

Berechnung von Eigenschaften zweiatomiger Moleküle Ein- und Zweizentrenintegrale mit Slater-Funktionen

Otto Hell

I. Institut für Theoretische Physik der Universität Hamburg
und Hans Knof

BP-Institut für Forschung und Entwicklung, Wedel/Holstein

“(Z. Naturforsch. **28a**, 142 – 173 [1973]; Eingegangen am 6. Dezember 1972)”

Herrn Prof. Dr. A. Klemm zum 60. Geburtstag gewidmet

*Calculation of Properties of Diatomic Molecules.
One and Two Center Integrals Using Slater Type Orbitals*

The methods for evaluation of two center integrals by use of Slater functions originate from the time of desk calculators, although they were later adapted to computers. This paper gives an analytical treatment of these integrals, in preparation for a modern computer program. The sixfold two electron two center integrals require only one numerical integration in case of the exchange integrals, and in case of the Coulomb and hybrid integrals two numerical integrations are required. The one center integrals and all the one electron integrals are solved fully analytically. This makes the analysis and program logic more lucid.

All the special conditions arising during evaluation of the integrals are described in detail so that this paper should suffice as a basis for writing computer programs to evaluate such integrals.

Einleitung

Berechnungen von Eigenschaften zweiatomiger und kleiner mehratomiger Moleküle wurden im letzten Jahrzehnt mit einer Genauigkeit durchgeführt, die einen quantitativen Vergleich mit experimentellen Ergebnissen ermöglichten. Dies gelang insbesondere durch den Einsatz von Großrechnern, durch den die in der Molekülphysik verwendeten Näherungsmethoden unter Benutzung von genügend großen Sätzen an Basisfunktionen und der Self-Consistent-Field-Technik eine recht gute Genauigkeit in den Ergebnissen lieferten.

So wurden anfangs vor allem Elektronendichten und Potentialkurven von zweiatomigen Molekülen für den Grundzustand berechnet. Insbesondere wurden Hartree-Fock-Rechnungen an homonuklearen Molekülen für den neutralen und ionisierten Zustand mit Slater-Funktionen durchgeführt¹. Rechnungen für heteronukleare zweiatomige und für kleine mehratomige Moleküle wurden ebenfalls mit Slater-Funktionen verschiedentlich durchgeführt², häufiger jedoch unter Verwendung von Gauß-Funktionen als Basisfunktionen³. Mit solchen Rechnungen wird die Molekülenergie im Gleichge-

wichtszustand und andere molekulare Eigenschaften wie Polarisierbarkeit, Ladungsverteilung, Dipolmoment, Dissoziationsenergien und auch Schwingungsenergien bestimmt. Jedoch reicht die Kenntnis des Grundzustandes allein nicht aus, um Ionisierungsenergien, optische Anregungsenergien, Elektronenanlagerungsenergien, Stoßintegrale und Reaktionsraten zu berechnen. Dazu müssen zumindest auch Potentialkurven der unteren angeregten Molekülzustände bekannt sein, die teilweise rein abstoßend sind und kein Minimum aufweisen.

So wurden schon zeitig semiempirische Berechnungen der Potentialkurven angeregter Zustände durchgeführt, um eine Abschätzung des Ladungsaustausches der Wärmeleitfähigkeit und des Diffusionskoeffizienten im Stickstoffplasma zu erhalten⁴. Inzwischen gibt es auch a priori-Berechnungen der unteren angeregten Zustände mit einfachen Anwendungsberechnungen⁵.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, für die den weiteren Molekülberechnungen zugrundeliegenden Ein- und Zweielektronenintegrale zweiatomiger Moleküle möglichst genaue Rechenverfahren anzugeben, mit denen dann auch Berechnungen von Stoß- und Reaktionsprozessen neben denen der Eigenschaften zweiatomiger Moleküle möglich sind.

Für die bei der Berechnung der Elektronenstruktur zweiatomiger Moleküle auftretenden Ein- und

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Knof, BP-Institut für Forschung und Entwicklung, D-2000 Wedel/Holstein, Moorweg 71.

2367–1 NFA



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 digitalized 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.

Zweizentrenintegrale wurden bisher unter Verwendung von Slater-Funktionen (Slater type orbitals, STO) als Einelektron-Atomwellenfunktionen (atomic orbitals, AO), aus denen die Einelektron-Molekülwellenfunktionen (molecular orbitals, MO) und daraus wieder die Gesamt-Molekülwellenfunktion (alternating products, AP) aufgebaut werden, weitgehend numerische Verfahren unter Verwendung von Rechnern benutzt. Dabei werden längere analytische Rechnungen vermieden und die konsequente Anwendung numerischer Integration führt zu verhältnismäßig einfacher Programm-Logik.

Alternativ kann man die Integration soweit wie möglich analytisch durchführen und numerische Methoden nur als „ultima ratio“ verwenden. Dieses Verfahren muß nicht unbedingt zu kürzeren Rechenzeiten führen, da die analytischen Ausdrücke oft viele Summen enthalten und damit viele Rechenschritte erforderlich machen. Andererseits macht die weitgehende Benutzung analytischer Verfahren die Rechnungen durchsichtiger, als dies bei numerischen Verfahren möglich ist. Zudem lassen sich die Grenzfälle besser übersehen, bei denen der Integrand unendlich wird. Dann kann das Integral durchaus noch einen endlichen Wert haben, aber es ist Vorsicht bei den erforderlichen Grenzwertbetrachtungen geboten. Hier kann eine numerische Integration leicht zu systematischen Fehlern führen.

Auch bei weitergehender Analysis ist eine relativ einfache Programmlogik erreichbar. Die größere Durchsichtigkeit läßt überdies mehr Raum für Verbesserungen derselben.

In der folgenden Ausarbeitung wird besonderer Wert auf eine klare Fallunterscheidung gelegt, wie sie für die Programmierung der analytischen Ausdrücke erforderlich ist.

Die Analysis berücksichtigt von Anfang an spezielle Programmtechniken. So werden etwa bei der Berechnung der Austauschintegrale

$$\iint d\nu^1 d\nu^2 \bar{\chi}_p^1 \bar{\chi}_q^2 (1/r^{12}) \chi_r^1 \chi_s^2$$

zunächst „Austauschvektoren“ derart berechnet, daß jedes Austauschintegral als Skalarprodukt zweier Austauschvektoren erscheint. Ein Austauschvektor wird aus den Parametern zweier Basisfunktionen berechnet. Die Analysis in den Austauschintegralen berücksichtigt von vornherein, daß bei der Berechnung eines Austauschvektors keine Kenntnis vorliegt, ob es sich a) um die Funktionen χ_p und χ_q oder um χ_r und χ_s in obigem Integral handelt oder b) um ein J - oder ein K -Integral.

Die Analysis und die Programme orientieren sich stark an Arbeiten von Wahl, Rüdberg und anderen⁶.

Grundlagen aus der allgemeinen Theorie

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der allgemeinen Theorie von Roothaan kurz zusammengefaßt⁷. Ausgangspunkt zur Berechnung von Moleküleigenschaften ist die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für N Teilchen:

$$\mathcal{H} \Psi(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) = E \cdot \Psi(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N). \quad (1)$$

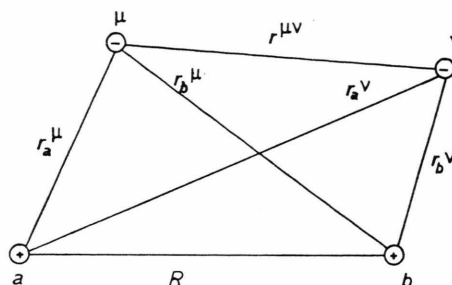


Abb. 1. Elektrostatistische Wechselwirkung in einem zweiatomigen Molekül.

Bei Vernachlässigung der magnetischen Wechselwirkungen und der Kernbewegungen wird dies für zweiatomige Moleküle (Abb. 1) eine Eigenwertgleichung mit dem Hamilton-Operator in atomaren Einheiten

$$\mathcal{H} = \sum_{\mu} \left(-\frac{1}{2} \Delta^{\mu} - \frac{Z_a}{r_{a\mu}} - \frac{Z_b}{r_{b\mu}} \right) + \sum_{\mu < \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (2)$$

und dem Eigenwert E , der die Energie des betreffenden Molekülzustandes angibt.

Man schreibt

$$\mathcal{H} = \sum_{\mu=0}^N \mathbf{h}(\mu) + \sum_{\mu < \nu=1}^N \mathbf{g}(\mu, \nu), \quad (3)$$

mit

$$\mathbf{h}(\mu) = -\frac{1}{2} \Delta^{\mu} - (Z_a/r_{a\mu} + Z_b/r_{b\mu}) \quad (4)$$

und

$$\mathbf{g}(\mu, \nu) = (1/r_{\mu\nu}). \quad (5)$$

Ohne Wechselwirkung der Elektronen untereinander, d.h. $\mathbf{g}(\mu, \nu) = 0$, zerfällt die N -Elektronen-Wellenfunktion in ein Produkt von Einelektron-Molekülwellenfunktionen (MO):

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \sigma_1, \dots, \mathbf{r}_N \sigma_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1 \sigma_1) \dots \psi_N(\mathbf{r}_N \sigma_N) \quad (6)$$

oder bei Berücksichtigung des Antisymmetrie der

Wellenfunktion in das antisymmetrisierte Produkt (AP) dieser MO

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} A(\psi_1^1, \dots, \psi_N^N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{array}{c} \psi_1^1 \dots \psi_1^N \\ \dots \\ \psi_N^1 \dots \psi_N^N \end{array} \right|. \quad (7)$$

Die hochgestellten „Indizes“ vertreten die Argumente: $\psi_i^\mu \equiv \psi_i(\mathbf{r}_\mu, \boldsymbol{\sigma}_\mu)$. Die MO können in der vorstehenden Näherung noch in eine reine ortsabhängige und eine spinabhängige Wellenfunktion getrennt werden,

$$\psi_i(\mathbf{r}_\mu, \boldsymbol{\sigma}_\mu) = \varphi_i(\mathbf{r}_\mu) \eta_i(\boldsymbol{\sigma}_\mu). \quad (8)$$

Von diesen Einelektronenwellenfunktionen beschreibt ein Teil einen Satz geschlossener Schalen, φ_C , in dem sich je zwei Wellenfunktionen einer Schale nur durch die Spinfunktion unterscheiden, also die Ortsfunktionen doppelt auftreten, und der andere Teil einen Satz offener Schalen, φ_O , bei denen die Ortsfunktionen nur einfach auftreten. Die geschlossenen Schalen sind mit zwei Elektronen besetzt, die offenen sind mit einem Elektron besetzt oder unbesetzt. Der kombinierte Satz

$$\varphi = (\varphi_C, \varphi_O) \quad (9)$$

dieser Wellenfunktionen ist orthonormal. Insbesondere werden für die einzelnen Wellenfunktionen die Indizes k, l bei geschlossenen Schalen, m, n bei offenen Schalen und i, j allgemein benutzt.

Der Erwartungswert der Energie

$$E = \int \bar{\Psi} \mathcal{H} \Psi dv \quad (10)$$

ist dann gegeben durch

$$E = \sum_k H_k + \sum_{k,l} (J_{kl} - \frac{1}{2} K_{kl}) \\ + f \left[\sum_m H_m + f \sum_{m,n} (a J_{mn} - \frac{1}{2} b K_{mn}) \right. \\ \left. + \sum_{km} (J_{km} - \frac{1}{2} K_{km}) \right], \quad (11)$$

mit Koeffizienten a, b und f , die von dem Molekülzustand abhängen, H_k sind Einelektronenintegrale und J_{ij} und K_{ij} Zweielektronenintegrale, f ist die Besetzungsdichte mit Elektronen der offenen Schalen, d. h. $0 < f < 1$, die Koeffizienten a und b unterscheiden sich für verschiedene Zustände derselben Konfiguration, das Coulomb-Integral J_{ij} lautet

$$J_{ij} = \iint \frac{\bar{\varphi}_i^\mu \bar{\varphi}_j^\nu \varphi_i^\mu \varphi_j^\nu}{r^{\mu\nu}} dv^\mu dv^\nu \quad (12)$$

und das Austauschintegral K_{ij}

$$K_{ij} = \iint \frac{\bar{\varphi}_i^\mu \bar{\varphi}_j^\nu \varphi_j^\mu \varphi_i^\nu}{r^{\mu\nu}} dv^\mu dv^\nu. \quad (13)$$

Die Elektronenwechselwirkung, d. h. $\mathbf{g}(\mu, \nu) \neq 0$, wird nunmehr in den Wellenfunktionen durch eine Entwicklung des ortsabhängigen Anteils der MO nach geeigneten Basisfunktionen (AO) berücksichtigt

$$\varphi_i(\mathbf{r}_\mu) = \sum_p c_{pi} \chi_p(\mathbf{r}_\mu), \quad (14)$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten c_{pi} durch ein Variationsverfahren bestimmt und als Basisfunktionen χ_p Slater-Funktionen z. B. in sphärischen Polarkoordinaten

$$\chi_{nlm\zeta}(r, \Theta, \Phi) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-r\zeta} Y_l^m(\Theta, \Phi) \quad (15)$$

genommen werden. In (14) repräsentiert jedes p einen Parametersatz (n, l, m, ζ , Kern).

Dabei sind m die magnetische Quantenzahl mit $|m| \leq l$, l die Nebenquantenzahl mit $0 \leq l < n$, n die Hauptquantenzahl mit $n = 1, 2, \dots, \infty$, ζ der Slatersche Abschirmparameter und Y_l^m die Kugelflächenfunktionen.

Diese Slater-Atomfunktionen werden im Programm je nach Symmetrie in Blöcke getrennt. Ein solcher Symmetrieblock ist durch die Quantenzahl m gekennzeichnet. Linearkombinationen werden nur innerhalb eines Symmetrieblocks gebildet, da m auch für das Molekül eine gute Quantenzahl ist, und die Molekülwellenfunktionen die gleiche Symmetrie besitzen wie die konstituierenden Slater-Atomfunktionen.

Grundtypen der Ein- und Zweielektronenintegrale

Die Einelektronenenergien H_k werden durch das Matrixelement

$$H_k = \int \bar{\varphi}_k \mathbf{h} \varphi_k dv \quad (16)$$

bestimmt, wobei \mathbf{h} der in (4) angegebene Hamilton-Operator eines Elektrons im Feld der beiden Kerne ist. Durch Entwicklung der MO nach (14)

$$H_k = \sum_{p,q} \bar{c}_{pk} c_{qk} \int \bar{\chi}_p \mathbf{h} \chi_q dv \quad (17)$$

wird dann dieses Matrixelement aus den Matrixelementen

$$H_{pq} = \int \bar{\chi}_p \mathbf{h} \chi_q dv, \quad (18)$$

zwischen Basisfunktionen (beide aus dem gleichen Symmetrieblock) aufgebaut. Diese Matrixelemente H_{pq} enthalten wegen der verschiedenen Summanden des Einelektronen-Hamiltonoperators folgende Grundtypen an Einelektronenintegralen

$$I^{\kappa}_{pxq} = \int \bar{\chi}_p (1/r^{\kappa}) \chi_q dv, \quad \kappa \in \{0, 1, 2\}, \quad x \in \{a, b\}, \quad (19)$$

wobei χ_p und χ_q am Kern a oder Kern b lokalisiert sind. Bei $\kappa = 0$ ist x irrelevant, notiert durch $x = 0$. Wenn es nur um die Verteilung von χ_p , x und χ_q auf die beiden Kerne geht, wird auch einfach z. B. $\langle a|b|b \rangle$ geschrieben. Dann kann man verschiedene Integraltypen unterscheiden, einmal die an einem Kern lokalisierten Integrale $\langle a|a|a \rangle$, $\langle b|b|b \rangle$, die sich mit bekannten Verfahren der Atomphysik lösen lassen, z. B. in sphär. Polarkoordinaten. Zu dieser Gruppe zählen auch die Integrale $\langle a|b|a \rangle$ und $\langle b|a|b \rangle$ mit $\kappa = 0$.

Eine weitere Gruppe bilden die echten Zweizentrenintegrale

$$\langle a|a|b \rangle, \quad \langle a|b|b \rangle, \quad \langle b|a|a \rangle, \quad \langle b|b|a \rangle \quad (20)$$

die nur für $\kappa \neq 0$ nicht verschwinden.

Eine letzte Gruppe bilden die Integrale, bei denen die Wellenfunktionen an einem Kern lokalisiert sind, der Operator jedoch am anderen Kern

$$\langle a|b|a \rangle, \quad \langle b|a|b \rangle, \quad \kappa > 0. \quad (21)$$

Die andere Unterscheidung der Einelektronenintegrale, nämlich nach den verschiedenen Summanden, führt ebenfalls zu den vorstehend (19) angegebenen Integralen. Man unterscheidet S , U und T -Integrale, die sich auf die Grundtypen zurückführen lassen.

Einmal ist

$$H_{pq} = T_{pq} - U_{pq}. \quad (22)$$

Das Überlappungsintegral

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle \quad (23)$$

entsteht durch die Entwicklung (14) aus der Orthogonalität der MO

$$\langle \varphi_i | \varphi_k \rangle = \sum_{p,q} \tilde{c}_{pi} S_{pq} c_{qk} = \delta_{ik} \quad (24)$$

und ist gleichbedeutend mit

$$S_{pq} = I^0_{p0q}. \quad (25)$$

Für den Potentialterm gilt

$$U_{pq} = \langle \chi_p | (Z_a/r^a) + (Z_b/r^b) | \chi_q \rangle \quad (26)$$

$$= Z_a I^1_{paq} + Z_b I^1_{pbq}. \quad (27)$$

Schließlich kann

$$T_{pq} = -\frac{1}{2} \langle \chi_p | \Delta | \chi_q \rangle \quad (28)$$

für Slater-Atomfunktionen in die Grundintegrale überführt werden: In sphärischen Polarkoordinaten, die an denselben Kern wie χ_q lokalisiert sind, lautet der Laplace-Operator

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \Delta_{\Omega},$$

$$\Delta_{\Omega} = \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} + \frac{1}{\text{tg } \Theta} \frac{\partial}{\partial \Theta} + \frac{1}{\sin^2 \Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2}. \quad (29)$$

Da

$$\Delta_{\Omega} Y_l^m(\Omega) = -l(l+1) Y_l^m(\Omega), \quad (30)$$

wird

$$\Delta \chi(r, \Theta, \Phi) = \left[\frac{(n+l)(n-l-1)}{r^2} - \frac{2n\zeta}{r} + \zeta^2 \right] \times \chi(r, \Theta, \Phi) \quad (31)$$

und somit

$$T_{pq} = -\frac{1}{2} (n_q + l_q) (n_q - l_q - 1) I^2_{pqq} + n_q \zeta_q I^1_{pqq} - \frac{1}{2} \zeta_q^2 I^0_{p0q}. \quad (32)$$

Dabei gehören p und q dem gleichen Symmetrieblock an.

Die beiden Zweielektronenintegrale J_{ij} und K_{ij} der Definitionsgleichungen (12) und (13) zerfallen durch Entwicklung der MO nach (14) in Integrale zwischen den Slater-Funktionen,

$$J_{ij} = \sum_{pqrs} \tilde{c}_{pi} c_{qi} \tilde{c}_{rj} c_{sj} \iint dv^1 dv^2 (1/r^{12}) \bar{\chi}_p^1 \chi_q^1 \bar{\chi}_r^2 \chi_s^2$$

$$= \sum_{pqrs} \tilde{c}_{pi} c_{qi} \tilde{c}_{rj} c_{sj} J_{pqrs}, \quad (33)$$

den Coulomb-Integralen, und

$$K_{ij} = \sum_{pqrs} \tilde{c}_{pi} c_{qj} c_{ri} \tilde{c}_{sj} \iint dv^1 dv^2 (1/r^{12}) \bar{\chi}_p^1 \chi_q^1 \chi_r^2 \bar{\chi}_s^2$$

$$= \sum_{pqrs} \tilde{c}_{pi} c_{qj} c_{ri} \tilde{c}_{sj} K_{pqrs}, \quad (34)$$

den Austauschintegralen.

Bei den Coulomb-Integralen J_{pqrs} stammen (p, q) und (r, s) jeweils aus dem gleichen Symmetrieblock, bei den Austauschintegralen K_{pqrs} stammen entsprechend (p, r) und (q, s) jeweils aus dem gleichen Symmetrieblock.

Da die Symmetrieblocke durch einen m -Wert gekennzeichnet sind, gilt für die J -Integrale

$$m_p = m_q \quad \text{und} \quad m_r = m_s \quad (35)$$

und für die K -Integrale

$$m_p = m_r \quad \text{und} \quad m_q = m_s. \quad (36)$$

Daraus folgt in jedem Fall:

$$m_p - m_q = m_r - m_s = M. \quad (37)$$

Im folgenden wird gelegentlich $M \geq 0$ benötigt. Diese Bedingung ist gegebenenfalls durch Umkehrung aller vier Vorzeichen von m erzwingbar. Der Wert des Integrals ändert sich dadurch nicht.

Entsprechend wie bei den Eielektronenzweitrenintegralen können auch bei den vorstehenden Zweielektronenzweitrenintegralen die Slater-Atomfunktionen beliebig auf die beiden Kerne verteilt werden. Man unterscheidet dann vier Haupttypen.

1. Alle vier Basisfunktionen sind am gleichen Kern zentriert. Das Integral ist dann ein Einzentren-Coulomb-Integral und wird kurz auch „ C_1 -Integral“ genannt und

$$a a a a \quad (38)$$

geschrieben.

2. Drei Basisfunktionen sind an einem Kern zentriert, eine am anderen. Dieses Integral heißt Hybridintegral, kurz „ H -Integral“:

$$a a a b. \quad (39)$$

3. An jedem Kern sind zwei Basisfunktionen zentriert. Die Verteilung stimmt mit der der Integrationsvariablen überein. Dieses Integral ist ein Zweizentren-Coulomb-Integral, kurz „ C_2 -Integral“:

$$a a b b, \quad (40)$$

d.h. χ_p^1, χ_q^1 sind am Kern a , χ_r^2, χ_s^2 am Kern b lokalisiert.

4. Wie zuvor sind an jedem Kern zwei Basisfunktionen zentriert, jedoch mit einer anderen Verteilung als derjenigen der Integrationsvariablen. Es handelt sich dann um Austauschintegrale, kurz „ X -Integrale“:

$$a b a b, \quad (41)$$

d.h.: χ_p^1, χ_r^2 sind am Kern a , χ_q^1, χ_s^2 am Kern b lokalisiert.

Die Begriffe „Coulomb-Integral“ und „Austauschintegral“ werden also für verschiedene Dinge benutzt, einmal zur Kennzeichnung der Verteilung der MO auf die Integrationsvariablen (J -, K -Integrale) und zum anderen zur Kennzeichnung der Verteilung der Integrationsvariablen auf die Kerne (C_1 -, C_2 -, H -, X -Integrale).

Diese beiden Unterscheidungsmerkmale zusammen führen zu einer Klassifizierung der Integraltypen in

acht Klassen:

$$J^{C_1}, J^{C_2}, J^H, J^X, K^{C_1}, K^{C_2}, K^H, K^X.$$

Davon werden die C_1 -, C_2 - und H -Integrale zusammen berechnet, so daß im folgenden programmtechnisch nur vier Klassen unterschieden werden müssen:

$$J^{CH}, J^X, K^{CH}, K^X.$$

Tabelle 1 führt die insgesamt 16 Möglichkeiten, vier Slater-Funktionen auf zwei Kerne zu verteilen, auf. Sie zeigt außerdem Symmetrie-Operationen, die das Integral nicht verändern und es erlauben, in der Analysis und im Programm einige der möglichen Verteilungen in jeder Klasse auf andere zurückzuführen.

Tab. 1

Typ	Kombination	Operation	Typ	Kombination	Operation
C_1	$a a a a$	—	H	$a a a b$	—
	$b b b b$	$(S_1) (S_2)$		$a a b a$	(S_2)
C_2	$a a b b$	—		$a b a a$	P
	$b b a a$	(P)		$b a a a$	$P(S_2)$
X	$a b a b$	—		$a b b b$	$P(S_1)$
	$a b b a$	S_2		$b a b b$	$P(S_1) (S_2)$
	$b a a b$	S_1		$b b a b$	(S_1)
	$b a b a$	$S_1 S_2$		$b b b a$	$(S_1) (S_2)$

Hierin bedeutet wieder $wxyz$ ein Integral mit χ_p^1 am Kern w , χ_q^1 am Kern x , χ_r^2 am Kern y , χ_s^2 am Kern z lokalisiert.

Die Operationen sind:

1. Die Substitutionen S_i . Sie vertauschen für den Koordinatensatz i die Zuordnung zu den Kernen und wirken auf zwei Slater-Funktionen und einige Glieder der Entwicklung für den Zweielektronenoperator ($1/r^{12}$). [Details bei der Analyse der Austauschintegrale, folgend Formel (113)].

$$\eta^i \xrightarrow{S_i} -\eta^i. \quad (42)$$

2. Die Paarvertauschung P vertauscht die Zuordnung der Koordinatensätze zu den Slater-Funktionen:

$$(pqrs) \xrightarrow{P} (rspq). \quad (43)$$

In der Tab. 1 stehen einige Operationen in Klammern, um anzudeuten, daß diese Operationen wegen der verwendeten Programmtechniken nicht benutzt werden: Bei der Berechnung der C_1 -, C_2 - und der

H -Integrale werden zunächst Vorräte von

a) Potentialen $\int d\nu^1 \bar{\chi}_p^1 \chi_a^1 (1/r^{12})$ und

b) Funktionswerten χ_p angelegt.

Da es nicht zweckmäßig ist, diese Vorräte doppelt zu haben — χ_p am Kern a und am Kern b , etc. — werden bei den CH -Integralen höchstens Paarvertauschungen vorgenommen.

Für die J -Integrale gelten folgende Symmetriebeziehungen:

$$\begin{aligned} J_{pqrs} &= J_{qprs} = J_{pqsr} = J_{qpsr} = J_{rsqp} \\ &= J_{srpq} = J_{rsqp} = J_{srqp}. \end{aligned} \quad (44)$$

Die Paarvertauschung, d.h. die Vertauschung von je zwei Basisfunktionen, bedeutet nur eine Umstellung der Faktoren [vgl. (33)]. Die Vertauschung von p und q bedeutet die Umstellung von Faktoren und Übergang zum konjugiert Komplexen für χ_p und χ_q . Die Umstellung der Faktoren ist wie zuvor bedeutungslos und der Übergang zum konjugiert Komplexen hat wegen $m_p = m_q$ auch keinen Einfluß auf den Wert des Integrals.

Bei den K -Integralen gelten folgende Symmetrien:

$$K_{pqrs} = K_{qprs} = K_{rsqp} = K_{srqp}. \quad (45)$$

Die K -Integrale sind, wie auch die J -Integrale, reell, so daß eine Vertauschung der Variablen und Übergang zum konjugiert Komplexen, wie das bei den Paarvertauschungen der Fall ist, den Wert des Integrals unverändert läßt [vgl. (34)].

Die Vertauschung von p und q bedeutet wiederum eine Umstellung von Faktoren und einen Übergang zum konjugiert Komplexen für diese beiden Funk-

tionen, d.h.

$$\begin{aligned} \exp \{i \Phi^1 (-m_p + m_q + \mu)\} \\ \rightarrow \exp \{i \Phi^1 (m_p - m_q + \mu)\}, \end{aligned} \quad (46)$$

die jetzt, wenn beide Funktionen aus verschiedenen Symmetrieblocken kommen, zu einer Änderung des Integralwertes führen kann. Dabei rührt μ von der Entwicklung von $1/r^{12}$ her. Eine gleichzeitige Vertauschung von p und q einerseits und r und s andererseits entspricht wieder einer Umstellung von Faktoren und dem Übergang zum konjugiert Komplexen, erhält also das Integral.

Wenn p, q, r, s alle vier aus demselben Symmetrieblock stammen, gilt zusätzlich

$$K_{pqrs} = K_{qprs} = K_{pqsr} = K_{srpq} = K_{rsqp}. \quad (47)$$

Dann hat K dieselbe Symmetrie wie J .

Für die numerischen Integrationen werden später „symmetrische K -Matrizen“, (K_{pqrs}), $1 \leq q, s \leq m$, benötigt ($m =$ Anzahl der Basisfunktionen in

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^m c_{pi} \chi_p,$$

nicht zu verwechseln mit den Quantenzahlen m_p etc.). Dazu werden K_{pqrs} und K_{psrq} gemeinsam berechnet und gemittelt.

Analysis der Eielektronenintegrale

Von den Eielektronenintegralen werden zuerst die Sonderfälle der Einzentrenintegrale behandelt, die unter Verwendung von sphärischen Polarkoordinaten auf einfache Weise vollständig integriert werden können.

Für die Fälle $\langle a|a|a \rangle$, $\langle b|b|b \rangle$ und $\langle a|b|a \rangle$, $\langle b|a|b \rangle$ mit $\kappa = 0$ lautet der analytische Ausdruck für das Integral mit sphärischen Polarkoordinaten, die an dem besetzten Kern zentriert sind [vgl. (19)]:

$$\begin{aligned} I^{\kappa}_{pxq} &= \int_0^{\infty} dr \int_0^{2\pi} d\Phi \int_0^{\pi} d\Theta \sin \Theta r^2 (2\zeta_p)^{n_p+\frac{1}{2}} (2\zeta_q)^{n_q+\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{(2n_p)!(2n_q)!}} r^{n_p+n_q-2} \exp\{-(\zeta_p + \zeta_q)r\} \\ &\quad \cdot \bar{Y}_{l_p}^{m_p}(\Theta, \Phi) Y_{l_q}^{m_q}(\Theta, \Phi) r^{-\kappa}. \end{aligned} \quad (48)$$

Nach Einführung der Abkürzungen*

$$k'' = (2\zeta)^n \sqrt{2\zeta/(2n)!}, \quad N = n_p + n_q, \quad \varrho = \zeta_p + \zeta_q, \quad \varrho > 0 \quad (49)$$

und bei Berücksichtigung der Orthogonalitätsrelationen der Kugelflächenfunktionen (Anhang 2, 41) vereinfacht sich das Integral zu

$$I^{\kappa}_{pxq} = k_p'' k_q'' \delta_{l_p l_q} \delta_{m_p m_q} \int_0^{\infty} dr r^{N-\kappa} \exp\{-\varrho r\}, \quad (50)$$

das, vgl. (Anhang 6, 9)

$$I^{\kappa}_{pxq} = k_p'' k_q'' \delta_{l_p l_q} \delta_{m_p m_q} [(N - \kappa)! / \varrho^{N-\kappa+1}] \quad (51)$$

ergibt.

* Die Definition (49) für ϱ wird stets bei sphärischen Polarkoordinaten gewählt.

Die restlichen sechs Integrale $\langle a|a|b\rangle$, $\langle a|b|a\rangle$, $\langle b|a|a\rangle$, $\langle a|b|b\rangle$, $\langle b|a|b\rangle$, $\langle b|b|a\rangle$ sind eigentliche Zweizentrenintegrale. Dabei tritt der Fall Kern $p = \text{Kern } q$ nur für $\kappa > 0$ auf. Sie können einheitlich mit Hilfe von elliptischen Koordinaten (Anhang 1) behandelt werden, bei denen die Zuordnung der Slater-Funktionen zum Kern a oder b durch das Vorzeichen von η geschieht. Es werden daher Vorzeichenfaktoren eingeführt (diese Vorzeichenfaktoren sind nicht mit den Exponenten am Operator $1/r^x$ zu verwechseln):

$$\begin{aligned} \kappa_p, \kappa_q &= +1, \text{ wenn } \chi_p, \chi_q \text{ am Kern } a \text{ lokalisiert und} \\ \kappa_p, \kappa_q &= -1, \text{ wenn } \chi_p, \chi_q \text{ am Kern } b \text{ lokalisiert sind;} \\ \kappa_x &= +1, \text{ wenn } r^x \text{ im Operator } (1/r^x)^\kappa \text{ vom Kern } a \text{ gemessen wird, d. h.} \\ & \quad x = a, \text{ etc.} \end{aligned} \tag{52}$$

Die Slater-Funktionen haben dann in elliptischen Koordinaten die Form

$$\chi_{p,nlm\zeta\kappa}(\xi, \eta, \Phi) = (2\zeta_p)^{n_p+\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{(2n_p)!}} \left(\frac{R}{2}\right)^{n_p-1} (\xi + \kappa_p \eta)^{n_p-1} \exp\left\{-\frac{R}{2}\zeta_p(\xi + \kappa_p \eta)\right\} \cdot \mathcal{P}_{l_p}^{m_p}((1 + \kappa_p \xi \eta)/(\xi + \kappa_p \eta)) 1/\sqrt{2\pi} \exp\{i m_p \Phi\}. \tag{53}$$

Dabei sind R der Kernabstand und \mathcal{P}_l^m normierte zugeordnete Kugelfunktionen erster Art.

Das Integral lautet dann

$$\begin{aligned} I^{\kappa_p x q} &= \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^+ d\eta \int_0^{2\pi} d\Phi (\xi^2 - \eta^2) (\zeta_p R)^{n_p} (\zeta_q R)^{n_q} \sqrt{\frac{\zeta_p R \zeta_q R}{(2n_p)! (2n_q)!}} \\ & \cdot (\xi + \kappa_p \eta)^{n_p-1} (\xi + \kappa_q \eta)^{n_q-1} \exp\left\{-\frac{R}{2}\zeta_p(\xi + \kappa_p \eta) - \frac{R}{2}\zeta_q(\xi + \kappa_q \eta)\right\} \\ & \cdot \mathcal{P}_{l_p}^{m_p}\left(\frac{1 + \kappa_p \xi \eta}{\xi + \kappa_p \eta}\right) \mathcal{P}_{l_q}^{m_q}\left(\frac{1 + \kappa_q \xi \eta}{\xi + \kappa_q \eta}\right) \frac{1}{2\pi} \exp\{i(-m_p + m_q)\Phi\} \left[\frac{R}{2}(\xi + \kappa_x \eta)\right]^{-\kappa} \end{aligned} \tag{54}$$

Wegen der Orthogonalitätsrelation

$$(1/2\pi) \int_0^{2\pi} d\Phi \exp\{i(-m_p + m_q)\Phi\} = \delta_{m_p m_q} \tag{55}$$

und bei Verwendung der Abkürzungen*

$$\begin{aligned} k''' &= (R\zeta)^n \sqrt{R\zeta(2l+1)(l-m)!(2n)!2(l+m)!}, \\ \varrho_R &= (R/2)(\zeta_p + \zeta_q), \quad \beta_R = (R/2)(\zeta_p - \zeta_q), \quad m = m_p \delta_{m_p m_q}, \quad N \text{ wie in (49)} \end{aligned} \tag{56}$$

werden mit folgender Summendarstellung der zugeordneten normierten Kugelfunktionen 1. Art (Anhang 2, 19 und 34)

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{l_p}^m\left(\frac{1 + \kappa_p \xi \eta}{\xi + \kappa_p \eta}\right) &= \sqrt{\frac{(2l_p+1)(l_p-m)!}{2(l_p+m)!}} (\xi^2 - 1)^{m/2} (1 - \eta^2)^{m/2} \sum_{\nu_p=0}^{[(l-m)/2]} \\ & \cdot \omega_{\nu_p}^{l_p m} (1 + \kappa_p \xi \eta)^{l_p - m - 2\nu_p} (\xi + \kappa_p \eta)^{-l_p + 2\nu_p} \end{aligned} \tag{57}$$

die Einelektronenintegrale zu

$$\begin{aligned} I^{\kappa_p x q} &= k_p''' k_q''' \delta_{m_p m_q} (R/2)^{-\kappa} \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^+ d\eta \exp\{-\varrho_R \xi\} \exp\{-(R/2)(\kappa_p \zeta_p + \kappa_q \zeta_q) \eta\} \\ & \cdot (\xi^2 - 1)^m (1 - \eta^2)^m \sum_{\nu_p} \sum_{\nu_q} \omega_{\nu_p}^{l_p m} \omega_{\nu_q}^{l_q m} (1 + \kappa_p \xi \eta)^{l_p - m - 2\nu_p} \\ & \cdot (1 + \kappa_q \xi \eta)^{l_q - m - 2\nu_q} (\xi + \kappa_p \eta)^{n_p - l_p + 2\nu_p - 1} (\xi + \kappa_q \eta)^{n_q - l_q + 2\nu_q - 1} (\xi + \kappa_x \eta)^{-\kappa} (\xi + \eta) (\xi - \eta). \end{aligned} \tag{58}$$

Die Produkte von ξ und η der zwei letzten Zeilen lassen sich als Doppelsumme schreiben (Anhang 5)

$$\sum_{n=0}^{N-\kappa} \sum_{j=0}^{N-\kappa} a_{nj}^{pxq} \xi^n \eta^j, \tag{59}$$

wobei die Koeffizienten a_{nj}^{pxq} $(N - \kappa + 1)$ -reihige quadratische Matrizen A^{pxq} bilden.

* Die Definition (56) für ϱ wird stets bei elliptischen Koordinaten gewählt.

Der Ansatz (59) setzt einmal voraus, daß $m \geq 0$ ist. Man kann aus den beiden folgenden Gründen bei den Eielektronenintegralen $m \geq 0$ annehmen, d.h. mit $|m|$ rechnen: wegen des Faktors $\delta_{m_p m_q}$ gilt $m_p = m_q = m$ (vgl. (56)). Im Falle $m < 0$ kann mit $(-1)^m \mathcal{P}_l^{|m|}$ gerechnet werden. Im Integral tritt der Faktor $(-1)^m$ zweimal auf und ergibt den Faktor Eins.

Weiterhin kann der Exponent in den Ausdrücken $(\xi + \kappa_x \eta)$, (nach (19) ist $\kappa \in \{0, 1, 2\}$), negativ werden und damit eine binomische Entwicklung verhindern. Die folgende genauere Betrachtung zeigt aber, daß solche Ausdrücke entweder verschwinden oder sich mit anderen Faktoren kompensieren.

In den Fällen $\kappa_x = \kappa_p$ oder $\kappa_x = \kappa_q$, d.h. in den Fällen $\langle a|a|b\rangle$, $\langle a|b|b\rangle$, $\langle b|a|a\rangle$ und $\langle b|b|a\rangle$ wird κ einem der Ausdrücke $n - l + 2\nu - 1$ zugeschlagen, zusammen mit einer Eins von $(\xi + \eta)$ oder $(\xi - \eta)$. Da $2\nu \geq 0$ und κ maximal zwei werden kann, folgt $n - l + 2\nu - \kappa \geq -1$. Davon verdient der Fall $n - l + 2\nu - \kappa = -1$ besondere Beachtung. Er kann nur eintreten, wenn gleichzeitig $l = n - 1$, $\nu = 0$ und $\kappa = 2$ ist. $\kappa = 2$ tritt nur bei den T -Integralen auf, d.h. in den Fällen $\langle a|b|b\rangle$ und $\langle b|a|a\rangle$. Vor I^2_{pxq} steht jedoch, (siehe 32), der Faktor $(n_q - l_q - 1)$, so daß die I^2_{pxq} mit $n - l = 1$ nicht benötigt werden.

In den Fällen $\kappa_x \neq \kappa_p$, κ_q , also in den Fällen $\langle a|b|a\rangle$ und $\langle b|a|b\rangle$, tritt nur $\kappa = 0, 1$ auf. Für $\kappa = 1$ kann dieser Faktor mit $(\xi^2 - \eta^2)$ gekürzt werden.

Der Faktor in der zweiten Exponentialfunktion wird nun abkürzend geschrieben als

$$\tau = (R/2) (\kappa_p \zeta_p + \kappa_q \zeta_q), \quad (60)$$

wobei gilt

κ_p	κ_q	τ
1	1	ϱ_R
1	-1	β_R
-1	1	$-\beta_R$
-1	-1	$-\varrho_R$

(61)

Damit wird

$$I^{\kappa}_{pxq} = k_p''' k_q''' \delta_{m_p m_q} (R/2)^{-\kappa} \sum_{n,j} a_{nj}^{pxq} \int_1^{\infty} d\xi \xi^n \exp\{-\varrho_R \xi\} \int_{-1}^{+1} d\eta \eta^j \exp\{-\tau \eta\}. \quad (62)$$

Für die Integrale wird eine neue Funktion eingeführt (siehe Anhang 10)

$$\varepsilon(n; \alpha) = e^{-\alpha} (n!/\alpha^{n+1}) \sum_{s=0}^n (\alpha^s/s!). \quad (63)$$

Das uneigentliche Integral lautet dann (Anhang 6, 7)

$$\int_1^{\infty} d\xi \xi^n \exp\{-\varrho_R \xi\} = \varepsilon(n; \varrho_R) = F_n(\varrho_R) \quad (64)$$

mit dem $(N - \kappa + 1)$ Elemente enthaltenden Vektor $F(\varrho_R)$ und das η -Integral (Anhang 6, 5)

$$\int_{-1}^{+1} d\eta \eta^j \exp\{-\tau \eta\} = (-1)^{j+1} \varepsilon(j; -\tau) - \varepsilon(j; \tau) = G_j(\tau) \quad (65)$$

mit dem $(N - \kappa + 1)$ Elemente enthaltenden Vektor $G(\tau)$. Im Falle $\tau = \pm \beta_R = 0$ gilt:

$$\int_{-1}^{+1} d\eta \eta^j = \left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{j+1} \text{ für } j \text{ gerade} \\ 0 \text{ für } j \text{ ungerade} \end{array} \right\} = G_j(0) \quad (66)$$

So erhält man schließlich für die Eielektronenintegrale

$$I^{\kappa}_{pxq} = k_p''' k_q''' \delta_{m_p m_q} (R/2)^{-\kappa} \sum_{n,j} a_{nj}^{pxq} F_n(\varrho_R) G_j(\tau), \quad (67)$$

oder in Matrixschreibweise

$$I^{\kappa}_{pxq} = k_p''' k_q''' \delta_{m_p m_q} (R/2)^{-\kappa} \mathbf{F}^t(\varrho_R) \mathbf{A}^{pxq} \mathbf{G}(\tau). \quad (68)$$

Das Kronecker-Symbol $\delta_{m_p m_q}$ führt dazu, daß nur Slater-Funktionen innerhalb eines Symmetrieblocks miteinander kombinieren.

Analysis der Coulomb- und Hybridintegrale

Von den Coulomb- und Hybridintegralen können die Coulomb-Einzentrenintegrale, C_1 , mit räumlichen Polarkoordinaten vollständig analytisch gelöst werden. Bei diesen Integralen sind nämlich alle vier Basisfunktionen am gleichen Kern lokalisiert.

Es ist

$$\begin{aligned} \left. \begin{matrix} J^{C_1} \\ K^{C_1} \end{matrix} \right\}_{pqrs} &= I_{pqrs}^{C_1} = \iint dv^1 dv^2 \frac{1}{r^{12}} \bar{\chi}_p^1 \chi_q^1 \bar{\chi}_r^2 \chi_s^2 \\ &= k_p'' k_q'' k_r'' k_s'' \int_0^\infty dr^1 \int_0^\infty dr^2 (r^1)^{n_p+n_q} (r^2)^{n_r+n_s} \exp\{- (\zeta_p + \zeta_q) r^1\} \cdot \exp\{- (\zeta_r + \zeta_s) r^2\} \cdot \\ &\quad \cdot \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda u_\lambda(r^1, r^2) (4\pi/(2\lambda+1)) \int_{4\pi} d\Omega^1 \int_{4\pi} d\Omega^2 \bar{Y}_{l_p}^{1,m_p} Y_{l_q}^{1,m_q} \bar{Y}_{l_r}^{2,m_r} Y_{l_s}^{2,m_s} Y_\lambda^{1,\mu} \bar{Y}_\lambda^{2,\mu}, \end{aligned} \quad (69)$$

$$\text{mit} \quad u_\lambda(r^1, r^2) = (r^<)^\lambda / (r^>)^{\lambda+1} \quad (70)$$

$$\text{und} \quad r^\geq = \begin{matrix} \text{Max} \\ \text{Min} \end{matrix} \{r^1, r^2\} \quad (71)$$

und unter Verwendung der Laplace-Entwicklung (Anhang 8, 15) für die Elektronenwechselwirkung

$$\frac{1}{r^{12}} = \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda u_\lambda(r^1, r^2) \cdot \frac{4\pi}{(2\lambda+1)} Y_\lambda^\mu(\Theta^1, \Phi^1) \bar{Y}_\lambda^\mu(\Theta^2, \Phi^2). \quad (72)$$

Die Winkelintegration über jede der beiden Elektronenkoordinaten beinhaltet das Produkt von drei Kugelflächenfunktionen (Anhang 4, 5)⁸

$$\begin{aligned} \int_{4\pi} d\Omega^1 \bar{Y}_{l_p}^{1,m_p} Y_{l_q}^{1,m_q} Y_\lambda^{1,\mu} &= (-1)^{m_p-\mu} \int_{4\pi} d\Omega Y_{l_p}^{-m_p} Y_{l_q}^{m_q} \bar{Y}_\lambda^{-\mu} \\ &= (-1)^{m_p-\mu} C(l_p, l_q, \lambda; -m_p, -m_q, -\mu) C(l_p, l_q, \lambda; 0, 0, 0) \cdot \sqrt{(2l_p+1)(2l_q+1)/4\pi(2\lambda+1)} \end{aligned} \quad (73)$$

und

$$\begin{aligned} \int_{4\pi} d\Omega^2 \bar{Y}_{l_r}^{2,m_r} Y_{l_s}^{2,m_s} \bar{Y}_\lambda^{2,\mu} &= (-1)^{\{m_r\}} \int_{4\pi} d\Omega Y_{l_r}^{\mp m_r} Y_{l_s}^{\pm m_s} \bar{Y}_\lambda^\mu \\ &= (-1)^{\{m_s\}} C(l_r, l_s, \lambda; \mp m_r, \pm m_s, \mu) C(l_r, l_s, \lambda; 0, 0, 0) \cdot \sqrt{(2l_r+1)(2l_s+1)/4\pi(2\lambda+1)}. \end{aligned} \quad (74)$$

Die im Anhang 4,4 angeführten Regeln für die Clebsch-Gordon-Koeffizienten vermindern die Zahl der Summanden in den Coulomb-Integralen wesentlich:

$$\begin{aligned} \text{Die 3. Regel fordert} \quad & l_p + l_q + \lambda \quad \text{gerade,} \\ & l_r + l_s + \lambda \quad \text{gerade} \end{aligned} \quad (75)$$

$$\text{und folglich auch} \quad l_p + l_q + l_r + l_s \quad \text{gerade und } \Delta\lambda = 2.$$

$$\text{Die 2. Regel fordert} \quad \text{Max}(|l_p - l_q|, |l_r - l_s|) \leq \lambda \leq \text{Min}(l_p + l_q, l_r + l_s). \quad (76)$$

$$\text{Die 1. Regel fordert} \quad m_p - m_q = \mp (m_r - m_s) = \mu. \quad (77)$$

Bei J^{C_1} folgt wegen $m_p = m_q$ und $m_r = m_s$ immer $\mu = 0$, bei K^{C_1} wegen $m_p = m_r$, $m_q = m_s$ immer $m_p - m_q = m_r - m_s (= M)$.

Da somit die μ -Summe nur das Element $\mu = M$ hat, läuft die λ -Summe ab $|M|$ oder $|M| + 1$, so daß λ die richtige Parität hat, d. h. $(-1)^\lambda = (-1)^{l_p+l_q}$ ist.

$$\begin{aligned} \text{Deshalb gilt} \quad \lambda_{\min} &= \text{Max}(|l_p - l_q|, |l_r - l_s|, \left\{ \begin{matrix} |M| \\ |M| + 1 \end{matrix} \right\}), \\ \lambda_{\max} &= \text{Min}(l_p + l_q, l_r + l_s). \end{aligned} \quad (78)$$

Nach Einführung folgender Definitionen [vgl. auch (49) und (56)]

$$\begin{aligned} k' &= k'' \sqrt{\frac{2l+1}{2}} = (2\zeta)^n \sqrt{\frac{2\zeta(2l+1)}{(2n)!2}}, \quad N = n_p + n_q, \quad N' = n_r + n_s, \\ \varrho &= \zeta_p + \zeta_q, \quad \varrho' = \zeta_r + \zeta_s, \quad \varrho > 0, \quad \varrho' > 0 \end{aligned} \quad (79)$$

vereinfachen sich die Einzentren-Coulomb-Integrale dann zu

$$\begin{aligned} I^{C_1} &= k_p' k_q' k_r' k_s' (-1)^{\{m_q+m_r\}} \sum_{\lambda} \left(\frac{2}{2\lambda+1} \right)^2 C C' C'' C''' \int_0^{\infty} dr^1 \int_0^{\infty} dr^2 (r^1)^N (r^2)^{N'} u_{\lambda}(r^1, r^2) e^{-\varrho r^1} e^{-\varrho' r^2} \\ &= k_p' k_q' k_r' k_s' \left\{ \begin{matrix} (-1)^{m_q+m_r} \\ 1 \end{matrix} \right\} \sum_{\lambda} T^{\lambda} I^{\lambda}. \end{aligned} \quad (80)$$

Dabei sind die C, C', C'', C''' die entsprechenden Clebsch-Gordon-Koeffizienten, die T^{λ} das Produkt dieser vier Koeffizienten zusammen mit den λ -Koeffizienten und die I^{λ} die Doppelintegrale.

Durch Aufspalten der Integrationsgrenzen des inneren Integrals erhält man folgende Summe

$$I^{\lambda} = \int_0^{\infty} dr^1 (r^1)^{N-\lambda-1} e^{-\varrho r^1} \int_0^{r^1} dr^2 (r^2)^{N'+\lambda} e^{-\varrho' r^2} + \int_0^{\infty} dr^1 (r^1)^{N+\lambda} e^{-\varrho r^1} \int_{r^1}^{\infty} dr^2 (r^2)^{N'-\lambda-1} e^{-\varrho' r^2}$$

die bei Änderung der Integration im 2. Summanden (Anhang 7) in

$$I^{\lambda} = I_1^{\lambda} + I_2^{\lambda}, \quad I_2^{\lambda} = \int_0^{\infty} dr^1 (r^1)^{N'-\lambda-1} e^{-\varrho' r^1} \int_0^{r^1} dr^2 (r^2)^{N+\lambda} e^{-\varrho r^2} \quad (81)$$

übergeht. I_1^{λ} und I_2^{λ} unterscheiden sich dann nur durch Vertauschung der Striche an N und ϱ .

Die Analyse wird jetzt nur noch am Beispiel I_1^{λ} weitergeführt. Durch die Substitutionen

$$\begin{aligned} r^2 &= r^1 x, & dr^2 &= r^1 dx \\ r^1 &= r \end{aligned} \quad (82)$$

und

wird

$$I_1^{\lambda} = \int_0^{\infty} dr r^{N+N'} e^{-\varrho r} \int_0^1 dx x^{N'+\lambda} e^{-\varrho' r x}. \quad (83)$$

Das 2. Integral ergibt (Anhang 6, 8)

$$\int_0^1 dx x^{N'+\lambda} e^{-\varrho' r x} = \frac{(N'+\lambda)!}{(\varrho' r)^{N'+\lambda+1}} \left[1 - e^{-\varrho' r} \sum_{s=0}^{N'+\lambda} \frac{(\varrho' r)^s}{s!} \right] = \frac{(N'+\lambda)!}{(\varrho' r)^{N'+\lambda+1}} - \varepsilon(N'+\lambda, \varrho' r). \quad (84)$$

Dann läßt sich auch die letzte Integration durchführen (Anhang 6, 9)

$$I_1^{\lambda} = \frac{(N'+\lambda)!}{(\varrho')^{N'+\lambda-1}} \left[\frac{(N-\lambda-1)!}{\varrho^{N-\lambda}} - \frac{1}{(\varrho+\varrho')^{N-\lambda}} \sum_{s=0}^{N'+\lambda} \frac{(N-\lambda-1+s)!}{s!} \left(\frac{\varrho'}{\varrho+\varrho'} \right)^s \right]. \quad (85)$$

Zusammenfassung: Die Endformel der Coulomb-Integrale des Typ C_1 ist (80), die I^{λ} in (80) setzen sich nach (81) zusammen aus I_1^{λ} , Endformel (85), und I_2^{λ} , Endformel ebenfalls (85), nur mit Vertauschung von N und N' sowie ϱ und ϱ' .

Die Coulomb-Zweizentrenintegrale, C_2 , und die Hybridintegrale, H , werden gemeinsam behandelt. Dabei werden wie bei den Coulomb-Einzentrenintegralen die Integrationen über die erste Elektronen-koordinate in räumlichen Polarkoordinaten durchgeführt, für die Integration über die zweite Elektronen-koordinate aber elliptische Koordinaten benutzt, an die sich schließlich eine doppelte numerische Integration nach der Gaußschen Methode anschließt.

Die zu berechnenden Integrale lauten

$$I^{C_2, H} = \left\{ \begin{matrix} J^{C_2, H} \\ K^{C_2, H} \end{matrix} \right\} = \iint dv^1 dv^2 \frac{1}{r^{12}} \bar{\chi}_p^1 \chi_q^1 \left\{ \begin{matrix} \bar{\chi}_r^2 \chi_s^2 \\ \chi_r^2 \bar{\chi}_s^2 \end{matrix} \right\}. \quad (86)$$

Dabei sind $-\chi_p$ und χ_q — und/oder $-\chi_r$ und χ_s — am gleichen Kern lokalisiert.

Wenn p, q an verschiedenen Kernen lokalisiert sind, also r, s am gleichen, dann wird eine Paarvertauschung vorgenommen, die das Integral nicht verändert, $(p' q' r' s') = (r s p q)$. Nunmehr wird das Integral nach seinen Variablen aufgespalten

$$I^{C_2, H} = \int dv^2 U^2_{pq} \chi_{r^2}^{(-)} \chi_{s^2}^{(-)} \exp\{-i \Phi^2 M\}, \quad (87)$$

mit dem durch das erste Elektron erzeugten Potential

$$U^2_{pq} = \int dv^1 (1/r^{12}) \bar{\chi}_{p^1} \chi_{q^1} \exp\{+i \Phi^2 M\} \quad \text{und} \quad M = m_p - m_q. \quad (88)$$

In räumlichen Polarkoordinaten mit dem Ursprung an dem Kern, an dem das gemeinsame Basisfunktionenpaar lokalisiert ist, lautet U^2 vollständig (mit k'' und N aus (49) und der Laplace-Entwicklung (72)) für $1/r^{12}$

$$U^2_{pq} = \int_0^\infty dr^1 (r^1)^2 \int_{4\pi} d\Omega^1 k_{p''} k_{q''} (r^1)^{n_p+n_q-2} \exp\{-(\zeta_p + \zeta_q) r^1\} \cdot \\ \cdot \bar{Y}_{l_p}^{1, m_p} Y_{l_q}^{1, m_q} \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-\lambda}^\lambda u_\lambda(r^1, r^2) \cdot \frac{4\pi}{(2\lambda+1)} Y_\lambda^{1, \mu} \bar{Y}_\lambda^{2, \mu} \exp\{i \Phi^2 M\}. \quad (89)$$

Unter Verwendung der Eigenschaften von Integralen über Dreifachprodukte von Kugelflächenfunktionen (Anhang 4, 5) erhält man dann [k' aus (79)]

$$U^2_{pq} = \int_0^\infty dr^1 k_{p'} k_{q'} (r^1)^N \exp\{-(\zeta_p + \zeta_q) r^1\} \sum_{\lambda=0}^\infty \sum_{\mu=-1}^\lambda u_\lambda(r^1, r^2) \frac{4\sqrt{\pi}}{(2\lambda+1)^{\frac{3}{2}}} \bar{Y}_\lambda^{2, \mu} (-1)^{m_p-\mu} \\ \cdot C(l_p, l_q, \lambda; 0, 0, 0) C(l_p, l_q, \lambda; -m_p, m_q, -\mu) \exp\{i \Phi^2 M\}. \quad (90)$$

Wegen der Regeln für die Clebsch-Gordon-Koeffizienten gilt wiederum, daß die μ -Summe nur das Element $\mu = m_p - m_q = M$ hat, sowie

$$\lambda_{\min} \leq \lambda \leq \lambda_{\max}; \quad \Delta\lambda = 2, \\ \lambda_{\min} = \text{Max}(|M| + \nu, |l_p - l_q|); \quad \nu = \begin{cases} 0 & \text{wenn } |M| + |l_p - l_q| \text{ gerade,} \\ 1 & \text{wenn } |M| + |l_p - l_q| \text{ ungerade,} \end{cases} \quad (91) \\ \lambda_{\max} = l_p + l_q.$$

Gleichbedeutend mit der ν -Bedingung ist $\nu = \begin{cases} 0 & \text{wenn } |M| + \lambda_{\max} \text{ gerade,} \\ 1 & \text{wenn } |M| + \lambda_{\max} \text{ ungerade.} \end{cases}$

Mit der Abkürzung

$$T^{\lambda}_{pq} = (1/(2\lambda+1)) C(l_p, l_q, \lambda; -m_p, m_q, -M) C(l_p, l_q, \lambda; 0, 0, 0) \quad (92)$$

wird unter Verwendung von normierten zugeordneten Kugelfunktionen 1. Art

$$U^2_{pq} = \int_0^\infty dr^1 k_{p'} k_{q'} (r^1)^N \exp\{-(\zeta_p + \zeta_q) r^1\} (-1)^{m_q} \sum_{\lambda=\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} T^{\lambda}_{pq} u_\lambda(r^1, r^2) 2\sqrt{2/(2\lambda+1)} \mathcal{P}_\lambda^M(\cos \Theta^2). \quad (93)$$

Um u_λ auflösen zu können, wird ähnlich wie in (82) substituiert:

$$r^1 = r x, \quad dr^1 = r dx \quad \text{und} \quad r^2 = r, \quad (94) \\ u_\lambda(r^1, r^2) = \frac{1}{r} \begin{cases} x^\lambda & \text{wenn } r^1 < r^2, \\ x^{-\lambda-1} & \text{wenn } r^1 > r^2 \end{cases}$$

und das x -Integral aufgespalten:

$$U_{pq}(r, \Theta) = k_{p'} k_{q'} r^N \sum_\lambda T^{\lambda}_{pq} 2\sqrt{2/(2\lambda+1)} \mathcal{P}_\lambda^M(\cos \Theta) (-1)^{m_q} \cdot \\ \cdot \left[\int_0^1 dx x^{N+\lambda} \exp\{-r(\zeta_p + \zeta_q)x\} + \int_1^\infty dx x^{N-\lambda-1} \exp\{-r(\zeta_p + \zeta_q)x\} \right]. \quad (95)$$

Wegen $0 \leq |l_p - l_q| \leq \lambda \leq l_p + l_q \leq N - 2$ ist $0 < N + \lambda$ und $0 < N - \lambda - 1$. (96)

Damit sind beide x -Integrale lösbar (Anhang 6).

Mit den Definitionen $\alpha = r(\zeta_p + \zeta_q)$,

$$E_\nu(\alpha) = \int_0^1 x^\nu e^{-\alpha x} dx = \nu!/\alpha^{\nu+1} - \varepsilon(\nu; \alpha), \quad A_\nu(\alpha) = \int_1^\infty x^\nu e^{-\alpha x} dx = \varepsilon(\nu; \alpha) \quad (97)$$

erhält man dann

$$U_{pq}(r, \Theta) = (-1)^{m_q} k_p' k_q' r^N \sum_\lambda T^\lambda_{pq} 2 \sqrt{2/(2\lambda + 1)} \mathcal{P}_{\lambda^M}(\cos \Theta) [E_{N+\lambda}(\alpha) + A_{N-\lambda-1}(\alpha)]. \quad (98)$$

Unter Verwendung dieses Potentials kann nun das Integral $I^{C_2, H}$ berechnet werden, wofür sich wieder elliptische Koordinaten gut eignen. Dabei hängt die Transformation in elliptische Koordinaten davon ab, an welchem Kern χ_p und χ_q lokalisiert sind (vgl. Definition von κ_p, κ_q in (52)):

$$r = (R/2)(\xi + \kappa_p \eta), \quad \alpha = (R/2)(\zeta_p + \zeta_q)(\xi + \kappa_p \eta) = \varrho_R(\xi + \kappa_p \eta), \quad \cos \Theta = (1 + \kappa_p \xi \eta)/(\xi + \kappa_p \eta). \quad (99)$$

Mit der Abkürzung

$$k = (\zeta R)^n \sqrt{\frac{\zeta R(2l + 1)}{2(2n)!}} = k' \left(\frac{R}{2}\right)^{n+\frac{1}{2}} \quad (100)$$

(und somit, vgl. (56), $k''' = k \sqrt{(l-m)!/(l+m)!}$)

lautet dann das in elliptische Koordinaten transformierte Potential

$$U_{pq}(\xi^2, \eta^2) = (-1)^{m_q} \frac{4}{R} k_p k_q (\xi + \kappa_p \eta)^N \sum_\lambda T^\lambda_{pq} \sqrt{\frac{2}{2\lambda + 1}} \cdot \mathcal{P}_{\lambda^M} \left(\frac{1 + \kappa_p \xi \eta}{\xi + \kappa_p \eta} \right) \{E_{N+\lambda}[\varrho_R(\xi + \kappa_p \eta)] + A_{N-\lambda-1}[\varrho_R(\xi + \kappa_p \eta)]\} \quad (101)$$

und die Coulomb- und Hybridintegrale

$$I^{C_2, H} = \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta \int_0^{2\pi} d\Phi (R/2)^3 (\xi^2 - \eta^2) U_{pq}(\xi, \eta) \overset{(-)}{\chi}_r(\xi, \eta, \Phi) \overset{(-)}{\chi}_s(\xi, \eta, \Phi) \exp\{-i\Phi M\}. \quad (102)$$

Zur Berechnung der geschweiften Klammer in (101) siehe Anhang 10, (16).

Mit den unnormierten zugeordneten Kugelfunktionen P_l^m und

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{p, nlm \zeta \kappa}(\xi, \eta) &= (\xi + \kappa_p \eta)^{n-1} \exp\{-\frac{1}{2} R \zeta_p (\xi + \kappa_p \eta)\} k_p''' P_{l_p}^{m_p} \left(\frac{1 + \kappa_p \xi \eta}{\xi + \kappa_p \eta} \right) \\ &= \chi_{p, nlm \zeta \kappa}(\xi, \eta, \Phi) (R/2)^{\frac{1}{2}} \sqrt{2\pi} \exp\{-i m_p \Phi\} \quad [\text{vgl. (53)}] \end{aligned} \quad (103)$$

wird

$$I^{C_2, H} = \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta \int_0^{2\pi} d\Phi (\xi^2 - \eta^2) U_{pq}(\xi, \eta) \tilde{\chi}_r(\xi, \eta) \tilde{\chi}_s(\xi, \eta) \exp\{i\Phi(\mp m_r \pm m_s - M)\} \cdot 1/2\pi. \quad (104)$$

Die Φ -Integration liefert die Existenzbedingung $M = \mp(m_r - m_s)$. Für die $J^{C_2, H}$ -Integrale lautet sie $M = -m_r + m_s$ und ist wegen $M = m_p - m_q = 0$; $m_r = m_s$ stets erfüllt.

Für die $K^{C_2, H}$ -Integrale lautet sie $M = m_r - m_s = m_p - m_q$ und ist wegen $m_p = m_r$; $m_q = m_s$ ebenfalls stets erfüllt. Somit wird

$$I^{C_2, H} = \int_1^\infty d\xi \int_{-1}^{+1} d\eta (\xi^2 - \eta^2) U_{pq}(\xi, \eta) \tilde{\chi}_r(\xi, \eta) \tilde{\chi}_s(\xi, \eta). \quad (105)$$

Die verbleibenden zwei Integrationen werden numerisch nach der Gaußschen Methode durchgeführt. Die dafür erforderlichen Integrationsgrenzen -1 und $+1$ sind für die η -Variable gegeben, und für die ξ -Variable erhält man sie durch die Substitution

$$\xi = \frac{1 + \beta}{1 - \beta t}, \quad t = \frac{\xi - \beta - 1}{\beta \xi}, \quad d\xi = \frac{\xi^2 \beta}{\beta + 1} dt, \quad |t| \leq 1. \quad (106)$$

Dieses β ist nicht mit der gelegentlich verwendeten Linearkombination der ζ -Parameter zu verwechseln. Es stellt vielmehr einen der Rechnung vorzugebenden Abschneideparameter für ξ dar:

An der oberen t -Grenze gilt $\xi_{\max} = (1 + \beta)/(1 - \beta)$. Für $\beta = 0$ gilt $\xi_{\max} = 1 = \xi_{\min}$ und das Integral verschwindet; für $\beta \rightarrow 1$ gilt $\xi_{\max} \rightarrow \infty$. Die Substitution (106) sorgt gleichzeitig für eine wünschenswerte stärkere Bewichtung des kernnahen Bereiches $\xi \gtrsim 1$.

Die Verwendung der Gauß-Laguerreschen Quadraturformel für das ξ -Integral, die die Substitution und das Abschneiden bei ξ_{\max} vermied, hätte den Nachteil, daß zwei Tabellen von Stützstellen und Gewichtungsfaktoren benötigt würden.

Allgemein wird die Gaußsche Integration nach der Formel

$$\int_{-1}^{+1} f(\eta) d\eta = \sum_{i=1}^{n_\eta} w_i f(\eta_i) \quad (107)$$

durchgeführt, mit den Stützstellen η_i , die aus den Wurzeln der Legendre-Polynome vom Grade n und den Gewichten w_i , die mit Hilfe eines linearen Gleichungssystems bestimmt werden⁹.

Die ξ -Integration erhält nach der Substitution die Form

$$\int_1^\infty d\xi g(\xi) = \frac{\beta}{\beta + 1} \sum_{i=1}^{n_\xi} w_i \xi_i^2 g(\xi_i), \quad (108)$$

worin $\xi_i = (1 + \beta)/(1 - \beta t_i)$ und t_i die Stützstellen sind. Als Ergebnis beider Integrationen erhält man schließlich

$$I^{C..H} = \sum_{i=1}^{n_\xi} \frac{4}{R} \frac{\beta}{1 + \beta} w_i \sum_{j=1}^{n_\eta} \frac{R}{4} U(\xi_i, \eta_j) \xi_i^2 (\xi_i^2 - \eta_j^2) \cdot \tilde{\chi}_r(\xi_i, \eta_j) \tilde{\chi}_s(\xi_i, \eta_j) w_j. \quad (109)$$

Analysis der Austauschintegrale

Die noch fehlenden Zweizentrenintegrale, die Austauschintegrale, können in elliptischen Koordinaten bis auf eine Integration analytisch integriert werden. Die zu berechnenden Integrale lauten:

$$I^X = \left\{ \begin{matrix} J^X \\ K^X \end{matrix} \right\} = \iint dv^1 dv^2 \frac{1}{r_{12}} \bar{\chi}_p^1 \chi_q^1 \chi_r^2 \chi_s^2. \quad (110)$$

Dabei sind die χ_p und χ_q , wie auch die χ_r und χ_s an verschiedenen Kernen lokalisiert.

Die Elektronenwechselwirkung kann in elliptischen Koordinaten durch die Neumann-Entwicklung dargestellt werden (Anhang 8, 9)

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{4}{R} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} (-1)^\mu \frac{(\lambda - \mu)!}{(\lambda + \mu)!} P_{\lambda}^{\mu}(\xi^<) Q_{\lambda}^{\mu}(\xi^>) \mathcal{P}_{\lambda}^{\mu}(\eta^1) \mathcal{P}_{\lambda}^{\mu}(\eta^2) \exp\{i\mu(\Phi^1 - \Phi^2)\}. \quad (111)$$

Hierin sind $\xi^> = \text{Max}(\xi^1, \xi^2)$, $\xi^< = \text{Min}(\xi^1, \xi^2)$, $P_{\lambda}^{\mu}(\xi)$, $Q_{\lambda}^{\mu}(\xi)$ die unnormierten zugeordneten Kugelfunktionen erster und zweiter Art für $\xi > 1$ und $\mathcal{P}_{\lambda}^{\mu}(\eta)$ die normierten zugeordneten Kugelfunktionen erster Art für $|\eta| \leq 1$. Im folgenden wird für q und s die Beziehung (Anhang 2,36) $\mathcal{P}_l^m(x) = (-1)^m \mathcal{P}_l^{-m}(x)$ ausgenutzt. Das Austauschintegral in elliptischen Koordinaten lautet dann

$$\begin{aligned} I^X &= \frac{4}{R} k_p''' + k_q''' - k_r''' + k_s''' - \int_1^\infty d\xi^1 \int_{-1}^{+1} d\eta^1 \int_0^{2\pi} d\Phi^1 ((\xi^1)^2 - (\eta^1)^2) \int_1^\infty d\xi^2 \int_{-1}^{+1} d\eta^2 \int_0^{2\pi} d\Phi^2 ((\xi^2)^2 - (\eta^2)^2) \cdot \\ &\cdot \left(\frac{R}{2}\right)^6 \left(\frac{R}{2}\right)^{-6} (\xi^1 + \eta^1)^{n_p-1} (\xi^1 - \eta^1)^{n_q-1} (\xi^2 + \eta^2)^{n_r-1} (\xi^2 - \eta^2)^{n_s-1} \\ &\cdot P_{l_p}^{m_p} \left(\frac{1 + \xi^1 \eta^1}{\xi^1 + \eta^1}\right) P_{l_q}^{-m_q} \left(\frac{1 - \xi^1 \eta^1}{\xi^1 - \eta^1}\right) P_{l_r}^{-m_r} \left(\frac{1 + \xi^2 \eta^2}{\xi^2 + \eta^2}\right) P_{l_s}^{-m_s} \left(\frac{1 - \xi^2 \eta^2}{\xi^2 - \eta^2}\right) \\ &\cdot \exp\{-\frac{1}{2} R \zeta_p(\xi^1 + \eta^1)\} \exp\{-\frac{1}{2} R \zeta_q(\xi^1 - \eta^1)\} \exp\{-\frac{1}{2} R \zeta_r(\xi^2 + \eta^2)\} \\ &\cdot \exp\{-\frac{1}{2} R \zeta_s(\xi^2 - \eta^2)\} \cdot (-1)^{m_q + m_s} \\ &\cdot \frac{1}{(2\pi)^2} \exp\{-i(m_p - m_q)\Phi^1\} \exp\{\mp i(m_r - m_s)\Phi^2\} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\lambda}^{\lambda} (-1)^\mu \frac{(\lambda - \mu)!}{(\lambda + \mu)!} \\ &\cdot \kappa_{p q}^{\lambda-\mu} \kappa_{r s}^{\lambda-\mu} P_{\lambda}^{\mu}(\xi^<) Q_{\lambda}^{\mu}(\xi^>) \mathcal{P}_{\lambda}^{\mu}(\eta^1) \mathcal{P}_{\lambda}^{\mu}(\eta^2) \exp\{i\mu\Phi^1\} \exp\{-i\mu\Phi^2\}. \end{aligned} \quad (112)$$

Dabei wurden die Definitionen

$$k'''+ = (\zeta R)^n \sqrt{\frac{(\zeta R) (2l+1) (l-m)!}{2(2n)! (l+m)!}}, \quad k'''+ - = (\zeta R)^n \sqrt{\frac{(\zeta R) (2l+1) (l+m)!}{2(2n)! (l-m)!}} \quad [\text{vgl. (56)}] \quad (113)$$

und $\kappa_{pq} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } p \text{ an } a \text{ und } q \text{ an } b \\ -1 & \text{wenn } p \text{ an } b \text{ und } q \text{ an } a \end{cases}$ lokalisiert sind

benutzt. Entsprechendes gilt für κ_{rs} .

Bei einer anderen Verteilung der STO auf die beiden Kerne, z. B. *baab*, führt die Substitution S_1 [vgl. (42)] $\eta^1 \rightarrow -\eta^1$ im einzelnen zu $\eta^{1'} = -\eta^1$, $d\eta^{1'} = -d\eta^1$ und \int_{-1}^{+1} . Der zweite und der dritte Effekt heben sich gegenseitig auf. Nach der Umbenennung $\eta^{1'} \rightarrow \eta^1$ haben sich die Vorzeichen aller η^1 im Integranden geändert. Diese Änderung soll aber für $\mathcal{P}_\lambda^\mu(\eta^1)$ nicht stattfinden und muß durch den Faktor $\kappa_{pq}^{\lambda-\mu}$ rückgängig gemacht werden, da $\mathcal{P}_\lambda^\mu(-\eta) = (-1)^{\lambda-\mu} \mathcal{P}_\lambda^\mu(\eta)$ ist.

Die Φ -Integrale liefern wieder die Existenzbedingungen

$$\mu = m_p - m_q = \mp (m_r - m_s).$$

Für J^X gilt $m_p = m_q$ und $m_r = m_s$. Damit sind die Bedingungen stets mit $\mu = 0$ erfüllt.

Für K^X gilt $m_p = m_r$ und $m_q = m_s$, und die Bedingungen sind ebenfalls erfüllt.

Zwei weitere Folgerungen betreffen die Summe und die Reihe:

1. Die μ -Summe hat nur das Element $\mu = m_p - m_q = M$.
2. Die λ -Reihe geht erst ab $|M|$.

Da $M \geq 0$ benötigt wird, müssen gegebenenfalls alle vier m -Vorzeichen geändert werden. Mit

$$\varrho_R = \frac{1}{2} R (\zeta_p + \zeta_q); \quad \varrho'_R = \frac{1}{2} R (\zeta_r + \zeta_s), \quad \beta_R = \frac{1}{2} R (\zeta_p - \zeta_q), \quad \beta'_R = \frac{1}{2} R (\zeta_r - \zeta_s)$$

[vgl. (56)] vereinfacht sich das Austauschintegral dann zu

$$\begin{aligned} I^X &= \frac{4}{R} k_p'''+ + k_q'''+ - k_r'''+ + k_s'''+ - \sum_{\lambda=M}^{\infty} (\kappa_{pq} \kappa_{rs})^{\lambda-M} (-1)^M \frac{(\lambda-M)!}{(\lambda+M)!} \int_1^{\infty} d\xi^1 \int_{-1}^{+1} d\eta^1 \int_1^{\infty} d\xi^2 \int_{-1}^{+1} d\eta^2 \\ &\cdot (\xi^1 + \eta^1)^{n_p} (\xi^1 - \eta^1)^{n_q} (\xi^2 + \eta^2)^{n_r} (\xi^2 - \eta^2)^{n_s} P_\lambda^M(\xi^<) Q_\lambda^M(\xi^>) (-1)^{m_q + m_s} \\ &\cdot P_{l_p}^{m_p} \left(\frac{1 + \xi^1 \eta^1}{\xi^1 + \eta^1} \right) P_{l_q}^{-m_q} \left(\frac{1 - \xi^1 \eta^1}{\xi^1 - \eta^1} \right) P_{l_r}^{m_r} \left(\frac{1 + \xi^2 \eta^2}{\xi^2 + \eta^2} \right) P_{l_s}^{-m_s} \left(\frac{1 - \xi^2 \eta^2}{\xi^2 - \eta^2} \right) \\ &\cdot \exp\{-\varrho_R \xi^1\} \exp\{-\varrho'_R \xi^2\} \exp\{-\beta_R \eta^1\} \exp\{-\beta'_R \eta^2\} \mathcal{P}_\lambda^M(\eta^1) \mathcal{P}_\lambda^M(\eta^2). \end{aligned} \quad (114)$$

Mit der Summenentwicklung der zugeordneten Kugelfunktionen erster Art (Anhang 2, 19)

$$P_l^m \left(\frac{1 \pm \xi \eta}{\xi \pm \eta} \right) = \{(\xi^2 - 1) (1 - \eta^2)\}^{m/2} \sum_{\nu=0}^{[(l-m)/2]} \omega_\nu^l P_\nu^m (1 \pm \xi \eta)^{l-m-2\nu} (\xi \pm \eta)^{-l+2\nu} \quad (115)$$

erhält man für das Austauschintegral

$$I^X = (4/R) k_p'''+ + k_q'''+ - k_r'''+ + k_s'''+ - (-1)^{m_q + m_s} \sum_{\lambda=M}^{\infty} I_\lambda^X (\kappa_{pq} \kappa_{rs})^{\lambda-M}, \quad (116)$$

mit

$$\begin{aligned} I_\lambda^X &= (-1)^M \frac{(\lambda-M)!}{(\lambda+M)!} \int_1^{\infty} d\xi^1 \int_{-1}^{+1} d\eta^1 \int_1^{\infty} d\xi^2 \int_{-1}^{+1} d\eta^2 P_\lambda^M(\xi^<) Q_\lambda^M(\xi^>) \cdot \\ &\cdot (\xi^1 + \eta^1)^{n_p} (\xi^1 - \eta^1)^{n_q} (\xi^2 + \eta^2)^{n_r} (\xi^2 - \eta^2)^{n_s} \{((\xi^1)^2 - 1) (1 - (\eta^1)^2) ((\xi^2)^2 - 1) (1 - (\eta^2)^2)\}^{M/2} \cdot \\ &\cdot \sum_{\nu_p=0}^{[(l_p-m_p)/2]} \sum_{\nu_q=0}^{[(l_q+m_q)/2]} \omega_{\nu_p}^{l_p m_p} \omega_{\nu_q}^{l_q m_q} (1 + \xi^1 \eta^1)^{l_p-m_p-2\nu_p} (1 - \xi^1 \eta^1)^{l_q+m_q-2\nu_q} (\xi^1 + \eta^1)^{-l_p+2\nu_p} (\xi^1 - \eta^1)^{-l_q+2\nu_q} \\ &\cdot \sum_{\nu_r=0}^{[(l_r-m_r)/2]} \sum_{\nu_s=0}^{[(l_s+m_s)/2]} \omega_{\nu_r}^{l_r m_r} \omega_{\nu_s}^{l_s m_s} (1 + \xi^2 \eta^2)^{l_r-m_r-2\nu_r} (1 - \xi^2 \eta^2)^{l_s+m_s-2\nu_s} (\xi^2 + \eta^2)^{-l_r+2\nu_r} (\xi^2 - \eta^2)^{-l_s+2\nu_s} \\ &\cdot \exp\{-\varrho_R \xi^1\} \exp\{-\varrho'_R \xi^2\} \exp\{-\beta_R \eta^1\} \exp\{-\beta'_R \eta^2\} \mathcal{P}_\lambda^M(\eta^1) \mathcal{P}_\lambda^M(\eta^2). \end{aligned} \quad (117)$$

Dabei ist $\bar{m} = -m$.

Mit den Definitionen $N = n_p + n_q$, $N' = n_r + n_s$ [vgl. (49)] und Sammeln aller Terme mit $(\xi \pm \eta)$ und $(1 \pm \xi \eta)$ kann man diese als doppelte Potenzreihe in den ξ und η schreiben, wobei die a_{nj}^{pq} durch Koeffizientenvergleich erhalten werden [vgl. auch (59)]

$$\sum_{n=0}^{N-M} \sum_{j=0}^{N-M} a_{nj}^{pq} (\xi^1)^n (\eta^1)^j = \sum_{\nu_p, \nu_q} \omega_{\nu_p}^{l_p m_p} \omega_{\nu_q}^{l_q m_q} (1 + \xi^1 \eta^1)^{l_p - m_p - 2\nu_p} \cdot (1 - \xi^1 \eta^1)^{l_q + m_q - 2\nu_q} (\xi^1 + \eta^1)^{n_p - l_p + 2\nu_p} (\xi^1 - \eta^1)^{n_q - l_q + 2\nu_q} \quad (118)$$

Ein entsprechender Ansatz gilt für die Größen mit den Indizes $(2, r, s)$.

Auf die Berechnung der a_{nj}^{pq} -Matrizen wird im Anhang 5 eingegangen.

Damit ist das Integral faktorisiert und das η -Integral kann berechnet werden, für das folgende Abkürzung eingeführt wird:

$$B_j^{M\lambda}(\beta_R) = \int_{-1}^{+1} d\eta^1 (\eta^1)^j \exp\{-\beta_R \eta^1\} (1 - (\eta^1)^2)^{M/2} \mathcal{P}_\lambda^M(\eta^1). \quad (119)$$

Für den Sonderfall $\beta_R = 0$ ergibt sich hieraus ein Abbrechen der λ -Reihe bei N :

Man kann nämlich schreiben (Beweis im Anhang 9):

$$(1 - \eta^2)^{M/2} \eta^j = \sum_{l=M}^{j+M} A_j^{Ml} \mathcal{P}_l^M(\eta), \quad (120)$$

mit geeigneten Koeffizienten A_j^{Ml} .

Wird jetzt auf beiden Seiten mit $\mathcal{P}_\lambda^M(\eta)$ multipliziert und von -1 bis $+1$ über η integriert, so ergibt sich

$$B_j^{M\lambda}(0) = \sum_{l=M}^{j+M} A_j^{Ml} \int_{-1}^{+1} d\eta \mathcal{P}_\lambda^M(\eta) \mathcal{P}_l^M(\eta) = \sum_{l=M}^{j+M} A_j^{Ml} \delta_{\lambda l} = \begin{cases} A_j^{M\lambda} & \text{für } M \leq \lambda \leq j + M, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (121)$$

Wegen $j \leq N - M$ folgt insbesondere $\lambda \leq N$. Es ist also

$$I_\lambda^X = 0 \quad \text{für } \beta = 0 \quad \text{und } \lambda > N. \quad (122)$$

Mit der Entwicklung (Anhang 2, 19 und 34) der zugeordneten normierten Kugelfunktionen, der Beziehung (Anhang 2, 36)

$$\mathcal{P}_\lambda^M(\eta) = (-1)^M \mathcal{P}_{\lambda-M}^M(\eta) \quad (123)$$

und der Abkürzung

$$C_{\lambda M} = \sqrt{(2\lambda + 1)(\lambda + M)!/2(\lambda - M)!} \quad (124)$$

lautet das η -Integral allgemein

$$B_j^{M\lambda}(\beta_R) = (-1)^M C_{\lambda M} \sum_{\nu=0}^{[(\lambda+M)/2]} \omega_{\nu}^{\lambda M} \int_{-1}^{+1} d\eta^1 (\eta^1)^{j+\lambda+M-2\nu} \exp\{-\beta_R \eta^1\}. \quad (125)$$

Es gilt (Anhang 6, 5) für $\beta_R \neq 0$ und $r = j + \lambda + M - 2\nu$

$$\int_{-1}^{+1} d\eta \eta^r \exp\{-\beta_R \eta\} = r! \sum_{r'=0}^r [(-1)^{r'} \exp\{\beta_R\} - \exp\{-\beta_R\}] / r'! \beta_R^{r+1-r'} = (-1)^{r+1} \varepsilon(r; -\beta_R) - \varepsilon(r; \beta_R) \quad (126)$$

und für $\beta_R = 0$

$$\int_{-1}^{+1} d\eta \eta^r = \begin{cases} 2 & \text{für } r \text{ gerade} \\ r+1 & \\ 0 & \text{für } r \text{ ungerade.} \end{cases} \quad (127)$$

Damit ist für $\beta_R \neq 0$

$$B_j^{M\lambda}(\beta) = (-1)^M C_{\lambda M} \sum_{\nu=0}^{[(\lambda+M)/2]} \omega_{\nu}^{\lambda M} ((-1)^{r+1} \varepsilon(r; -\beta_R) - \varepsilon(r; \beta_R)), \quad r = j + \lambda + M - 2\nu, \quad (128)$$

für $\beta_R = 0$

$$B_j^{M\lambda}(0) = (-1)^M C_{\lambda M} \sum_{\nu=0}^{[(\lambda+M)/2]} \omega_{\nu}^{\lambda M} \begin{cases} 2 & \text{für } j + \lambda + M \text{ gerade,} \\ r+1 & \\ 0 & \text{für } j + \lambda + M \text{ ungerade,} \end{cases} \quad (129)$$

und man erhält

$$I_{\lambda^X} = (-1)^M \frac{(\lambda - M)!}{(\lambda + M)!} \sum_{n=0}^{N-M} \sum_{j=0}^{N-M} \sum_{n'=0}^{N'-M} \sum_{j'=0}^{N'-M} a_{nj}^{pq} B_j^{M\lambda}(\beta_R) a_{n'j'}^{r's} B_{j'}^{M\lambda}(\beta'_R) \quad (130)$$

$$\cdot \int_1^{\infty} d\xi^1 \int_1^{\infty} d\xi^2 P_{\lambda^M}(\xi^<) Q_{\lambda^M}(\xi^>) ((\xi^1)^2 - 1)^{M/2} ((\xi^2)^2 - 1)^{M/2} (\xi^1)^n (\xi^2)^{n'} \exp\{-\varrho_R \xi^1\} \exp\{-\varrho_{R'} \xi^2\}.$$

Zur Durchführung der ξ -Integrationen wird das ξ^2 -Integral aufgespalten

$$\int_1^{\infty} d\xi^2 P_{\lambda^M}(\xi^<) Q_{\lambda^M}(\xi^>) = Q_{\lambda^M}(\xi^1) \int_1^{\xi^1} d\xi^2 P_{\lambda^M}(\xi^2) + P_{\lambda^M}(\xi^1) \int_{\xi^1}^{\infty} d\xi^2 Q_{\lambda^M}(\xi^2) \quad (131)$$

und mit dem zweiten Integral folgende Umformung (Anhang 7) vorgenommen

$$\int_1^{\infty} d\xi^1 \int_{\xi^1}^{\infty} d\xi^2 f(\xi^1, \xi^2) = \int_1^{\infty} d\xi^1 \int_1^{\xi^1} d\xi^2 f(\xi^2, \xi^1). \quad (132)$$

Somit ist unter Verwendung der Produktregel für Differentiation

$$I_{\lambda^X} = (-1)^M \frac{(\lambda - M)!}{(\lambda + M)!} \sum_{n=0}^{N-M} \sum_{j=0}^{N-M} \sum_{n'=0}^{N'-M} \sum_{j'=0}^{N'-M} a_{nj}^{pq} B_j^{M\lambda}(\beta_R) a_{n'j'}^{r's} B_{j'}^{M\lambda}(\beta'_R) \int_1^{\infty} d\xi^1 \frac{Q_{\lambda^M}(\xi^1)}{P_{\lambda^M}(\xi^1)} \cdot \frac{d}{d\xi^1} \quad (133)$$

$$\cdot \int_1^{\xi^1} d\xi^2 P_{\lambda^M}(\xi^2) ((\xi^2)^2 - 1)^{M/2} (\xi^2)^n \exp\{-\varrho_R \xi^2\} \int_1^{\xi^1} d\xi^2 P_{\lambda^M}(\xi^2) ((\xi^2)^2 - 1)^{M/2} (\xi^2)^{n'} \exp\{-\varrho'_{R'} \xi^2\}.$$

Mit der Beziehung

$$\frac{d}{d\xi^1} \left(\frac{Q_{\lambda^M}(\xi^1)}{P_{\lambda^M}(\xi^1)} \right) = \frac{(-1)^M (\lambda + M)!}{(\lambda - M)! (1 - (\xi^1)^2) [P_{\lambda^M}(\xi^1)]^2}, \quad (134)$$

wobei eine Wronski-Beziehung zwischen P_{λ^M} und Q_{λ^M} ausgenutzt wird (Anhang 3) und partieller Integration erhält man

$$I_{\lambda^X} = (-1)^M \frac{(\lambda - M)!}{(\lambda + M)!} \sum_{n=0}^{N-M} \sum_{j=0}^{N-M} \sum_{n'=0}^{N'-M} \sum_{j'=0}^{N'-M} a_{nj}^{pq} B_j^{M\lambda}(\beta_R) a_{n'j'}^{r's} B_{j'}^{M\lambda}(\beta'_R) \cdot \left\{ \frac{Q_{\lambda^M}(\xi^1)}{P_{\lambda^M}(\xi^1)} \int_1^{\xi^1} d\xi^2 P_{\lambda^M}(\xi^2) ((\xi^2)^2 - 1)^{M/2} (\xi^2)^{n'} \exp\{-\varrho'_{R'} \xi^2\} \right.$$

$$\cdot \int_1^{\xi^1} d\xi^2 P_{\lambda^M}(\xi^2) ((\xi^2)^2 - 1)^{M/2} (\xi^2)^n \exp\{-\varrho_R \xi^2\} \Big|_1^{\infty} \quad (135)$$

$$- \int_1^{\infty} d\xi^1 \frac{(-1)^M (\lambda + M)!}{(\lambda - M)! (1 - (\xi^1)^2) [P_{\lambda^M}(\xi^1)]^2} \int_1^{\xi^1} d\xi^2 P_{\lambda^M}(\xi^2) ((\xi^2)^2 - 1)^{M/2} (\xi^2)^{n'} \exp\{-\varrho'_{R'} \xi^2\}$$

$$\cdot \int_1^{\xi^1} d\xi^2 P_{\lambda^M}(\xi^2) ((\xi^2)^2 - 1)^{M/2} (\xi^2)^n \exp\{-\varrho_R \xi^2\} \Big\}.$$

Der ausintegrierte Anteil verschwindet, da für $\xi^1 \rightarrow \infty$ die beiden ξ^2 -Integrale wegen $\exp\{-\varrho_R \xi^2\}$ konvergieren ($\varrho_R > 0$ ist stets gegeben) und $Q_{\lambda^M}(\xi^1) \rightarrow 0$, $P_{\lambda^M}(\xi^1) \rightarrow \infty$ geht, sowie für $\xi^1 \rightarrow 1$ das Integral gegen Integrand (ξ^1) , $(\xi^1 - 1)$ strebt (Mittelwertsatz der Integralrechnung), und somit gilt: Ausintegrierter Anteil $\rightarrow \text{const} [(\xi^1)^2 - 1]^M \cdot (\xi^1 - 1)^2 \cdot P_{\lambda^M}(\xi^1) \cdot Q_{\lambda^M}(\xi^1) \rightarrow 0$. Es bleibt nur noch der zweite Summand in der geschweiften Klammer übrig, so daß das Integral sich vereinfacht zu

$$I_{\lambda^X} = \int_1^{\infty} d\xi^1 \frac{F_{\lambda^{NM}}(\xi^1, \beta_R, \varrho_R) F_{\lambda^{N'M}}(\xi^1, \beta'_{R'}, \varrho'_{R'})}{((\xi^1)^2 - 1) [P_{\lambda^M}(\xi^1)]^2}, \quad (136)$$

worin

$$F_{\lambda^{NM}}(\xi^1, \beta_R, \varrho_R) = \sum_{n=0}^{N-M} \sum_{j=0}^{N-M} a_{nj}^{pq} B_j^{M\lambda}(\beta_R) \int_1^{\xi^1} d\xi^2 P_{\lambda^M}(\xi^2) ((\xi^2)^2 - 1)^{M/2} (\xi^2)^n \exp\{-\varrho_R \xi^2\}. \quad (137)$$

Mit
$$P_{\lambda}^M(\xi^2) = \frac{(\lambda + M)!}{(\lambda - M)!} P_{\lambda}^{-M}(\xi^2) = \frac{(\lambda + M)!}{(\lambda - M)!} ((\xi^2)^2 - 1)^{-M/2} \sum_{\nu=0}^{[(\lambda+M)/2]} \omega_{\nu}^{\lambda M} (\xi^2)^{\lambda+M-2\nu} \quad (\text{Anhang 2, 27 und 28}) \quad (138)$$

kürzen sich die Faktoren $((\xi^2)^2 - 1)^{\pm M/2}$ und es wird:

$$F_{\lambda}^{NM}(\xi^1, \beta_R, \varrho_R) = \sum_{n,j} \alpha_{nj}^{pq} B_j^{M\lambda}(\beta_R) \frac{(\lambda + M)!}{(\lambda - M)!} \sum_{\nu=0}^{[(\lambda+M)/2]} \omega_{\nu}^{\lambda M} \int_1^{\xi^1} d\xi^2 (\xi^2)^{n+\lambda+M-2\nu} \exp\{-\varrho_R \xi^2\}. \quad (139)$$

Mit der Definition

$$q_n^{NM\lambda}(\beta_R) = \sum_{j=0}^{N-M} \alpha_{nj}^{pq} B_j^{M\lambda}(\beta_R) \quad [\text{und } q' \text{ für } (rs)] \quad (140)$$

wird

$$F_{\lambda}^{NM}(\xi^1, \beta_R, \varrho_R) = \frac{(\lambda + M)!}{(\lambda - M)!} \sum_{n=0}^{N-M} q_n^{NM\lambda}(\beta_R) \sum_{\nu=0}^{[(\lambda+M)/2]} \omega_{\nu}^{\lambda M} \int_1^{\xi^1} d\xi^2 \exp\{-\varrho_R \xi^2\} (\xi^2)^{n+\lambda+M-2\nu}. \quad (141)$$

Das ξ^2 -Integral läßt sich integrieren (Anhang 6, 6)

$$\int_1^{\xi^1} d\xi^2 (\xi^2)^r \exp\{-\varrho_R \xi^2\} = r! \sum_{r'=0}^r \frac{\exp\{-\varrho_R\} - (\xi^1)^{r'} \exp\{-\varrho_R \xi^1\}}{r'! \varrho_R^{r+1-r'}} = \varepsilon(r; \varrho_R) - (\xi^1)^{r+1} \varepsilon(r; \xi^1 \varrho_R), \quad (142)$$

mit $r = n + \lambda + M - 2\nu$.

So erhält man ($\xi^1 \rightarrow \xi$)

$$F_{\lambda}^{NM}(\xi^1, \beta_R, \varrho_R) = \frac{(\lambda + M)!}{(\lambda - M)!} \sum_{n=0}^{N-M} q_n^{NM\lambda}(\beta_R) \sum_{\nu=0}^{[(\lambda+M)/2]} \omega_{\nu}^{\lambda M} (\varepsilon(r; \varrho_R) - \xi^{r+1} \varepsilon(r; \xi \varrho_R)), \quad (143)$$

und

$$I_{\lambda}^X = \int_1^{\infty} d\xi \frac{F_{\lambda}^{NM}(\xi, \beta_R, \varrho_R) F_{\lambda}^{N'M}(\xi, \beta'_R, \varrho'_R)}{(\xi^2 - 1)^{1+M} [\sum_{\nu=0}^{[(\lambda-M)/2]} \omega_{\nu}^{\lambda M} \xi^{\lambda-M-2\nu}]^2}. \quad (144)$$

Die verbleibende Integration über ξ geschieht numerisch nach der Simpsonschen Regel⁹

$$I = \int_a^b f(x) dx = \frac{h}{3} f(x_0) + \frac{4h}{3} f(x_1) + \frac{2h}{3} f(x_2) + \dots + \frac{4h}{3} f(x_{N_x-2}) + \frac{h}{3} f(x_{N_x-1}) + R, \quad (145)$$

wobei $N_x =$ die ungerade Zahl der Simpson-Punkte,

$$x_k = a + kh; \quad k = 0, 1, \dots, N_x - 1; \quad h = (b - a)/(N_x - 1), \quad (146)$$

$$R = -\frac{1}{180} \frac{(b - a)^5}{(N_x - 1)^4} f^{(4)}(x) \quad (147)$$

und x irgendein Punkt im Intervall $[a, b]$ ist.

Nach Einführung der Simpson-Gewichte s_k :

$$s_k = \frac{h}{3} \begin{cases} 1 & \text{bei } k = 0 \text{ und } k = N_x - 1, \\ 4 & \text{bei } k = 1, 3, \dots, N_x - 2, \\ 2 & \text{bei } k = 2, 4, \dots, N_x - 3 \end{cases} \quad (148)$$

lautet die Simpson-Formel:

$$\int_a^b f(x) dx = \sum_{k=0}^{N_x-1} s_k f(x_k) + R. \quad (149)$$

Die obere Integrationsgrenze wird, ähnlich wie bei den C, H -Integralen (106), durch Kernabstand R und Abschneideparameter festgelegt [β ist der gleiche Eingabeparameter wie in (106), nicht zu verwechseln mit der Abkürzung für $(\zeta_p - \zeta_q)$].

$$\xi_{\max} = (1 + \beta)/(1 - \beta) = (2 R_{\max} + R)/R. \quad (150)$$

Bei der numerischen Integration ist es nützlich, den ξ -Bereich bei $\xi \gtrsim 1$ stärker zu berücksichtigen als bei $\xi \rightarrow \infty$.

Da die Simpsonsche Methode aber gleich große Intervalle verlangt, muß vorher eine Substitution vorgenommen werden:

$$t = \frac{1}{\xi}, \quad dt = -\frac{1}{\xi^2} d\xi, \quad \int_1^{\xi_{\max}} f(\xi) d\xi = \int_{t_{\min}}^1 \xi^2 f(\xi) dt. \quad (151)$$

Damit ist

$$t_{\max} = 1, \quad t_{\min} = 1/\xi_{\max}, \quad h = \frac{2\beta}{(1+\beta)(N_x-1)}$$

$$t_k = t_{\max} - hk, \quad k = 0, 1, \dots, N_x - 1, \quad (152)$$

$$\xi_k = 1/t_k = 1/(1 - hk).$$

Die untere Grenze des ξ -Integrals kann durch folgende Grenzbetrachtung bestimmt werden.

Aus der Rodrigues-Formel (Anhang 2, 26) für $P_l^m(\xi)$ und $m < 0$,

$$P_l^m(\xi) = \frac{1}{2^l l!} (\xi^2 - 1)^{m/2} \left(\frac{d}{d\xi} \right)^{l+m} (\xi^2 - 1)^l, \quad (153)$$

folgt

$$P_l^m(\xi) \xrightarrow{\xi \rightarrow 1+0} (\xi - 1)^{|m|/2} \cdot \text{const}. \quad (154)$$

Wegen $P_l^{-m} \sim P_l^m$ gilt dieses für jedes $m \neq 0$ [$P_l^0(1) = 1$].

Für das Verhalten von F_{λ}^{NM} bei $\xi \rightarrow 1$ folgt hieraus und dem Mittelwertsatz der Integralrechnung,

$$\int_a^b f(x) dx = f(x') (b - a), \quad a \leq x' \leq b, \quad (155)$$

nach (137):

$$F_{\lambda}^{NM}(\xi, \beta_R, \rho_R) \xrightarrow{\xi \rightarrow 1+0} (\xi - 1) (\xi - 1)^{M/2+M/2} \text{const},$$

$$\rightarrow 0 \text{ wie } (\xi - 1)^{M+1}. \quad (156)$$

Daraus folgt schließlich für den Integranden von I_{λ}^X nach (136):

$$\frac{F_{\lambda}^{NM}(\xi, \beta_R, \rho_R) F_{\lambda}^{N'M}(\xi, \beta'_R, \rho'_R)}{(\xi^2 - 1) [P_{\lambda}^M(\xi)]^2}$$

$$\xrightarrow{\xi \rightarrow 1+0} (\xi - 1)^{M+1} \cdot \text{const}. \quad (157)$$

Der Integrand verschwindet also für $\xi = 1$. Daher wird die Simpson-Integration, die für die Grenzen 1 und ξ_{\max} ausgelegt ist, bei der Summation nicht ab $k = 0$, sondern ab $k = 1$ gebildet.

Bei der Simpson-Integration werden formal Austauschvektoren eingeführt

$$EV_{pq}(k) = (-1)^m \frac{2}{\sqrt{R}} k_p''' + k_q''' - \alpha_{pq} \lambda^{-M} \quad (158)$$

$$\frac{F_{\lambda}^{NM}(\xi_k, \beta_R, \rho_R)}{\sum_{\nu=0}^{[(\lambda-M)/2]} \omega_{\nu} \lambda^M \xi_k^{\lambda-M-2\nu}}, \quad k = 1, 2, \dots, N_x - 1.$$

Das Integral kann dann [siehe (116), (143), (144)] in der Form

$$IX = \sum_{\lambda=M}^{\infty} \sum_{k=1}^{N_x-1} w_M(k) EV_{pq}(k) EV_{rs}(k) \quad (159)$$

mit

$$w_M(k) = s_k \xi_k^2 / (\xi_k^2 - 1)^{1+M}$$

geschrieben werden.

Diskussion

Die vollständige analytische Integration der Ein- und Zweielektronen-Einzentrenintegrale sowie die der Einelektronen-Zweizentrenintegrale ist für die Slater-Funktionen aus der Literatur bekannt. Trotzdem wurden diese Integrale hier nach einer programmtechnisch einheitlichen Methode zusammen mit den Zweielektronen-Zweizentrenintegralen behandelt. Damit ist es möglich, sämtliche für die Berechnung zweiatomiger Moleküle notwendigen Integrale in einem einheitlichen Programm zu berechnen.

Die Analysis der Zweielektronen-Zweizentrenintegrale unterscheidet sich von bekannten⁶ dadurch, daß sie für Slater-Funktionen mit Hilfe elliptischer Koordinaten die Austauschintegrale auf eine einzige numerische Integration reduziert. Mit Hilfe von bipolaren Koordinaten ist dies anderen Autoren inzwischen auch mit den Coulomb- und Hybridintegralen¹⁰ gelungen.

Anstelle der Slater-Funktionen werden viel häufiger Gauß-Funktionen als Basisfunktionen verwendet. Mit Gauß-Funktionen lassen sich zwar die Zweizentrenintegrale vollständig analytisch integrieren, wie auch die Mehrzentrenintegrale, jedoch sind größere Basissätze erforderlich als mit Slater-Funktionen, um dieselbe Genauigkeit zu erreichen. Einige der bekanntesten Schulen, die mit Gauß-Funktionen arbeiten, sind die von Pople und Mitarbeitern³ und von Preuss und Mitarbeitern¹¹.

Die vorliegende Arbeit bildet die Grundlage für ein Programm zur Bereitstellung der Integrale für ein SCF-Programm, welches die Berechnung von Energien, auch angeregter Zustände und anderer Eigenschaften zweiatomiger Moleküle gestattet.

Eine Weiterentwicklung dieses Arbeitsprogramms kann in verschiedenen Richtungen erfolgen, deren Methoden dann auch wieder miteinander gekoppelt werden können. Außer der Weiterführung der analytischen Integration können in der benutzten Nä-

herung, welche die magnetische Wechselwirkung vernachlässigt, anstatt atomarer Einelektronenfunktionen als Basisfunktionen Zweielektronenfunktionen benutzt werden¹². Dadurch kann die Korrelationsenergie zwischen den Elektronen besser berücksichtigt werden. Während zunächst diese Theorie für starke Orthogonalität zwischen den Zweielektronenfunktionen entwickelt wurde¹³, ist sie inzwischen auf schwache Orthogonalität erweitert¹⁴. Der andere Grenzfall vollständig entarteter Zweielektronenfunktionen, auch „identische Geminal“ oder „Biorbitale“ genannt¹⁵, liefert Wellenfunktionen für die Theorie der Supraleitfähigkeit.

Eine Weiterentwicklung, die eng mit dem vorstehenden Arbeitsprogramm zusammenhängt, ist die Berechnung von Mehrzentrenintegralen. Obwohl ein umfangreiches Schrifttum über Mehrzentrenintegrale mit Gauß-Funktionen vorliegt, finden in jüngerer Zeit Mehrzentrenintegrale mit Slater-Funktionen zunehmende Beachtung¹⁶.

Weiterhin kann die bisher zugrunde gelegte Näherung verlassen und magnetische Wechselwirkungen in Form von Spin-Bahn- und Spin-Spin-Wechselwirkungen mit berücksichtigt werden¹⁷.

Schließlich kann auch die Entkopplung zwischen der Elektronenbewegung und der Kernbewegung aufgehoben werden. Das führt u. a. zu Effekten, die bei den Van der Waals-Wechselwirkungen auftreten¹⁸.

Wir möchten an dieser Stelle Herrn Prof. W. Döring für sein Interesse und die Möglichkeit, diese Arbeit am I. Institut für Theoretische Physik der Universität Hamburg durchzuführen, unseren Dank aussprechen. Die Herren dieses Institutes waren stets zu Diskussionen bereit, insbesondere Herr Dr. H. Freese gab wertvolle Hinweise zur Durchführung der Integrationen. Für die Programme, deren Grundlage die vorliegende Analysis darstellt, dürfen wir das Rechenzentrum des Deutschen Elektronen Synchrotrons (DESY) (zur Zeit IBM/360-75 und -65) benutzen, wofür wir dem Direktorium des DESY sehr dankbar sind.

Weiterhin verdanken wir Dr. A. C. Wahl von dem Argonne National Laboratory die Bereitstellung eines Programmes über Berechnung zweiatomiger Moleküle, das für eine CDC-3600 in Fortran geschrieben war, und für seine bereitwilligen Auskünfte über theoretische und programmtechnische

Detailfragen. Herr M. Suchanek übertrug das Programm auf die IBM/360-75 von DESY. Das übertragene Programm diente als Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit.

O. Hell erhielt von der Institutsleitung des BP-Institutes für Forschung und Entwicklung ein Stipendium und H. Knof die Möglichkeit, diese Arbeit zu betreuen, wofür wir beide unseren besonderen Dank aussprechen möchten.

Anhang I

Elliptische Koordinaten

Bei zweiatomigen Molekülen eignen sich neben den räumlichen Polarkoordinaten zur Berechnung von Einzelnintegralen besonders auch die elliptischen Koordinaten¹⁹ des gestreckten Rotationsellipsoids zur Berechnung der Zweizentrenintegrale.

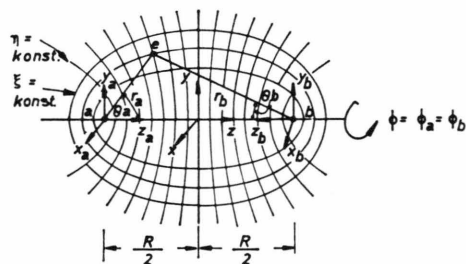


Abb. 2. Elliptische Koordinaten.

Der Ursprung der elliptischen Koordinaten wird dabei in die Mitte der Kernverbindungsachse gelegt und die beiden Brennpunkte fallen mit dem Ort der beiden Kerne des Moleküls zusammen (Abb. 2). Die Koordinaten sind dann rotationssymmetrisch zur Molekülachse, der z-Achse. Die Koordinaten sind durch die folgenden Beziehungen mit räumlichen Polarkoordinaten verknüpft:

$$\xi = (r_a + r_b)/R, \quad \eta = (r_a - r_b)/R, \quad \Phi = \Phi_a = \Phi_b, \quad (1)$$

mit $1 \leq \xi < \infty$, $-1 \leq \eta \leq 1$ und $0 \leq \Phi \leq 2\pi$.

Die entsprechenden reziproken Beziehungen lauten:

$$\begin{aligned} r_a &= \frac{1}{2} R (\xi + \eta), & r_b &= \frac{1}{2} R (\xi - \eta), \\ \cos \Theta_a &= (1 + \xi \eta) / (\xi + \eta), \\ \cos \Theta_b &= (1 - \xi \eta) / (\xi - \eta), \\ \sin \Theta_a &= \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} / (\xi + \eta), \\ \sin \Theta_b &= \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} / (\xi - \eta). \end{aligned} \quad (2)$$

und für kartesische Koordinaten

$$x = \frac{1}{2} R \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \Phi, \quad y = \frac{1}{2} R \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \Phi, \quad z = \frac{1}{2} R \xi \eta. \quad (3)$$

Die Differentialbeziehungen zwischen den elliptischen und den kartesischen Koordinaten lauten

$$\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(\xi, \eta, \Phi)} = \begin{pmatrix} \frac{R\xi}{2} \sqrt{\frac{1-\eta^2}{\xi^2-1}} \cos \Phi, & -\frac{R\eta}{2} \sqrt{\frac{\xi^2-1}{1-\eta^2}} \cos \Phi, & -\frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)} \sin \Phi \\ \frac{R\xi}{2} \sqrt{\frac{1-\eta^2}{\xi^2-1}} \sin \Phi, & -\frac{R\eta}{2} \sqrt{\frac{\xi^2-1}{1-\eta^2}} \sin \Phi, & \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)} \cos \Phi \\ \frac{R\eta}{2}, & \frac{R\xi}{2}, & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Dann lauten die Darstellungen der verschiedenen Operatoren wie folgt:
die Verschiebung $h_x dx$ längs der Achse x bei einer Variation $d\xi$

$$h_{\xi^2} = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1}, \quad h_{\eta^2} = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2}, \quad h_{\Phi^2} = \left(\frac{R}{2}\right)^2 (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2), \quad (5)$$

das Volumenelement

$$dV = (R/2)^3 (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\Phi, \quad (6)$$

der Nabla-Operator (\mathbf{x} sei der Einheitsvektor längs der Achse x)

$$\nabla = \xi \frac{2}{R} \sqrt{\frac{\xi^2-1}{\xi^2-\eta^2}} \frac{\partial}{\partial \xi} + \eta \frac{2}{R} \sqrt{\frac{1-\eta^2}{\xi^2-\eta^2}} \frac{\partial}{\partial \eta} + \Phi \frac{2}{R} \frac{1}{\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}} \frac{\partial}{\partial \Phi}, \quad (7)$$

der Laplace-Operator

$$\Delta = \left(\frac{2}{R}\right)^2 \left[\frac{\xi^2-1}{\xi^2-\eta^2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{2\xi}{\xi^2-\eta^2} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1-\eta^2}{\xi^2-\eta^2} \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} - \frac{2\eta}{\xi^2-\eta^2} \frac{\partial}{\partial \eta} + \frac{1}{(\xi^2-1)(1-\eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2} \right]. \quad (8)$$

Weiterhin lauten die Oberflächendifferentiale folgendermaßen:

$$dS_{\eta, \Phi}(\xi) = (R/2)^2 \sqrt{(\xi^2 - \eta^2)(\xi^2 - 1)} d\eta d\Phi, \quad (9)$$

$\xi = \text{const}$: Oberfläche eines gestreckten Rotationsellipsoids,

$$dS_{\xi, \Phi}(\eta) = (R/2)^2 \sqrt{(\xi^2 - \eta^2)(1 - \eta^2)} d\xi d\Phi, \quad (10)$$

$\eta = \text{const}$: Oberfläche eines einseitigen Rotationshyperboloids,

$$dS_{\xi, \eta}(\Phi) = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \frac{\xi^2 - \eta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} d\xi d\eta, \quad (11)$$

$\Phi = \text{const}$: Halbebene.

Die Differentiation längs einer Normalen auf einem Ellipsoid lautet:

$$\frac{\partial}{\partial n} = \frac{2}{R} \sqrt{\frac{\xi^2-1}{\xi^2-\eta^2}} \frac{\partial}{\partial \xi}. \quad (12)$$

Anhang 2

Kugelfunktionen

In diesem Anhang werden die benötigten Definitionen und Eigenschaften der Kugelfunktionen und der daraus abgeleiteten Funktionen zusammengestellt, insbesondere auch für negative m -Werte, die in der Theorie der Moleküle wichtig sind. Es war den Autoren leider nicht möglich, in der Literatur

eine einheitliche Darstellung aller hier benötigten Beziehungen zu finden^{19,20,21}. Während Einigkeit über die Definition der Legendre-Polynome (unnormierte Kugelfunktionen erster Art) besteht, gibt es für die anderen Kugelfunktionen, besonders bei negativer Ordnung m , Argumenten > 1 und allgemein den Funktionen zweiter Art, Q_n^m , unterschiedliche Definitionen. Deshalb werden alle benötigten Beziehungen angegeben, obwohl die Darstellung dadurch ausführlicher, als sonst üblich, wird.

1. Die Kugelfunktionen erster Art, P_n , auch Legendresche Polynome genannt, sind Lösungen der Legendreschen Differentialgleichung

$$(1-x^2)y'' - 2xy' + n(n+1)y = 0, \quad (1) \\ n \geq 0, \quad \text{ganz}, \quad |x| \leq 1.$$

Die Polynomdarstellung lautet

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n} \sum_{\nu=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^\nu (2n-2\nu)!}{(n-\nu)! \nu! (n-2\nu)!} x^{n-2\nu}, \\ = \frac{1}{2^n} \sum_{\nu=0}^{[n/2]} (-1)^\nu \binom{n}{\nu} \binom{2n-2\nu}{n} x^{n-2\nu}, \quad (2)$$

die aus der Formel von Rodrigues folgt,

$$P_n(x) = \frac{1}{2^n n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^n (x^2 - 1)^n.$$

Die Stufenfunktion $[x]$ ist definiert durch

$$x-1 < [x] \leq x, \quad [x] = \text{ganz}. \quad (3)$$

Diese Kugelfunktionen haben folgende Eigenschaften:

Orthogonalität

$$\int_{-1}^{+1} P_n(x) P_m(x) dx = \delta_{nm} \frac{2}{2n+1}, \quad (4)$$

Symmetrie

$$P_n(-x) = (-1)^n P_n(x). \quad (5)$$

2. Die Kugelfunktionen zweiter Art sind ebenfalls Lösungen der Legendreschen Differentialgleichung. Sie können durch das Integral

$$Q_n(x) = \frac{(-1)^n 2^n n!}{(2n)!} \left(\frac{d}{dx} \right)^n \left\{ (1-x^2)^n \int_0^x \frac{dx'}{(1-x'^2)^{n+1}} \right\}, \quad |x| < 1, \quad (6)$$

definiert werden.

Zwischen den Kugelfunktionen erster und zweiter Art bestehen Beziehungen der Art

$$Q_n(x) = Q_0(x) P_n(x) - \sum_{\nu=1}^n \frac{1}{\nu} P_{\nu-1}(x) P_{n-\nu}(x), \quad x \neq 1, \quad (7)$$

und die Wronski-Beziehung (vgl. Anhang 3)

$$(1-x^2)[P_n Q'_n - Q_n P'_n] = 1, \quad x \neq 1. \quad (8)$$

3. Die zugeordneten Kugelfunktionen erster Art, P_n^m , und zweiter Art, Q_n^m , sind Lösungen einer der Legendreschen Differentialgleichung ähnlichen Gleichung

$$(1-x^2)y'' - 2xy' + [n(n+1) - m^2/(1-x^2)]y = 0, \quad n, m \text{ ganz}, \quad n \geq 0, \quad -n \leq m \leq n, \quad (9)$$

und gehen für $m > 0$ aus den Kugelfunktionen durch Differentiation hervor,

$$P_n^m(x) = (1-x^2)^{m/2} (d/dx)^m P_n(x), \quad m \geq 0, \quad |x| \leq 1, \quad (10)$$

und

$$Q_n^m(x) = (1-x^2)^{m/2} (d/dx)^m Q_n(x), \quad m \geq 0, \quad |x| < 1. \quad (11)$$

Für alle m , $|m| \leq n$, gilt die Rodrigues-Formel

$$P_n^m(x) = \frac{1}{2^n n!} (1-x^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^{n+m} (x^2-1)^n, \quad |x| \leq 1. \quad (12)$$

Die zugeordneten Kugelfunktionen erster Art besitzen entsprechende Eigenschaften, wie die Kugelfunktionen erster Art

$$\int_{-1}^{+1} P_n^m(x) P_l^m(x) dx = \delta_{nl} \frac{2(n+m)!}{(2n+1)(n-m)!}. \quad (13)$$

Für die $Q_n^m(x)$ ergibt sich aus (6) und (11) ebenfalls eine Integraldarstellung:

$$Q_n^m(x) = \frac{(-1)^n 2^n n!}{(2n)!} (1-x^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^{n+m} \left\{ (1-x^2)^n \int_0^x \frac{dx'}{(1-x'^2)^{n+1}} \right\}, \quad |x| < 1. \quad (14)$$

Zwischen den zugeordneten Kugelfunktionen gleichen Grades und entgegengesetzter Ordnung bestehen die Beziehungen

$$P_n^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(x), \quad |x| \leq 1, \quad Q_n^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(n-m)!}{(n+m)!} Q_n^m(x), \quad |x| < 1. \quad (15)$$

Für den Sonderfall $m = 0$ gehen sie in die Kugelfunktionen erster Art über

$$P_n^0(x) = P_n(x), \quad Q_n^0(x) = Q_n(x). \quad (16)$$

Die Ableitungen sind

$$\frac{d}{dx} P_n^m(x) = -\frac{mx}{1-x^2} P_n^m(x) + \frac{1-\delta_{nm}}{\sqrt{1-x^2}} P_n^{m+1}(x), \quad |x| \leq 1, \quad (17)$$

und

$$\frac{d}{dx} Q_n^m(x) = -\frac{mx}{1-x^2} Q_n^m(x) + \frac{1-\delta_{nm}}{\sqrt{1-x^2}} Q_n^{m+1}(x) \quad |x| < 1. \quad (18)$$

Aus der Formel nach Rodrigues (12) kann eine Polynomdarstellung der zugeordneten Kugelfunktionen erster Art abgeleitet werden

$$P_n^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \sum_{\nu=0}^{[(n-m)/2]} \omega_{\nu} n^m x^{n-m-2\nu}, \quad |x| \leq 1 \quad (19)$$

mit

$$\omega_{\nu} n^m = \frac{(-1)^{\nu} (2n-2\nu)!}{2^n (n-m-2\nu)! (n-\nu)! \nu!} \stackrel{(m \geq 0)}{=} \frac{(-1)^{\nu} m!}{2^n} \binom{2n-2\nu}{n+m} \binom{n}{n} \binom{n}{\nu} \quad (20)$$

Zum Beweis ist zu zeigen, daß

$$\frac{1}{n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^{n+m} (x^2-1)^n = \sum_{\nu=0}^{[(n-m)/2]} 2^n \omega_{\nu} n^m x^{n-m-2\nu} \quad (21)$$

gilt.

Der Beweis erfolgt durch vollständige Induktion in m . Für $m = -n$ ist

$$\frac{1}{n!} (x^2-1)^n = \sum_{\nu=0}^n \frac{(-1)^{\nu} x^{2n-2\nu}}{(n-\nu)! \nu!}, \quad (22)$$

denn dieser Ausdruck stellt nichts anderes als die binomische Formel dar.

Der Übergang $m \rightarrow m+1$ gibt

$$\begin{aligned} & \frac{1}{n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^{n+m+1} (x^2-1)^n \\ &= \frac{d}{dx} \sum_{\nu=0}^{[(n-m)/2]} \frac{(2n-2\nu)! (-1)^{\nu} x^{n-m-2\nu}}{(n-m-2\nu)! (n-\nu)! \nu!} = \sum_{\nu=0}^{[(n-m)/2]} \frac{(2n-2\nu)! (-1)^{\nu} x^{n-m-2\nu-1}}{(n-m-2\nu-1)! (n-\nu)! \nu!} \end{aligned} \quad (23)$$

a) Für $n-m$ gerade ist $\nu_{\max} = (n-m)/2$, d.h. $2\nu_{\max} = n-m$.

Die Differentiation ergibt $\nu_{\max} = \frac{n-m}{2} - 1 = \left[\frac{n-m-1}{2} \right]$.

b) Für $n-m$ ungerade ist $\nu_{\max} = [n-m-1/2]$, d.h. $2\nu_{\max} = n-m-1$.

Bei der Differentiation ändert sich ν_{\max} nicht.

In beiden Fällen ist nach der Differentiation

$$\nu_{\max} = [(n-m-1)/2]. \quad (24)$$

Es gilt also

$$\frac{1}{n!} \left(\frac{d}{dx} \right)^{n+m+1} (x^2-1)^n = \sum_{\nu=0}^{[(n-m-1)/2]} \frac{(2n-2\nu)! (-1)^{\nu} x^{n-m-1-2\nu}}{(n-m-1-2\nu)! (n-\nu)! \nu!}, \quad (25)$$

das ist aber (21) für $m+1$.

Gleichung (25) ist solange erfüllt, wie $m \leq n$ bleibt. Für $m = n$ führt erneute Differentiation nach (23) auf beiden Seiten zu Null.

Da der vorstehende Beweis $|x| \leq 1$ nicht benutzt, gilt er auch für $|x| > 1$.

Die zugeordneten Kugelfunktionen können für $|x| > 1$ durch

$$P_n^m(x) = \frac{1}{2^n n!} (x^2-1)^{m/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^{n+m} (x^2-1)^n, \quad |x| > 1 \quad (26)$$

definiert werden. Sie genügen auch der Differentialgleichung (9) und haben, wie oben gezeigt, die Summen-darstellung

$$P_n^m(x) = (x^2-1)^{m/2} \sum_{\nu=0}^{[(n-m)/2]} \omega_{\nu} n^m x^{n-m-2\nu}, \quad |x| > 1. \quad (27)$$

Abweichend von der Gl. (15) gilt jetzt jedoch

$$P_n^{-m}(x) = (n-m)! / (n+m)! \cdot P_n^m(x), \quad |x| > 1 \quad (28)$$

und für die Ableitung

$$\frac{d}{dx} P_n^m(x) = \frac{m x}{x^2-1} P_n^m(x) + \frac{1-\delta_{nm}}{\sqrt{x^2-1}} P_n^{m+1}(x), \quad |x| > 1. \quad (29)$$

Für die zugeordneten Kugelfunktionen zweiter Art, $Q_n^m(x)$, gilt im Bereich $|x| > 1$ die Definitionsgleichung

$$Q_n^m(x) = (x^2 - 1)^{m/2} (d/dx)^m Q_n(x), \quad |x| > 1. \quad (30)$$

$$Q_n(x) = \frac{(-1)^n 2^n n!}{(2n)!} \left(\frac{d}{dx} \right)^n \left\{ (x^2 - 1)^n \int_x^\infty \frac{dx'}{(x'^2 - 1)^{n+1}} \right\}.$$

Auch sie erfüllen die Differentialgleichung (9) und haben die Eigenschaft

$$Q_n^{-m}(x) = (n - m)! / (n + m)! \cdot Q_n^m(x), \quad |x| > 1. \quad (31)$$

Sie können durch das folgende Integral dargestellt werden:

$$Q_n^m(x) = \frac{(-1)^n 2^n n!}{(2n)!} (x^2 - 1)^{m/2} \left(\frac{d}{dx} \right)^{n+m} \left\{ (x^2 - 1)^n \int_x^\infty \frac{dx'}{(x'^2 - 1)^{n+1}} \right\}, \quad |x| > 1, \quad (32)$$

und für die Ableitung gilt

$$\frac{d}{dx} Q_n^m(x) = \frac{mx}{x^2 - 1} Q_n^m(x) + \frac{1 - \delta_{nm}}{\sqrt{x^2 - 1}} Q_n^{m+1}(x), \quad |x| > 1. \quad (33)$$

4. Die normierten zugeordneten Kugelfunktionen erster Art, $\mathcal{P}_n^m(x)$, werden wegen der Gl. (13) definiert als

$$\mathcal{P}_n^m(x) = \sqrt{\frac{(2n+1)(n-m)!}{2(n+m)!}} P_n^m(x). \quad (34)$$

Sie besitzen die beiden wichtigen Eigenschaften

$$\int_{-1}^{+1} \mathcal{P}_n^m(x) \mathcal{P}_l^m(x) dx = \delta_{nl} \quad (35)$$

$$\text{und } \mathcal{P}_n^{-m}(x) = (-1)^m \mathcal{P}_n^m(x) \text{ für } |x| \leq 1 \quad \text{oder} \quad \mathcal{P}_n^{-m}(x) = \mathcal{P}_n^m(x) \text{ für } |x| > 1. \quad (36)$$

Weiterhin gilt die folgende Differentialbeziehung

$$\frac{d}{dx} \mathcal{P}_n^m(x) = -\frac{mx}{1-x^2} \mathcal{P}_n^m(x) + \frac{(1-\delta_{nm})\sqrt{(n-m)(n+m+1)}}{\sqrt{1-x^2}} \mathcal{P}_n^{m+1}(x) \text{ für } |x| \leq 1 \quad (37)$$

$$\text{oder } \frac{d}{dx} \mathcal{P}_n^m(x) = \frac{mx}{x^2-1} \mathcal{P}_n^m(x) + \frac{(1-\delta_{nm})\sqrt{(n-m)(n+m+1)}}{\sqrt{x^2-1}} \mathcal{P}_n^{m+1}(x) \text{ für } |x| > 1.$$

5. Die Kugelflächenfunktionen werden in räumlichen Polarkoordinaten definiert durch

$$Y_n^m(\Theta, \Phi) = \mathcal{P}_n^m(\cos \Theta) (1/\sqrt{2\pi}) \exp\{im\Phi\}. \quad (38)$$

Für die Kugelflächenfunktion gilt eine der Gl. (37) entsprechende Differentialbeziehung

$$\frac{\partial}{\partial \Theta} Y_n^m(\Theta, \Phi) = m \operatorname{ctg} \Theta Y_n^m(\Theta, \Phi) - \sqrt{(n-m)(n+m+1)} Y_n^{m+1}(\Theta, \Phi) \exp\{-i\Phi\} (1 - \delta_{mn}) \quad (39)$$

und für den Winkelanteil des Laplace-Operators

$$\Delta_\Omega Y_n^m(\Theta, \Phi) = -n(n+1) Y_n^m(\Theta, \Phi). \quad (40)$$

Zwischen den Kugelflächenfunktionen gilt die Orthogonalitätsrelation

$$\int_0^{2\pi} d\Phi \int_0^\pi d\Theta \sin \Theta \bar{Y}_{l_p}^{m_p}(\Theta, \Phi) Y_{l_q}^{m_q}(\Theta, \Phi) = \delta_{l_p l_q} \delta_{m_p m_q}. \quad (41)$$

Anhang 3

Wronski-Beziehung

Die Wronski-Beziehung im Bereich $|x| > 1$ liefert einen Zusammenhang zwischen den zugeordneten Kugelfunktionen erster und zweiter Art einschließlich ihren Ableitungen

$$P_n^m(x) Q_n^{m'}(x) - Q_n^m(x) P_n^{m'}(x) = \frac{(-1)^m (n+m)!}{(1-x^2)(n-m)!}. \quad (1)$$

Der Beweis wird durch vollständige Induktion geliefert. Man findet sehr einfach, daß

$$P_n^m Q_n^{m'} - P_n^{m'} Q_n^m = \text{const} \cdot 1/(1-x^2),$$

indem man die linke Seite differenziert und die Differentialgleichung ausnutzt. Indes macht das Aufinden der Konstanten Schwierigkeiten, weil es kein x , $|x| > 1$, gibt, für das man leicht alle 4 Funktionswerte $P_n^m(x)$, $P_n^{m'}(x)$, $Q_n^m(x)$, $Q_n^{m'}(x)$ hinschreiben kann.

Es ist für $m = -n$ und $|x| > 1$

$$P_n^{-n}(x) \stackrel{(2,26)}{=} \frac{(x^2-1)^{n/2}}{2^n n!}, \quad P_n^{-n'}(x) = \frac{nx}{2^n n!} (x^2-1)^{n/2-1}, \quad (2), (3)$$

$$Q_n^{-n}(x) \stackrel{(2,32)}{=} \frac{(-1)^n 2^n n!}{(2n)!} (x^2-1)^{n/2} \int_x^\infty \frac{dx'}{(x'^2-1)^{n+1}}, \quad (4)$$

$$Q_n^{-n'}(x) = \frac{(-1)^n n! 2^n}{(2n)!} \left[nx(x^2-1)^{n/2-1} \int_x^\infty \frac{dx'}{(x'^2-1)^{n+1}} - (x^2-1)^{-n/2-1} \right] \quad (5)$$

und damit gilt

$$P_n^{-n} Q_n^{-n'} - Q_n^{-n} P_n^{-n'} = \frac{(-1)^n (n-n)!}{(1-x^2)(n+n)!}. \quad (6)$$

Für Übergang $m \rightarrow m+1$ und mit K_n^m für P_n^m oder Q_n^m gilt für $m < n$ wegen (2, 29) und (2, 33)

$$K_n^{m+1}(x) = (x^2-1)^{1/2} K_n^{m'} - mx(x^2-1)^{-1/2} K_n^m, \quad (7)$$

$$K_n^{m+1'} = K_n^m [(x^2-1)^{-1/2} n(n+1) + m(m+1)(x^2-1)^{-3/2}] - K_n^{m'} (x^2-1)^{-1/2} (m+1)x \quad (8)$$

und damit

$$P_n^{m+1} Q_n^{m+1'} - P_n^{m+1'} Q_n^{m+1} = [P_n^m Q_n^{m'} - Q_n^m P_n^{m'}] [-(n-m)(n+m+1)],$$

$$P_n^{m+1} Q_n^{m+1'} - P_n^{m+1'} Q_n^{m+1} = \frac{(-1)^{m+1} (n+m+1)!}{(1-x^2)(n-(m+1))!}. \quad (9)$$

Die Gl. (9) ist bis $m = +n$ erfüllt.

Anhang 4

Clebsch-Gordan-Koeffizienten

Bei der Kombination von zwei Teilchen $\psi(l_1, m_1)$, $\psi(l_2, m_2)$ mit den Drehimpulsen \mathbf{l}_1 , und \mathbf{l}_2 und den Projektionen auf die Molekülachse (z -Achse) m_1 und m_2 , die sich gemäß den Vektorgleichungen für den Gesamtdrehimpuls

$$\mathbf{l} = \mathbf{l}_1 + \mathbf{l}_2 \quad (1)$$

und für die Projektionen auf die z -Achse

$$m = m_1 + m_2 \quad (2)$$

zusammensetzen, lautet die Gesamtwellenfunktion

$$\Psi(l, m) = \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} C(l_1, l_2, l; m_1, m_2, m) \psi(l_1, m_1) \psi(l_2, m_2). \quad (3)$$

Dabei treten die Clebsch-Gordan-Koeffizienten $C(l_1, l_2, l; m_1, m_2, m)$ auf, die unter anderem folgende Eigenschaften besitzen:

1. $C(l_1, l_2, l; m_1, m_2, m) = 0$ wenn nicht $m = m_1 + m_2$ gilt,
2. $C(l_1, l_2, l; m_1, m_2, m) = 0$, wenn nicht $|l_1 - l_2| \leq l \leq l_1 + l_2$ erfüllt ist,
3. $C(l_1, l_2, l; 0, 0, 0) = 0$, wenn nicht $l_1 + l_2 + l = \text{gerade}$ ist. (4)

Weiterhin gilt für das Oberflächenintegral dreier Kugelflächenfunktionen die Beziehung⁸

$$\int_{4\pi} Y_{l_1}^{m_1}(\Omega) Y_{l_2}^{m_2}(\Omega) \bar{Y}_l^m(\Omega) d\Omega = \sqrt{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)/4\pi(2l + 1)} \cdot C(l_1, l_2, l; m_1, m_2, m) C(l_1, l_2, l; 0, 0, 0). \tag{5}$$

Anhang 5

Die a_{nj} -Matrizen

Bei der Berechnung der Eielektronenintegrale in elliptischen Koordinaten treten Summen über Ausdrücke mit den Koordinaten ξ, η auf, die als doppelte Potenzreihe der ξ und η geschrieben werden können:

$$\sum_{n=0}^{N-\kappa} \sum_{j=0}^{N-\kappa} a_{nj}^{pxq} \xi^n \eta^j = \sum_{\nu_p=0}^{[(l_p-m)/2]} \sum_{\nu_q=0}^{[(l_q-m)/2]} \omega_{\nu_p}^{l_p m} \omega_{\nu_q}^{l_q m} (1 + \kappa_p \xi \eta)^{l_p - m - 2\nu_p} \cdot (1 + \kappa_q \xi \eta)^{l_q - m - 2\nu_q} (\xi + \kappa_p \eta)^{n_p - l_p + 2\nu_p - 1} (\xi + \kappa_q \eta)^{n_q - l_q + 2\nu_q - 1} \cdot (\xi + \kappa_x \eta)^{-\kappa} (\xi + \eta) (\xi - \eta) \cdot (\xi^2 - 1)^m (1 - \eta^2)^m. \tag{1}$$

Die Grenzen der Doppelsumme erhält man aus der Entwicklung der Ausdrücke auf der rechten Seite nach dem Binomischen Satz. Wegen $2\nu_p \leq l_p - m$ und $2\nu_q \leq l_q - m$ gilt als untere Grenze $0 \leq n, j$ und für die obere Grenze

$$n, j \leq l_p - m - 2\nu_p + l_q - m - 2\nu_q + n_p - l_p + 2\nu_p - 1 + n_q - l_q + 2\nu_q - 1 - \kappa + 1 + 1 + 2m = n_p + n_q - \kappa = N - \kappa.$$

Die Koeffizienten a_{nj}^{pxq} werden dabei durch Koeffizientenvergleich gefunden.

Weitere a_{nj} -Matrizen treten bei der Berechnung der Austauschintegrale als Koeffizienten einer (1) entsprechenden Doppelsumme auf:

$$\sum_{n=0}^{N-M} \sum_{j=0}^{N-M} a_{nj}^{pq} \xi^n \eta^j = \sum_{\nu_p=0}^{[(l_p-m_p)/2]} \sum_{\nu_q=0}^{[(l_q+m_q)/2]} \omega_{\nu_p}^{l_p m_p} \omega_{\nu_q}^{l_q m_q} (1 + \xi \eta)^{l_p - m_p - 2\nu_p} \cdot (1 - \xi \eta)^{l_q + m_q - 2\nu_q} (\xi + \eta)^{n_p - l_p + 2\nu_p} (\xi - \eta)^{n_q - l_q + 2\nu_q}. \tag{2}$$

Die Grenzen der Doppelsumme erhält man aus der Entwicklung der Ausdrücke auf der rechten Seite nach dem Binomischen Satz. Wegen $2\nu_p \leq l_p - m_p$ und $2\nu_q \leq l_q + m_q$ gilt als untere Grenze $0 \leq n, j$ und für die obere Grenze $n, j \leq l_p - m_p - 2\nu_p + l_q + m_q - 2\nu_q + n_p - l_p + 2\nu_p + n_q - l_q + 2\nu_q = N - M$. Beide Ansätze lassen sich allgemein schreiben als

$$\sum_{n=0}^{N_\kappa} \sum_{j=0}^{N_\lambda} a_{nj} \xi^n \eta^j = (\xi^2 - 1)^{N_\alpha} (1 - \eta^2)^{N_\beta} \sum_{\nu_1} \omega_{\nu_1}^{l_1 m_1} \sum_{\nu_2} \omega_{\nu_2}^{l_2 m_2} (1 + \xi \eta)^{N_\gamma} (1 - \xi \eta)^{N_\delta} (\xi + \eta)^{N_\epsilon} (\xi - \eta)^{N_\iota}. \tag{3}$$

Das Problem, die Koeffizienten a_{nj} zu berechnen, ist kein numerisches, sondern ein algebraisches Problem. Es wird in drei Schritten gelöst. Voraussetzung dafür ist

$$N_\alpha, N_\beta, N_\gamma, N_\delta, N_\epsilon, N_\iota \geq 0. \tag{4}$$

Die Größen $N_\gamma, N_\delta, N_\epsilon, N_\iota$ können von $\nu_1, l_1, m_1, \nu_2, l_2, m_2$ abhängen.

Schritt 1: Berechnung der Koeffizienten a_{nj}'' in

$$\sum_{n=0}^{N''_\kappa} \sum_{j=0}^{N''_\lambda} a_{nj}'' \xi^n \eta^j = (1 + \xi \eta)^{N''_\gamma} (1 - \xi \eta)^{N''_\delta} (\xi + \eta)^{N''_\epsilon} (\xi - \eta)^{N''_\iota}. \tag{5}$$

Dabei werden zunächst die Teilausdrücke $(1 + \xi \eta)^{N''_\gamma}$ und $(1 - \xi \eta)^{N''_\delta}$ nach der binomischen Formel entwickelt und zusammengefaßt. Die Koeffizienten besetzen den Anfang einer Hauptdiagonale einer Matrix a_{nj}''' , d.h. in $\sum_{n,j} a_{nj}''' \xi^n \eta^j = (1 + \xi \eta)^{N''_\gamma} (1 - \xi \eta)^{N''_\delta}$ verschwinden alle Koeffizienten mit $n \neq j$ und $n, j > N''_\gamma + N''_\delta$. Danach wird ebenso mit den Teilausdrücken $(\xi + \eta)^{N''_\epsilon}$ und $(\xi - \eta)^{N''_\iota}$ verfahren. Die Koeffizienten besetzen eine $N''_\epsilon + N''_\iota$ Elemente lange Nebendiagonale einer Matrix a_{nj}'''' . Nunmehr werden die Matrizen a_{nj}''' und a_{nj}'''' zur Matrix a_{nj}'' vereinigt. Dabei wird in der a_{nj}'' -Matrix ein parallelogrammförmiger Bereich (Abb. 3) schachbrettartig (d.h. nur „schwarze“ oder nur „weiße“ Felder) besetzt, und jedes Element ist lediglich das Produkt eines a_{nj}''' -Elementes und eines a_{nj}'''' -Elementes.

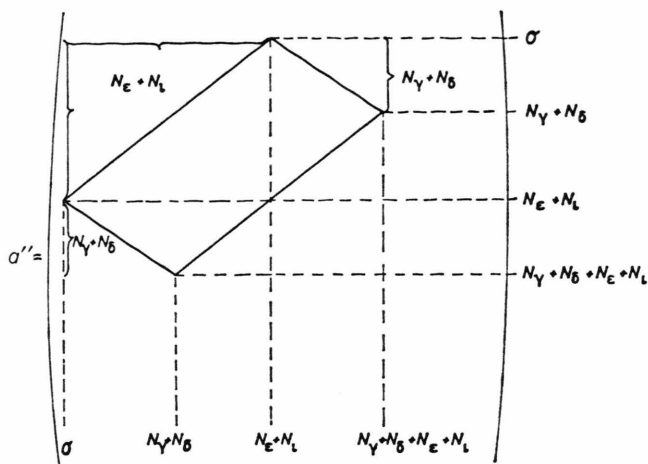


Abb. 3. Besetzung von (a_{nj}'') .

Schritt 2: Einbeziehen der ν -Summen.

Hier wird naiv verfahren: Beide ν -Summen werden durchlaufen und in jedem Schritt

- die Exponenten N_γ bis N_ι ermittelt,
- nach Schritt 1 daraus eine a_{nj}'' -Matrix berechnet,
- die a_{nj}'' -Matrix mit $\omega_{\nu_1}^{l_1 m_1} \omega_{\nu_2}^{l_2 m_2}$ multipliziert und einer a_{nj}' -Matrix zugeschlagen.

(Da hierbei wiederholtes Vorkommen gleicher Werte für N_γ etc. wahrscheinlich ist, werden im Programm Vorräte von a_{nj}''' - und a_{nj}'''' -Matrizen angelegt.)

Schritt 3: Einbeziehen der Ausdrücke $(\xi^2 - 1)^{N_\alpha}$ und $(1 - \eta^2)^{N_\beta}$.

Auch hierbei werden Matrizen zu einer Ergebnismatrix überlagert, aber in spezieller Weise. Es ergibt sich dabei die a_{nj} -Matrix aus der a_{nj}' -Matrix. Eine Wiederholung der Schritte 1 und 2 ist dazu nicht erforderlich. Der Ausdruck $(\xi^2 - 1)^{N_\alpha}$ bewirkt eine vertikale Überlagerung: Die a_{nj}' -Matrix wird mit $\binom{N_\alpha}{\mu}$ multipliziert, um $2N_\alpha - 2\mu$ Elemente nach unten verschoben und der Ergebnismatrix zugeschlagen ($0 \leq \mu \leq N_\alpha$).

Entsprechend bewirkt $(1 - \eta^2)^{N_\beta}$ eine horizontale Überlagerung. Durch geeignete Reihenfolge der Schritte lassen sich diese Operationen ohne zusätzlichen Speicherbedarf durchführen, und die Matrizen (a_{nj}) und (a_{nj}') verwenden denselben Speicherplatz.

Anhang 6

$$\text{Das Integral } \int_a^b \eta^r e^{-\alpha \eta} d\eta$$

Bei der Integration in elliptischen Koordinaten tritt das Integral²²

$$\int_a^b \eta^r e^{-\beta \eta} d\eta \quad (r \geq 0) \tag{1}$$

mit verschiedenen unteren und oberen Grenzen auf. Das unbestimmte Integral mit $\beta = 1$ hat die Stammfunktion

$$\int e^{-y} y^r dy = -e^{-y} r! \sum_{r'=0}^r y^{r'}/r'!, \tag{2}$$

wie direkt verifiziert werden kann.

Mit der Substitution

$$y = \beta \eta, \quad \beta \neq 0 \tag{3}$$

wird (2) zu

$$\int e^{-\beta\eta} \eta^r d\eta = -e^{-\beta\eta} r! \sum_{r'=0}^r \eta^{r'} / (r'! \beta^{r+1-r'}) = -\eta^{r+1} \varepsilon(r; \beta \eta). \quad (4)$$

Je nach der Wahl der Grenzen werden fünf Sonderfälle unterschieden

$$1. \quad \int_{-1}^{+1} e^{-\beta\eta} \eta^r d\eta = r! \sum_{r'=0}^r \frac{(-1)^{r'} e^{\beta} - e^{-\beta}}{r'! \beta^{r+1-r'}} = (-1)^{r+1} \varepsilon(r; -\beta) - \varepsilon(r; \beta), \quad r \geq 0, \quad \beta \neq 0; \quad (5)$$

$$2. \quad \int_1^{\xi} e^{-\varrho\xi'} \xi'^r d\xi' = r! \sum_{r'=0}^r \frac{e^{-\varrho} - \xi^{r'} e^{-\varrho\xi}}{r'! \varrho^{r+1-r'}} = \varepsilon(r; \varrho) - \xi^{r+1} \varepsilon(r; \xi \varrho), \quad r \geq 0, \quad \varrho \neq 0; \quad (6)$$

$$3. \quad \int_1^{\infty} e^{-\alpha x} x^N dx = e^{-\alpha} (N!/\alpha^{N+1}) \sum_{n=0}^N \alpha^n/n! = A_N(\alpha) = \varepsilon(N; \alpha), \quad N \geq 0, \quad \alpha > 0, \quad (7)$$

denn $\lim_{\xi \rightarrow \infty} \xi^{N+1} \varepsilon(N; \alpha \xi) = 0$ für $\alpha > 0$, (Anhang 10, 10);

$$4. \quad \int_0^1 e^{-\alpha x} x^N dx = N!/\alpha^{N+1} - A_N(\alpha) = E_N(\alpha) = N!/\alpha^{N+1} - \varepsilon(N; \alpha), \quad N \geq 0, \quad \alpha \neq 0, \quad (8)$$

denn $\lim_{x \rightarrow 0} [x^{N+1} \varepsilon(N; \alpha x)] = N!/\alpha^{N+1}$, (Anhang 10, 11);

$$5. \quad \int_0^{\infty} e^{-\alpha x} x^N dx = N!/\alpha^{N+1}. \quad (9)$$

Anhang 7

Umkehrung der Integrationsfolge in Doppelintegralen

Gewisse, bei der Analyse der Zweielektronenintegrale auftretende Doppelintegrale, können durch die folgende Umrechnung der Integrationsfolge vereinfacht werden:

$$\int_1^{\infty} d\xi^1 \int_{\xi^1}^{\infty} d\xi^2 f(\xi^1, \xi^2) = \int_1^{\infty} d\xi^2 \int_1^{\xi^2} d\xi^1 f(\xi^1, \xi^2). \quad (1)$$

Zum Beweis werden zunächst obere Grenzen $\xi_{\max} > 1$ anstelle von ∞ angenommen. Dann gilt nach Mangoldt-Knopp²³

$$\int_{\mathcal{B}} f(\xi^1, \xi^2) d\mathbf{b} = \int_1^{\xi_{\max}} d\xi^1 \int_{\xi^1}^{\xi_{\max}} d\xi^2 f(\xi^1, \xi^2) = \int_1^{\xi_{\max}} d\xi^2 \int_1^{\xi^2} d\xi^1 f(\xi^1, \xi^2), \quad (2), (3)$$

wobei das Gebiet \mathcal{B} ein Dreieck ist, gebildet aus den Geraden $\xi^1 = 1$, $\xi^2 = \xi^1$ und $\xi^2 = \xi_{\max}$. Läßt man nunmehr ξ_{\max} wachsen, so existieren alle 3 Integrale nach wie vor und bilden mit $\xi_{\max} \rightarrow \infty$ eine konvergente Folge. Damit gelten (2) und (3) auch im Limes $\xi_{\max} = \infty$ und (1) ist bewiesen.

Im Haupttext wird nachfolgend noch eine triviale Substitution $\xi^1 \leftarrow \xi^2$; $\xi^2 \leftarrow \xi^1$ vorgenommen:

$$\int_1^{\infty} d\xi^1 \int_{\xi^1}^{\infty} d\xi^2 f(\xi^1, \xi^2) = \int_1^{\infty} d\xi^1 \int_1^{\xi^1} d\xi^2 f(\xi^2, \xi^1). \quad (4)$$

Anhang 8

Neumann-Entwicklung und Laplace-Entwicklung

Die Elektronenwechselwirkung wird im Hamilton-Operator (2) durch den Term $1/r^{\mu\nu}$ beschrieben. Bei Verwendung elliptischer Koordinaten wird für diesen Term die Neumann-Entwicklung, für räumliche Polarkoordinaten die Laplace-Entwicklung angesetzt. Beide Entwicklungen lassen sich mit Hilfe der Potentialtheorie beweisen.

Die Beweis-Idee des folgenden Beweises der Neumann-Entwicklung stammt von Rüdénberg⁶. Es werden dazu einige Ausdrücke in elliptischen Koordinaten aus dem Anhang 1 benutzt.

Sei nun $\sigma(\xi', \eta, \Phi)$ eine beliebige Funktion für eine Ladungsverteilung auf der Oberfläche eines Rotationsellipsoides, d.h. $\xi = \xi' = \text{const}$, dann läßt sich die folgende Funktion nach den Kugelflächenfunktionen erster Art $Y_l^m(\eta, \Phi) = \mathcal{P}_l^m(\eta) (1/\sqrt{2\pi}) \exp\{im\Phi\}$, [vgl. (2, 38)], die ein abgeschlossenes System bilden, entwickeln:

$$(R/2)^2 \sqrt{(\xi'^2 - \eta^2)(\xi'^2 - 1)} \sigma(\xi', \eta, \Phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m(\xi') \mathcal{P}_l^m(\eta) (1/\sqrt{2\pi}) \exp\{im\Phi\}. \quad (1)$$

Multiplikation beider Seiten mit $\mathcal{P}_l^{m'}(\eta) (1/\sqrt{2\pi}) \exp\{-im'\Phi\}$ sowie Integration über η von -1 bis $+1$ und über Φ von 0 bis 2π liefert wegen der Orthogonalität der \mathcal{P}_l^m (2, 35) (S = Oberfläche des Rotationsellipsoides):

$$\int_S dS' \sigma \mathcal{P}_l^{m'}(\eta) (1/\sqrt{2\pi}) \exp\{-im'\Phi\} = A_l^{m'}(\xi'). \quad (2)$$

Nach der Potentialtheorie erzeugt die Oberflächenladung σ am Ort (ξ, η, Φ) das Potential

$$U'(\xi, \eta, \Phi; \xi') = \int_S dS' \sigma(\xi', \eta', \Phi') (1/r^{12}), \quad \xi' = \text{const}, \quad (3)$$

wobei r^{12} der Abstand zwischen den Punkten (ξ, η, Φ) und (ξ', η', Φ') ist. Andererseits stellen wir die Behauptung auf, daß das Potential in elliptischen Koordinaten durch die folgende Entwicklung beschrieben werden kann:

$$U(\xi, \eta, \Phi; \xi') = \frac{4}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\xi <) Q_l^m(\xi >) P_l^m(\eta) \exp\{im\Phi\} \cdot$$

mit $\xi \gtrless = \begin{cases} \text{Max}(\xi, \xi') \\ \text{Min}(\xi, \xi') \end{cases} \cdot \int dS' \mathcal{P}_l^m(\eta') \exp\{-im\Phi'\} \sigma(\xi', \eta', \Phi'). \quad (4)$

Dazu beweisen wir, daß

1. U stetig bei $\xi = \xi'$ ist,
2. $\Delta U = 0$ überall erfüllt ist und
3. der Sprung der Ableitung längs der Normalen bei $\xi = \xi'$ gleich $-4\pi\sigma$ ist.

Zuvor definieren wir $U = U_1$ für $\xi < \xi'$ und $U = U_e$ für $\xi > \xi'$. Die Stetigkeit bei $\xi = \xi'$ ist erfüllt, da $U_1(\xi') = U_e(\xi')$. Zum Beweis von 2. ist zu zeigen, daß $\Delta K_l^m(\xi) \mathcal{P}_l^m(\eta) \exp\{im\Phi\} = 0$, mit $K_l^m = P_l^m$ für $\xi < \xi'$ und $K_l^m = Q_l^m$ für $\xi > \xi'$:

$$(R/2)^2 (\xi^2 - \eta^2) \Delta K_l^m(\xi) \mathcal{P}_l^m(\eta) \exp\{im\Phi\} = -\mathcal{P}_l^m(\eta) \exp\{im\Phi\} [(1 - \xi^2) K_l^{m-2} - 2\xi K_l^{m-1}] + K_l^m(\xi) \exp\{im\Phi\} [(1 - \eta^2) \mathcal{P}_l^{m-2} - 2\eta \mathcal{P}_l^{m-1}] + K_l^m(\xi) \mathcal{P}_l^m(\eta) \exp\{im\Phi\} [m^2/(1 - \xi^2) - m^2/(1 - \eta^2) + l(l+1) - l(l-1)] = 0, \quad (5)$$

denn die rechte Seite dieser Gleichung ist zweimal die Differentialgleichung für die zugeordneten Kugelfunktionen, einmal für $K_l^m(\xi)$ und einmal für $\mathcal{P}_l^m(\eta)$.

Zum Beweis des dritten Punktes ist zu zeigen, daß

$$\left(\frac{\partial U_e}{\partial n} - \frac{\partial U_1}{\partial n} \right)_{\xi=\xi'} = -4\pi\sigma(\xi', \eta, \Phi). \quad (6)$$

Es ist

$$\left(\frac{\partial U_e}{\partial n} - \frac{\partial U_1}{\partial n} \right)_{\xi=\xi'} = \frac{2}{R} \sqrt{\frac{\xi'^2 - 1}{\xi'^2 - \eta^2}} \frac{4}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \mathcal{P}_l^m(\eta) \exp\{im\Phi\} \cdot \int_S dS' \mathcal{P}_l^m(\eta') \exp\{-im\Phi'\} \sigma(\xi', \eta', \Phi') [P_l^m Q_l^{m-1} - P_l^{m-1} Q_l^m], \quad (7)$$

und mit der Wronski-Beziehung (vgl. Anhang 3)

$$P_l^m Q_l^{m-1} - P_l^{m-1} Q_l^m = (-1)^m (l+m)! / (1 - \xi'^2) (l-m)! \quad (8)$$

und nach einem Vergleich von (7) mit (1) und (2) ergibt sich die Behauptung (6).

Da alle drei Punkte erfüllt sind, sind die Potentiale U' (3) und U (4) identisch. Da weiterhin σ eine beliebige Funktion sein kann, sind die Integranden gleich, woraus die Neumann-Entwicklung folgt:

$$\frac{1}{r^{12}} = \frac{4}{R} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\xi^<) Q_l^m(\xi^>) \mathcal{P}_l^m(\eta^1) \mathcal{P}_l^m(\eta^2) \exp\{im(\Phi^1 - \Phi^2)\} \quad (9)$$

(wo jetzt r^{12} der Abstand der Punkte (ξ^1, η^1, Φ^1) und (ξ^2, η^2, Φ^2) ist.)

Der Beweis für die Laplace-Entwicklung entspricht dem für die Neumann-Entwicklung, nur findet er in räumlichen Polarkoordinaten statt.

Die für den Beweis erforderlichen Differentialausdrücke in räumlichen Polarkoordinaten lauten

$$\begin{aligned} \partial/\partial n &= \partial/\partial r, \quad dS = r^2 \sin \vartheta \, d\vartheta \, d\Phi, \\ \Delta &= \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \frac{1}{r^2 \operatorname{tg} \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \Phi^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Außerdem besteht die Abgeschlossenheitsrelation (S' ist gleich Oberfläche der Kugel mit dem Radius r')

$$\sigma(r', \vartheta, \Phi) = (1/r'^2) \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_l^m(\vartheta, \Phi) \int dS' \sigma(r', \vartheta', \Phi') \bar{Y}_l^m(\vartheta', \Phi'). \quad (11)$$

Sei nun $\sigma(r', \vartheta, \Phi)$ eine Ladungsverteilung auf der Oberfläche einer Kugel ($r = r'$), dann erzeugt diese am Ort (r, ϑ, Φ) das Potential

$$U'(r, \vartheta, \Phi; r') = \int_S dS' \sigma(r', \vartheta', \Phi') (1/r^{12}). \quad (12)$$

Hier ist $1/r^{12}$ der Abstand zwischen den Punkten (r, ϑ, Φ) und (r', ϑ', Φ') .

Dann kann man das Potential schreiben als

$$U(r, \vartheta, \Phi; r') = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{r^{<l}}{r^{>l+1}} \cdot \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^m(\vartheta, \Phi) \int_S dS' \sigma(r', \vartheta', \Phi') \bar{Y}_l^m(\vartheta', \Phi'), \quad r \geq \begin{cases} \operatorname{Max}(r, r') \\ \operatorname{Min}(r, r') \end{cases}. \quad (13)$$

Damit U der Potentialgleichung genügt, müssen auch hier dieselben drei Punkte erfüllt sein, wie die für die Neumann-Entwicklung.

$$\text{Mit } U = \begin{cases} U_i & \text{für } r < r' \\ U_e & \text{für } r > r' \end{cases} \text{ ist}$$

1. $U_i(r') = U_e(r')$ erfüllt,
2. für $r < r'$: $\Delta\{r^l Y_l^m\} = 0$; $r > r'$: $\Delta\{1/r^{l+1} Y_l^m\} = 0$ und
3. $\left(\frac{\partial U_e}{\partial r} - \frac{\partial U_i}{\partial r}\right)_{r=r'} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^m(\vartheta, \Phi) \int_S dS' \sigma(r', \vartheta', \Phi') \bar{Y}_l^m(\vartheta', \Phi') \left[-\frac{r'^l(l+1)}{r'^{l+2}} - \frac{l r'^{l-1}}{r'^{l+1}}\right]$
 $= -\frac{2l+1}{r'^2} = -4\pi\sigma,$ (14)

Es ist also wieder wegen der Abgeschlossenheitsrelation (11) $U' = U$, und da wiederum σ beliebig sein kann, gilt die Laplace-Entwicklung

$$\frac{1}{r^{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{r^{<l}}{r^{>l+1}} \cdot \frac{4\pi}{2l+1} Y_l^m(\vartheta^1, \Phi^1) \bar{Y}_l^m(\vartheta^2, \Phi^2). \quad (15)$$

Anhang 9

Beweis der Gleichung (120)

Bei der Berechnung der Funktionswerte $B_j^{M\lambda}(0)$ wird eine Entwicklung nach zugeordneten normierten Kugelfunktionen benutzt

$$(1 - \eta^2)^{M/2} \eta^j = \sum_{l=M}^{j+M} A_j^{Ml} \mathcal{P}_l^M(\eta); \quad M, j \geq 0, \quad |\eta| \leq 1, \quad (1)$$

die im folgenden bewiesen werden soll.

Dazu wird zuerst der Ansatz

$$\eta^{j+M} = \sum_{l=0}^{j+M} \tilde{A}_j^{Ml} P_l(\eta) \quad (2)$$

betrachtet, wobei $P_l(\eta)$ die Kugelfunktionen vom Grade l sind. Für den höchsten Summanden $l = j + M$ wählt man den Koeffizienten $\tilde{A}_j^{M, j+M}$ so, daß er den Koeffizienten von η^{j+M} in der Polynomdarstellung von $P_{j+M}(\eta)$ zu Eins kürzt. Die niederen Koeffizienten werden dann nacheinander, von $j + M$ absteigend, so bestimmt, daß sich jeweils die Summanden mit gleichem Exponenten in η aufheben. Damit sind alle \tilde{A}_j^{Ml} bestimmt, und die Entwicklung (2) ist möglich.

Durch M -fache Differentiation der Entwicklung (2)

$$[(j + M)!/j!] \eta^j = \sum_{l=M}^{j+M} \tilde{A}_j^{Ml} (d/d\eta)^M P_l(\eta), \quad (3)$$

Multiplikation beider Seiten mit $(1 - \eta^2)^{M/2}$ und mit der Definition

$$A_j^{Ml} = \tilde{A}_j^{Ml} \frac{j!}{(j + M)!} \left[\frac{(2l + 1)(l - M)!}{2(l + M)!} \right]^{-1/2} \quad (4)$$

erhält man schließlich

$$(1 - \eta^2)^{M/2} \eta^j = \sum_{l=M}^{j+M} A_j^{Ml} \mathcal{P}_l^M(\eta). \quad (5)$$

Anhang 10

Die Funktion $\varepsilon(n, \alpha)$

1) Definition:
$$\varepsilon(n; \alpha) = e^{-\alpha} \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \sum_{s=0}^n \frac{\alpha^s}{s!}; \quad \alpha \neq 0. \quad (1)$$

Behauptung:
$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} ((-1)^{n+1} \varepsilon(n; -\alpha) - \varepsilon(n; \alpha)) = \begin{cases} 0 & \text{für } n \text{ ungerade,} \\ 2/(n+1) & \text{für } n \text{ gerade.} \end{cases} \quad (2)$$

Diese Ausdrücke treten bei der Berechnung der eigentlichen Einelektronen-Zweizentrenintegrale auf.

Beweis:
$$\begin{aligned} (-1)^{n+1} \varepsilon(n; -\alpha) - \varepsilon(n; \alpha) &= e^\alpha \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \sum_{s=0}^n \frac{(-1)^s \alpha^s}{s!} - e^{-\alpha} \frac{n!}{\alpha^{n+1}} \sum_{s=0}^n \frac{\alpha^s}{s!} \\ &= n! \sum_{s=0}^n \frac{(-1)^s e^\alpha - e^{-\alpha}}{s! \alpha^{n+1-s}}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{(-1)^s e^\alpha - e^{-\alpha}}{\alpha^{n+1-s}} &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{(-1)^s e^\alpha + e^{-\alpha}}{(n+1-s)\alpha^{n-s}} = \dots = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{(-1)^s e^\alpha + (-1)^{n+2-s} e^{-\alpha}}{(n+1-s)!} \\ &= \frac{(-1)^s}{(n+1-s)!} \lim_{\alpha \rightarrow 0} (e^\alpha + (-1)^n e^{-\alpha}) = \frac{(-1)^s}{(n+1-s)!} \begin{cases} 2 & \text{für } n \text{ gerade,} \\ 0 & \text{für } n \text{ ungerade.} \end{cases} \end{aligned} \quad (4)$$

Damit ist die Behauptung für ungerades n bewiesen.

n gerade:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} [(-1)^{n+1} \varepsilon(n; -\alpha) - \varepsilon(n; \alpha)] = 2 \sum_{s=0}^n \frac{n! (-1)^s}{(n+1-s)! s!} = \frac{2}{n+1} \sum_{s=0}^n (-1)^s \binom{n+1}{s}. \quad (5)$$

Damit ist alles bewiesen, denn

$$\sum_{s=0}^n (-1)^s \binom{n+1}{s} = \sum_{s=0}^{n+1} (-1)^s \binom{n+1}{s} - (-1)^{n+1} \binom{n+1}{n+1} = 1, \quad \text{da } n \text{ gerade.} \quad (6)$$

2) Rekursion
$$\varepsilon(n+1; \alpha) = \frac{n+1}{\alpha} \varepsilon(n; \alpha) + \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha} = \frac{n+1}{\alpha} \varepsilon(n; \alpha) + \varepsilon(0; \alpha). \quad (7)$$

$$3) \quad d\varepsilon(n; \alpha)/d\alpha = -\varepsilon(n+1; \alpha) \sim \varepsilon(n; \alpha) = (-1)^n (d/d\alpha)^n \varepsilon(0; \alpha). \quad (8)$$

$$4) \quad \varepsilon(0; \alpha) = (1/\alpha) e^{-\alpha}; \quad \varepsilon(1; \alpha) = (1/\alpha^2) e^{-\alpha} (1 + \alpha), \quad \varepsilon(2; \alpha) = (2/\alpha^3) e^{-\alpha} (1 + \alpha + (\alpha^2/2)). \quad (9)$$

$$5) \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} \xi^{n+1} \varepsilon(n; \alpha \xi) = (n!/\alpha^{n+1}) \sum_{s=0}^n (\alpha^s/s!) \lim_{\xi \rightarrow \infty} e^{-\alpha \xi} \xi^s = 0 \quad \text{für } \alpha > 0. \quad (10)$$

$$6) \quad \lim_{\eta \rightarrow \infty} [\eta^{r+1} \varepsilon(r; \beta \eta)] = (r!/\beta^{r+1}) \sum_{s=0}^r \beta^s/s! \lim_{\eta \rightarrow \infty} e^{-\beta \eta} \eta^s = r!/\beta^{r+1}. \quad (11)$$

Für die Funktionen $A_N(\alpha) = \varepsilon(N; \alpha)$ gelten folgende Rekursionsformeln

$$7) \quad A_{N+1}(\alpha) = \frac{N+1}{\alpha} A_N(\alpha) + \frac{e^{-\alpha}}{\alpha}, \quad A_{N-1}(\alpha) = \frac{\alpha}{N} A_N(\alpha) - \frac{e^{-\alpha}}{N}, \quad N > 0, \quad (12)$$

$$A_{N-\lambda-1}(\alpha) = \alpha^{\lambda+1} \frac{(N-\lambda-1)!}{N!} A_N(\alpha) - e^{-\alpha} \sum_{n=0}^{\lambda} \alpha^n \frac{(N-\lambda-1)!}{(N-\lambda+n)!}, \quad N > \lambda \geq 0. \quad (13)$$

Die beiden Formeln (12) sind sofort einsehbar, während (13) durch vollständige Induktion bewiesen werden kann.

Entsprechende Rekursionsformeln gelten für die Funktionen $E_N(\alpha) = N! \alpha^{N+1} - A_N(\alpha)$,

$$8) \quad E_{N+1}(\alpha) = -\frac{N+1}{\alpha} E_N(\alpha) - \frac{e^{-\alpha}}{\alpha} = \frac{(N+1)!}{\alpha^{N+2}} - \frac{N+1}{\alpha} A_N(\alpha) - \frac{e^{-\alpha}}{\alpha}, \quad (14)$$

$$E_{N+\lambda}(\alpha) = \frac{(N+\lambda)!}{\alpha^{N+\lambda+1}} - \frac{(N+\lambda)!}{N! \alpha^{\lambda}} A_N(\alpha) - e^{-\alpha} \sum_{n=1}^{\lambda} \frac{(N+\lambda)!}{(N+n)! \alpha^{\lambda+1-n}} \quad N > \lambda \geq 0. \quad (15)$$

Die Vereinigung der Formeln (13) und (15) ergibt

$$9) \quad E_{N+\lambda}(\alpha) + A_{N-\lambda-1}(\alpha) = \frac{(N+\lambda)!}{\alpha^{N+\lambda-1}} + \frac{A_N(\alpha)}{N!} \left[(N-\lambda-1)! \alpha^{\lambda+1} - \frac{(N+\lambda)!}{\alpha^{\lambda}} \right] - e^{-\alpha} \sum_{n=1}^{\lambda} \alpha^n \left[\frac{(N-\lambda-1)!}{(N-\lambda+n)!} + \frac{(N+\lambda)!}{(N+n)! \alpha^{\lambda+1}} \right] - \frac{e^{-\alpha}}{N-\lambda}. \quad (16)$$

* Dabei soll die n -Summe für $\lambda=0$ verschwinden.

¹ A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **41**, 2600 [1964]. — W. Huo, J. Chem. Phys. **43**, 624 [1965].

² P. E. Cade, K. D. Sales u. A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **44**, 1973 [1966]. — G. Das u. A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **44**, 87 [1966]; Phys. Rev. Letters **24**, 440 [1970]. — T. L. Gilbert u. A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **55**, 5247 [1971]. — G. Das u. A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **56**, 3532 [1972]. — H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. **52**, 6241 [1970].

³ J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, 129 [1965]. — J. A. Pople u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. **43**, 136 [1965]. — D. P. Santry u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. **47**, 158 [1967]. — R. Ditchfield, W. J. Hehre u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. **52**, 5001 [1970]. — R. Ditchfield, D. P. Miller u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. **53**, 613 [1970]. — W. J. Hehre, R. Ditchfield u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. **53**, 932 [1970]. — R. Ditchfield, W. J. Hehre u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. **54**, 724 [1971].

⁴ H. Knof, E. A. Mason u. J. T. Vanderslice, J. Chem. Phys. **40**, 3548 [1964]. — J. R. Stallcop, J. Chem. Phys. **54**, 2602 [1971].

⁵ T. L. Gilbert u. A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **55**, 5247 [1971]. — G. Das u. A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **56**, 3532 [1972]. — P. Cade, J. Chem. Phys. **54**, 3517 [1971]. — J. D. Bowman, J. O. Hirschfelder u. A. C. Wahl, J. Chem. Phys. **53**, 2743 [1970]. — W. T. Zemke, P. G. Lykos u. A. C. Wahl,

J. Chem. Phys. **51**, 5635 [1969]. — R. J. Buenker u. S. D. Peyerimhoff, J. Chem. Phys. **53**, 1368 [1970]. — P. F. Fougere u. R. K. Nesbet, J. Chem. Phys. **44**, 285 [1966].

⁶ K. Ruedenberg, J. Chem. Phys. **19**, 1459 [1951]. — K. Ruedenberg, C. C. J. Roothaan u. W. Jaunzemis, J. Chem. Phys. **24**, 201 [1956]. — C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys. **24**, 947 [1956]. — A. C. Wahl, P. E. Cade u. C. C. J. Roothaan, J. Chem. Phys. **41**, 2578 [1964].

⁷ C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 [1951]; **32**, 179 [1960].

⁸ M. E. Rose, Elementary Theory of Angular Momentum, Wiley, New York 1957.

⁹ H. Margenau u. G. M. Murphy, Die Mathematik für Physik und Chemie, Bd. 1, Harri Deutsch, Frankfurt (Main), Zürich 1965. — Z. Kopal, Numerical Analysis, New York 1962.

¹⁰ D. M. Silver, J. Math. Phys. **12**, 1937 [1971].

¹¹ H. Preuss, Integraltafeln zur Quantenchemie, 4 Bde., Springer-Verlag, Berlin 1956–1961. — H. Preuss, Z. Naturforsch. **11 a**, 823 [1956]; **19 a**, 1335 [1964]; **20 a**, 17, 21, 1290 [1965]. — H. Preuss u. G. Diercksen, Int. J. Quanten-Chem. **1**, 349 [1967]. — P. A. Clark u. H. Preuss, Z. Naturforsch. **27 a**, 1294 [1972].

¹² R. McWeeny u. B. T. Sutcliffe, Methods of Molecular Quantum Mechanics, Academic-Press, New York 1969.

- ¹³ A. C. Hurley, J. Lennard-Jones u. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. London A **220**, 446 [1953]. — P.-O. Löwdin, Phys. Rev. **97**, 1474 [1955]; J. Chem. Phys. **35**, 78 [1961]. — W. Kutzelnigg, J. Chem. Phys. **40**, 3640 [1964].
- ¹⁴ D. M. Silver, J. Chem. Phys. **50**, 5109 [1969]. — J. Paldus, J. Chem. Phys. **57**, 638 [1972].
- ¹⁵ A. J. Coleman, Rev. Mod. Phys. **35**, 668 [1963]; J. Math. Phys. **6**, 1425 [1965]. — J. Paldus, S. Sengupta u. J. Čížek, J. Chem. Phys. **57**, 652 [1972].
- ¹⁶ E. L. Mehler, J. Chem. Phys. **53**, 2581 [1970]. — A. C. Wahl u. R. H. Land, Int. J. Quantum Chem. **1**, 375 [1967]. — F. E. Harris u. H. H. Michels, J. Chem. Phys. **43**, 165 [1965]; **45**, 116 [1966]. — J. Shavitt u. M. Karplus, J. Chem. Phys. **43**, 398 [1965]. — H. J. Silverstone, Proc. Natl. Acad. Sci. US **58**, 34 [1967]. — S. Bosanac u. M. Randić, J. Chem. Phys. **56**, 337 [1972].
- ¹⁷ R. L. Matcha u. C. W. Kern, J. Chem. Phys. **51**, 3434 [1969]. — R. L. Matcha, G. Malli u. Mac B. Milleur, J. Chem. Phys. **56**, 5982 [1972]. — G. Malli, Mac B. Milleur u. R. L. Matcha, J. Chem. Phys. **57**, 584 [1972].
- ¹⁸ J. O. Hirschfelder, Intermolecular Forces, Interscience-Publishers, New York 1967.
- ¹⁹ P. M. Morse u. H. Feshbach, Methods of Theoretical Physics, McGraw-Hill, New York 1953.
- ²⁰ A. Erdélyi, W. Magnus, F. Oberhettinger u. F. G. Tricomi, Higher Transcendental Functions, The Bateman Manuscript Project, McGraw Hill, New York 1953–1955. — E. W. Hobson, Theory of Spherical and Ellipsoidal Functions, Cambridge University Press, London 1931. — E. Jahnke, F. Emde u. F. Lösch, Tafeln höherer Funktionen, Teubner, Leipzig 1966.
- ²¹ F. E. Neumann, Vorlesungen über die Theorie des Potentials und der Kugelfunktionen. B. G. Teubner, Leipzig 1878; Crelles Journal für reine und angew. Math. **37**, 21 [1848].
- ²² I. S. Gradshteyn u. I. W. Ryzhik, Tables of Integral, Series and Products, Academic Press, New York 1966.
- ²³ H. v. Mangoldt u. K. Knopp, Einführung in die höhere Mathematik, Bd. 3, Nr. 97 und Nr. 140, S. Hirzel-Verlag, Leipzig 1950.