

Für die weiteren Untersuchungen mit dem Szintillations-Ionendetektor steht ein ausgewähltes Exemplar eines 931 A-Multipliers mit extrem niedrigem Dunkelstrom bei praktisch gleicher Lichtempfindlichkeit zur Verfügung, das einen Gewinn im Signal – Rausch-Verhältnis um den Faktor 40 verspricht. Wie einige neuere Versuche zeigten, lässt sich eine weitere Steigerung des Wirkungsgrades erreichen, wenn der

Lichtleiter durch ein Linsensystem ersetzt wird, mit dem der fluoreszierende Fleck des Leuchtschirms auf den wirksamsten Bereich der Photokathode abgebildet wird. Die bisherige elektrische Anordnung wird durch eine Koinzidenzschaltung ersetzt werden, die von den ionisierenden Lichtimpulsen der UV-Quelle gesteuert wird.

## Bemerkungen zum Self-consistent-field-Verfahren und zur Methode der Konfigurationenwechselwirkung in der Quantenchemie

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen  
(Z. Naturforschg. 11 a, 823—831 [1956]; eingegangen am 30. Juli 1956)

Für die Self-consistent-field-Methode wird eine Möglichkeit angegeben, die es erlaubt, ohne die Methode in ihrer mathematischen Form abzuändern, bessere Einelektronen-Molekülfunktionen zu erhalten, als dies nach dem bisherigen Verfahren mit Hilfe der Linearkombination von Atomfunktionen der Fall war. Auf die Verwendung von reinen GAUSS- und Exponentenfunktionen wird in diesem Zusammenhang hingewiesen.

Im Rahmen der Methode der „Configurational interaction“ wird einmal die Verwendung von Zweizentrenfunktionen diskutiert und die dabei auftretenden Integrale angegeben. Es ergibt sich, daß besonders die Wechselwirkungsintegrale, gegenüber den bisher verwendeten Funktionstypen, einfacher sind und nur Zwei- oder Dreizentrenintegrale auftreten, die schon bekannt sind und größtenteils tabelliert vorliegen. Zum anderen wird auch hier die Verwendung von GAUSS-Funktionen  $\exp\{-\alpha(r-r_\nu)^2\}$  vorgeschlagen, deren Aufpunkte  $r_\nu$  günstig gewählt werden. Neben sehr einfachen Integralen, die dann weitgehend geschlossen lösbar sind, zeigen sich darüber hinaus einige Vorteile gegenüber der reinen Einzentrumentwicklung mit SLATER-Funktionen. Die beiden tiefsten Energiezustände der H-Atome werden mit diesen GAUSS-Funktionen berechnet, wobei die Abweichung im Grundzustand 3% beträgt.

Bekanntlich stellt die Quantenchemie eine spezielle Anwendung des wichtigen Mehrteilchenproblems dar, in welchem sich in diesem Falle  $n$  Elektronen im COULOMB-Feld von  $N$  Kernen befinden. Es geht also letztlich immer darum, eine Lösung  $\psi$  der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\mathcal{H}\psi = \mathcal{E}\psi \quad (1)$$

zu finden, bei der der HAMILTON-Operator in atomaren Einheiten die Form hat\*

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^{i+k} \frac{1}{r_{ik}}, \\ H_i &= -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_\lambda}{r_{\lambda i}} \end{aligned} \quad (2)$$

\* In dieser Arbeit sind alle Elektronen mit lateinischen Buchstaben  $i, j, k, l$ , die Zentren mit griechischen Buchstaben  $\mu, \lambda, \sigma, \nu$  bezeichnet. Die Ladung der Zentren ist

und aus  $\psi$  alle Moleküleigenschaften zu berechnen. Die Gesamtenergie eines solchen Systems ergibt sich zu

$$\mathcal{E} = \frac{\int \psi^* \mathcal{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau}, \quad (3)$$

und es wird im allgemeinen so vorgegangen, daß mit günstig gewählten  $\psi$ -Funktionen, welche noch freie Parameter enthalten, die Energie  $\mathcal{E}$  zum Minimum gemacht wird. Diese so erhaltenen  $\psi$ -Funktionen  $\psi_n$  (die aufeinander orthogonalisiert werden) stellen dann Näherungen für die wirklichen Lösungen (1) dar, und die dazugehörigen  $\mathcal{E}_n$ -Werte sind obere Grenzen für die Energieniveaus des Systems. Als weitere Variationsparameter können die Abstände  $R_{\mu\nu}$  ( $\mu, \nu = 1, \dots, N$ ) der Zentren auf-

$Z_\lambda$  ( $\lambda = 1, \dots, N$ ). Die Abstände der Elektronen  $i$  und  $k$  bzw. der Abstand zwischen  $i$ -tem Elektron und  $\lambda$ -tem Zentrum wird als  $r_{ik}$  bzw.  $r_{\lambda i}$  geschrieben.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

treten, wenn diese nicht aus empirischen Daten entnommen werden und dann fest bleiben. Bei einer bestimmten Konstellation der Zentren,  $R_{uv}$  endlich vorausgesetzt, hat das System eine minimale Energie; in diesem Falle kann die Lage der Zentren als eine Näherung für die Struktur des vorliegenden Moleküls angesehen werden. Erweisen sich einige der bindenden Kräfte zwischen den Zentren als wesentlich schwächer als die übrigen (Wasserstoffbrückenbindung), so ist es oft zweckmäßig die Anwendung des Molekülbegriffs zu beschränken oder aufzuteilen.

Da nur im Falle  $N=1$  und 2,  $n=1$  noch eine strenge Lösung von (1) möglich ist, sind wir entsprechend (3) auf eine Reihe von Näherungsverfahren angewiesen, die, je mehr Elektronen und Zentren vorliegen, zu einem immer größeren Rechenaufwand führen.

Es besteht heute kein Zweifel mehr darüber, daß die Behandlung der Fragen der Quantenchemie mit großen und schnellen Rechenmaschinen die einzige Aussicht auf Erfolg bietet, besonders dann, wenn die auftretenden Probleme auch echtes chemisches Interesse besitzen sollen<sup>1</sup>. Zwar sind in einigen Fällen schon durch einen relativ geringen mathematischen Aufwand an einigen größeren Molekülen gut übereinstimmende Aussagen gewonnen worden, wie z. B. durch die Elektronengasmethode oder mit Hilfe des einfachen LCAO-Verfahrens (Linear combination of atomic orbitals), doch scheinen sich manchmal offenbar zwei wesentliche Effekte zu kompensieren, so daß dadurch die empirischen Werte nahezu erhalten wurden. Bei der Verbesserung von ursprünglich einfachen Methoden werden daher oft die erhaltenen Ergebnisse schlechter und erst mit weiterer Verbesserung zeigt sich dann ein proportionaler Gang von Güte der Ergebnisse und rechnerischem Aufwand. Auch aus diesem Grunde empfiehlt es sich, die Rechnungen maschinell zu unterstützen.

Der Einsatz von Rechenautomaten kann auf zweierlei Weisen geschehen:

a) Einmal kann daran gegangen werden, die bei der Berechnung von Moleküleigenschaften notwen-

dig auftretenden Integrationen [z. B. bei (3)] schon im voraus vorzunehmen, wobei von einem sehr allgemeinen  $\psi$ -Funktionenansatz ausgegangen wird und die zu tabellierenden Integrale frei von den zu gegebener Zeit angewendeten Methoden sind, die dann, die auftretenden Integrale numerisch vorausgesetzt, mit kleineren Rechenmaschinen durchgeführt werden können.

b) Zum anderen sollte darüberhinaus versucht werden, Methoden zu entwickeln, die im Prinzip einfach sein können, an alte Verfahren anknüpfen, in ihrer mathematischen Form aber frei vom speziellen Molekültyp sind und die Lösung eines ganz bestimmten mathematischen Problems verlangen, welches für Rechenmaschinen besonders geeignet ist und in welchem im Prinzip sukzessiv die Moleküleigenschaften beliebig genau berechnet werden können.

Der erste Weg ist durch eine Anzahl von Tabelnwerken ausgezeichnet<sup>2</sup>, die entweder die Hilfsintegrale oder sofort die bei der Berechnung der Energie durch die Terme des HAMILTON-Operators auftretenden Integraltypen angeben.

Zur zweiten Möglichkeit können besonders die „Self-consistent-field“-Methode (SCF) für Moleküle<sup>3</sup> und das Verfahren der „Configurational interaction“<sup>4</sup> (CI) genannt werden.

## I. Die SCF-Methode

In diesem Verfahren wird die  $\psi$ -Funktion als Determinante von Einelektronenfunktionen  $\Phi_i$  ( $i=1 \dots n$ ) geschrieben,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det \{\Phi_1 \dots \Phi_i \dots \Phi_n\} \quad (4)$$

und führt, abgeschlossene Schalen vorausgesetzt, durch die Forderung nach Energieminimum in (3) auf Integro-Differentialgleichungen für  $\Phi_i$ ,

$$\mathfrak{F} \Phi_i = \mathcal{E}_i \Phi_i \quad (5)$$

[ $\mathfrak{F}$  Integro-Differentialoperator (HARTREE-FOCK-Operator)]. Zur Zeit ist nicht daran zu denken, (5)

<sup>1</sup> Vgl. P. O. LöWDIN, Phys. Rev. **97**, 1483 [1955].

<sup>2</sup> M. KOTANI, A. AMEMIYA u. T. SIMOSE, Proc. physico-math. Soc. Japan **20**, Extr.-Nr. 1 [1938]; **23**, Extr.-Nr. 1 [1940]. — M. KOTANI, A. AMEMIYA, E. ISHIGURO u. T. KIMURA, „Table of Molecular Integrals“, Maruzen Co., Ltd. 1955. — C. C. ROOTHAAN, „Tables of Two-Center-Coulomb integrals“. Special Technical Report 1955. — H. PREUSS, „Integraltafeln zur Quantenchemie“, Springer-Verlag 1956.

<sup>3</sup> C. C. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys. **23**, 72 [1951].

<sup>4</sup> S. F. BOYS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **200**, 542 [1950] und folgende bis Phil. Trans. A **246**, 465 [1954]. — A. MECKLER, J. Chem. Phys. **21**, 1750 [1953]. — P. O. LöWDIN, Phys. Rev. **97**, 1474 [1955].

für Moleküle numerisch zu lösen. Aus diesem Grunde wird für  $\Phi_i$  der Ansatz der LCAO-Theorie verwendet

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^M a_{i\mu} \varphi_{\mu} \quad (6)$$

und die Energie durch Variation von  $a_{i\mu}$  zum Minimum gemacht (LCAO-SCF) ( $M$  Anzahl der Atomfunktionen  $\varphi_{\mu}$ ;  $M \geqq N$ ). An Stelle von (5) tritt jetzt ein Säkularproblem mit der Säkulardeterminante,

$$|\mathfrak{H}_{\mu\nu} - \mathfrak{S}_{\mu\nu} E| = 0, \quad (7)$$

deren Elemente  $\mathfrak{H}_{\mu\nu}$  noch von  $a_{i\mu}$  abhängen, und zwar wie folgt:

$$\begin{aligned} \mathfrak{H}_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda, \sigma=1}^M P_{\lambda\sigma} \{ (\mu \lambda | \nu \sigma) - \frac{1}{2} (\mu \lambda | \sigma \nu) \}; \\ H_{\mu\nu} &= \int \varphi_{\mu}^* H_i \varphi_{\nu} d\tau_i; \quad P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} a_{i\lambda} a_{i\sigma} \end{aligned} \quad (8)$$

mit den Integralen

$$\mathfrak{S}_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^* \varphi_{\nu} d\tau, \quad (8 \text{ a})$$

$$(\mu \lambda | \nu \sigma) = \int \int \varphi_{\mu}^*(1) \varphi_{\lambda}^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\nu}(1) \varphi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2.$$

In der praktischen Durchführung dieses Verfahrens geht man von einem plausiblen Satz der  $a_{i\mu}$  aus (z. B. aus dem HÜCKELSchen Verfahren), berechnet  $\mathfrak{H}_{\mu\nu}$ , und nach (7) die Energiewerte, sowie neue  $a_{i\mu}$ , die wieder als Ausgangspunkt für die  $P_{\lambda\sigma}$ -Berechnung und nach (8) für  $\mathfrak{H}_{\mu\nu}$  dienen, und so fort. Mit dieser iterativen Methode werden die besten Einelektronenfunktionen unter der einschränkenden Bedingung (6) berechnet. Eine Verbesserung des SCF-Verfahrens kann daher in der Weise geschehen, daß die Molekülfunktionen besser bestimmt werden. Um die mathematische Form des Verfahrens zu erhalten, die für Rechenmaschinen sehr geeignet ist, muß der lineare Ansatz (6) beibehalten werden und die Anzahl der Funktionen, die in den bisher durchgeführten Fällen SLATER-Funktion waren, erhöht werden.

Es können dazu drei Möglichkeiten diskutiert werden:

### 1. Weitere Verwendung von SLATER-Funktionen

$$\varphi_{\mu} = r^{n-1} e^{-\alpha_{\mu} r} P_l^{(m)}(\cos \vartheta) e^{-i m \varphi}, \quad (9 \text{ a})$$

die auch zwischen den Zentren lokalisiert sind.

### 2. Entwickeln von $\Phi_i$ nach reinen Exponentialfunktionen

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^M a_{i\mu} e^{-\alpha_{i\mu} r_{\mu}}, \quad (9 \text{ b})$$

die über das gesamte Molekül verteilt sind. Und

### 3. Verwendung von reinen GAUSS-Funktionen in (6),

$$\Phi_i = \sum_{\mu=1}^M a_{i\mu} e^{-\alpha_{i\mu} (r - r_{\mu})^2}, \quad (9 \text{ c})$$

deren Aufpunkte  $r_{\mu}$  und der Parameter  $\alpha_{i\mu}$  je nach Molekülform günstig gewählt werden. So sind z. B. bei einem H-Atom ( $x = y = z = 0$ ), um auch p-Funktionen darzustellen, einige „Quellen“ auf die  $x$ -y- oder z-Achsen zu legen. Zur Darstellung der Radialanteile von s-Funktionen ist  $r_{\mu} = 0$  zu setzen und in einigen  $\alpha$ -Werten die Approximation an die Atomfunktionen zu erreichen.

Zur Verwendung von SLATER-Funktionen zwischen den Zentren läßt sich auf einen Variationsansatz von MAGEE und GURNEE<sup>5</sup> am H<sub>2</sub> hinweisen, der als HEITLER-LONDON-Ansatz mit 1s-Funktionen diese ebenfalls symmetrisch zwischen den Zentren lokalisierte und -4,20 eV ergab (Experimentawert -4,72 eV). Dies entspricht im Ergebnis dem bei Verwendung von Korrelationsfunktionen<sup>6</sup> erhaltenen Wert und konnte sonst nur durch einen großen Aufwand von Variationsparametern erreicht werden<sup>7</sup>. Physikalisch ist ein solcher Funktionsansatz als eine besonders gute Berücksichtigung der gegenseitigen Atompolarisation zu verstehen, der in der alten Form von (6) mit Atomfunktionen in den Zentren wenig berücksichtigt worden war.

Die Entwicklung von  $\Phi_i$  nach reinen Exponentialfunktionen geht von dem Wunsch aus, die Anzahl der Integraltypen zu reduzieren und die Funktionen selbst noch physikalisch sinnvoll wählen zu können. Neben dem einfachen Impulsintegral

$$\int \varphi_{\mu} \Delta \varphi_{\nu} d\tau = \int e^{-\alpha_{i\mu} r_{\mu}} \Delta e^{-\alpha_{i\nu} r_{\nu}} d\tau_i, \quad (10)$$

<sup>5</sup> I. L. MAGEE u. E. F. GURNEE, J. Chem. Phys. **18**, 142 [1950].

<sup>6</sup> A. FROST u. J. BRAUNSTEIN, J. Chem. Phys. **19**, 1133 [1951].

— F. BERENCSZ, Acta Phys. Hung. [1954].

<sup>7</sup> I. O. HIRSCHFELDER u. J. W. LINNET, J. Chem. Phys. **18**, 130 [1950].

welches ein Zweizentren-Integral ist und in elliptischen Koordinaten sich leicht lösen läßt<sup>5</sup> treten noch Drei- und Vierzentren-Integrale auf:

$$\int \frac{e^{-(\alpha_{i\mu}r_\mu + \alpha_{i\nu}r_\nu)}}{r_{i\lambda}} d\tau_i \quad \text{sowie} \quad (11\text{a})$$

$$\iint \frac{1}{r_{12}} e^{-(\alpha_1 r_\mu + \alpha_1 r_\nu + \alpha_2 r_2 \lambda + \alpha_2 r_2 \lambda)} d\tau_1 d\tau_2, \quad (11\text{b})$$

die teilweise schon behandelt worden sind<sup>8</sup>.

Seit den Arbeiten von Boys<sup>9</sup> ist immer wieder über die Verwendung von GAUSS-Funktionen in den quantenchemischen Rechnungen diskutiert worden<sup>10</sup>. Der Vorteil bei ihrer Anwendung besteht ebenfalls in dem Auftreten einfacherer Integraltypen. Erst kürzlich untersuchten MUELLER und CAHILL<sup>11</sup>, wie gut die Wasserstofffunktionen durch solche Funktionen angenähert werden können, und haben an den Beispielen des H-Atoms und an H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub><sup>+</sup> befriedigende Ergebnisse erhalten, wenn sie die beiden Funktionen

$$e^{-ar^2}; \quad r^2 e^{-b r^2} \quad (12)$$

verwendeten, wobei  $a$  und  $b$  geeignet gewählt worden waren. Unter anderem ist die Tatsache bemerkenswert, daß bei Verwendung von maximal 6 GAUSS-Funktionen vom Typ (12) die beiden tiefsten Energiewerte des H-Atoms auf mindestens 3% genau erhalten wurden. Vor einiger Zeit haben sich TIEN CHI CHEN und SPONER<sup>12</sup> der Mühe unterzogen, die möglichen analytischen Integrationen zu untersuchen, die ganz allgemein bei Verwendung des Funktionsansatzes

$$\varphi_\mu^{(n\ell n)} = r^{n-1} e^{-\alpha_\mu r^k} P_l^{(m)}(\cos \vartheta) e^{-i m \varphi} \quad (13)$$

im Energieintegral erforderlich sind, wenn man die Methode der Einzentrumsentwicklung<sup>13</sup> zugrunde legt. Sie haben dazu eine Reihe von Formeln angegeben. Allerdings sind die Integrale noch ziemlich kompliziert. Dennoch scheint die Annahme  $k=2$  in (13) eine Reihe analytischer Vereinfachungen gegenüber  $k=1$  zu erbringen. Der immer noch beträchtliche Aufwand bei Verwendung von (13) in den Austauschintegralen röhrt einmal von der Potenz  $r^{n-1}$  und vom Kugelfunktionenanteil in (13) her, sowie

von der Entwicklung von  $1/r_{12}$  nach Kugelfunktionen, die eine Unterteilung der Integration für die beiden Fälle  $r_1 \geq r_2$  und  $r_1 \leq r_2$  erforderlich macht und ein Produkt von drei Kugelfunktionen liefert.

Alle bisher diskutierten Ansätze verwenden GAUSS-Funktionen mit  $r$ -Potenzen und Kugelflächenfunktionen oder mit  $x-y-z$ -Potenzen, die entweder als Näherung für Atomfunktionen angesetzt werden oder im Einzentrumsverfahren auftreten.

Im Gegensatz dazu wird hier die Verwendung von reinen GAUSS-Funktionen empfohlen, wie dies im Punkt 3 dargelegt ist. Die Bestimmung der günstigsten Werte für  $r_\mu$  und  $\alpha_{i\mu}$  zur angenäherten Darstellung von Atomfunktionen könnte einmal dadurch geschehen, daß versucht wird, vorgegebene HARTREE-FOCK- oder SLATER-Funktionen damit anzunähern, oder daß bei einfachen Atomen durch Variation von  $r_\mu$  und  $\alpha_{i\mu}$  die Energie zum Minimum gemacht wird.

*Beispiel:* Zur Wahl von  $r_\mu$  und  $\alpha_{i\mu}$  sind am H-Atom die beiden tiefsten Energieniveaus berechnet worden. Mit den Funktionsansätzen (orthogonalisiert)

$$\begin{aligned} \varphi_{1s} &= e^{-\alpha_1 r^2} + \gamma_1 e^{-\beta_1 r^2}, \\ \varphi_{2s} &= e^{-\alpha_2 r^2} - \gamma_2 e^{-\beta_2 r^2}, \\ \varphi_{2p} &= e^{-\delta(y^2+z^2)} \{ e^{-\delta(x+R)^2} - e^{-\delta(x-R)^2} \}, \\ \gamma_2 &= \frac{[1/(\alpha_1 + \alpha_2)]^{3/2} + \gamma_1 [1/(\beta_1 + \alpha_2)]^{3/2}}{[1/(\alpha_1 + \beta_2)]^{3/2} + \gamma_1 [1/(\beta_1 + \beta_2)]^{3/2}} \end{aligned} \quad (14)$$

ergab sich als Energieminimum in atomaren Einheiten  $E_{1s} = -0,4858$  (exp: -0,5),

$$\alpha_1 = 0,2014, \quad \beta_1 = 1,332, \quad \gamma_1 = 1,378,$$

$$E_{2s} = -0,1206 \quad (\text{exp: } -0,125),$$

$$\alpha_2 = 0,017, \quad \beta_2 = 0,3064, \quad \gamma_2 = +3,113,$$

$$E_{2p} = -0,1132 \quad (\text{exp: } -0,125),$$

$$\delta = 0,045, \quad R = 0,332.$$

Mit etwa diesen Werten oder ähnlichen von  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $R$  wird dann auch in den Ansatz Punkt 3 eingegangen werden müssen. Jeder Atomfunktion können also dann eine Anzahl von  $\alpha_{i\mu}$ - und  $r_\mu$ -Werten zugeordnet werden.

Die Integrale mit diesen Funktionen werden wesentlich einfacher, denn es ergibt sich im einzelnen<sup>9</sup>, wenn die GAUSS-Funktionen normiert sind:

$$\varphi_\mu = \left( \frac{2 \alpha_\mu}{\pi} \right)^{3/4} e^{-\alpha_\mu (r - r_\mu)^2} \quad (15)$$

<sup>8</sup> R. S. BARKER u. H. EYRING, J. Chem. Phys. **21**, 912 [1953]; **22**, 1182 [1954].

<sup>9</sup> S. A. Boys, Proc. Roy. Soc., Lond. A **200**, 542 [1950].

<sup>10</sup> A. MECKLER, J. Chem. Phys. **21**, 1750 [1953].

<sup>11</sup> C. R. MUELLER u. J. M. CAHILL, Molecular Quantum Mechanics Conference, Texas, Dez. 1955.

<sup>12</sup> TIEN CHI CHEN u. H. SPONER, Molecular Quantum Mechanics Conference, Texas, Dez. 1955.

<sup>13</sup> R. K. NESBET, Quarterly Progress Report, Solid State and Molecular Theory Group, MIT, July 15, p. 29 [1955].

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu \varphi_\nu d\tau, \quad G_{\mu\nu}(r_\lambda) = \int \varphi_\mu \frac{1}{r_\lambda} \varphi_\nu d\tau, \\ P_{\mu\nu} = -\frac{1}{2} \int \varphi_\mu \Delta \varphi_\nu d\tau, \quad (15 \text{ a})$$

$$A_{\mu\nu\lambda\sigma}^{**} = \int \int \varphi_\mu(1) \varphi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\lambda(2) \varphi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2$$

mit

$$S_{\mu\nu} = \left[ \frac{\sqrt{\alpha_\mu \alpha_\nu}}{\frac{1}{2}(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \right]^{1/2} e^{-\frac{1}{2}(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)^2 / \frac{1}{2}(\alpha_\mu + \alpha_\nu)} \\ P_{\mu\nu} = \left[ \frac{3\alpha_\mu \alpha_\nu}{\alpha_\mu + \alpha_\nu} - \frac{(\mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu)^2 (\alpha_\mu \alpha_\nu)^2}{2[\frac{1}{2}(\alpha_\mu + \alpha_\nu)]^2} \right] S_{\mu\nu} \quad (15 \text{ b})$$

$$G_{\mu\nu}(r_\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (\alpha_\mu + \alpha_\nu)^{1/2} \\ \cdot F \left\{ (\alpha_\mu + \alpha_\nu) \left( \mathbf{r}_\lambda - \frac{\alpha_\mu \mathbf{r}_\mu + \alpha_\nu \mathbf{r}_\nu}{\alpha_\mu + \alpha_\nu} \right)^2 \right\} S_{\mu\nu}, \quad (15 \text{ b})$$

$$A_{\mu\nu\lambda\sigma} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} B^{-1/2} \\ \cdot F \left\{ B \left( \frac{\alpha_\mu \mathbf{r}_\mu + \alpha_\nu \mathbf{r}_\nu}{\alpha_\mu + \alpha_\nu} - \frac{\alpha_\lambda \mathbf{r}_\lambda + \alpha_\sigma \mathbf{r}_\sigma}{\alpha_\lambda + \alpha_\sigma} \right)^2 \right\} S_{\mu\nu} S_{\lambda\sigma},$$

$$B = \frac{(\alpha_\mu + \alpha_\nu)(\alpha_\lambda + \alpha_\sigma)}{\alpha_\mu + \alpha_\nu + \alpha_\lambda + \alpha_\sigma},$$

zumal die einzige störende Funktion

$$F\{z\} = \frac{1}{\sqrt{z}} \int_0^{\sqrt{z}} e^{-x^2} dx \quad (15 \text{ c})$$

gut approximiert werden kann:

$$F\{z\} \approx e^{-z/3} + \frac{az^2}{b+z^{5/2}}, \quad a = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}, \quad (16) \\ b = 47,2$$

und damit gleichzeitig einen einfachen Ausdruck darstellt.

Es ist zu bedenken, daß wir mit diesen Funktionen, im Vergleich zur reinen Einzentrumsmethode, die ebenfalls im LCAO-SCF-Verfahren durchgeführt werden könnte, durch Festlegen von  $r_\mu$  günstiger die Dichtemaxima in der Wellenfunktion erfassen. Im Fall (13) wäre ebenfalls eine große Anzahl von Funktionen mit großen Quantenzahlen erforderlich, besonders dann, wenn ein Dichtemaximum weit vom Entwicklungszentrum entfernt liegt. Die Situation entspricht ganz der bei der Berechnung von Viel-

zentrenintegralen, in denen eine auftretende Atomfunktion durch Atomfunktionen eines anderen, schon im Integral vorhandenen Zentrums, dargestellt wird, um die Zentren im Integral zu erniedrigen<sup>14</sup>.

Tab. 1 gibt eine Kontrolle der Approximation (16) wieder.

$z$	$F(z)$	$e^{-z/3} + az^2/(b+z^{5/2})$
0,0	1,0000	1,0000
0,01	0,9966	0,9966
0,1089	0,9648	0,9646
1,0	0,7468	0,7349
4,0	0,4410	0,4426
9,0	0,2954	0,2971
16,0	0,2216	0,2166
25,0	0,1772	0,1746
49,0	0,1266	0,1262
100,0	0,08862	0,08858

Tab. 1.

## II. Die Methode der Konfigurationenwechselwirkung (CI-Verfahren)

Es handelt sich in diesem Verfahren um eine Entwicklung der Molekülfunktion  $\psi$  in eine Reihe von  $M$  Determinanten<sup>4</sup>

$$\psi = \sum_{K=1}^M C_K (n!)^{-1/2} \det \{ \varphi_1^K \dots \varphi_i^K \dots \varphi_n^K \}, \quad (17)$$

deren Koeffizienten  $C_K$  durch ein Säkularproblem bestimmt werden. Die Elemente der Säkulardeterminante

$$|\mathfrak{H}_{KL} - \mathfrak{S}_{KL} E| = 0 \quad (18)$$

werden mit dem HAMILTON-Operator gebildet und ergeben sich zu<sup>4</sup>

$$\mathfrak{H}_{KL} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n |\mathfrak{S}_{KL}(i|j)(i|H|j)|_{KL} \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n |\mathfrak{S}_{KL}(ij|kl)(ij|kl)|_{KL}, \quad (19)$$

$$\mathfrak{S}_{KL} = \int \det \{ \varphi_1^K \dots \varphi_n^K \} \frac{1}{n!} \det \{ \varphi_1^L \dots \varphi_n^L \} d\tau \\ = \det \{ S_{ij}^{KL} \}$$

\*\* Da die Integrale von (3) hier einzeln angegeben werden, ist eine andere Bezeichnung als in (8a) eingeführt worden.

<sup>14</sup> K. RÜDENBERG, J. Chem. Phys. **19**, 1433 [1951]; P. O. LöWDIN, Report from the Symposium on Quantum Theory of Molecules. Stockholm und Uppsala, März 1955.

mit

$$S_{ij}^{KL} = \int \varphi_i^K \varphi_j^L d\tau,$$

$$(i|H|j)_{KL} = \int \varphi_i^K H \varphi_j^L d\tau,$$

$$H = -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{\lambda=0}^N \frac{Z_\lambda}{r_{\lambda i}}, \quad (19 \text{ a})$$

$$(ij|kl)_{KL} = \int \varphi_i^K(1) \varphi_j^K(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_k^L(1) \varphi_l^L(2) d\tau_1 d\tau_2$$

und  $|\mathfrak{S}_{KL}(ij|kl)|$  als Unterdeterminanten von  $|\mathfrak{S}_{KL}|$ , wenn die  $i$ -te Zeile und die  $j$ -te Spalte weggelassen werden; entsprechend für  $|\mathfrak{S}_{KL}(ij|kl)|$ .

Im Gegensatz zur LCAO-SCF-Methode, in der die beste Determinante mit Molekülfunktionen als lineare Ansätze von Atomfunktionen mittels eines Iterationsverfahrens bestimmt wird, gestattet das CI-Verfahren im Prinzip die beliebig genaue Bestimmung der Molekülfunktion und der Energie.

Dieses Verfahren unterscheidet sich also daher dadurch von allen bisherigen Methoden, daß es kein begrenztes Näherungsverfahren darstellt, sondern, wenn die Konvergenz geklärt ist, im Prinzip auch sichere Werte liefert, wenn der empirische Vergleich fehlt. Dies ist aber gerade die gewünschte Leistungsfähigkeit eines Verfahrens, wenn es die zu messenden Werte vorauszusagen gestattet.

Boys<sup>4</sup> konnte dadurch die Energiewerte der Atome und Ionen Be, C, Cl, Cl<sup>-</sup>, S und S<sup>-</sup> über die HARTREE-FOCK-Werte hinaus verbessern.

Eine sehr wichtige Frage der „configurational interaction“, die auch mit der Konvergenz der Determinantenentwicklung zusammenhängt, ist die nach dem verwendeten Einelektronenfunktionstyp  $\varphi_i$  in den SLATER-Determinanten. Diese sollen nämlich physikalisch sinnvoll sein und möglichst einfache Integrale liefern. Zur Zeit können beide Forderungen nicht ausreichend befriedigt werden, und man ist auf einen Kompromiß angewiesen. Man steht hier vor der Alternative entweder gute Funktionen zu verwenden, die bisher immer schwierige Integrale ergaben, wobei das Säkularproblem kleiner gehalten werden kann, oder Funktionen anzusetzen, die nur den Randbedingungen genügen und weniger Ähnlichkeit mit den bisher üblichen HARTREE-FOCK- oder SLATER-Funktionen zeigen, dafür aber einfache Integrale liefern, wobei dann die Ordnung der Säkulargleichung in der Methode der Konfigurationswechselwirkung wesentlich erhöht werden müßte. Eine vollständige Entscheidung ist noch nicht ge-

fallen, zumal uns noch die Erfahrung fehlt, in welchen Bereichen sich vielleicht Vorteil und Nachteil kompensieren. Zum anderen werden Art und Leistungsfähigkeit der Rechenmaschinen die Entwicklung beeinflussen. Sicher ist, daß die Befürwortung des Einzentrumverfahrens<sup>13</sup> die Entscheidung für einfache Integrale anzeigt, weil damit nur maximal Zweizentrenintegrale auftreten können. Zu diesem Problemkreis sei auch hier die Meinung vertreten, daß nur eine Entwicklung von einem Zentrum aus, oder etwas Äquivalentes, wie die Verwendung von GAUSS-Funktionen (entsprechend Punkt 3), zur Zeit eine gewisse Aussicht hat, auch für größere Moleküle Anwendung zu finden. Weitgehende vollautomatisierte Verfahren werden hier den Vorzug haben, wie sie bei hohen Säkularproblemen und einfachen Integralen gut möglich sind.

Zur Lösung der Säkulargleichungen (7) und (18) kann zur äquivalenten Form

$$|\mathfrak{F}_{KL} - E \delta_{KL}| = 0 \quad (\delta_{KL} = 0, K \neq L; \delta_{KK} = 1) \quad (20)$$

$\mathfrak{F} = \mathfrak{H} \mathfrak{S}^{-1}$ , übergegangen werden. Die Bestimmung von  $\mathfrak{F}$  geschieht am besten durch Lösen von  $M$  mal  $M$  Gleichungen mit  $M$  Unbekannten<sup>15</sup>

$$\mathfrak{S} \mathfrak{f}_s = \mathfrak{h}_s \quad (s = 1, \dots, M) \quad (21)$$

( $\mathfrak{f}_s$ ,  $\mathfrak{h}_s$  Spaltenvektoren von  $\mathfrak{F}$ ,  $\mathfrak{H}$ ), und aus  $\mathfrak{f}_s$  läßt sich dann  $\mathfrak{F}$  zusammensetzen. Die tiefsten Eigenwerte könnten mit Hilfe eines Iterationsverfahrens<sup>16</sup>

$$\mathfrak{S} \mathfrak{B}_v^{\varrho} = \mathfrak{B}_{v+1}^{\varrho}, \quad \lim_{v \rightarrow \infty} \frac{\mathfrak{B}_{v+1}^{\varrho}}{\mathfrak{B}_v^{\varrho}} = E_{\varrho}, \quad \mathfrak{B}_{\infty} = \{C_1 C_2 \dots C_M\},$$

$$(\mathfrak{B}_{\infty}^{\varrho} \mathfrak{B}_{\infty}^{\mu}) = 0 \quad (\mu = 1, 2, \dots, \varrho - 1) \quad (22)$$

ermittelt werden. Für die Rechnungen an elektronischen Rechenmaschinen mit Hilfe des CI-Verfahrens kann daher so vorgegangen werden, daß nach Vorgabe der  $N$  Zentren [ $\mathbf{r}_i$  nach (2)] und der dazugehörigen Kernladungszahlen  $Z_i$  sowie der  $M$  Determinanten, von denen die  $K$ -te durch Angabe von  $\varphi_i^K$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) eindeutig gegeben ist, die Berechnung der Energie und der dazugehörigen Ladungsverteilung in drei Schritten vollzogen werden kann:

1. Berechnung von  $\mathfrak{H}_{KL}$ ,  $\mathfrak{S}_{KL}$  bzw.  $\mathfrak{H}$ ,  $\mathfrak{S}$  nach (8), (8 a), (19) und (19 a);
2. Bestimmung von  $\mathfrak{F} = \mathfrak{H} \mathfrak{S}^{-1}$  nach (20), (21) und

<sup>15</sup> H. O. PRITCHARD u. F. H. SUMMER, Proc. Roy. Soc. (Lond.) **226**, 128 [1954]; **235**, 136 [1956].

<sup>16</sup> Vgl. z. B. R. ZURMÜHL, „Praktisches Rechnen für Ingenieure und Physiker“. Springer 1953, § 6, S. 155.

3. Berechnung der Energie  $E_\varrho$  nach (22).

Bezüglich der Einelektronenfunktionen  $\varphi_i^k$  lässt sich hier wieder, neben den SLATER-Funktionen, die Verwendung von reinen GAUSS- und Exponentialfunktionen diskutieren, wobei das oben Gesagte gültig bleibt.

Man kann aber darüber hinaus hier auch Exponentialfunktionen verwenden, wenn man sich vom Punkt 2 insofern frei macht, indem man neben der Darstellung um alle Kernzentren oder nur um eines die gesamte  $\psi$ -Funktion durch Zweizentrenfunktionen annähert. In diesem Falle erhalten wir, im Gegensatz zu (11 b), wo bei den Austauschintegralen maximal Vierzentrenintegrale auftreten können, nur solche um zwei Zentren. Dies ist wiederum deswegen sinnvoll, weil bisher alle auftretenden Mehrzentrenintegrale in elliptischen Koordinaten berechnet, und die Austauschintegrale, wenn sie um drei oder vier Zentren definiert waren, durch Zweizentrenintegrale angenähert wurden<sup>14</sup>.

Seien also a und b (Abstand  $R$ ) die beiden Zentren, die sogar beliebig im Raum liegen und für eine Reihe von Molekülen festgehalten werden können, so ist für die Einelektronenfunktion in elliptischen Koordinaten

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{R} (r_a + r_b) & -1 \leqq \mu < \infty \\ & & -1 \leqq \nu \leqq 1 \\ \varphi & \text{ Winkel um Strecke a - b} & (23) \\ \nu &= \frac{1}{R} (r_a - r_b) & 0 \leqq \varphi \leqq 2\pi \end{aligned}$$

die einfachste Form

$$\begin{aligned} F_k^{pq} &= e^{-(p\mu + q\nu)} [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{\varepsilon/2} \cos k\varphi \\ \varepsilon &= 1 \text{ für } k > 0, \\ \varepsilon &= 0 \text{ für } k = 0 & (23 \text{ a}) \end{aligned}$$

vorzuschlagen. Die mit dem HAMILTON-Operator auftretenden Integrale sind dann

$$\int F_k^{pq} F_{k'}^{p'q'} d\tau \equiv F(p', q', p, q) \delta_{kk'} \quad (24 \text{ a})$$

$$\int F_k^{pq} \Delta F_{k'}^{p'q'} d\tau \equiv H(p', q', p, q) \delta_{kk'} \quad (24 \text{ b})$$

$$\int F_k^{pq} \frac{1}{r_a} F_{k'}^{p'q'} d\tau \equiv G(p', q', p, q) \delta_{kk'} \quad (24 \text{ c})$$

$$\int F_k^{pq} \frac{1}{r_b} F_{k'}^{p'q'} d\tau \equiv G(p', -q', p, -q) \delta_{kk'} \quad (24 \text{ d})$$

$$\begin{aligned} \int F_k^{pq} \frac{1}{r_\lambda} F_{k'}^{p'q'} d\tau &\equiv J(\lambda | p' q', p, q, k, k') \\ &\cdot F_{k_1}^{p_1 q_1}(1) F_{k_2}^{p_2 q_2}(2) \frac{1}{r_{12}} F_{k_1'}^{p_1' q_1'}(1) \\ &\cdot F_{k_2'}^{p_2' q_2'}(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (24 \text{ e})$$

$$\equiv A(p_1, q_1, p_2, q_2, p_1', q_1', p_2', q_2' | k_1, k_1', k_2, k_2'),$$

die außer (24 d) Zweizentrenintegrale sind und nach den bekannten Methoden berechnet werden können<sup>2</sup>. (24 d) als einziges Dreizentrenintegral ist noch für beliebige Anordnungen der Zentren und beliebiger Werte  $p, q, p', q', k, k'$  mit Hilfe von Integraltypen, die schon im Falle von zwei Zentren auftreten, explizit angebar<sup>8</sup>.

Mit diesen Zweizentren-Einteilchenfunktionen (23 a), zu denen zur Vollständigkeit noch

$$F_k^{pq} \equiv e^{-(p\mu + q\nu)} [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{1/2} \sin k\varphi \quad (23 \text{ b})$$

gehört [die Integrale sind im wesentlichen wieder die von (24)], werden dann die Determinanten von (17) gebildet. Geht man von einem Satz von  $L$  verschiedenen  $F$ -Funktionen aus, die sich durch die  $p$ -,  $q$ - und  $k$ -Werte unterscheiden, so könnten damit, wenn  $n$  Elektronen vorhanden sind und wir von der Doppelbesetzung von Zuständen absehen, maximal

$$M = \binom{L}{n} \quad (25)$$

verschiedene Determinanten gebildet werden. Aus Gründen der Molekülsymmetrie können dann fast immer eine Reihe von Konfigurationen weggelassen werden.

## A n h a n g

## Die Integrale im Zweizentrenverfahren

Mit den Funktionen von (23 a) und (23 b) ergeben sich die Integrale von (24 a) bis (24 e) im einzelnen zu

$$F(p', q', p, q) = \begin{cases} = \frac{R^3}{4} \pi [A_2 B_0 - A_0 B_2] & (k' = k = 0, \quad \varepsilon = 0) \\ = \frac{R^3}{4} \pi [(A_4 - A_2)(B_0 - B_2) - (A_2 - A_0)(B_2 - B_4)] & (k' = k = 0, \quad \varepsilon = 1) \\ = \frac{R^3}{8} \pi [(A_4 - A_2)(B_0 - B_2) - (A_2 - A_0)(B_2 - B_4)] & (k' = k > 0, \quad \varepsilon = 1 \text{ oder } \bar{k}' = \bar{k} > 0) \\ = 0 & (k \geqq 0, \quad \bar{k} > 0); \end{cases} \quad (26)$$

$$G(p', q', p, q) = \begin{cases} = \frac{R^2}{2} \pi [A_1 B_0 - A_0 B_1] & (k' = k = 0, \varepsilon = 0) \\ = \frac{R^2}{2} \pi [(A_3 - A_1)(B_0 - B_2) - (A_2 - A_0)(B_1 - B_3)] & (k' = k = 0, \varepsilon = 1) \\ = \frac{R^2}{4} \pi [(A_3 - A_1)(B_0 - B_2) - (A_2 - A_0)(B_1 - B_3)] & (k' = k > 0, \varepsilon = 1 \text{ oder } \bar{k}' = \bar{k} > 0) \\ = 0 & (k \geq 0, \bar{k} > 0) \end{cases} \quad (27)$$

$$H(p', q', p, q) = \begin{cases} = 2R \pi \left[ A_0 B_1 \frac{q q'}{q+q'} - A_1 B_0 \frac{p p'}{p+p'} \right] & (k = k' = 0, \varepsilon = 0) \\ = \frac{R}{2} \pi \left[ (B_0 - B_2)(p^2 A_4 - 4p A_3 + 2(1-p^2)A_2 + 4p A_1 + (p^2 - 1)A_0) \right. \\ \quad + (A_2 - A_0)(q^2 B_4 - 4q B_3 + 2(1-q^2)B_2 + 4q B_1 + (q^2 - 1)B_0) \\ \quad \left. - (A_2 B_0 - A_0 B_2) \begin{cases} k^2 \\ \bar{k}^2 \end{cases} \right] & (k = k' = 0, \varepsilon = 1, \\ \quad k = k' > 0, \varepsilon = 1, \\ \quad \text{oder } \bar{k} = \bar{k}' > 0) \\ = 0 & (\bar{k} > 0, k \geq 0) \end{cases} \quad (28)$$

$$\text{wobei } A_n = A_n(\sigma, p + p'), \quad B_n = B_n(q + q') \quad \text{und} \quad A_n(\sigma, \gamma) = \int_{\sigma}^{\infty} e^{-\gamma x} x^n dx, \quad B_n(\gamma) = \int_{-1}^{+1} e^{-\gamma x} x^n dx. \quad (29)$$

$$\text{Ferner gilt noch } B_n(\gamma) = A_n(-1, \gamma) - A_n(1, \gamma), \quad A_n(\sigma, \gamma) = \sigma^n A_0(\sigma, \gamma) + \frac{n}{\gamma} A_{n-1}(\sigma, \gamma). \quad (29 \text{ a})$$

Diese Integrale liegen schon tabelliert vor<sup>2</sup>.

Das Austauschintegral (24 e) wird mit Hilfe der NEUMANNschen Reihe ( $P, Q$  Kugelfunktionen erster und zweiter Art)

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R} \sum_{\tau=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\tau} C_{\tau}^l \left\{ \begin{array}{l} Q_{\tau}^l(\mu_1) P_{\tau}^l(\mu_2) \\ Q_{\tau}^l(\mu_2) P_{\tau}^l(\mu_1) \end{array} \right\} P_{\tau}^l(\nu_1) P_{\tau}^l(\nu_2) \cos l(\varphi_1 - \varphi_2) \quad \text{für } \begin{array}{l} \mu_1 \geq \mu_2 \\ \mu_1 \leq \mu_2 \end{array}$$

$$C_{\tau}^l = \varepsilon_l (-1)^l (2\tau + 1) \left[ \frac{(\tau - l)!}{(\tau + l)!} \right]^2 (\varepsilon_0 = 1, \varepsilon_l = 2, l \geq 1) \quad (30)$$

berechnet, und es ergibt sich

$$A(p_1, q_1, p_2, q_2, p_1', q_1', p_2', q_2' | k_1, k_1', k_2, k_2') = \frac{R^5}{32} \varrho(\lambda) \sum_{\tau=0}^{\infty} C_{\tau}^l \chi_{\tau}^l \quad (31)$$

mit der Bedeutung von

$$\begin{aligned} \chi_{\tau}^l = & [H(44) - H(42) - H(24) + H(22)] [G^1(0) - G^1(2)] [G^2(0) - G^2(2)] \\ & - [H(42) - H(40) - H(22) + H(20)] [G^1(0) - G^1(2)] [G^2(2) - G^2(4)] \\ & - [H(24) - H(22) - H(04) + H(02)] [G^1(2) - G^1(4)] [G^2(0) - G^2(4)] \\ & + [H(22) - H(20) - H(02) + H(00)] [G^1(2) - G^1(4)] [G^2(2) - G^2(4)] \end{aligned} \quad (31 \text{ a})$$

sowie

$$H(m, n) \equiv H_{\tau}^{\lambda}(m, p_1 + p_1'; n, p_2 + p_2') = \int_1^{\infty} \int_1^{\infty} Q_{\tau}^{\lambda} \left( \begin{array}{l} \mu_1 \\ \mu_2 \end{array} \right) P_{\tau}^{\lambda} \left( \begin{array}{l} \mu_2 \\ \mu_1 \end{array} \right) e^{-[(p_1 + p_1') \mu_1 + (p_2 + p_2') \mu_2]} \mu_1^m \mu_2^n d\mu_1 d\mu_2,$$

$$G^1(m) \equiv G_{\tau}^{\lambda}(m, q_1 + q_1') = \int_{-1}^{+1} e^{-(q_1 + q_1') \nu} P_{\tau}^{\lambda}(\nu) \nu^m d\nu, \quad (31 \text{ b})$$

$$G^2(m) \equiv G_{\tau}^{\lambda}(m, q_2 + q_2') = \int_{-1}^{+1} e^{-(q_2 + q_2') \nu} P_{\tau}^{\lambda}(\nu) \nu^m d\nu$$

$$\text{mit } Q_{\tau}^{\lambda}(\mu) = (\mu^2 - 1)^{\lambda/2} \frac{d^{\lambda}}{d\mu^{\lambda}} Q_0(\mu), \quad \text{entsprechend } P_{\tau}^{\lambda}(\mu), P_{\tau}^{\lambda}(\nu),$$

und  $\varrho(\lambda) = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos \lambda (\varphi_1 - \varphi_2) \begin{cases} \cos k_1 \varphi_1 \cos k'_1 \varphi_1 \cos k_2 \varphi_2 \cos k'_2 \varphi_2 \\ \cos k_1 \varphi_1 \cos k'_1 \varphi_1 \sin k_2 \varphi_2 \sin k'_2 \varphi_2 \\ \cos k_1 \varphi_1 \sin k'_1 \varphi_1 \cos k_2 \varphi_2 \sin k'_2 \varphi_2 \end{cases} d\varphi_1 d\varphi_2,$  usw. (31 c)

das nur für bestimmte  $\lambda$ -Werte, die von den  $k$ -Werten abhängen, ungleich von Null ist. Wenn  $\varepsilon_1 = \varepsilon'_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon'_2 = 0$  (also auch  $k_1 = k'_1 = k_2 = k'_2 = 0$ ) ist [siehe (23 a)], so ergibt sich

$$\chi_\tau^\lambda = H(22) G^1(0) G^2(0) - H(20) G^1(0) G^2(2) - H(02) G^1(2) G^2(0) + H(00) G^1(2) G^2(2), \quad (31 d)$$

und für  $\varrho(\lambda)$  erhält man nur den einen Wert für  $\lambda = 0$ :  $\varrho(0) = 4\pi^2$ . (31 e)

Die Integrale (31 b) unten sind wiederum schon tabelliert<sup>2</sup>, während (31 b) oben nur für  $p_1 + p'_1 = p_2 + p'_2$  berechnet worden ist<sup>2</sup>, und für  $p_1 + p'_1 \neq p_2 + p'_2$  bisher teilweise tabelliert vorliegt<sup>2</sup>.

Die Berechnung (21 d) geht wiederum von (30) aus, wenn dort  $\mu_2 = \mu_\lambda$ ,  $\nu_2 = \nu_\lambda$  und  $\varphi_2 = \varphi_\lambda$  gesetzt wird:

$$\mu_\lambda = \frac{R_{a\lambda} + R_{b\lambda}}{R_{ab}}, \quad \nu_\lambda = \frac{R_{a\lambda} - R_{b\lambda}}{R_{ab}}, \quad R_{ab} = R \quad (32)$$

( $R_{a\lambda}$  = Abstand Zentrum a vom Zentrum  $\lambda$  entsprechend  $R_{b\lambda}$ ), und man erhält ( $\varepsilon = \varepsilon'$ )

$$J(\lambda | p', q', p, q | k, k') = \frac{R^2}{2} \varrho(\lambda | \lambda') \sum_{\tau=0}^{\infty} C_\tau^{\lambda'} \{ Q_\tau^{\lambda'}(\mu_\lambda) P_\tau^{\lambda'}(\nu_\lambda) \Omega_{\lambda'}(\mu_\lambda | p + p', q + q' | \varepsilon) + P_\tau^{\lambda'}(\mu_\lambda) P_\tau^{\lambda'}(\nu_\lambda) \Phi_{\lambda'}(\mu_\lambda | p + p', q + q' | \varepsilon) \} \quad (33)$$

mit der Bedeutung von

$$\Omega_{\lambda'}(\mu_\lambda | p + p', q + q' | \varepsilon) = \int_1^{\mu_\lambda} d\mu \int_{-1}^{+1} P_\tau^{\lambda'}(\mu) P_\tau^{\lambda'}(\nu) e^{-[(p+p')\mu + (q+q')\nu]} (\mu^2 - \nu^2) [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^\varepsilon d\nu, \quad (33 a)$$

$$\Phi_{\lambda'}(\mu_\lambda | p + p', q + q' | \varepsilon) = \int_{\mu_\lambda}^{\infty} d\mu \int_1^{+1} Q_\tau^{\lambda'}(\mu) P_\tau^{\lambda'}(\nu) e^{-[(p+p')\mu + (q+q')\nu]} (\mu^2 - \nu^2) [(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^\varepsilon d\nu$$

und  $\varrho(\lambda | \lambda') = \int_0^{2\pi} \cos \lambda'(\varphi - \varphi_\lambda) \begin{cases} \cos k \varphi \cos k' \varphi \\ \cos k \varphi \sin k \varphi \\ \sin k \varphi \sin k' \varphi \end{cases} d\varphi, \quad (33 b)$

das wieder [ähnlich wie (31 c)] für einige  $\lambda'$ -Werte ungleich von Null ist.  $C_\tau^{\lambda'}$  ist schon in (30) erklärt. Im einzelnen ergibt sich aus (33 a)

$$\begin{aligned} \Omega_{\lambda'}(\mu_\lambda | p + p', q + q' | 0) &= K(2) G(0) - K(0) G(2), \\ \Omega_{\lambda'}(\mu_\lambda | p + p', q + q' | 1) &= [K(4) - K(2)] [G(0) - G(2)] - [K(4) - K(2)] [G(2) - G(4)] \\ &\quad - [K(2) - K(0)] [G(2) - G(4)] + [K(2) - K(0)] [G(4) - G(6)], \\ \Phi_{\lambda'}(\mu_\lambda | p + p', q + q' | 0) &= L(2) G(0) - L(0) G(2), \\ \Phi_{\lambda'}(\mu_\lambda | p + p', q + q' | 1) &= [L(4) - L(2)] [G(0) - G(2)] - [L(4) - L(2)] [G(2) - G(4)] \\ &\quad - [L(2) - L(0)] [G(2) - G(4)] + [L(2) - L(0)] [G(4) - G(6)], \end{aligned} \quad (33 c)$$

mit den Hilfsintegralen  $\int_1^{\mu_\lambda} P_\tau^{\lambda'}(\mu) e^{-(p+p')\mu} \mu^n d\mu = K_\tau^{\lambda'}(\mu_\lambda | n, p + p') \equiv K(n), \quad (33 d)$

$$\int_{\mu_\lambda}^{\infty} Q_\tau^{\lambda'}(\mu) e^{-(p+p')\mu} \mu^n d\mu = L_\tau^{\lambda'}(\mu_\lambda | n, p + p') \equiv L(n), \quad (33 e)$$

$$\int_{-1}^{+1} P_\tau^{\lambda'}(\nu) e^{-(q+q')\nu} \nu^n d\nu = G_\tau^{\lambda'}(n, q + q') \equiv G(n). \quad (33 f)$$

Das letzte Integral tritt schon in (31 b) auf, während (33 d) und (33 e) noch nicht tabelliert vorliegen.

Frau I. FUNKE von der Rechengruppe des Max-Planck-Instituts für Physik danke ich herzlich für die hierzu durchgeführten Rechnungen.