA & = 0,3, \\ AT & = 0, & ZETA & = 0,5, \\ ZETP & = 0,3. \end{array}$$

Die Gesamtenergie wird für diesen Parametersatz mit einem Algol-Programm (s. Teil e) berechnet. Dann wird jeweils 1 Parameter etwa 10% nach oben und unten variiert ($AT = 0,2$ und $0,4$) und durch quadratische Interpolation optimiert; man erhält in allen 11 Dimensionen deutliche Minima. Der endgültige Parametersatz ist (in Klammern die Krümmung $\delta^2 E / \delta \text{Parameter}^2$):

$$\begin{array}{ll} NZ & = 224 \text{ (0,0012)}, & A & = 1,58 \text{ (34)}, \\ B & = 0,87 \text{ (80)}, & C & = 0,40 \text{ (135)}, \\ ZET & = 7,91 \text{ (0,9)}, & NZA & = 16 \text{ (0,1)}, \\ NZH & = 32 \text{ (0,002)}, & AA & = 0,10 \text{ (50)}, \\ AT & = 0,10 \text{ (50)}, & ZETA & = 0,40 \text{ (32)}, \\ ZETP & = 0,40 \text{ (36)}, \end{array}$$

Tabelle

	Rechnung (a. E.)	Bereich (a. E.)	Experiment (a. E.)	Fehler (%)
E	-183,029	-180,5/-183	-232	-21
T	168,710	160,7/170,2	232	-27
$V_{KE} + V_{EE}$	-554,967	-546,2/-555,7	-667	-17
V_{KK}	+203,228		203	0
V	-351,739	-343,0/-352,5	-464	-24
V/T	- 2,0849	-2,07/-2,13	- 2	+ 4

Damit erhält man die Energien der ersten Spalte der Tabelle. Die zweite enthält die im untersuchten Parameterbereich gefundenen Extremwerte. Die dritte Spalte ist aus E (Summe der Atom- und Bindungsenergien) nach dem Virialsatz gewonnen.

Die berechneten E , T und V sind also absolut zu klein. Die Vernachlässigungen im Hamiltonoperator (relativistische Effekte, Nullpunktsschwingung) sind gerechtfertigt, da sie weit weniger als 1 a.E. ausmachen.

e) Rechenprogramm und Genauigkeit

Das Alcor-Illinois-7090-Programm braucht auf der IBM 7094 (32 K) etwa 16 min für einen Energiewert. Es beginnt mit der Berechnung der Überlappungsintegrale. Daraus erhält man die Orthogonalisierungsmatrizen und die kinetische Energie. Erstere ergeben die Koeffizienten der V_{KE} - und V_{EE} -Integrale in der ψ -Basis (etwa 350 Stück). Die k -unabhängigen ϕ -Integrale werden als Felder für $m=0$ bis 42 gespeichert. Dann wird im Intervall $0 \leq k \leq 15$ durch Trapezsummenextrapolation [9] über 255 Stützstellen oder bis zur Konstanz auf 10^{-5} , entsprechend 0,006 a.E., der Hauptteil von $V_{KE} + V_{EE}$ numerisch integriert. Über das Restintervall $15 \leq k \leq 65 \frac{2}{3}$ wird nach Transformation $t = k/(k+1)$ wiederum numerisch integriert. Da dieser Rest unter 10^{-3} des Hauptintegrals bleibt, genügt Konstanz auf 1%, was i.a. 63 Stützstellen erfordert. Die große Stützstellenzahl wird gebraucht, weil der Integrand wegen der Besselfunktionen im ϱ -Teil ab $k=0,8$ zahlreiche Extrema hat. Der Bereich $k > 65 \frac{2}{3}$ liefert $< 10^{-5}$ a.E. und wird daher vernachlässigt.

Die im k -Integranden benötigten Besselfunktionen werden nach ACM-Prozedur 21 [10] rekursiv für fallende Ordnung auf 10^{-5} genau berechnet. Die hypergeometrische Funktion wird für $k \leq 4$ direkt durch Summation bestimmt. In fast allen Fällen ist eines der beiden Argumente a und b negativ ganz, so daß die Summe abbricht. Für größere k wird $F(a, b; c; x)$, wo a o. B. d. A. ganzzahlig sei, nach Gauß [11] rekursiv auf $F(-1, b; c; x)$ und $F(0, b; c; x) = 1$ zurückgeführt.

Die z -Faktoren werden nach der Prozedur ACM 304 mit Hilfe einer Reihe oder eines Kettenbruchs auf Maschinengenauigkeit berechnet [12].

Die Summe $V_{KE} + V_{EE}$ erhält man also mit einem Rundungsfehler unter 0,01 a.E. Das ist auch die Rechengenauigkeit für die Gesamtenergie, da die Fehler von T und V_{KK} viel kleiner sind.

4. Die Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität

Nach der Langevin-Pauli-Formel ist die den π -Elektronen zuzuschreibende Anisotropie der diamagnetischen Suszeptibilität

$$\chi_{\perp} - \chi_{\parallel} = \Delta K = - \frac{Ne^2}{4mc^2} \sum_{\pi\text{-El.}} \overline{\varrho_i^2}.$$

Mit $NZA = 16$ erhält man $\Delta K = -66,3 \cdot 10^{-6}$ cgs-Einheiten.

Für auf einer Kreislinie mit $\varrho = RO$ lokalisierte π -Elektronen wäre $\Delta K = -49,6 \cdot 10^{-6}$ cgs.

Experimentelle Werte sind $-59,7 \cdot 10^{-6}$ und $-58,4 \cdot 10^{-6}$ [13, 14].

5. Diskussion

Eine wesentliche Verbesserung der Energie wäre durch Hinzunahme weiterer Variationsparameter und Basisfunktionen für die $1s$ -Elektronen möglich, würde aber wegen der numerischen k -Integration sehr viel Rechenzeit erfordern. Ersetzt man im Radialteil die Exponentialfunktionen durch Gaußfunktionen, so führt die ϱ -Integration zu konfluenten hypergeometrischen Funktionen, mit 3 statt 4 Argumenten. Damit erscheint eine Reduktion des Zeitbedarfs um etwa 20% möglich; Rechnungen dazu sind begonnen. Doch bleibt unser Verfahren auch dann wesentlich aufwendiger als etwa die Rechnung mit Linearkombinationen reiner Gaußfunktionen in cartesischen Koordinaten von Preuß und Diercksen [15], wobei das Produkt zweier Gaußfunktionen wieder eine Gaußfunktion ist und die Elektronenwechselwirkungsintegrale sich daher sehr schnell berechnen lassen.

Der gute Wert der magnetischen Anisotropie und das gute V/T -Verhältnis lassen die Fixierung der ϱ -Funktionsmaxima an den Kernen im experimentellen Abstand als befriedigende Näherung erscheinen.

Der Stiftung Volkswagenwerk dankt H. v. H. für Personalmittel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Finanzierung von Rechenzeit am Deutschen Rechenzentrum Darmstadt. Für die große Zahl der durch Diskussionen, Literatur- und Programmierhinweise hilfreichen Kollegen seien stellvertretend K. Helfrich und E. A. Reinsch bedankt.

Literatur

1. Buckingham, R. A., Massey, H. S. W., Tibbs, S. R.: Proc. Roy. Soc. (London) A **178**, 119 (1941).
2. Hartmann, H.: Z. Naturforsch. **2a**, 489 (1947).
3. —, Zeeck, E., Ludi, A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **3**, 182 (1965).
4. Hansen, K. H., Frenkel, E.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 123 (1966).
5. Hartmann, H., Jug, K.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **3**, 439 (1965).
6. Morse, P. M., Feshbach, H.: Methods of theoretical physics, S. 1263, Formel 10.3.23. New York: McGraw-Hill 1953.
7. Ryshik, I. M., Gradstein, I. S.: Summen-, Produkt- und Integraltafeln, 2. Aufl., Formel 4.432. Berlin: Dtsch. V. d. Wissensch. 1963.
8. Stoicheff, B. P.: Canad. J. Physics **32**, 339 (1954).
9. Bulirsch, R., Stoer, J.: Numer. Math. **6**, 413 (1964).
10. Börsch-Supan, W.: Comm. ACM **3**, 600 (1960).

11. Erdélyi, A. (Herausg.): Higher transcendental functions, Band 1, S. 103, Formeln 31 ff. New York: McGraw-Hill 1953.
12. Hill, I. D., Joyce, S. A.: *Comm. ACM* **10**, 374, 377 (1967).
13. Hoarau, J., Lumbroso, N., Pacault, A.: *C. R. Acad. Sci.* **242**, 1702 (1956).
14. Angus, W. R., Hollows, F. B., Stott, G., Khanolkar, D. D., Llewelyn, G. I. W.: *Trans. Faraday Soc.* **55**, 890 (1959).
15. Preuß, H., Diercksen, G.: *Int. J. quant. Chemistry* **1**, 357 (1967).
16. Bishop, D. M.: *Advances quant. Chem.* **3**, 25 (1967).

Prof. Dr. H. Hartmann
Institut für physikal. Chemie
der Universität
6000 Frankfurt am Main, Robert Mayer-Str. 11

Dr. H. v. Hirschhausen
Lehrstuhl f. spez. physik. Chemie
Technische Universität
1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 35