József Attila Tudományegyetem

Elméleti Fizikai Tanszék

Kibernetikai Laboratórium

A TÖBBSZÓRÁSOS $X\alpha$ -MÓDSZER ÉS ALKALMAZÁSA NÉHÁNY EGYSZERÜ MOLEKULÁRA

Doktori disszertáció

Varga Zsuzsanna

Szeged

1977.

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS

Jelenleg is a legérdekesebb kutatási területek egyike a nagy molekulák és komplex szilárd testek kötésének kvantitativ leirása. Olyan anyagokra gondolunk, mint amilyenek a sokatomos molekulák gázfázisban, kristályos környezetben vagy éppen oldatban; "molekula"-kristályok, ahol több atom van elemi cellánként; szennyezések és hibák egyébként tökéletes kristályban; rendezetlen vagy amorf anyagok; a biológiában jelentős makromolekulák, polimerek, stb. Ha a kvantumkémiát hatásosan akarjuk alkalmazni ilyen rendszerekre, akkor, szem előtt tartva a mai nagy számitógépek adta lehetőségeket, uj és pontos számitási módszereket kell kidolgozni.

A hagyományos ab initio Hartree-Fock self-consistent-field módszerek, melyek az atomi pályák lineáris kombinációján, mint molekulapályán alapulnak /SCF-LCAO módszerek/, nehezek, és sokatomos rendszerre való alkalmazásuk költséges is, mert az aránylag nagy bázis használata és a nagyszámu többcentrumu integrál ill. ekvivalens Hartree-Fock mátrixelem kiszámitása sok gépidőt vesz igénybe.

Az egyszerűbb közelitő és félempirikus módszerek, olyanok, mint amelyek a CNDO /Complete Neglect of Differential Overlap/ módszeren [1] alapulnak, a többcentrumu in-

tegrálok különféle közelitésétől vagy a mátrix elemek paramétereitől függnek. Ezek a módszerek jól használhatók akár kicsi, akár nagy molekulák szemikvantitativ leirására, de csak akkor, ha a molekula alacsony rendszámu atomokat tartalmaz. Azonban a magasabb rendszámu atomokat /pl. átmeneti vagy ritka földfémet/ tartalmazó molekulák vagy kristályok kezelésére nem alkalmas.

A hagyományos sávelméletet hasonlóképpen nehéz alkalmazni olyan kristályokra, amelyekben több mint egy atom van elemi cellánként, ezenkivül ez a módszer függ a rácsperiodicitási feltételtől is.

Az elektron-állapotok "mély nivó"-inak hagyományos elméletei, melyek a kristályok bizonyos tipusu szennyezéseivel állnak kapcsolatban /például átmeneti-fém szennyezések félvezetőkben/, elvileg megkivánják, hogy ismerjük a különben tökéletes rács egy-elektron hullámfüggvényeinek teljes rendszerét [2].

J. C. Slater [3] javaslatát követően K. H. Johnson [4-9] kidolgozott egy uj elméleti közelitést, elsősorban a sokatomos molekulák és szilárdtestek elektronállapotainak számitására. Ez a technika sok olyan nehézséget elkerül, amelyek a kvantumkémia és a kristályok sávelméletének hagyományosabb módszereiben előfordulnak. A módszerrel a nagyobb sztereokémiai komplexitásu molekulák és szilárd testek kémiai kötése pontosan leirható különösebb számitási nehézség és gépidő felhasználás nélkül.

A módszer alapvetően a vizsgált rendszernek sokatomos klaszter /cluster/-komponensekbe való fölosztására épül. Minden klasztert, amely lehet véges sokatomos molekula, makromolekula része, vagy sokatomos komplex egy rendezett vagy rendezetlen szilárd testből, geometriailag folytonos atomi, atomközi és molekulán kivüli térre osztunk. Az egy-elektron Schrödinger-egyenletet numerikusan integráljuk minden tartományban a szférikus és térfogati átlagolt potenciálokra, melyek a kicserélődésre az $X\alpha$ statisztikus közelitést tartalmazzák. A hullámfüggvények és első deriváltjaik folytonosan kapcsolódnak össze a klaszter különböző tartományain keresztül, éppugy mint a többszórásos elméletben, amelyet eredetileg Korringa fejlesztett ki [10, 11]. Egy partikuláris környezet hatása a klaszterra határfeltételekkel irható le, például egy szimmetrikus sokatomos molekula esetében a molekulán kivüli tartományban a Schrödinger-egyenlet megoldását illeszteni kell az egész molekulát körülvevő mesterséges gömbhatárhoz. Az eljárás gyorsan konvergáló szekuláris egyenletrendszerhez vezet, amelyek numerikus megoldásával a molekula-pálya energiák és függvények adódnak. Ezen egyenletek mátrix elemeit, összehasonlitva az ab initio LCAO módszerekre jellemzőkkel, egyszerü számitani. Nagy előnyük, hogy nem tartalmaznak többcentrumu integrálokat. Az egész numerikus eljárást addig kell ismételni, minden iterációban a kapott függvényből töltéssürüséget és uj potenciált generálva, amig a self-consistent-field feltételt elérjük.

Az SCF többszórásos technika csak kis töredékét használja annak a gépidőnek, ami egy ab initio Hartree--Fock LCAO módszerhez kell. Ezenkivül az alkalmazások azt mutatják /pl. [7],[9] /, hogy ez a módszer a kisérletekkel kvantitative igen jól egyező eredményekre vezet. Például az optikai gerjesztések "átmeneti állapot" elméletét használva, a többszórásos modell a molekula és kristály optikai tulajdonságainak pontos leirását adja, amely még a pályarelaxációk hatását is magában foglalja [6,7]. A módszert ezenkivül olyan kristályokra és molekulákra is lehet alkalmazni, ahol az ab initio LCAO módszerekkel a számitási nehézségek és gépidő-költség miatt nem érhető el eredmény. Továbbá, kiindulásul az $X\alpha$ statisztikus totális energiát használva, meghatározható a totális energia, mint a sztereo-kémiai geometria függvénye.

Az elméleti formalizmust ki lehet terjeszteni a komplex kristályok elektronstrukturájának leirására, vagy olyan problémákra, mint a szennyezések és hibák kristálybeli kötésének, továbbá rendezetlen vagy amorf anyagok strukturája vizsgálatára. [5. fejezet].

A disszertáció célja a módszer, és a módszer alapján készitett programok részletes leirása, a program futtatásához szükséges tudnivalók ismertetése, valamint a program futásai közben szerzett tapasztalatok bemutatása.

Az 1. és 2. fejezet a módszer elméleti alapjait tárja föl, a használt egy-elektron közelitő módszert $(X\alpha)$

és az egy-elektron egyenletek megoldásának módját /többszórásos módszer/.

A 3. fejezet ismerteti a módszer alapján irt programokat. A szükséges numerikus részleteket a Függelék tartalmazza.

A 4. fejezet a programok az R-40-es számitógépre történt átirását, valamint a futások közben szerzett tapasztalatainkat tartalmazza. Ebben a fejezetben találhatók a viz, a metán és a kénhexafluorid molekulára kapott eredményeink is, összehasonlitva az irodalmi értékekkel.

Az 5. fejezet bő áttekintést nyujt a módszer eddigi alkalmazásairól. A cikkbibliográfia 1977. áprilisáig bezáróan tartalmazza az alkalmazás jellemző adatait. /Milyen anyagon, mit számoltak, a szerző/k/ nevét, a megjelenés helyét és idejét/.

A Függelék, a már emlitett numerikus eljárások leirásán kivül, a futtatások eredeti, számitógépes listáit is magában foglalja.

A disszertáció végén kapott helyet az első négy fejezethez és a Függelékhez tartozó irodalmi hivatkozások jegyzéke.

1. AZ Xα - MÓDSZER

1.1. A Hartree-Fock egyenletek

Induljunk ki egy n elektront és N magot tartalmazó molekula Schrödinger-egyenletéből

$$H(\bar{r},\bar{R})\,\psi(\bar{r},\bar{R}) =$$

$$= \left\{ \sum_{i=1}^{n} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i \right) + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\bar{r}_i - \bar{R}_\alpha|} + \right.$$

$$\left. + \sum_{\alpha=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\Delta_\alpha \right) + \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\bar{R}_\alpha - \bar{R}_\beta|} \right\} \psi = E\psi \qquad (1.1)$$

ahol a $\psi(\bar{r}, \bar{R}) = \psi(\bar{r}_1, \ldots, \bar{r}_n, \bar{R}_1, \ldots, \bar{R}_n)$ molekula-függvény az összes elektron és összes mag koordinátájától függ.

Mivel a magok az elektronoknál jóval lassabban mozognak, az elektronállapotok kiszámításánál a magok jó közelitéssel nyugvónak tekinthetők. /Adiabatikus közelités [1] /.

Vezessünk be atomi egységeket, azaz legyen e=1, $\hbar$=1, m_e=1 . Ekkor a hosszuság egysége lesz a bohr /jele a_0/: $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} =$

$= 0.529177.10^{-8}$ cm; az energia egysége a Rydberg /Ry/: $1\,\mathrm{Ry} = \frac{e^2}{2a_0} =$

$= 2.1799.10^{-11}$ erg=13.106 eV. Ezentul mindig atomi egységeket használunk.

A Schrödinger-egyenletet átirva atomi egységekre, az elektronok stacionárius állapotait leiró $\varphi(1,\ldots,n)$ antiszimmetrikus függvényt a

$$\left[\sum_i \left(-\Delta_i - \sum_\alpha \frac{2Z_\alpha}{|\bar{r}_i - \bar{R}_\alpha|}\right) + \sum_{i<j} \frac{2}{|\bar{r}_i - \bar{r}_j|}\right] \varphi(1,\ldots,n) =$$

$$= \left(\sum_i f_i + \sum_{i<j} g_{ij}\right) \varphi(1,\ldots,n) = E\varphi(1,\ldots,n) \qquad (1.2)$$

egyenletből határozhatjuk meg, ahol a φ argumentumában szereplő $1,\ldots,n$ számok az elektronok hely- és spin-koordinátáit jelölik, továbbá az egy-elektron operátort röviden f_i -vel, a két-elektron operátorokat g_{ij} -vel jelöltük. /A magkoordinátákat paraméterként kezeljük; az egyszerüség kedvéért nem irjuk ki/.
Ha ismerjük az $\{u_k(1)\}_{k=1}^{\infty}$ egy-elektron spinpályák teljes rendszerét, akkor az elektronok sajátfüggvénye föl-irható, mint

$$\varphi(1,\ldots,n) = \sum_K C_K \Delta_K(n) \qquad (1.3)$$

ahol

$$\Delta_K(n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & \ldots & u_1(n) \\ \vdots & & \\ u_n(1) & \ldots & u_n(n) \end{vmatrix}$$

a $K=(k_1,\ldots,k_n)$, $(k_1<\ldots<k_n)$ rendezett konfigurációhoz tartozó Slater-determináns. Első közelitésként olyan $\{u\}$ rendszert keressünk, hogy a

$$\varphi_0(1,\ldots n)=\Delta_0(n)=\frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{vmatrix} u_1(1)\ldots u_1(n) \\ \vdots \\ u_n(1)\ldots u_n(n)\end{vmatrix}$$

egyetlen Slater-determinánssal a lehető legjobb energiát kapjuk. Másszóval úgy válasszuk meg az u_i függvényeket, hogy a rendszer

$$\langle EHF\rangle=\langle\Delta_0(n)|H|\Delta_0(n)\rangle \qquad (1.4)$$

totális energiája minimális legyen. Részletesen kiirva

$$\begin{aligned}\langle EHF\rangle=&\sum_i n_i\int u_i^*(1)f_1u_i(1)d\upsilon_1+\\&+\sum_{i<j}n_in_j\int u_i^*(1)u_j^*(2)\left[u_i(1)u_j(2)-\right. \qquad (1.5)\\&\left.-\delta_{m_{s_i}m_{s_j}}u_j(1)u_i(2)\right]g_{12}\,d\upsilon_1\,d\upsilon_2\end{aligned}$$

lesz a rendszer totális energiája, ahol n_i az i-dik spinpálya betöltési száma /0 vagy 1/, az integrál pedig a spinre való összegzést is jelenti. Az $i<j$ kikötés elhagyható, az utolsó tagot pedig a spin szerint szétválasztva kapjuk, hogy

$$\langle EHF\rangle = \sum_i n_i \int u_i^*(1) f_1 u_i(1)\, d\upsilon_1 +$$

$$+ \frac{1}{2}\int \rho(1)\rho(2) g_{12}\, d\upsilon_1 d\upsilon_2 + \tag{1.6}$$

$$+ \frac{1}{2}\int [\rho_\uparrow(1) U_{xHF\uparrow}(1) + \rho_\downarrow(1) U_{xHF\downarrow}(1)]\, d\upsilon_1$$

Itt $\rho_\uparrow(1) = \sum_{i\uparrow} n_i u_i^*(1) u_i(1)$ a ↑ spinü elektronok sűrüsége az $\bar{r}_1$ helyen és

$$U_{xHF\uparrow}(1) \equiv -\sum_{i\uparrow j\uparrow} n_i n_j \frac{\int u_i^*(1) u_j^*(2) u_j(1) u_i(2) g_{12}\, d\upsilon_2}{\sum_{k\uparrow} n_k u_k^*(1) u_k(1)} \tag{1.7}$$

Látható, hogy a totális energia (1.6) kifejezésében az első tag a kinetikus energia és az elektronoknak a magok terében vett energiájának összege. A második tag a Coulomb-kölcsönhatási energia, amely magába foglalja az elektron saját-kölcsönhatását is. Az utolsó tag a kicserélődési energia, ami viszont az előbbi saját-kölcsönhatást éppen megsemmisiti.

A totális energia minimumát az u_i spinpályák variálásával kell megkeresni, miközben figyelembe vesszük, hogy a spinpályák ortonormáltak [12]. Ebből adódik az u_i spinpályák meghatározására szolgáló

$$\left[f_1 + \sum_j n_j \int u_j^*(2) u_j(2) g_{12}\, d\upsilon_2 + V_{xHF\,i}(1)\right] u_i(1) = \tag{1.8}$$

$$= \varepsilon_{i\,HF}\, u_i(1)$$

Hartree-Fock egyenlet, ahol

$$V_{XHF_i}(1) \equiv - \frac{\sum_j n_j \int u_i^*(1) u_j^*(2) u_j(1) u_i(2) g_{12} dv_2}{u_i^*(1) u_i(1)} \qquad (1.9)$$

a kicserélődés potenciálja. Az egyenletben szereplő ε_{iHF} (1.8) és (1.5) alapján felirható, mint

$$\langle EHF(n_i=1)\rangle - \langle EHF(n_i=0)\rangle \,; \qquad (1.10)$$

azaz a molekula totális energiája, ha az i-edik spinpálya be van töltve, minusz a molekula totális energiája, ha az i-edik spinpálya üres. Ez megfelel a Koopmans-tételnek [13], amely szerint a Hartree-Fock-egyenlet sajátértékének minusz egyszerese az ionizációs energia.

1.2. A kicserélődés statisztikus közelitése

Az (1.8) egy-elektron egyenlet megoldásában az egyik nehézséget a kicserélődés számitása jelenti. Slater az (1.9) kicserélődési potenciált egy sulyozott átlaggal helyettesitette [14], majd az átlagot szabad elektrongázra kiszámolta [12]. Igy a kicserélődésre a

$$V_{XS\uparrow} = -6\left[\frac{3}{4\pi}\rho_\uparrow(1)\right]^{1/3}$$

közelitő formulát kapta /ahol $\rho_\uparrow$ már a $\sum_{i\uparrow} n_i u_i^*(1) u_i(1)$ aktuális töltéssürüséget jelenti/. Ha még bevezetünk egy α paramétert $(\alpha(\text{Slater}) = 1)$, megkapjuk az X$\alpha$ kicserélődést:

$$V_{X\alpha\uparrow}(1) = -6\alpha\left[\frac{3}{4\pi}\rho_{\uparrow}(1)\right]^{1/3} \qquad (1.11)$$

Igy az egy-elektron egyenlet:

$$\left[-\nabla_1^2 + V_C(1) + V_{X\alpha\uparrow}(1)\right] u_{i\uparrow}(1) = \varepsilon_i u_{i\uparrow}(1) \qquad (1.12)$$

Gáspár R. [15], W. Kohn és L. J. Sham [16] megforditotta az eljárás lépéseinek - a variálás és a kicserélődés statisztikus közelitése - sorrendjét. Ők a totális energia kicserélődési tagját helyettesitették statisztikus átlaggal és ezután variáltak az u_i spinpálya szerint. A kapott egy-elektron egyenlet (1.12)-nek felel meg, ha $\alpha=\frac{2}{3}$ értéket veszünk.

A totális energia az

$$\langle EX\alpha\rangle = \sum_i n_i \int u_i^*(1) f_1 u_i(1)\, d\upsilon_1 + \frac{1}{2}\iint \rho(1)\rho(2) g_{12}\, d\upsilon_1 d\upsilon_2 + \qquad (1.13)$$
$$+ \frac{1}{2}\int (-9\alpha)\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\left[\rho_{\uparrow}(1)^{4/3} + \rho_{\downarrow}(1)^{4/3}\right] d\upsilon_1$$

alakban irható, és könnyen belátható [14], hogy a sajátértékek most az

$$\varepsilon_{iX\alpha} = \frac{\partial\langle EX\alpha\rangle}{\partial n_i} \qquad (1.14)$$

összefüggést elégitik ki az (1.10)-beli véges differencia helyett. Az $\varepsilon_{iX\alpha}$ sajátértékek ennélfogva nem azonosak az ε_{iHF} Hartree-Fock sajátértékekkel.

Hátra van még az a kérdés, hogyan válasszuk meg az α szorzó értékét. A totális energia α-val lineárisan változik, tehát minimalizálási eljárás nem jöhet szóba. Kézenfekvő megoldás α-t ugy választani, hogy az (1.13) Xα-totális energia egzaktul megegyezzék az (1.6) Hartree--Fock energiával. Ezzel a föltétellel K. Schwarz [17] kiszámitotta a könnyü atomokra ($Z=1,\ldots,41$) az α értékeket. Ilyen α-kkal végrehajtva egy self-consistent-field számolást, azt találták [18], hogy az Xα spinpályák jól egyeznek a Hartree-Fock atomi pályákkal.

Egy másik eljárás α-t ugy választja meg, hogy az (1.8)-beli u_i spinpályákkal számolt Hartree-Fock energia a lehető legkisebb legyen. Az igy választott α-kat Lindgren [19] javaslata alapján E. Kmetko [20] számolta ki az egész periódusos rendszerre.

Bizonyitható [14], hogy az u_i Xα- spinpályákkal egzaktul teljesül a viriál-tétel bármilyen α-ra. Eszerint egy szabad atomra a kinetikus energia pontosan egyenlő a totális energia (-1)-szeresével. De a Hartree-Fock megoldás is egzaktul teljesiti a viriál-tételt. Igy abból a föltételből, hogy az Xα - totális-energia legyen egyenlő a Hartree-Fock energiával, az következik, hogy a két módszer kinetikus energiái is egzaktul egyenlők. Ez igen érzékeny tesztje a pályák egyezésének. Továbbá, a potenciális energiák is meg fognak egyezni. Ha a két módszerrel számitott spinpályák közel vannak, a Coulomb-energiák közel egyenlők lesznek, mert azonos formula szolgáltatja őket. Ennél-

fogva az $X\alpha$ - módszer kicserélődési energiája közel egyenlő lesz a Hartree-Fock kicserélődési energiával. Ne felejtsük el azonban, hogy az $\varepsilon_{i\chi\alpha}$ sajátértékek jelentősen különböznek a Hartree-Fock spinpálya energiáktól.

2. A TÖBBSZÓRÁSOS MÓDSZER

Az előző fejezetben kapott

$$\left[-\nabla_1^2 + V(\bar{r})\right]\psi_i(\bar{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\bar{r}) \qquad (2.1)$$

egy-elektron egyenletet többféleképpen lehet megoldani. Például Roothaan módszerével [21], a megoldás ugy adódik, hogy a ψ_i függvényeket az atomi spinpályák szerint kifejtik és a kifejtési együtthatókra kapott egyenletrendszert megoldják. Eközben elkerülhetetlen a többcentrumu integrálok számitása, ami nehéz és időigényes feladat. Ezt a nehézséget kerüli el a többszórásos módszer, melyet J. C. Slater [3] javaslatára először K. H. Johnson dolgozott ki [4-6]. Ez a módszer nem más, mint a szilárdtestfizikában használt KKR /azaz Korringa [10]-Kohn-Rostocker [11]-módszer /Green-függvényes módszernek is nevezik// alkalmazása molekulára illetve klaszterra.

2.1. A KKR-módszer

A (2.1) egyenlet megoldása bármilyen $V(\bar{r})$ potenciál mellett a

$$\psi(\bar{r}) = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{e^{ik|\bar{r}-\bar{r}'|}}{|\bar{r}-\bar{r}'|} V(\bar{r}')\psi(\bar{r}')\,d\bar{r}' \qquad (2.2)$$

integrálegyenlet formájában irható, ahol $\varkappa^2=\varepsilon$ és $\varkappa$ valós vagy imaginárius aszerint, hogy $\varepsilon>0$ vagy $\varepsilon<0$. Ha már elértük a self-consistent field-et, akkor a (2.2) egyenlet szerint azt mondhatjuk: A függvény a potenciálon önmagába szóródott, másszóval az összes különböző $\bar{r}'$pontból jövő $V(\bar{r}')\psi(\bar{r}')$ erősségü "hullámocskák" egyesülése adja a $\psi(\bar{r})$ hullámfüggvényt.

Tekintsünk egy egyféle atomból álló kristályt. Használjunk <u>muffin-tin</u> potenciálokat: az atomok körül a potenciál szférikus, a közti térben konstans /például 0/:

$$V(\bar{r})=\sum_{\bar{l}} V_a(\bar{r}-\bar{l}) \qquad (2.3)$$

ahol $\bar{l}$ a transzlációs vektor. Behelyettesitve (2.2) -be kapjuk:

$$\psi(\bar{r})=-\frac{1}{4\pi}\sum_{\bar{l}}\int \frac{e^{i\varkappa|\bar{r}-\bar{r}'|}}{|\bar{r}-\bar{r}'|} V_a(\bar{r}'-\bar{l})\psi(\bar{r}')d\bar{r}', \qquad (2.4)$$

ahol az integrálás csak az $\bar{l}$ körüli cellára vonatkozik, mivel $V_a(\bar{r}'-\bar{l})$ különben eltünik. Legyen $\bar{r}''=\bar{r}'-\bar{l}$ és használjuk föl, hogy (2.1) megoldása kristályban Bloch-függvény:

$$\psi(\bar{r}')=e^{i\bar{k}\bar{l}}\psi(\bar{r}'-\bar{l}),$$

ahol $\bar{k}$ a hullámvektor, igy

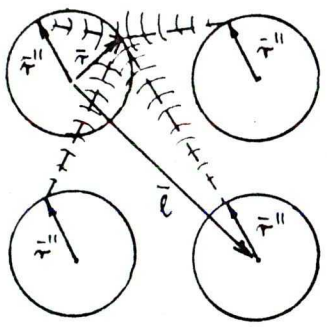
$$\psi_k(\bar{r}) = -\frac{1}{4\pi}\sum_{\bar{\ell}}\int \frac{e^{i\kappa|\bar{r}-\bar{r}'|}}{\bar{r}-\bar{r}'} V_a(\bar{r}'-\bar{\ell})\, e^{i\bar{k}\bar{\ell}}\, \psi_k(\bar{r}'-\bar{\ell})\, d\bar{r}'$$

$$= -\frac{1}{4\pi}\int \left\{ G(\kappa,\bar{k};\bar{r}-\bar{r}'') \right\} V_a(\bar{r}'')\, \psi_k(\bar{r}'')\, d\bar{r}'' \qquad (2.5)$$

Szemléletesen azt lehet mondani, hogy $\bar{r}$-nél a hullámfüggvény az összes celláktól szóródó "hullámocskák" összege [22]. Mivel minden cella azonos, be lehet vezetni a struktura-Green-függvényt:

$$G(\kappa,\bar{k},\bar{r}-\bar{r}'') \equiv \sum_{\bar{\ell}} \frac{e^{i\kappa|\bar{r}-\bar{r}''+\bar{\ell}|}}{|\bar{r}-\bar{r}''+\bar{\ell}|}\, e^{i\bar{k}\bar{\ell}}\,, \qquad (2.6)$$

amely $\bar{r}$-nél az $\bar{r}'$-től és az összes többi cella ekvivalens pontjától szóródó hullám hatását adja. /2.1. ábra/



2.1. ábra
A struktura Green-függvény, mely egyesiti a rácsbeli összes ekvivalens pontból jövő hullámot [22].

Igy elegendő lesz egyetlen elemi cellára integrálni, hogy az egész hullámfüggvényt kapjuk. Az eljárás következő lépése megalkotni egy olyan funkcionált, melynek variálása a (2.5) integrálegyenletet adja. Könnyen beláthа-

tó, hogy ez

$$\Lambda = N\int \psi_k^*(\bar{r})\, V_a(\bar{r})\, \psi_k(\bar{r})\, d\bar{r} +$$

$$+\frac{1}{4\pi}\iint \psi_k^*(\bar{r})\, V_a(\bar{r})\, G(\kappa,\bar{k},\bar{r}-\bar{r}'')\, V_a(\bar{r}'')\, \psi_k(\bar{r}'')\times \qquad (2.7)$$
$$\times d\bar{r}\, d\bar{r}''$$

lesz. Az integrálás csak egy elemi cellára vonatkozik, és mivel a potenciál az atomi gömbön kivül eltünik, fönnáll, hogy $r,r'' < R_s$. /R_s az atomi gömb sugara/

Valamely atomi gömb belsejében viszont a hullámfüggvény a gömbfüggvények szerint sorba fejthető:

$$\psi(\bar{r}) = \sum_{lm} C_{lm}\, R_l(r)\, Y_{lm}(\Theta,\Phi) \qquad (2.8)$$

Behelyettesitve (2.7)-be, Λ a C_{lm} együtthatók kvadratikus függvénye lesz

$$\Lambda = \sum_{lm;\,l'm'} \Lambda_{lm;\,l'm'}\, C_{lm}\, C^*_{l'm'} \qquad (2.9)$$

A variációs feltétel homogén lineáris egyenletrendszerhez vezet /szekuláris egyenletek/, amelynek $|\Lambda_{lm;\,l'm'}|$ determinánsa el kell, hogy tünjön. A determináns a $\bar{k}$ hullámvektor és az $\varepsilon = \kappa^2$ energia függvénye, igy a determináns gyökei az $\varepsilon(\bar{k})$ összefüggést adják. A determináns elemei

$$\Lambda_{lm;l'm'} = A_{lm;l'm'} + \kappa \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{n_{l'} - n_l L_l}{j_{l'} - j_l L_l} \qquad (2.10)$$

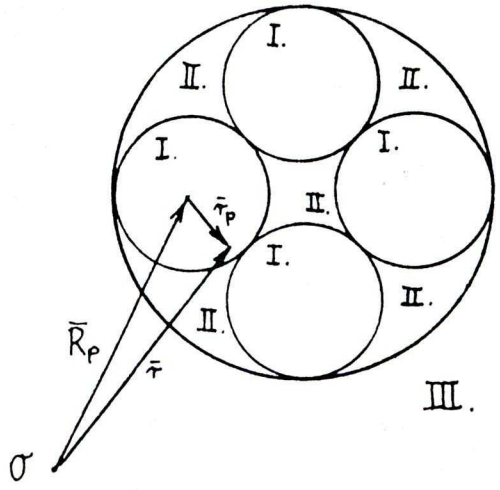
alakuak, ahol n_l, j_l szférikus Bessel-függvény és L_l az R_l radiális függvény logaritmikus deriváltja. Az $A_{lm;\,l'm'}$ együtthatók struktura-konstansoknak tekinthetők, mert k és κ-n kivül csak a rácsstrukturától függenek. A pontos formulák Clebsch-Gordan együtthatókat és szférikus Bessel-függvényeket tartalmaznak, amelyek a Green-függvény $\bar{r}$ és $\bar{r}''$ irányu gömbfüggvényekbe való kifejtése következtében adódnak. Az atomi potenciál az R_l radiális függvénynek a gömbhatárnál vett logaritmikus deriváltján keresztül jelenik meg a determinánsban.

A többszórásos módszer klaszterra

A többszórásos módszer klaszterra elvileg azonos a KKR módszerrel, csak a megoldásfüggvények a kristályokban előirt periódicitás helyett exponenciálisan csökkennek a klasztertől távol /kötött állapot/. A szekuláris egyenlet levezetésében variálás helyett a hullámfüggvényeknek a különböző gömbhatároknál való egyidejü illeszkedéséből indulunk ki.

2.2 Muffin-tin potenciálok

A SCF többszórásos formalizmust legegyszerübben egy atomokból álló szimmetrikus klaszteren szemléltethetjük. A 2.2 ábrán látható egy ilyen négyatomos "molekula" kétdimenziós képe.



2.2. ábra
Négy atomból álló szimmetrikus klaszter kétdimenziós képe.

A klaszter terét geometriailag három alaptartományra osztjuk. Először is minden atomot nem-átfedő gömbbel veszünk körül, melyeken belül legyen a potenciál szférikus. A p-edik gömbben:

$$\overline{V}_p(r_p) = \frac{1}{4\pi} \iint V(r) \sin\Theta_p \, d\Theta_p \, d\phi_p \qquad (2.11)$$

ahol $\bar{r}_p = \bar{r} - \bar{R}_p$, $0 \leq r_p \leq b_p$, ha b_p a p-edik gömb sugara, R_p a p-edik gömb középpontjának az origótól való távolsága. Megjegyezzük, hogy az I. tartománybeli (2.11) potenciál nemcsak az ide lokalizált atomtól származik, hanem az összes többi atomi potenciálnak az erre a tartományra vett, szférikusan átlagolt járuléka is. Igy az átfedő potenciálok hatása első rendben figyelembe van véve. Ugyanez érvényes a II. és III. tartományra is. Mint azt az alkalmazások szemléltetik [7-9], ez a módszer a (2.2) ábrához hasonló szimmetrikus sokatomos molekulák és szimmetri-

kus kristálykörnyezetben levő sokatomok klaszterek esetében pontos molekulapálya energiákhoz és függvényekhez vezet, anélkül, hogy a potenciálban nem-szférikus tagokat figyelembe kellene venni. Kisebb szimmetriáju komplex sokatomos molekulákra a pontosságot a nem-szférikus tagok perturbációként való figyelembevételével lehet növelni. [23]

Az atomi gömbökön belül a megoldás a gömbfüggvények szerint sorba fejthető:

$$\psi^{P}(\bar{r}_{P}) = \sum_{L} C_{L}^{P} R_{\ell}^{P}(\varepsilon, r_{P}) Y_{L}(\hat{r}_{P}) \quad , \qquad (2.12)$$

ahol $\sum_{L} \equiv \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell}$, és R_{ℓ}^{P} a megfelelő

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \overline{V}_{P}(r) - \varepsilon \right] R_{\ell}^{P}(\varepsilon, r) = 0 \qquad (2.13)$$

radiális egyenlet megoldása valamilyen ε energiaértékre és ℓ kvantumszámra. A raciális függvényeknek az atomok középpontjában végesnek kell lennie, igy R_{ℓ}^{P} (2.13) -ból numerikus kifelé /outward/ integrálással határozható meg.

Az atomi gömbök közti tartományban a potenciál konstans, általában az összes potenciál térfogati átlaga:

$$V_{II} = \frac{1}{V_{in}} \int_{V_{in}} V(\bar{r}) d\bar{r} \quad , \qquad (2.14.)$$

ahol $V_{in} = \frac{4\pi}{3}\left(r_o^3 - \sum_p r_p^3\right)$ az atomközi tartomány térfogata. Célszerű az atomi gömböket ugy választani, hogy az atomok közti tér a lehető legkisebb legyen és a gömbök érintsék egymást, bár még más fizikai paraméterek, mint például az empirikus atomi- vagy ion-rádiuszok is befolyással vannak a gömbök méretére.

Az egész molekulát körül szokás venni egy nagy gömbbel, amelyen kivül /III. tartomány/ a potenciál ismét szférikus:

$$V_o(\bar{r}_o) = \frac{1}{4\pi}\iint V(\bar{r}) \sin\Theta_o \, d\Theta_o \, d\phi_o , \qquad (2.15)$$

ahol $\bar{r}_o = \bar{r} - \bar{R}_o$, $b_o < r_o < \infty$, ha b_o a külső gömb sugara. Az előzőekhez hasonlóan a megoldás itt is sorbafejthető:

$$\Psi^o(\bar{r}_o) = \sum_L D_L^o R_\ell^o(\varepsilon, r_o) Y_L(\hat{r}_o) , \qquad (2.16)$$

ahol R_ℓ^o a (2.13) -mal analóg radiális egyenlet megoldása. Lokalizált elektronállapotok esetén a függvénynek a molekulától nagy távolságban exponenciálisan kell csökkennie, ezért a megoldás adott ε és ℓ paraméterek mellett numerikus befelé /inward/ integrálással adódik az egyenletből.

Mivel a potenciálok a kicserélődést az $X\alpha$ statisztikus kicserélődéssel közelitik, gondoskodni kell az α

paraméter különböző tartománybeli értékeinek megfelelő megválasztásáról. Szokásos választás: az atomi gömbökben az atomhoz tartozó /Schwarz-féle/ érték, a közti tartományban pedig az atomi értékek sulyozott átlaga. A molekulán kivül az emlitettek közül valamelyik.

2.3. Az egy-elektron egyenlet megoldása az atomközi térben

A konstans potenciálu atomközi térben a Schrödinger-egyenlet a közönséges sajátértékegyenletre redukálódik:

$$\left(\nabla^2 + \varepsilon - V_{II}\right)\psi_{II}(\bar{r}) = 0 \quad . \tag{2.17}$$

Ennek megoldása Green-függvény :

$$\left[\nabla^2 + \varepsilon - V_{II}\right] G(\bar{r}, \bar{r}') = \delta(\bar{r} - \bar{r}') \tag{2.18}$$

/A Green-függvénynek a további számoláshoz szükséges kifejtéseit a Függelék 4.§-a tartalmazza/

Szorozzuk be (2.17)-et $G(\bar{r},\bar{r}')$-rel, (2.18)-at $\psi_{II}(\bar{r}')$ vel, a két egyenletet vonjuk ki egymásból és integráljuk az atomközi tartományra:

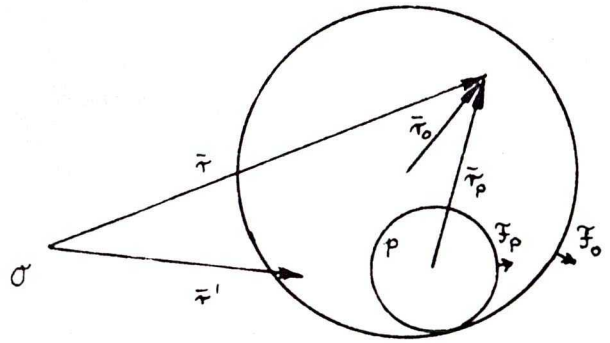
$$\psi_{II}(\bar{r}) = \int_{V_{in}} \left[G(\bar{r}, \bar{r}')\nabla'^2\psi_{II}(\bar{r}') - \psi_{II}(\bar{r}')\nabla'^2 G(\bar{r}, \bar{r}')\right] dv' \tag{2.19}$$

A jobb oldalon alkalmazva a Green-tételt, fontos kiinduló egyenlethez jutunk [4]:

$$\Psi_{II}(\bar{r}) = \int_{\mathcal{F}} \left[\Psi_{II}(\bar{r}') \frac{\partial}{\partial r'} G(\bar{r}, \bar{r}') - \right.$$

$$\left. - G(\bar{r}, \bar{r}') \frac{\partial}{\partial r'} \Psi_{II}(\bar{r}') \right] d\mathcal{F}' \qquad (2.20)$$

Integrálni az atomközi tartomány felületére kell, ami a külső gömb és atomi gömbök felületeiből áll, megfelelő irányitással. /2.3. ábra/.



2.3. ábra
A (2.21) egyenlet integrálási felületei

Ennek alapján (2.20) igy irható:

$$\Psi_{II}(\bar{r}) = \sum_p \int_{\mathcal{F}_p} \left[G(\bar{r}_p, \bar{r}_p') \frac{\partial}{\partial r_p'} \Psi_{II}(\bar{r}') - \right.$$

$$\left. - \Psi_{II}(\bar{r}') \frac{\partial}{\partial r_p'} G(\bar{r}_p, \bar{r}_p') \right] d\mathcal{F}_p' - \qquad (2.21)$$

$$- \int_{\mathcal{F}_o} \left[G(\bar{r}_o, \bar{r}_o') \frac{\partial}{\partial r_o'} \Psi_{II}(\bar{r}') - \Psi_{II}(\bar{r}') \frac{\partial}{\partial r_o'} G(\bar{r}_o, \bar{r}_o') \right] d\mathcal{F}_o'$$

Vezessünk még be polárkoordinátákat, akkor (2.21) ilyen alaku lesz:

$$\Psi_{II}(\bar{r}) = \sum_p r_p^2 \int_{\Omega_p} \left[G(\bar{r}_p, \bar{r}_p') \frac{\partial \Psi_{II}(\bar{r}')}{\partial r_p'} - \right.$$

$$\left. - \Psi_{II}(\bar{r}') \frac{\partial G}{\partial r_p'} \right] d\Omega_p' - r_o^2 \int_{\Omega_o} \left[G \frac{\partial \Psi_{II}}{\partial r_o'} - \Psi_{II} \frac{\partial G}{\partial r_o'} \right] d\Omega_o , \qquad (2.22)$$

ahol $d\Omega = \sin\Theta d\Theta d\phi$.

Megkivánjuk, hogy a hullámfüggvény és első deriváltjai folytonosan menjenek át a gömbök határán. Igy (2.22) jobb oldalán Ψ_{II} helyébe Ψ^{P}, illetve Ψ^{o} irható. Használjuk még föl a Green-függvény (F4.1) és (F4.3) kifejtéseit, akkor (2.22) -ben a p-edik gömbön vett integrál igy irható:

$$\int_{\Omega_p} \Big[\kappa \sum_L (-1)^{l+1} i_l(\kappa b_p) k_l^{(1)}(\kappa r_p) Y_L(\hat{r}_p) Y_L^*(\hat{r}_p') \times$$

$$\times \sum_{L'} C_{L'}^{P} \frac{d}{dr_p'} R_{l'}^{P}(\varepsilon, r_p') \Big|_{b_p} Y_{L'}(\hat{r}_p') -$$

$$- \sum_{L'} C_{L'}^{P} R_{l'}^{P}(\varepsilon, b_p) Y_{L'}(\hat{r}_p') \kappa \sum_L (-1)^{l+1} \frac{\partial}{\partial r_p'} i_l(\kappa r_p') \Big|_{b_p} \times$$

$$\times k_l^{(1)}(\kappa r_p) Y_L(\hat{r}_p) Y_L^*(\hat{r}_p') \Big] d\Omega_p' ,$$

ahol az i_l, $k_l^{(1)}$ Bessel-függvényeket a Függelék 1.§-a tartalmazza. A kifejtést arra az esetre irtuk föl, amikor $\varepsilon < V_{II}$, és $r_p > r_p' = b_p$. Ha $\varepsilon > V_{II}$ vagy $r_p' > r_p$, akkor a Green-függvény (F4.2) és (F4.4) kifejtéseit kell használni (F4.1) és (F4.3) helyett.

Vezessük még be az

$$[i_l, R_l] \equiv i_l \frac{\partial R_l}{\partial r} - R_l \frac{\partial i_l}{\partial r} \qquad (2.23)$$

jelölést és használjuk ki, hogy $\int_{\Omega} Y_L^*(\hat{r}') Y_{L'}(\hat{r}') d\Omega' = \delta_{LL'}$,

akkor Ψ_{II} többcentrumu kifejtését kapjuk:

$$\Psi_{II}(\bar{r}) = \sum_p \kappa b_p^2 \sum_L (-1)^{l+1} [i_l(\kappa r), R_l^p]_{b_p} C_L^p k_l^{(1)}(\kappa r_p) Y_L(\hat{r}_p) -$$

$$- \kappa b_o^2 \sum_L [k_l^{(1)}(\kappa r), R_l^o]_{b_o} D_L^o (-1)^{l+1} i_l(\kappa r_o) Y_L(\hat{r}_o) \qquad (2.24)$$

Legyen

$$A_L^p \equiv \kappa b_p^2 (-1)^{l+1} [i_l(\kappa r), R_l^p]_{b_p} C_L^p ,$$

$$\text{és} \quad B_L^o \equiv -\kappa b_o^2 [k_l^{(1)}(\kappa r), R_l^o]_{b_o} D_L^o \qquad (2.25)$$

igy ha $\varepsilon < V_{II}$, akkor

$$\Psi_{II}(\bar{r}) = \sum_L \sum_p A_L^p k_l^{(1)}(\kappa r_p) Y_L(\hat{r}_p) +$$

$$+ \sum_L B_L^o (-1)^{l+1} i_l(\kappa r_o) Y_L(\hat{r}_o) \qquad (2.26)$$

illetve ha $\varepsilon > V_{II}$, akkor

$$\Psi_{II}(\bar{r}) = \sum_L \sum_p A_L^p n_l(\kappa r_p) Y_L(\hat{r}_p) +$$

$$+ \sum_L B_L^o j_l(\kappa r_o) Y_L(\hat{r}_o) \qquad 2.27$$

Az együtthatókra vonatkozó (2.25) formulában, ha $\varepsilon > V_{II}$, akkor $(-1)^{l+1} i_l$ helyett j_l, $k_l^{(1)}$ helyett pedig n_l irandó.

2.4. A megoldások illesztése: a szekuláris egyenlet

Az atomi gömbökön belüli, illetve a külső tartománybeli megoldásnak egyidejüleg kell illeszkednie a közti tartomány megoldásához. Ez a feltétel szolgáltatja a szekuláris egyenletet. Ehhez ugy jutunk, hogy a (2.21) kiinduló egyenletben a Green-függvényt az egyes atomi centrumokra kifejtjük.

Legyen a q-adik atomi gömb centruma az, amire kifejtjük a Green-függvényt. Két eset lehetséges: q vagy egybeesik a p centrummal és akkor $\left((-1)^{\ell+1} i_\ell \to i_\ell\right)$

$$G(\bar{r},\bar{r}') = G(\bar{r}_q,\bar{r}_q') = \kappa \sum_L i_\ell(\kappa r_q') k_\ell^{(1)}(\kappa r_q) Y_L(\hat{r}_q) Y_L^*(\hat{r}_q') \qquad (2.28)$$

vagy nem, és akkor

$$G(\bar{r},\bar{r}') = G(\bar{r}_p,\bar{r}_p') = G(\bar{r}_q - \bar{R}_{qp},\bar{r}_p') =$$

$$= \kappa \sum_L i_\ell(\kappa r_p') k_\ell^{(1)}(\kappa|\bar{r}_q - \bar{R}_{qp}|) Y_L(r_q - R_{qp}) \times \qquad (2.29)$$
$$\times Y_L^*(r_p')$$

Az összes kifejtést $\varepsilon < V_{II}$ esetre végezzük el. R_{qp} a p-edik és q-adik centrum távolsága és föltettük, hogy $r_p > r_p'$ $R_{qp} > r_q$. (2.29) tovább alakitható, ha fölhasználjuk az

(F4.7 - F4.12) kifejtési összefüggéseket. A felirt esetben (F4.7)-et felhasználva:

$$h_\ell^{(1)}(\kappa|\bar{r}_q - \bar{R}_{qp}|)Y_L(\bar{r}_q - \bar{R}_{qp}) =$$

$$= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{\ell+\ell'} \sum_{L''} I_{L''}(L,L') h_{\ell''}^{(1)}(\kappa R_{qp}) Y_{L''}(\hat{R}_{qp}) i_{\ell'}(\kappa r_q) Y_{L'}(\hat{r}_q) \qquad (2.30)$$

Az itt előforduló

$$I_{L''}(L,L') = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta \, Y_{L''}(\theta,\varphi) Y_L(\theta,\varphi) . Y_{L'}(\theta,\varphi)$$

mennyiség a Gaunt-integrál, három valós gömbfüggvény szorzatának integrálja. Ez csak akkor nem zérus, ha teljesül, hogy

$|\ell - \ell'| \leq \ell'' \leq \ell + \ell'$ és $\ell'' + \ell + \ell' =$ páros szám.

A Gaunt integrálok kiszámitása a Függelék 2.§-ában található.

Vezessük be a

$$G_{L'L}^{qp}(\varepsilon) \equiv (1 - \delta_{qp}) 4\pi (-1)^{\ell+\ell'} \cdot$$

$$\cdot \sum_{L''} I_{L''}(L',L) h_{\ell''}^{(1)}(\kappa R_{qp}) Y_{L''}(\hat{R}_{qp}) \qquad (2.31)$$

jelölést /G-mátrix/, ezzel (2.29) a következő alakban irható:

$$G(\bar{r}_q - \bar{R}_{qp}, \bar{r}_p') = \kappa \sum_L \sum_{L'} G_{L'L}^{qp}(\varepsilon) i_\ell(\kappa r_p') \cdot \qquad (2.32)$$

$$\cdot Y_L^*(\hat{r}_p') i_{\ell'}(\kappa r_q) Y_{L'}(\hat{r}_q) .$$

Teljesen hasonló kifejtést kell végrehajtani a (2.21) egyenlet második felére /ahol a külső gömbre kell integrálni/. Itt az

$$S^{q0}_{L'L}(\varepsilon) \equiv 4\pi(-1)^{l'+l} \sum_{L''} I_{L''}(L', L) \times \times i_{l''}(\kappa R_{q0}) Y_{L''}(\hat{R}_{q0}) \tag{2.33}$$

jelölést vezetjük be, és igy

$$G(\bar{r}_q - \bar{R}_{q0}, \bar{r}'_0) = \kappa \sum_{L} \sum_{L'} S^{q0}_{L'L}(\varepsilon) \times \times k^{(1)}_{l}(\kappa r'_0) Y^{*}_{L}(\hat{r}'_0) i_{l'}(\kappa r_q) Y_{L'}(\hat{r}_q) \tag{2.34}$$

Ha a q-dik centrum egybeesik a külső gömb centrumával, a kifejtés (2.28)-hoz hasonló, vagy ami ugyanaz, (2.34)-ben $S^{q0}_{L'L} = \delta_{L'L}$ -t kell irni.

Irjuk be ezen sorfejtéseket a (2.21) kiinduló egyenletbe és a baloldalon is tartassuk $\bar{r}$-t r_q-hoz. Ekkor $\psi_{II}(\bar{r} \to \bar{r}_q) = \psi^q(\bar{r}_q)$ és a q-adik atomi gömbön belüli sorfejtést be lehet irni. Fölhasználva még a

$$\left[i_l(\kappa b), k^{(1)}_l(\kappa b) \right] = \frac{1}{\kappa b^2} ,$$
$$\left[j_l(\kappa b), n_l(\kappa b) \right] = \frac{1}{\kappa b^2} \tag{2.35}$$

Wronsky-relációkat, valamint a (2.25) együtthatók közti

összefüggést, a szekuláris egyenlet egyik felét kapjuk:

$$\sum_{p}\sum_{L'}\left\{\delta_{pq}\delta_{LL'}\frac{[R^{p}_{\ell'},k^{(+)}_{\ell'}]_{\ell_p}}{[i_{\ell'},R^{p}_{\ell'}]_{\ell_p}}-G^{qp}_{L'L}\right\}A^{p}_{L'}-\sum_{L'}S^{qo}_{L'L}\,B^{o}_{L'}=0\,. \qquad 2.36$$

Szokás még bevezetni a

$$t^{p}_{\ell}=\frac{[i_\ell,R^{p}_{\ell}]_{\ell_p}}{[R^{p}_{\ell},k^{(+)}_{\ell}]_{\ell_p}} \qquad (2.37)$$

mennyiséget, melyet t-matrixnak neveznek.

A szekuláris egyenlet másik felét ugy kapjuk, hogy a Green-függvényeket a 0-adik /külső gömb/ centrumára fejtjük ki. A (2.21) kiinduló egyenlet baloldala most $\psi^{o}(\bar{r}_o)$ -hoz tart, és a megfelelő sorfejtést beirva adódik, hogy

$$\sum_{p}\sum_{L'}S^{op}_{L'L}A^{p}_{L'}-\frac{[i_\ell,R^{o}_{\ell}]_{\ell_o}}{[k^{(+)}_{\ell},R^{o}_{\ell}]_{\ell_o}}B^{o}_{L}=0 \qquad (2.38)$$

ahol az S-mátrix (2.33)-mal van definiálva. Legyen

$$g^{o}_{\ell}(\varepsilon)\equiv\frac{[k^{(+)}_{\ell},R^{o}_{\ell}]_{\ell_o}}{[i_\ell,R_\ell]_{\ell_o}} \qquad (2.39)$$

akkor eredményeinket igy foglalhatjuk össze:

Összefoglalás:

A II. tartományban a hullámfüggvény kifejtési együtthatóira a

$$\left.\begin{aligned}\sum_{P}\sum_{L'}\left[T^{-1}(\varepsilon)\right]^{qP}_{LL'}A^{P}_{L'}-\sum_{L'}S^{qo}_{L'L}B^{o}_{L'}=0\\ \sum_{P}\sum_{L'}S^{oP}_{LL'}A^{P}_{L'}-\sum_{L'}\delta_{LL'}\left[g^{o}_{\ell'}(\varepsilon)\right]^{-1}B^{o}_{L'}=0\end{aligned}\right\}\qquad(2.40)$$

szekuláris egyenlet áll fenn, ahol, ha $\varepsilon < V_{II}$,

$$\left[T^{-1}(\varepsilon)\right]^{qP}_{LL'}\equiv\delta_{Pq}\delta_{LL'}\left[t^{P}_{\ell}\right]^{-1}-G^{qP}_{L'L}(\varepsilon),$$

$$t^{P}_{\ell}\equiv\frac{\left[i_{\ell},R^{P}_{\ell}\right]_{\ell_P}}{\left[k^{(1)}_{\ell},R^{P}_{\ell}\right]_{\ell_P}}\quad,\quad g^{o}_{\ell}\equiv\frac{\left[k^{(1)}_{\ell},R^{o}_{\ell}\right]_{\ell_o}}{\left[i_{\ell},R^{o}_{\ell}\right]_{\ell_o}}\quad,\qquad(2.41)$$

$$G^{qP}_{L'L}(\varepsilon)\equiv(1-\delta_{qP})4\pi(-1)^{\ell'+\ell}\sum_{L''}I_{L''}(L,L')\,k^{(1)}_{\ell''}(\kappa R_{qP})\,Y_{L''}(\hat{R}_{qP}),$$

$$S^{qo}_{L'L}\equiv 4\pi(-1)^{\ell'+\ell}\sum_{\ell''}I_{L''}(L,L')\,i_{\ell''}(\kappa R_{qo})\,Y_{L''}(\hat{R}_{qo}).$$

A molekula pálya energiákat a

$$\begin{bmatrix}\left[T^{-1}(\varepsilon)\right]^{qP}_{LL'} & -S^{qo}_{LL'}(\varepsilon)\\ S^{oP}_{LL'}(\varepsilon) & -\delta_{LL'}\left[g^{o}_{\ell}(\varepsilon)\right]^{-1}\end{bmatrix}\qquad(2.42)$$

determináns zérushelyei adják. Mivel mindenütt valós gömbfüggvényeket használunk, ezért a mátrixok valós, ön-

adjungált /tehát szimmetrikus/ mátrixok:

$$G^{qp}_{L'L} = G^{pq}_{LL'} = G^{pq\,*}_{LL'} ,$$
$$S^{qo}_{L'L} = S^{oq}_{LL'} = S^{oq\,*}_{LL'} . \qquad (2.43)$$

A szekuláris mátrix nem-diagonális elemeit a $G^{pq}_{LL'}$ mátrix elemek adják. A G -mátrixot "struktura-konstans"-nak lehet tekinteni, mivel az energián kivül csak a molekula geometriai adataitól függ. A szekuláris mátrix diagonális elemeit a t-mátrix adja, amely a radiális függvényen keresztül a potenciáltól is függ. Előfordulhat, hogy a t-mátrix inverze szinguláris, azaz

$$\left[t_\ell \cdot R^p_\ell \right]_{\ell_p} = 0 \qquad (2.44)$$

Ha ez igy van, akkor (2.25) szerint az A^p_L együtthatók zérusok, a C^p_L -k határozatlanok lesznek. Továbbá (2.44)-ból egyszerü átrendezéssel adódik, hogy a radiális függvény és a szférikus Bessel-függvény logaritmikus deriváltja folytonosan megy át a gömbhatáron. Ugyanez a jelenség figyelhető meg elektronok atomon való szóródásakor /Ramsauer-effektus [4,24]/.

Bár a mátrix elemek bonyolultnak tünhetnek, kiszámitásuk viszonylag nem nehéz. Ez annak köszönhető, hogy csak a radiális függvényektől /pl. $R^p_\ell(\varepsilon, \ell_p)$ és $k^{(1)}_\ell(\kappa \ell_p)$/ és első deriváltjaiktól, illetve a "struktura-faktorok"-tól

/pl. $k_\ell^{(1)}(\kappa R_{pq}) Y_L(\hat{R}_{pq})$ / függnek. Az ε-tól és ℓ-től függő radiális Schrödinger-egyenlet megoldására a Numerov-módszert [25,26] jól lehet használni. A rekurziós formulák alapján /Függelék 1. §/ nem nehéz számitógép-programot irni az összes előforduló szférikus Bessel-függvény és gömbfüggvény kiszámitására. Itt nem szerepelnek az LCAO-MO módszerre jellemző többcentrumu integrálok. A Gaunt-integrálok is könnyen kiszámithatók, akár közvetlenül, akár mint Clebsch-Gordon együtthatók szorzatkifejezései /Függelék 2.§/.

Az energia paraméterként minden mátrix elemben szerepel, ezért a sajátértékeket interpolációval kell megkeresni: A matrix elemeket kiszámitjuk egy energiatartomány /ahol a sajátértékeket sejtjük/ több pontjában, amig a determináns zérushelyét kellő pontossággal meg nem közelitettük.

2.5. A szekuláris egyenlet megoldása; szimmetria

A szekuláris egyenlet megoldását olyan próbafüggvénnyel kezdhetjük, melyek egy vagy két parciális hullámból állnak. Általában azt tapasztalták [4,27], hogy atomonként /ha alacsony rendszámu/ két vagy három parciális hullám /ℓ=0,1,2/ elegendő a legtöbb sokatomos molekulára, hogy a sajátértékeket $\pm$ 0.001 Ry-es hibával érjék el.

A megoldandó determináns méretét jelentősen csökkenteni lehet, ha figyelembe vesszük a molekula szimmetriatulajdonságait.

Bizonyitható, hogy valamely sajátértékhez tartozó sajátfüggvények az adott szimmetriacsoport egy irreducibilis előállitásának bázisát alkotják. Ilyen függvényekkel az eredeti mátrix blokkos formába rendezhető át [27]. Olyan próbafüggvényeket kell tehát fölvenni, melyek az egyes irreducibilis előállitások bázisfüggvényei is egyuttal. A csoportelmélet módszereivel az adott irreducibilishez tartozó függvényeket meg lehet keresni [1,21] . Az uj függvények a régiek lineáris kombinációi lesznek:

$$K^{(j)\,p}_{\alpha k\, \ell} = \sum_{m p'} C^{(j)\,p'\,p'}_{\alpha k\, L}\, \varphi^{p'}_{L} \,, \qquad (2.45)$$

ahol $K^{(j)\,p}_{\alpha k\, \ell}$ a (j) irreducibilis α-dik előfordulásából a k-dik függvény, mindig egyetlen ℓ-hez és valamely p atomtipushoz tartozik. Itt $\varphi^{p}_{L} = R^{p}_{\ell} Y^{p}_{\ell m}$ azaz $\psi^{p} = \sum_{L} C^{p}_{L} \varphi^{p}_{L}$, ahogy az (2.12)-ben szerepel. Fejtsük sorba ψ^{p} -t az uj bázisfüggvények szerint:

$$\psi^{p} = \sum_{\ell} \sum_{\alpha k} \sum_{(j)} X^{(j)}_{\alpha k}\, K^{(j)\,p}_{\alpha k\, \ell} \,. \qquad (2.46)$$

Beirva ide a K-függvények (2.45) sorfejtését az uj /szimmetrizált/ és a régi sorfejtési együtthatók közti összefüggést kapjuk:

$$C^{p}_{L} = \sum_{\alpha k (j)} X^{(j)}_{\alpha k}\, C^{(j)\,p}_{\alpha k\, L} \,. \qquad (2.47)$$

Mivel a szekuláris egyenlet C^{p}_{L} -re vonatkozik, (2.47)

felhasználásával megkaphatjuk a szekuláris egyenlet szimmetrizált alakját:

$$\sum_{\alpha' k' (j)'} M^{(j)\,(j)'}_{\alpha k\, \alpha' k'} X^{(j)'}_{\alpha' k'} = 0 \,, \qquad (2.48)$$

ahol $M^{(j)\,(j)'}_{\alpha k\, \alpha' k'}$, a szimmetrizált mátrix elem a régiből a (2.45)-ben szereplő kifejtési együtthatókkal való szorzással állitható elő:

$$M^{(j)(j)'}_{\alpha k\, \alpha' k'} = \sum_{LL'PP'} C^{(j)\,P}_{\alpha k\, L} M^{P P'}_{L L'} C^{(j)'\,P'}_{\alpha' k'\, L'} \,. \qquad (2.49)$$

A mátrixelemek közül csak az nem zérus, amelyik azonos irreducibilis egyes előfordulásainak azonos sorához tartozik [28]. Valamely két előfordulás közti mátrix elem viszont azonos, akármelyik sorral is számoltuk. Ez a mátrix nagyságának további csökkentését teszi lehetővé.

A (2.11) szuperponált-atomi potenciálokkal generált betöltött molekula-pálya energiák és függvények a kiinduló mennyiségei egy teljes self-consistent-field számolásnak. A kezdő függvényekből képzett töltéssürüség lesz az alapja az uj potenciál generálásának. Ez a potenciál szférikusan átlagolt a különböző atomi gömbökben és a molekulán kivüli tartományban. Térfogati átlagolt potenciált használunk a gömbök közti térben. /A potenciálok kiszámi-

tása: Függelék 3. §/. Ennek és a kezdő potenciálnak egy alkalmas átlaga szolgál a következő iteráció számára potenciálként. Ezzel uj sorozat pályaenergiát és függvényt kapunk, és az eljárást addig kell ismételni, amig a potenciál és töltéssürüség self-consistent field-jét elérjük.

A többszórásos $X\alpha$ módszer sokatomos molekulákra és kristályokra való alkalmazásánál azt találták, hogy a legmélyebb "törzs" pályák töltéssürüségét fixen lehet tartani /befagyasztás/ és a végső "kémiailag eltolódott" törzs pálya energiákat ujra számolják a megmaradó valencia elektronok self consistent field-jével, anélkül, hogy felbecsülhető hibát okoznának. Különben is mivel az SCF-X_α eljárás nagyon gyors /néhány perc IBM 360/65-ön, 10 perc az R40-en/ az összes törzs elektron hozzávétele már nem volna gazdaságos.

Az SCF számolás könnyen elvégezhető spin-függő formában is /azaz különböző spinhez különböző pályák tartoznak/ ha a kicserélődés $X\alpha$ közelitésének (1.11)-beli spinfüggő formáját használjuk:

$$V_{X\alpha\uparrow}(r) = -6\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\rho_\uparrow(r)\right)^{1/3},$$

illetve $$V_{X\alpha\downarrow}(r) = -6\alpha\left(\frac{3}{4\pi}\rho_\downarrow(r)\right)^{1/3}.$$

Ezekben a kifejezésekben $\rho_\uparrow$ és $\rho_\downarrow$ a "spin-up" és "spin-down" elektronok töltéssürüségét jelenti, külön-külön.

Az SCF többszórásos Xα módszer spinfüggő változata különösen értékes az olyan "nyitott-héju" molekulák és kristályok elektronszerkezetének és a hozzá kapcsolódó jelenségeinek megértésében, mint például az átmeneti-fém-komplexek. [5. fejezet.]

2.6. A módszer lehetőségei és korlátai

Jól ismert, hogy az ab initio LCAO módszerek alkalmazásának komplex molekulákra és szilárd testekre a bázis mérete és a többcentrumu integrálok vagy az ekvivalens Hartree-Fock mátrixelemek száma szab határt. Az SCF többszórásos Xα modellban nincsen bázisprobléma, mert egyszerüen numerikusan integráljuk a Schrödinger-egyenletet egy Xα potenciálra. Nincsenek benne többcentrumu integrálok és a módszer különösen jó, mind spin-független, mint spin-függő formában a jelentős sztereokémiai bonyolultsággal rendelkező sokatomos rendszerekre. A módszer kiterjedt alkalmazását a komplex molekulákra és szilárd testekre az 5. fejezet ismerteti.

A módszerrel elsősorban az egy-elektron-energiák és függvények határozhatók meg. Bár egy SCF többszórásos Xα egy-elektron analizis sok kémiai és fizikai tulajdonság pontos leirásához vezet /például töltéssürüségek, mágneses és optikai tulajdonságok/, az is nagyon fontos, hogy ismerjük a teljes sok-elektron energiát. Az alapállapotu

totális energia, mint a sztereokémiai geometria függvénye, lényeges a molekuláris és kristályos kohéziós tulajdonságok /pl. kötési energia, erőkonstans/ kvantitativ megértéséhez. A többszórásos Xα módszerrel ki lehet számitani a totális energiát [29] alapján. /Függelék 3. §/. Megemlitjük még, hogy mind a viriál mind a Hellmann-Feynman-tétel nagy pontossággal teljesül az SCF többszórásos Xα formalizmusban [14] . Továbbá, ellentétben a Hartree-Fock-módszerrelez a technika helyes szeparált atom limithez vezet, ha a magok közötti távolság a végtelenbe tart.

Mivel a jelen módszer a pálya függvények gyors konvergenciáju numerikus reprezentációját adja, az elméleti modell pontosságát perturbáció számitással lehet növelni, ha szükséges. Vannak esetek, amikor a muffin-tin potenciál használata nem ad kielégitő eredményt. /például alacsony szimmetriáju klaszterek, erősen irányfüggő jelenségek esetében /5. fejezet a/ pont./. Ilyen esetben a nem-muffin-tin tagokat perturbációként figyelembe véve használható lesz a módszer. Egy másik korrekciós lehetőség az átfedő szférikus potenciálok használata /5. fejezet a/ Rösch/.

3. A MÓDSZER SZÁMITÓGÉPRE IRT PROGRAMJAI

A többszórásos Xα módszer alkalmazásához három, FORTRAN IV nyelven megirt program tartozik. Valamennyi program a JATE Kibernetikai Laboratórium R-40 /ESz-1040/ számitógépén működik is.

A vizsgálandó molekula vagy klaszter legfeljebb 18 atomból állhat /beleértve a külső gömböt is/, amelyek három különböző fajtához tartozhatnak. A szekuláris determináns maximálisan 11 x 11 -es méretü lehet. A radiális függvények sorfejtésében l=6-ig lehet elmenni. A program a számitásokat spin-függő és spin-független formában egyaránt el tudja végezni.

3.1. A kiinduló adatokat előállitó programok

Az első program, az un. Herman-Skillman program független a másik kettőtől és másfajta számolásokra is alkalmas. A Herman-Skillman program szférikus közelitésben megoldja az atom Schrödinger-egyenletét, és eredményül a sajátértékeket, a radiális függvényeket és a self-consistent atomi potenciálokat szolgáltatja [30]. Az atomi potenciálok az Xα kicserélődést is tartalmazzák.

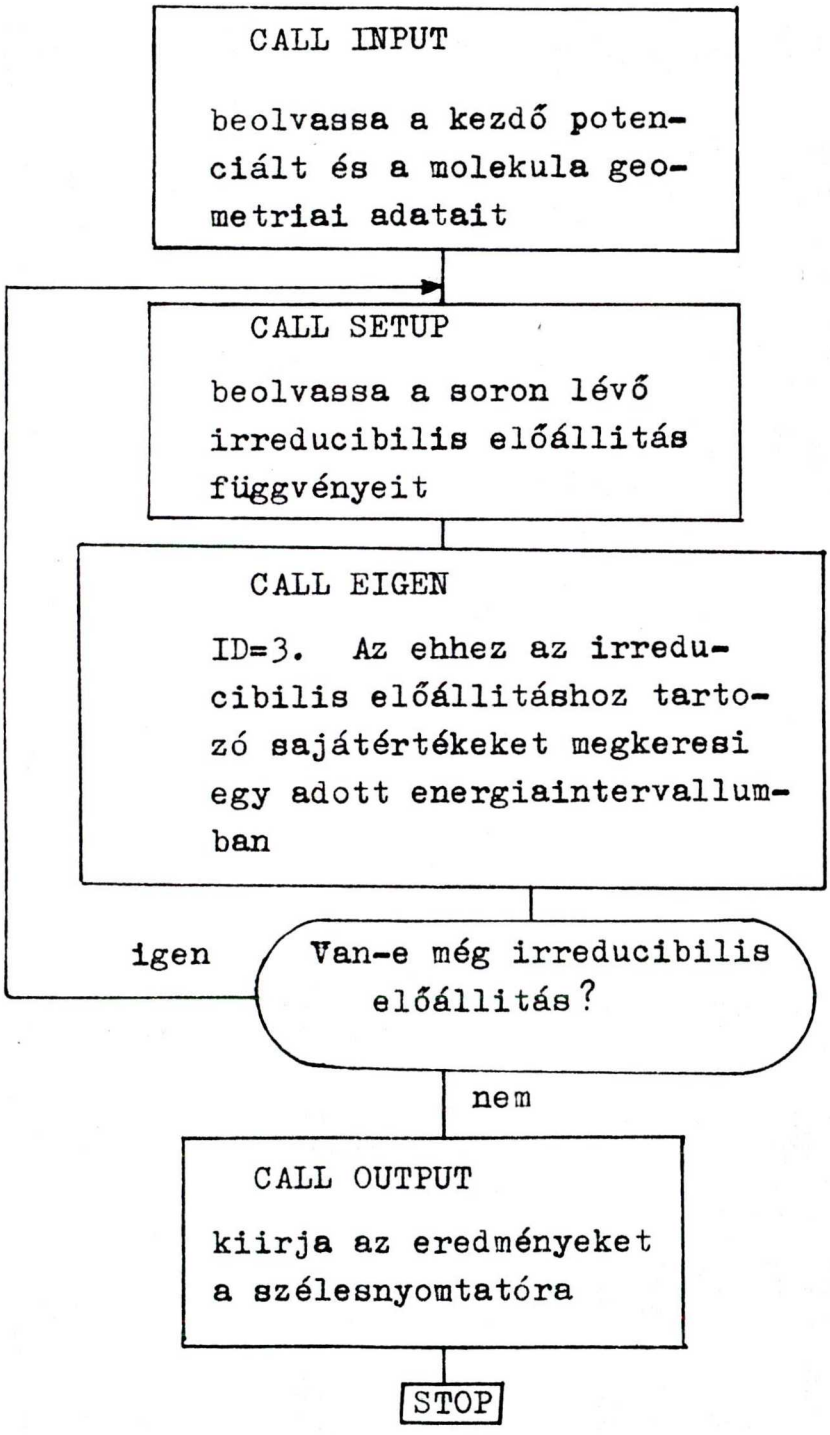
Ezeket az atomi potenciálokat használja a többszórásos Xα módszer kezdő potenciálnak. A második program, a MOLPOT, végzi el a potenciál és a töltéssürüség szférikus és térfogati átlagolását a molekula geometriájának megfelelően [31].

Részletesen csak a harmadik programmal foglalkozunk, ez jelenti a többszórásos $X\alpha$ módszert. Az eredeti, K. H. Johnson és F. C. Smith Jr. által irt változatot használjuk, D. Liberman és P. Batra módositásaiból csak az elengedhetetlenül szükségeseket vettük át.

3.2. A nem-self-consistent-field program

Ha csak a sajátértékekre van szükség, akkor a nem self-consistent field változatot célszerü használni. A programhoz szükséges potenciálok származhatnak a MOLPOT-ból. Nagy előnye, hogy a sajátértékeket nem kell előzetesen megbecsülni, hanem a program egy energiaintervallumban megkeresi az összes sajátértéket. Ezt a programot lehet használni SCF potenciállal a radiális függvények előállitására is.

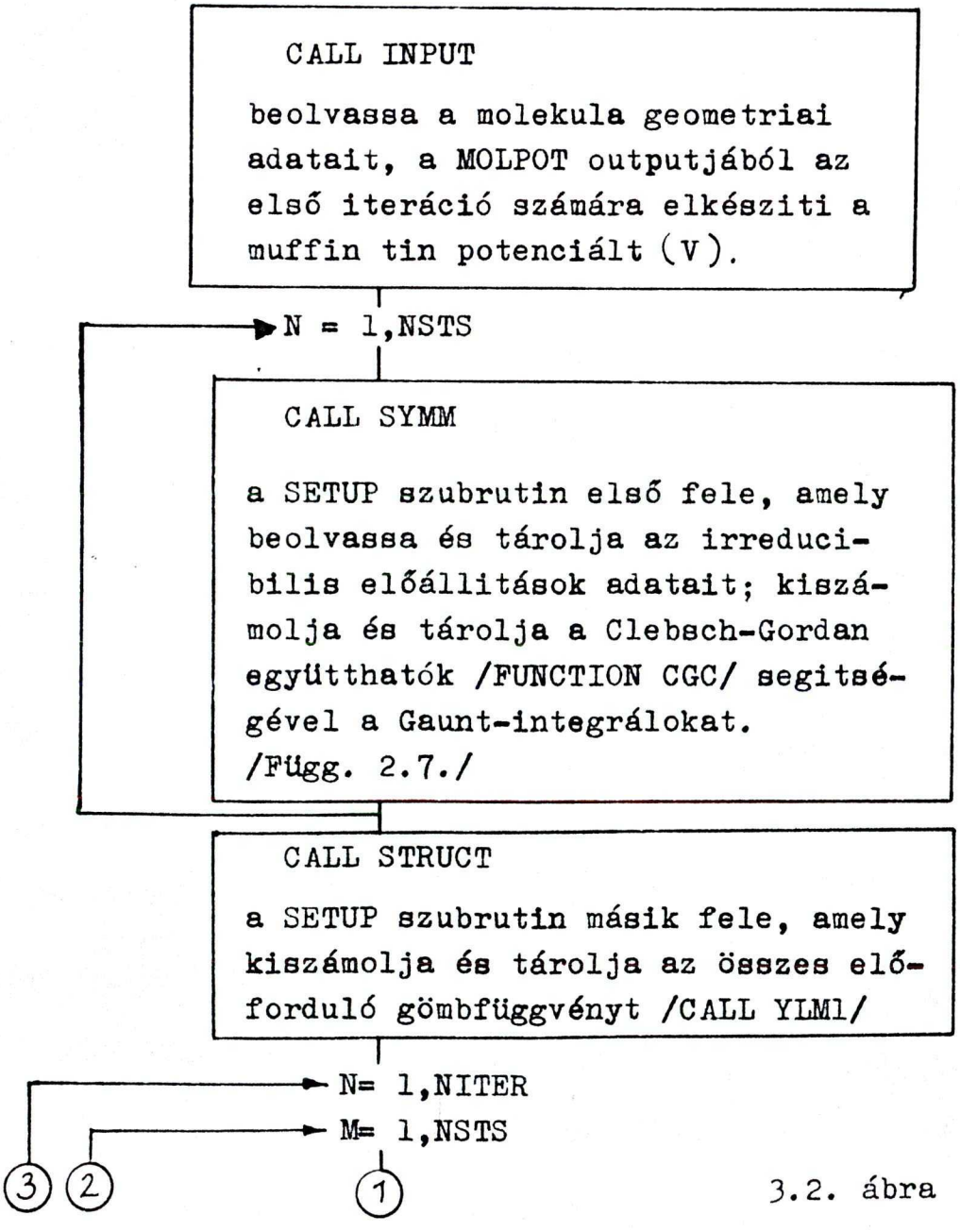
A 3.1. ábrán lévő folyamatábrán jól látszik a program szerkezete. Az egyes szubrutinok részletes leirása a 3.2. ábrán található.



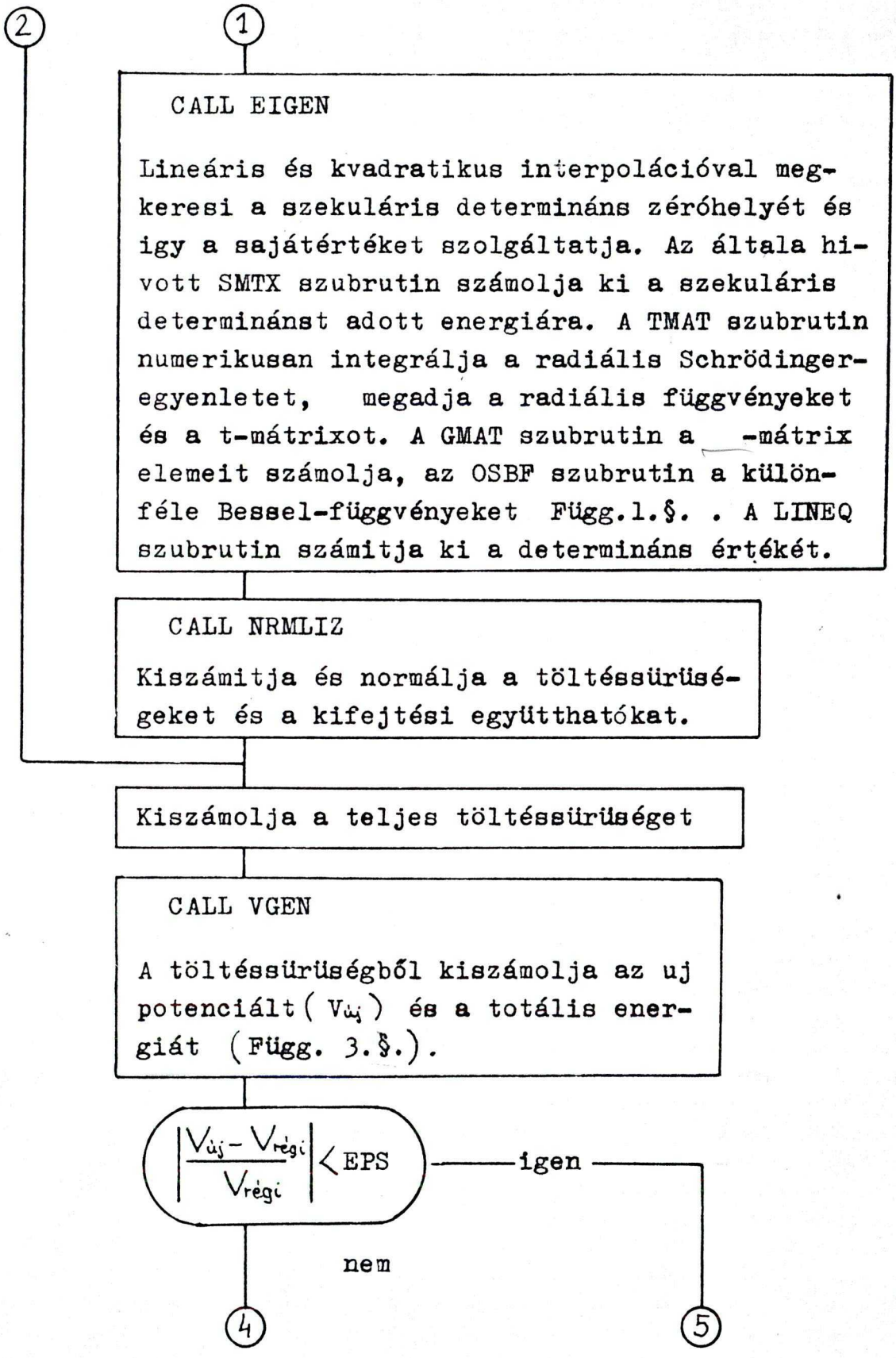
3.1. ábra. A nem-SCF program folyamatábrája

3.3. A self consistent field program

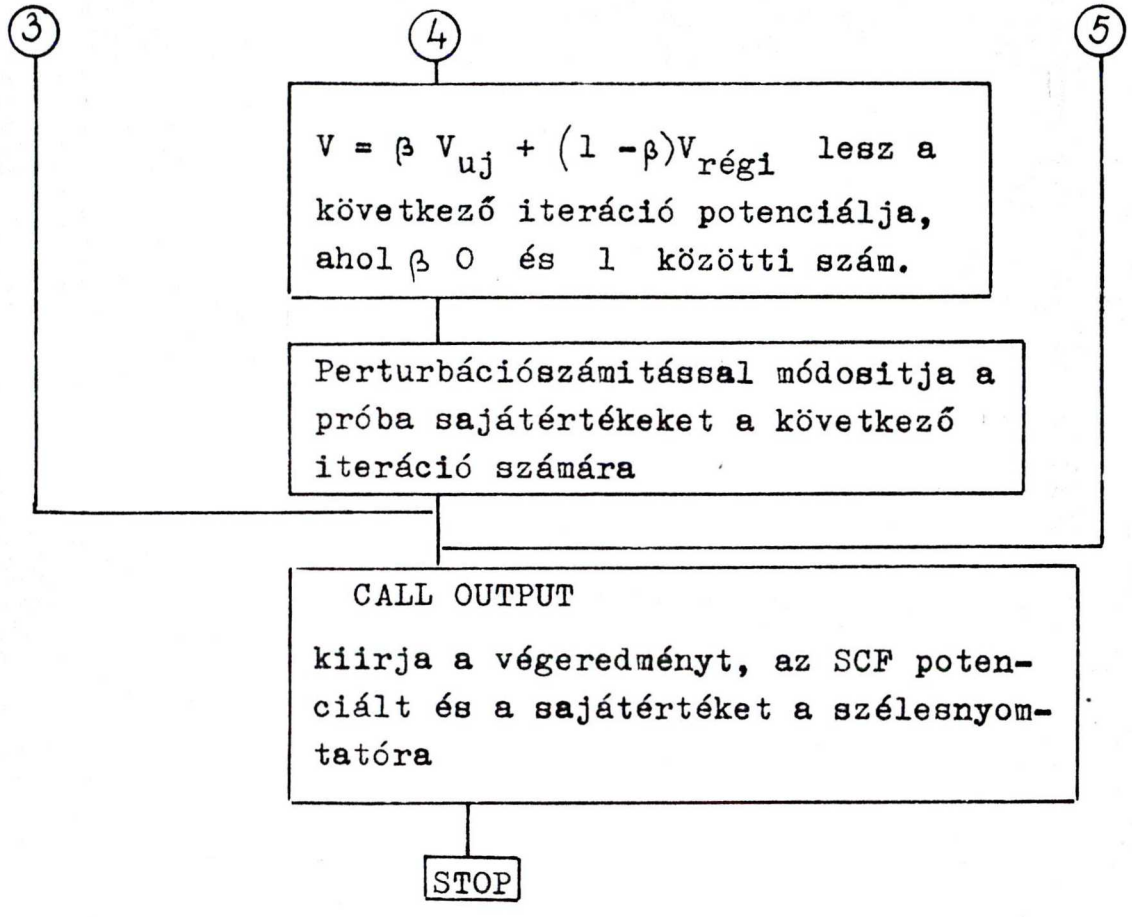
Az SCF program a szekuláris egyenlet mindenkori megoldása mellett a self consistent iterációt tartalmaza. Müködése és az egyes szubrutinok szerepe további magyarázat helyett a 3.2. ábrából leolvasható.
NSTS az állapotok számát, NITER az iterációk számát, TOL a self consistent field kritériumot jelenti.



3.2. ábra



3.2. ábra /folytatás/



3.2. ábra

A többszórásos Xα SCF program folyamatábrája

4. A PROGRAMOK FUTTATÁSA: EREDMÉNYEK ÉS TAPASZTALATOK

4.1. Alkalmazás a JATE R-40 /ESZ-1040/ számitógépére

A Herman-Skillman és a MOLPOT program futtatása nem jelentett különösebb nehézséget.

A többszórásos $X\alpha$ módszer programjánál a fő gond a nagy méret volt. Mig a Herman-Skillman program kb. 76 K, a MOLPOT program 100 K, a SCF program a többfázisu szerkesztés ellenére is 150 K helyet foglal el a memóriában (1 K=1024 byte). A felhasználható memóriaterület kb. 180 K, de ez járom particióba van osztva, igy a program futtatása csak a particióhatárok ujrakijelölésével lehetséges. Nagyobb memóriáju gépen természetesen nincs ilyen probléma.

A futtatáshoz még egy mágnesszalag szükséges, amely a három program közti adatátvitelt biztositja. Kényelmesebb és megbizhatóbb, mint kártyára lyukasztani az eredményeket.

A Herman-Skillman és a MOLPOT program körülbelül 3-3 percet kiván, mig egy SCF futás ideje 10 perc körül van. Általában azonban az eljárás nem lesz rögtön self consistent. A program nagyon érzékeny bizonyos numerikus paraméterek értékeire, ezek kicsiny változtatásával kell az eljárást konvergenssé tenni. Ilyen paraméter az uj és régi potenciál, vagy töltéssürüség aránya a következő iteráció potenciáljában vagy töltéssürüségében. Fontos a kezdő sajátértékek minél pontosabb becslése, mert a szeku-

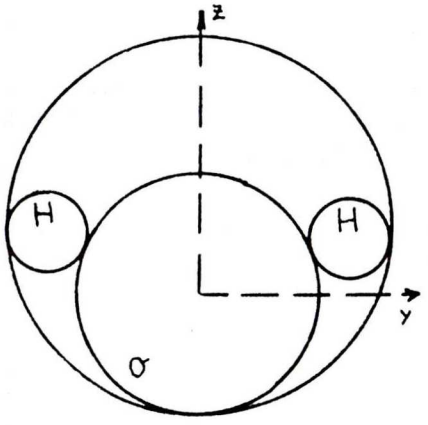
láris egyenlet megoldása igen sok időt követel.

4.2. Eredmények

A programot a viz, a metán és a kénhexafluorid molekulára próbáltuk ki. Az alábbi eredmények mindegyike az eredeti futási listákon is megtekinthető.

a/ H_2O molekula

A 3.3. ábra szerinti elrendezésben a molekula az y-z-sikon helyezkedik el. A koordinátarendszer origója az oxigén gömb középpontja.



3.3. ábra

A H_2O molekula atomi gömbjei

A bemenő paraméterek a következők voltak: kötéstávolság r_{OH} = 1.84 a.e., az atomi gömbök sugarának aránya $\frac{r_O}{r_H}$ = 3.4 a.e., ebből adódóan a H gömb sugara r_H=0.4181818 a.e., az O gömb sugara r_O=1.4218182 a.e..

A külső gömböt a lehető legkisebbre véve /mindhárom atomi gömböt kivülről érinti/ r_{out} =1.9800774 a.e., és középpontjának távolsága az O gömb középpontjától 0.5582592 a.e.

A H-O-H kötési szög 104.5°.

Az α paraméter értékei:

H	O	atomközi tér	külső tart.
0.97804	0.74367	0.86086	0.86086

A vizmolekula a C_{2v} szimmetriacsoportba tartozik. Kiinduló függvényekül a hidrogénatomnál $\ell=0$, az oxigénatomnál és a külső gömbnél az $\ell=0,1$ függvényeket vettük figyelembe. Kiredukálás után három egydimenziós irreducibilis előállitást kaptunk, melyek rendre 5-ször (A_1), 2-szer (B_1) és 3-szor (B_2) fordulnak elő. Igy a legnagyobb megoldandó determináns 5x5-ös.

A megkivánt self-consistent-field-hez /0.001 pontosság/ 8 iteráció szükséges, a gépidő 6 perc. A kapott sajátértékeket az I. táblázat tartalmazza. Befagyasztott állapot nincs.

Állapot	sajátérték /Ry/	
		Irodalom +
b_1	- 0.7145	- 0.683
a_1	- 0.7671	- 0.737
b_2	- 0.8026	- 0.778
a_1	- 1.7957	- 1.776
a_1	-37.502	-37.498

I. táblázat

MS-Xα sajátértékek H_2O-ra

A molekula totális energiája -152.231 Ry

+ U.Mitzdorf, Theor. Chim.Acta 37, 129 /1975/

(Mitzdorf: - 152.230 Ry), a kinetikus energia 152.39 Ry (Mitzdorf: 152.223Ry), igy a viriáltétel 0.001 pontossággal teljesül.

Látható, hogy mind a sajátértékek, mind a totális energia az irodalomban közölttel jól egyezik.

b/ Metán molekula

A tetraéderes /T_d csoport/ szimmetriáju metán molekulában a hidrogénre $\ell=0$, a szénre és külső tartományra az $\ell=0,1$ gömbfüggvényeket vettük figyelembe. A kiredukálás után egy egydimenziós /A_1/ és egy háromdimenziós /T_1/ irreducibilis előállitást kaptunk, melyek mindegyike háromszor fordult elő.

A többszórásos $X\alpha$ paraméterek a következők voltak: a C gömb sugara 1.485 a.e., a H gömb sugara 0.626 a.e., a külső gömb sugara 2.737 a.e., a C-H kötési távolság 2.109 a.e..

Az $X\alpha$ kicserélődési paraméter értékei:

C	H	atomközi	külső tart
0.7547	0.97804	0.93413	0.97804

A self consistent field-et 3 perc alatt 6 iterációban érte el /0.001 pontosság/, három alapállapot van, a megfelelő sajátértékek:

állapot	sajátérték /Ry/
t_1	- 0.7692
a_1	- 1.36
a_1	-19.95

II. táblázat

A CH_4 molekula MS-Xα sajátértékei

A totális energia -79.999 Ry, ugyanilyen paraméterekkel kapott irodalmi érték -80.24 Ry [++], az egyezés igen jó. A kinetikus energia 80.33 Ry, a viriál tétel 4 ezred pontosságra teljesül.

c/ SF_6 molekula

Ezzel a molekulával volt a legtöbb nehézség. Nézzük először a paramétereket.

Az SF_6 molekula oktaéderes (O_h) szimmetriáju. A fluor atomokra $\ell=0,1$ a kén atomra és a külső gömbre $\ell=0,1,2$ gömbfüggvényeket vettünk figyelembe. A kiredukálás a következő irreducibilis előállitásokat adta: négyszer fordul elő az egydimenziós A_1, ugyancsak négyszer a kétdimenziós Eg,

++ J. B. Danese, Int. J. Quantum Chem. 6S, 209 /1972/

a háromdimenziósokból egyszer fordul elő a: T_{1g} és T_{2u}, háromszor a T_{2g}, és ötször a T_{1u}. A legnagyobb szekuláris determináns igy 5x5-ös.

A többszórásos $X\alpha$ paraméterek:
A fluor gömb sugara 1.224 a.e, a kén gömb sugara 1.762 a.e, a külső gömb sugara 4.211 a.e, a fluor kén kötési távolság 2.987 a.e. Az $X\alpha$ kicserélődési paraméterek:

S	F	atomközi tér	külső tart.
0.72426	0.73651	0.73476	0.73476

A valenciaelektronoknak alapállapotban tiz betöltött nivója van. Ha a törzselektronokat /fluor ls, kén ls, 2s, 2p elektronok/ az atomi értékeken befagyasztva tartjuk, a III. táblázat első oszlopa szerinti eredményeket kapjuk az alapállapotok sajátértékeire. Itt a potenciál 8 iteráció alatt teljesiti a self consistent field feltételt. /Gépidő kb. 12 perc/. A kénre és külső gömbre $\ell=4$-ig mentünk el a parciális hullámokban, de ez az eredményt nem befolyásolta. Látható, hogy a totális energiára nagyon rossz értéket kapunk.

Ha az iterációs eljárásban a potenciál átlaga helyett a régi és uj töltéssürüségek átlagát vesszük, akkor már 4 iterációban self consistent field-et érünk el, az eredmény pedig láthatóan nagyon hasonló az előzőekhez /2. oszlop/.

Ha egyetlen állapotot sem fagyasztunk be, akkor a totális energia már sokkal jobb, a sajátértékek nem sokat változnak /3. oszlop/, a törzsállapotok energiái kismértékben eltolódnak. Ekkor viszont az eljárás nem lett konvergens, hanem oszcillált. A 3. oszlopbeli sajátértékek a 3. iteráció végeredményei, ahol a potenciál eltérése 0.26, de a következő iterációban sokkal nagyobb lesz.

A következő lépés volna, a törzselektronokat nem az atomi, hanem immár ezen eltolt értékeknél befagyasztani és a self consistent eljárást igy elkezdeni.

állapot	sajátérték (Ry)			
	1.	2.	3.[a]	4.
t_{1g}	- 0.96	- 1.01	- 0.977	- 0.890
t_{1u}	- 1.02	- 1.04	- 1.00	- 0.958
t_{2u}	- 1.03	- 1.075	- 1.04	- 0.962
e_g	- 1.08	- 1.09	- 1.044	- 1.012
t_{2g}	- 1.17	- 1.17	- 1.15	- 1.106
t_{1u}	- 1.37	- 1.37	- 1.32	- 1.330
a_{1g}	- 1.71	- 1.70	- 1.61	- 1.688
e_g	- 2.41	- 2.42	- 2.37	- 2.336
t_{1u}	- 2.47	- 2.48	- 2.43	- 2.41
a_{1g}	- 2.66	- 2.66	- 2.59	- 2.61
S 2p	-11.573[b]		-11.82	
S 2s	-15.469		-15.52	
F 1s	-48.68		-48.95	
S 1s	-176.177		-178.49	
totális energia	-1974.8	-1975.0	-1987.09	-1987.92[c]
kinetikus energia	2016.0	2016.0	2005.0	———

III. táblázat

Az SF_6 molekulára kapott eredmények

Az oszlopok jelentése:

1. Ha a törzselektronokat atomi értéken tartjuk, kénre, külső gömbre l=4-ig vett gömbfüggvények.
2. Törzselektronok az atomi értéken, az iterációban töltéssűrüség átlagolást használva.
3. Nincs befagyasztott állapot.
4. J. W. D. Connolly, K. H. Johnson, Chem. Phys. Lett. 10, 616 /1971/ eredményei.

Megjegyzések:

a/ Nem self-consistent eredmény.

b/ Herman-Skillman atomi értékek.

c/ Ez a Hartree-Fock határ a szeparált atomokra, a molekula energiájának ennél kisebbnek /abszolut értékben nagyobbnak/. A Connolly-Johnson cikkben emlitett számolásoknál a totális energia mindenütt nagyobb a H-F határnál. Hogy a többszórásos Xα számolásnál a szerzők mekkora totális energiát kaptak, a cikkből sajnos nem derül ki.

A III. táblázatból látszik, hogy az eredmények igen jók, már ami a sajátértékeket illeti. Szerencsétlenségünkre a program tesztjének választott cikkből lényeges körülmények nem derülnek ki, pl. az, hogy a totális energiára a szerzők mit kaptak, és hogyan fagyasztották be a törzs-elektronokat.

Az SF_6 molekulára való alkalmazás kimutatta, hogy a program numerikus eljárásai, és konvergenciája mennyire bi-

zonytalan. Bár ha egyszer már konvergenssé vált, akkor az eredmények reprodukálhatók /a táblázat első és második oszlopa./ +

A programmal spin függő számolásokat is lehet végezni, bár ezt még nem próbáltuk ki.

További lehetőségeket adna az, ha a számitható klaszter méretét 18 atomnál meg lehetne növelni. Ez egyedül a számitógép memória nagyságának függvénye.

Végeredményben a kitüzött célt teljesitettük. A többszórásos $X\alpha$ módszer hozzáférhető és müködőképes a további kutatómunkák számára.

+ A viz és metán esetén ilyen gondok nem jöttek elő, de ezek a mulekulák voltaképpen nagyon egyszerüek, kevés és alacsony rendszámu atomot tartalmaznak.

5. A TÖBBSZÓRÁSOS $X\alpha$ MÓDSZER ALKALMAZÁSAI /CIKKBIBLIOGRÁFIA/

A cikkeket témájuk szerint az alábbi csoportokba osztottuk:

a/ Elméleti tárgyu cikkek: a többszórásos $X\alpha$ módszer továbbfejlesztésével, kiegészitésével foglalkoznak.

b/ Szabad atomokra és molekulákra való alkalmazás.

c/ Nagyobb molekulák, főleg fémkomplexek részeire, gyökökre való alkalmazása.

d/ Szilárd testekre /kristályos anyagok klaszterjei/ való alkalmazás: szennyezések, felületi jelenségek vizsgálata.

e/ Szerves molekulák, biológiai makromolekulák részeinek vizsgálatai.

Az egyes csoportokon belül az első szerző szerinti abc sorrendben következnek a cikkek. A szerző neve utáni utalás a csoporton belüli azon cikkekre vonatkozik, ahol a szerző neve előfordul.

A csoportban egy cim tartalmazza a szerzők nevét, a megjelenés helyét és idejét, és nagyon röviden utal a cikk tárgyára.

Ha egy cikk több csoportba sorolható témáju, akkor a megfelelő helyeken mindenütt föl van sorolva.

A bibliográfia a többszórásos módszer első alkalmazásaitól /1971/ 1977. áprilisáig foglalja magába a tárgyról szóló irodalmat.

a/ A módszer továbbfejlesztése, módositás

Andersen, O. K., R. G. Woolley, Mol. Phys. 26, 905 /1973/; SW Xα és L.C.MTO kapcsolat
Averill, F. W., T. E. H. Walker, J. T.Waber, J. Chem. Phys. 60, 2907 /1974/; molekula Rydberg-állapotok.
Bagus, P. S., B. I. Bennett, Int. J. Quantum Chem. 9, 143 /1975/; szinglett-triplett fölhasadás
Cartling, B. G., J. Phys. C.8, 3171/1975/; kovalens félvezető, valenciasáv struktura
_____ , D. M. Whitmore, Chem. Phys. Lett. 35, 51 /1975/; relativisztikus
_____ , D. M. Whitmore, Int. J. Quantum Chem. 7S 279 /1973/; non-muffin-tin korrekciók
_____ ; Chem. Phys. Lett. 45, 150 /1977/; non-muffin-tin korrekciók
Danese, J. B., J. W. Connolly, Int. J. Quantum Chem. 7S 279 /1973/, non-muffin-tin korrekciók
_____, J. W. Connolly, J. Chem. Phys. 61, 3063 /1974/; totális energia funkcionál
Dehmer, J. L., D. Dill, Phys. Rev. Lett., 35, 213 /1975/; shape rezonances
De Sigueira, M. L., S. Larsson, J. W. D. Connolly, J. Phys. and Chem. Solids, 36, 1419 /1975/; Mössbauer-izomer eltolódás
Diamond, J. B., Chem. Phys. Lett. 20,63 /1973/; szimmetria
Grant, I. P., M. A. Whitehead, Mol. Phys. /GB/, 32, 1181 /1976/; muffin-tin közelitésről
Gyémánt, I. K., M. G. Benedict, Gy. Papp, B. Vasvári, Acta Phys. et. Chem. Szeged, 22 , 1 /1976/; szórt állapotok
Herman, F., A. R. Williams, K. H. Johnson, J. Chem. Phys. 61, 3508 /1974/; átfedő gömbök
Johnson, K. H., Int. J. Quantum Chem. 7S, 347 /1973/; uj alkalmazási lehetőségek
_____ , R. P. Messner, J. Vac. Sci. and Technol. 11, 236 /1974/; kemiszorpció, katalizis
_____ , lásd még F. Herman, N. Rösch, C. Y. Yang
Kaufman, J. J., Int. J. Quantum. Chem. 7S, 369 /1973/; gömbsugár választása
Keller, J., Int. J. Quantum Chem. 9. 583 /1975/; cellular MS Xα
Kjellander, R., Chem. Phys. Lett. 29 , 270 /1974/; egyszerüsitett modell.
_____, Chem. Phys. 12, 469 /1976/; egyszerüsitett modell.
Konowalow, D.D., M. E. Rosenkrautz, Chem. Phys. Lett. 44 , 321 /1976/; félempirikus α választás
Larsson, S., Chem. Phys. Lett. 32, 401 /1975/; satellite excitations
_____ lásd még: M. L. De Sigueira

Machado, W. V.M., L. G. Ferreira, Chem. Phys. Lett. 37, 51 /1976/; relativisztikus
Marshall, R. F., R. J. Blint, A. B. Kunz, Phys. Rev. B 13, 3333 /1976/; H-F módszer $X\alpha$ -val
Neto, A. A., L. G. Ferreira, Phys. Rev. B 14, 4390 /1976/; relativisztikus
Noodleman, L. J. Chem. Phys. 64, 2343 /1976/; abszorpciós intenzitás
Norman, J. G., J. Chem. Phys. 61, 4630 /1974/; átfedő gömb
Quinn, C. M., N. V.Richardson, J. Phys. C 8, L 236 /1975/; adszorpció
Rösch, N, W. G. Klemperer, K. H. Johnson, Chem. Phys. Lett. 23, 149 /1973/; átfedő gömbök
Rosicky F., P. Weinberger, F. Mark, J. Phys. B.9, 2971 /1976/; relativisztikus
Scheire L., P. Phariseau, Int. J. Quantum Chem. 8S, 109 /1974/; általános molekulapotenciál
————, P. Phariseau, Int. J. Quantum Chem. 9S, 887 /1975/; tetszőleges formáju molekula
Schwarz, K., P. Weinberger, Chem. Phys. Lett. 27, 415 /1974/; totális energia-α kapcsolat
Slater, J.C., Int. J. Quantum Chem. 9S, 7 /1975/; összehasonlitás a Thomas-Fermi-Dirac modellel
Tomasek, M., V. Mikolas, Czech. J. Phys. B 24, 878 /1974/; Green-függvényes tárgyalás
————, V. Mikolas. Physica, 75, 185 /1974/; MS-X származtatása más uton
Weinstein H., Int. J. Quantum Chem. 8S, 123 /1974/; analitikus potenciál
Yang C. Y., K. H. Johnson, Int. J. Quantum Chem. 10S, 159 /1976/; átfedő gömbök levágással
———— , S. Rabii, Phys. Rev. A 12, 365 /1975/; relativisztikus

b/ Szabad atomok és molekulák

Antoci S., L. Michich, G. F. Nardelli, J. Chem. Phys. 61, 1245 /1974/; H_2O egyensulyi geometria
Averill, F. W., T. H. Walker, J. T. Waber, J. Chem. Phys. 60, 2907 /1974/; $Z \leq 36$ atomok, BF_3, HF molekula Rydberg állapotok
———— , lásd még Waber, J. T.
Boring M., J. H. Wood, J. W. Moskowitz, J. W. D. Connolly, J. Chem. Phys. 58, 5163 /1973/; H_2O Rydberg állapotai.
————, J. W. Moskowitz, Chem. Phys. Lett. 38, 185 /1976/; UF_6
Case D. A., M. Karplus, Chem. Phys. Lett. 39, 33 /1976/; NO_2 hiperfinom kölcs.hat.
Connolly, J. W. D., Int. J. Quant.Chem. 6S , 201 /1972/; N_2, CO, NO, CF_4
———— , K. H. Johnson, Chem. Phys. Lett 10, 616 /1971/; SF_6

———————— , J. R. Sabin, J. Chem. Phys. 56, 5529 /1972/; H_2O totális energia
———————— , H. Sieg bahn , U. Gelius, C. Nordling, J. Chem. Phys. 58, 4265 /1973/ C- és N-oxidok, CF_4, NH_3.
———————— , lásd még Boring M., Danese J. B., Johnson K. H., Konowalow D. D., Phillips E. W., Preston H. J. T.
Danese, J. B., Int. J. Quantum Chem. 6S, 209 /1972/; CH_4
———————— , J. Chem. Phys. 61, 3071 /1974/; C_2, N_2 potenciál
———————— , Chem. Phys. Lett. 45, 150 /1977/; H_2, C_2, N_2, CO NMT korrekciók
———————— , J. W. D. Connolly, Int. J. Quantum Chem. 7S, 279 /1973/; C_2, N_2, CH_4 NMT-korrekciók.
———————— , lásd még Preston, H. J. T.
Edelstein N., D. Karraker, J. Chem. Phys. 63, 2269 /1975/; kommentár UF -hoz.
Johnson K. H., Solid State Commun., 12, 313 /1973/; NiO
———————— , lásd még Connolly J. W. D., Rösch N., Tossell J. A.
Keller J., Int. J. Quantum Chem. 9S, 583 /1975/; SF_6, H_2^-, H_2 cellular MS-Xα
Konowalow D. D., M. E. Rosenkrantz, Chem. Phys. Lett. 44, 321 /1976/; Li_2 félempirikus α
———————— , P. Weinberger, J. L. Calais, J. W. D. Connolly, Chem. Phys. Lett., 16, 81 /1972/ Ne_2
———————— , P. Weinberger, Int. J. Quantum Chem. 7S, 353 /1973/; N_2, O_2, F_2
Maylotte D. H., R. L. St. Peters, R. P. Messmer, Chem. Phys. Lett. 38, 181 /1976/; UF_6, UF_5
Messner R. P., D. R. Salahub, J. Chem. Phys. 65, 779 /1976/; O_3 gerjesztett állapotok
————————, lásd még Maylotte D. H., Salahub, D. R.,
Mitzdorf U., Theor. Chim. Acta 37, 129 /1975/; H_2O
Norman J.G ., J. Chem. Phys. 61, 4630 /1974/; PH_3
Phillips E. W., J. W. Connolly, S. B. Trickey, Chem. Phys. Lett. 17, 203 /1972/; XeF_6
Preston H. J. T., J. J. Kaufman, J. Keller, J. B. Danese, J. W. D. Connolly, Chem. Phys. Lett. 37, 55 /1976/; bórhaloidok
Richardson N. V., P. Weinberger, J. Electron Spectr. and Relat. Phenom. 6, 109 /1975/; S_8
Rösch N., K. H. Johnson, Chem. Phys. Lett 24, 179 /1974/; ferrocéne.
———————— , V. H. Smith Jr, M. H. Whangbo, J. Am. Chem. Soc. 96, 5984 /1974/; SF_6, TeF_6, SeF_6
Salahub D. R., R. P. Messmer, Phys. Rev. B 14, 2592 /1976/; $(SN)_x$
———————— , R. P. Messmer, J. Chem. Phys. 64, 2039 /1976/; $(SN)_x$, NO, NO_2
———————— , lásd még Messmer R. P.

Schwarz K., P. Weinberger, Chem. Phys. Lett. 27, 415 /1974/; Cl_2 képzési energia
Sommer, C., R. De Groot, D. Kaplan, A. Zylbersztejn, J. Phys. Lett. 36, L 157 /1975/; VO_2 d-elektron állapotok
Tossell J. A., J. Electron Spectr. and Relat. Phenom. 8, 1 /1976/; átmeneti- és föld-fém oxidok
———————, D. J. Vaughan, K. H. Johnson, Chem. Phys. Lett, 20, 329 /1973/ SiO_2, SiO_4^{-4}
Waber J. T., F. W. Averill, J. Chem. Phys. 60, 4466 /1974/; PtF_6, $E\,110\,F_6$
———————, lásd még Averill F. W.
Wahlgren, U., Chem. Phys. Lett. 20, 246 /1973/; H_2O_2
Weber J., Chem. Phys. Lett. 45, 261 /1977/, OsO_4
———————, H. Berthon, C. K. Jorgensen, Chem. Phys. Lett. 45, 1 /1977/; lantán-trifluoridok
Woodruff S. B., M. Wolfsberg, J. Chem. Phys. 65, 3687 /1976/; LiH dipol.kvadrupol- momentum.

c/ Gyökök, fémkomplexek

Boring M., J. H. Wood, J. W. Moskowitz, J. Chem. Phys. 63, 638 /1975/; UO_2^{2+}
Boudreaux I., T. S. La France, J. Phys. Chem. Solids 35, 897 /1974/; VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}
Cotton, F. A., R. M. Hedges, J. B. Harman, J. Am. Chem. Soc. 98, 1417 /1976/; S_2^-, S_3^-
Ellis D. E., F. W. Averill, J. Chem. Phys. 60, 2856 /1974/; $(FeCl_4)^{-1}$
Gubanov V. A., J. Weber, J. W. D. Connolly, J. Chem. Phys. 63, 1455 /1975/; VO_4^{3-}, CrO_4^{3-}
Interrante L. V., R. P. Messmer, Chem. Phys. Lett. 26, 225 /1974/; $Pt(CN_4)^{2-}$
Jasinski J. P., S. I. Holt, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 72, 1304 /1976/; MnO_4^{2-}, MnO_4^{3-}
Johnson K. H., F. C. Smith Jr, Chem. Phys. Lett 7, 541 /1970/; SO_4^{3-}, ClO_4^-,
———————, F. C. Smith Jr, Int. J. Quantum Chem. 5S, 249 /1971/; SO_4^{2-}
———————, F. C. Smith Jr, Chem. Phys. Lett. 10, 219 /1971/; MnO_4^-
———————, F. C. Smith Jr, Phys. Rev. B 5, 831 /1972/; MnO_4^-
———————, U. Wahlgren, Int. J. Quantum Chem. 6S, 243 /1972/; MnO_4^-, $Ni(CO)_4$, $CnCl_4^{2-}$
Larsson S., J. W. D. Connolly, Chem. Phys. Lett. 20, 323 /1973/; átmeneti-fém-fluoridok
Larsson S. E. K. Viinikka, M. L. De Sigueira, J. W. Connolly, Int. J. Quantum Chem. 8S, 145 /1974/; átmeneti-fém-haloidok
———————, J. W. D. Connolly, J. Chem. Phys. 60, 1514 /1974/; átmeneti-fém-haloidok

Messmer R. P., Int. J. Quantum Chem. 7S, 371 /1973/; $PtCl_4^{2-}$
———————, Chem. Phys. Lett. 18, 7 /1973/, $PtCl_4^{2-}$
———————, D. R. Salahub, Int. J. Quantum Chem. 10S, 183 /1976/; $(SN)_x$, O_3
———————, lásd még Interrante L. V.,
Mortola A. P., J. W. Moskowitz, N. Rösch, Int. J. Quantum Chem. 8S, 161 /1974/, $ReCl_8^{2-}$
———————, J. W. Moskowitz, N. Rösch, C. D. Cowman, H. B. Gray, Chem. Phys. Lett. 32, 283 /1975/; $ReCl_9^{2-}$
Norman J. G., J. Am. Chem. Soc. 96, 3327 /1974/; $Pt(PH_3)_2(O_2)$
———————, H. J. Kolari, J. Am. Chem. Soc. 97, 33 /1975/; $MO_2(Cl_9)^{4-}$
Onopko K. E., S. A. Titov, Sov. Phys. Solid State, 18, 817 /1976/ vagy Fiz. Tverdogo Tela 18, 1413, /1976/; NiF_6^{4-}
Preston H. J. T., J. J. Kaufman, W. S. Koski, Int. J. Quantum Chem. 9S, 137 /1975/; bór-vegyületek
Sink M. L., G. E. Juras, Chem. Phys. Lett. 20, 474 /1973/; Si, Ge hidridek
Tossell J. A., J. Phys. and Chem. Solids 36, 1273 /1975/; Mg, Al, Si oxidok
———————, Chem. Phys. 25, 303 /1976/; Cu, Zn oxidok
———————, J. Phys. and Chem. Solids 37, 1043 /1976/; C, Si, Ge oxidok
Weber, J., Chem. Phys. Lett. 40, 275 /1976/; PO_4^{2-}

d/ Szilárdtestfizikai alkalmazások

Albuquerque E. L., B. Maffeo, H. S. Branchi, M. L. De Siqueira, Solid State Commun. 18, 1381 /1976/; CoF_6^{4-} klaszter LiF-ben
Batra I. P., C. R. Brundle, Surf. Sci. 57, 12 /1976/; Ni-n adszorbeált No.
———————, S. Ciraci, B. Ortenburger, Solid State Comm. 18, 563 /1976/; H chemiszorpciós Si(100) felületen
Brunn W., L. Fritsche, K. Hermann, Int. J. Quantum Chem. 8S, 483 /1974/, H adszorpciója Cr és Mo felületen
Cartling B. G., J. Phys. C. 8, 3171 /1975/; kovalens félvezető
———————, B. Roos, U. Wahlgren, Chem. Phys. Lett. 21, 380 /1973/; Si kristály S és Fe szennyezéssel
De Hasson, J. Th. M., Phys. Status Solidi B 78, 791 /1976/; Mo klaszter
De Siqueira M. J., S. Larsson, Chem. Phys. Lett. 32, 359 /1975/; ZnS, CdS-ban Cu, Ni, Co, Fe szennyezések.
———————, lásd még Albuquerque E. L., Hsi-Ling Yu, Oliveira L. E.

Gubanov V. A., J. W. D. Connolly, Chem. Phys. Lett. 44, 139 /1976/; TiC_6^{10-}
Hamera M., Phys. Status Solidi B 69, K 45 /1975/; Mn^{2+} ion ZnSe-ben
Harris J., G. S. Pointer, Phys. Rev. Lett. 36, 151 /1976/; O kemiszorpciója Al felületen
Hemstreet L. A., Jr, Phys. Rev. B 11, 2260 /1975/; vakancia PbS kristályban
Hsi-Ling Yu, M. J. De Siqueira, J. W. D. Connolly, Phys. Rev. B 14, 772 /1976/; szincentrumok KCl-ben
Johnson, K. H., A. I. P. Conf. Prec. /USA/, 34, 97 /1976/; átmeneti és nemesfém klaszterek
———————— , lásd még Messmer R. P.
Jones R. O., P. J. Jennings, G. S. Pointer, Surf. Sci. 53, 409 /1975/; Fe, Ni, C felület
———————— , lásd még Pointer G. S.
Messmer R. P., C. W. Tucker Jr, K. H. Johnson, Surf. Sci. 42, 341 /1974/; O kemiszorpciója Ni felületen.
———————— , S. K. Knudson, K. H. Johnson, J. B. Diamond, C. Y. Yang, Phys. Rev. B 13, 1396 /1976/; átmeneti-és nemesfém- klaszterok
———————— , lásd még G. D. Watkins
Moskowitz J. M., M. Boring, J. H. Wood, J. Chem. Phys. 62, 2254 /1975/; vizben oldott elektron
Niemczyk S. J., J. Vac. Sci. and Technol. 12, 246 /1975/; kalcogének kemiszorpciója Ni felületen
Oliveira L. E., B. Maffeo, H. S. Brandi, M. L. De Siqueira, Phys. Rev. B 13, 2848 /1976/; H alkáli-földfém fluoridokban
Pointer G. S., P. J. Jennings, R. O. Jones, J. Phys. C 8, L199 /1975/; átmeneti fém felületek
———————— , lásd még Jones R. O.
Paulson R. H., T. N. Rhodin, Surf. Sci. 55, 61 /1976/, halogének adszorpciója Ni felületen
Rösch N., T. N. Rhodin, Phys. Rev. Lett. 32, 1189 /1974/; etilén kemiszorpciója Ni felületen.
———————— , lásd még Schwarz K.,
Schwarz K., N. Rösch, J. Phys. C 9, 1433 /1976/; C vakancia NbC kristályban.
Watkins G. D., R. P. Messmer, Phys. Rev. Lett. 32, 1244 /1974/; vakancia gyémántban
Wood R. F., T. M. Wilson, Solid State Commun. 16, 545 /1975/; F-centrum CaO- és MgO-ban

e/ Szerves molekulák

Batra I. P., O. Robaux: Chem. Phys. Lett. 28, 259 /1974/; formaldehid
———————— , B. I. Bennett, F. Herman, Phys. Rev. B 11, 4927 /1975/; TTF, TCNQ
———————— , lásd még Herman F., Liberman D. A.

Bennett B. I., F. Herman, Chem. Phys. Lett. 32, 334 /1975/; TTF
———————— , lásd még Batra, I. P., Herman F.
Boudreaux, D. S., Mol. Phys. 32, 145 /1976/; C_2H_2, C_4H_2, C_2H_4, C_4H_4
Herman F., I. P. Batra, Nuovo Cimento 23B, 282 /1974/; TCNQ
———————— , I. P. Batra, Phys. Rev. Lett. 33, 94 /1974/; TCNQ
———————— , W. E. Rudge, I. P. Batra, B. I. Bennett, Int. J. Quantum Chem. 10S, 167 /1976/, TCNQ, TTF
———————— , A. R. Williams, K. H. Johnson, J. Chem. Phys. 61, 3508 /1974/; TCNQ
———————— , lásd még Batra I. P., Bennett B. I., Salahub D. R.
Johnson K. H., R. P. Messmer, Int. J. Quantum Chem. 10S, 147 /1976/; biokatalizis
———————— , lásd még Herman F., Rösch N., Wahlgren U.,
Koester N. J., J. W. D. Connolly, 28th Symp. on Mol.Struct. and Spectrosc., Columbus, Ohio, USA /1973/ p.114; piridin, benzol.
Liberman D. A., Batra I. P., J. Chem. Phys. 59, 3723 /1973/; karbazol, fluorenon
Rösch N., W. G. Klemperer, K. H. Johnson, Chem. Phys. Lett. 23, 149 /1973/; etilén,benzol
Salahub D. R., R. P.Messmer, F. Herman, Phys. Rev. B 13, 4252 /1976/; TTF
Tang Kai A. H., J. L. Calais, Theor. Chim. Acta, 40, 231 /1975/; Etilén
Wahlgren U., K. H. Johnson, J. Chem. Phys. 56, 3715 /1972/; C_2H_6
Weber J., J. W. D. Connolly, Int. J. Quantum Chem. 9S, 129 /1975/; etilén,gerjesztett állapot is.

FÜGGELÉK

1. §. Szférikus Bessel-függvények

Az $$x^2 w'' + 2x w' + [x^2 - l(l+1)] w = 0$$

differenciálegyenlet lineárisan független megoldásai a $j_l(x)$ elsőfaju szférikus Bessel-függvény és az $n_l(x)$ másodfaju szférikus Bessel-függvény /vagy szférikus Neumann-függvény/ ill. a $h_l^{(1)}(x)$ és $h_l^{(2)}(x)$ harmadfaju szférikus Bessel-függvények /vagy első és másodfaju szférikus Hankel-függvények/.

Előállitási formulák [32]:

$$j_l(x) = \frac{x^l}{1\cdot 3\cdot 5 \ldots (2l+1)} \left\{ 1 - \frac{\frac{1}{2}x^2}{1!(2l+3)} + \frac{(\frac{1}{2}x^2)^2}{2!(2l+3)(2l+5)} - \ldots \right\}$$

$$n_l(x) = -\frac{1\cdot 3\cdot 5 \ldots (2l-1)}{x^{l+1}} \left\{ 1 - \frac{\frac{1}{2}x^2}{1!(1-2l)} + \frac{(\frac{1}{2}x^2)^2}{2!(1-2l)(3-2l)} - \ldots \right\}$$

$$h_l^{(1)}(x) = j_l(x) + i n_l(x)$$

$$h_l^{(2)}(x) = j_l(x) - i n_l(x)$$

Ha $f_l(x)$ valamelyik szférikus Bessel-függvény, akkor érvényes a

$$f_{l-1}(x) + f_{l+1}(x) = \frac{2l+1}{x} f_l(x)$$

rekurziós formula.

Algebrai alakjuk:

$$j_0(x) = \frac{\sin x}{x} \quad ,$$

$$j_1(x) = \frac{\sin x}{x^2} - \frac{\cos x}{x} \quad ,$$

$$n_0(x) = -j_{-1}(x) = -\frac{\cos x}{x} \quad ,$$

$$n_1(x) = -j_{-2}(x) = -\frac{\cos x}{x^2} - \frac{\sin x}{x} \quad .$$

Aszimptotikus formulák:

$$\lim_{x\to 0} j_\ell(x) = \frac{x^\ell}{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2\ell+1)} \quad ,$$

$$\lim_{x\to 0} n_\ell(x) = -\frac{1\cdot 3\cdot 5\ldots(2\ell+1)}{x^{\ell+1}} \quad ,$$

$$\lim_{x\to\infty} j_\ell(x) = \frac{1}{x}\cos\left(x - \frac{\ell+1}{2}\pi\right) \quad ,$$

$$\lim_{x\to\infty} n_\ell(x) = \frac{1}{x}\sin\left(x - \frac{\ell+1}{2}\pi\right) \quad , \quad \lim_{x\to\infty} h_\ell^{(1)}(x) = \frac{e^{-x}}{x} \quad .$$

Az

$$x^2 w'' + 2x w' - \left[x^2 + \ell(\ell+1)\right] w = 0$$

differenciálegyenlet lineárisan független megoldásai az alábbi függvények, melyeket $\ell = 0$, 1-re algebrai alakjukban adunk meg:

Módositott szférikus Bessel-függvény:

$$i_0(x) = \frac{\mathrm{sh}\, x}{x} \quad ,$$

$$i_1(x) = -\frac{\mathrm{sh}\, x}{x^2} + \frac{\mathrm{ch}\, x}{x} \quad ,$$

$$i^\ell i_\ell(x) = j_\ell(ix) \quad , \quad (i = \sqrt{-1}) \quad .$$

Módositott szférikus Neumann-függvény:

$$m_0(x) = \frac{ch\,x}{x} \quad ,$$

$$m_1(x) = \frac{sh\,x}{x} - \frac{ch\,x}{x^2} \quad .$$

Módositott szférikus Hankel-függvény:

$$k_0^{(1)}(x) = \frac{e^{-x}}{x}$$

$$k_1^{(1)}(x) = \left(1 + \frac{1}{x}\right)\frac{e^{-x}}{x}$$

A rekurziós formula azonos az előzővel.

2. §. A Gaunt-integrálok

Három gömbfüggvény szorzatintegrálja, az

$$I(l_1 l_2 l_3, m_1 m_2 m_3) \equiv \int d\Omega\, Y^*_{l_3 m_3}\, Y_{l_2 m_2}\, Y_{l_1 m_1}$$

Gaunt-integrál kifejezhető a Clebsch-Gordan együtthatókkal [26]:

$$I(l_1 l_2 l_3, m_1 m_2 m_3) =$$

$$= \left[\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{4\pi(2l_3+1)}\right]^{1/2} C(l_1 l_2 l_3; m_1 m_2 m_3)\, C(l_1 l_2 l_3; 0\,0\,0) \, .$$

A Gaunt-integrál csak akkor nem nulla, ha

$$l_1 + l_2 + l_3 = \text{páros szám és } |l_1 + l_2| \geq l_3 \geq |l_1 - l_2| \, .$$

A Clebsch-Gordan együtthatók előállitására jól használható a Wigner-formula [33]:

$$C(l_1 l_2 l_3; m_1 m_2 m_3) =$$

$$= \delta_{m_3, m_1+m_2} \left[(2l_3+1)\frac{(l_3+l_1-l_2)!\,(l_3-l_1+l_2)!\,(l_1+l_2-l_3)!\,(l_3+m_3)!\,(l_3-m_3)!}{(l_1+l_2+l_3+1)!\,(l_1-m_1)!\,(l_1+m_1)!\,(l_2-m_2)!\,(l_2+m_2)!}\right]^{1/2} \times$$

$$\times \sum_\nu \frac{(-1)^{\nu+l_2+m_2}}{\nu!} \frac{(l_2+l_3+m_1-\nu)!\,(l_1-m_1+\nu)!}{(l_3-l_1+l_2-\nu)!\,(l_3+m_3-\nu)!\,(\nu+l_1-l_2-m_3)!} \, ,$$

ahol olyan ν egész számokra kell összegezni, hogy a nevező pozitiv legyen.

Ezek a formulák a komplex gömbfüggvények szorzatára vonatkoznak. Ha valós gömbfüggvényeket használunk, akkor

$$\mathcal{Y}(\ell_1 \ell_2 \ell_3 ; m_1 m_2 m_3) = \int d\Omega\, Y_{\ell_3 m_3} Y_{\ell_2 m_2} Y_{\ell_1 m_1} =$$

$$= \chi(m_1 m_2 m_3)\, I(\ell_1 \ell_2 \ell_3 ; |m_1||m_2||m_3|)$$

ahol χ az alábbi értékeket veszi fel :

m_1	0	μ	μ	μ	$-\mu$	μ
m_2	0	$-\mu$	0	ν	$-\nu$	$-\nu$
χ	1	2	2	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$

$\mu > 0$, $\nu > 0$, $|m_3| = |m_1| + |m_2|$.

3. §. A totális energia és a muffin-tin potenciál kiszámitása a muffin-tin töltéssürüségekből [29]:

A rendszer totális energiája

$$\langle ETOT \rangle = \int \rho(1) f_1 \, dv_1 + \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \qquad \text{(F 3.1)}$$

$$+ \frac{3}{4} \int \rho(1) V_{x\alpha}(1) dv_1$$

ahol

$$f_1 = -\nabla_1^2 - \sum_\alpha \frac{2Z_\alpha}{|\bar{r} - \bar{R}_\alpha|} .$$

Az utolsó tag a kicserélődési energia

$$E_{exch} = \frac{1}{2}\int(-g_\alpha)\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\rho_\uparrow^{4/3}\,d\upsilon_1 = \tag{F 3.2}$$

$$= \frac{3}{4}\int \rho(1)V_{x\alpha}(1)\,d\upsilon_1 ,$$

ahol

$V_{x\alpha}(1) = -6\alpha\left[\frac{3}{8\pi}\rho\right]^{1/3}$ a kicserélődési potenciál. (F 3.3)

A második tag az elektron-elektron coulomb energia

$$E_{el\text{-}el} = \iint\frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}}d\upsilon_1 d\upsilon_2 = \frac{1}{2}\int\rho(1)V_c(1)\,d\upsilon_1 , \tag{F 3.4}$$

ahol

$V_c(1) = 2\int\frac{\rho(2)}{r_{12}}d\upsilon_2$ az elektron coulomb-potenciál. (F 3.5)

Az első tagban a kinetikus energia mellett van a mag-elektron energia is:

$$E_{el\text{-}n} = \int\rho(1)V_{en}(1)\,d\upsilon_1 , \tag{F 3.6}$$

ahol

$$V_{en}(1) = -\sum_\alpha\frac{2Z_\alpha}{|\bar{r}-\bar{R}_\alpha|} \tag{F 3.7}$$

a mag-elektron potenciál.

Hozzá kell még adni az eddig figyelmen kivül hagyott mag-mag energiát:

$$E_{nn} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\bar{R}_\alpha - \bar{R}_\beta|} \cdot \qquad \text{(F 3.8)}$$

Maradt még a kinetikus energia:

$$T = -\sum_i \int u_i^*(1) \nabla_1^2 u_i(1) d\upsilon_1 \cdot$$

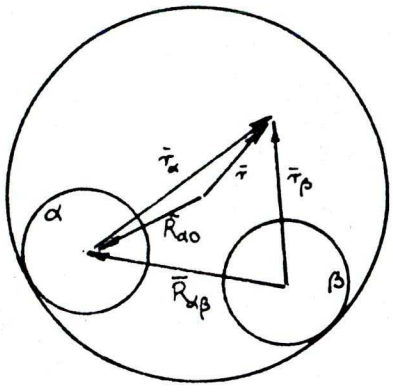
Az egy-elektron egyenletből kiindulva

$$T = \sum_i \varepsilon_i - \int \varrho(1) V(1) d\upsilon_1 \qquad \text{(F 3.9)}$$

ahol V(1) az összes potenciál.
Mivel a potenciál muffin-tin, (3.3),(3.5) és (3.7) mindig szétbontható a

$$V(r) = \sum_{\alpha} V^{\alpha}(r) + V^{in}(r) + V^{o}(r) \qquad \text{(F 3.10)}$$

formában, ahol V^{α} , V^{o} szférikus, V^{in} konstans potenciál. A számitáshoz föl kell tételezni, hogy a töltéssürüség is muffin-tin.
Ennek alapján elvégezve a szférikus és térfogati átlagolásokat, az alábbi eredmények adódnak az F 3.1. ábra jelölései szerint ($G(r) \equiv 4\pi r^2 \varrho(r)$, az α index az α-dik centrumból mért mennyiségre vonatkozik, b_α az α-dik gömb sugara, q_α az α-dik gömbben levő töltés.)



F 3.1. ábra

A potenciál kifejezések jelöléseinek magyarázata

Elektron-elektron potenciál:

$$V_c^{\alpha}(r_\alpha) = \frac{2}{r_\alpha}\int_0^{r_\alpha}\sigma_\alpha(r_\alpha')\,dr_\alpha' + 2\int_{r_\alpha}^{\ell_\alpha}\frac{\sigma_\alpha(r_\alpha')}{r_\alpha'}\,dr_\alpha' +$$

$$+ 2\int_{\ell_o}^{\infty}\frac{\sigma_o(r_o')}{r_o'}\,dr_o' + \sum_{\beta\neq\alpha}\frac{2q_\beta}{R_{\alpha\beta}} + 4\pi\varrho_{in}\left(\ell_o^2 - \ell_\alpha^2 - \frac{R_{\alpha o}^2}{3} - \sum_{\beta\neq\alpha}\frac{2}{3}\frac{\ell_\beta^3}{R_{\alpha\beta}}\right),$$

$$V_c^{in}(r) = \frac{8\pi}{v_{in}}\sum_\alpha q_\alpha\left[\frac{\ell_\alpha^2}{2} - \frac{R_{\alpha o}^2}{6} - \frac{\ell_\alpha^2}{2} - \sum_{\beta\neq\alpha}\frac{\ell_\beta^3}{3R_{\alpha\beta}}\right] + 2\int_{\ell_o}^{\infty}\frac{\sigma_o(r')}{r'}\,dr' +$$

$$+ 4\pi\varrho_{in}\left\{\ell_o^2 - \frac{4\pi}{3v_{in}}\left[\frac{1}{5}\ell_o^5 - \sum_\alpha \ell_\alpha^3\left(\frac{\ell_\alpha^2}{5} + \frac{1}{3}R_{\alpha o}^2\right)\right] -\right.$$

$$\left. - \frac{8\pi}{3v_{in}}\sum_\alpha \ell_\alpha^3\left[\frac{\ell_o^2}{2} - \frac{R_{\alpha o}^2}{6} - \frac{\ell_\alpha^2}{2} - \frac{1}{3}\sum_{\beta\neq\alpha}\frac{\ell_\beta^3}{R_{\alpha\beta}}\right]\right\},$$

$$V_c^{o}(r) = 2\sum_\alpha\frac{q_\alpha}{r} + \frac{2\varrho_{in}v_{in}}{r} + \frac{2}{r}\int_{\ell_o}^{r}\sigma_o(r')\,dr' + 2\int_r^{\infty}\frac{\sigma_o(r')}{r'}\,dr'.$$

A mag-elektron potenciál:

$$V_{en}^{\alpha}(r) = -\frac{2Z_\alpha}{r_\alpha} - \sum_{\beta\neq\alpha}\frac{2Z_\beta}{R_{\alpha\beta}} \quad ,$$

$$V_{en}^{in}(r) = -\sum_{\alpha} Z_\alpha\left[\frac{8\pi}{v_{in}}\left(\frac{b_o^2}{2} - \frac{R_{\alpha\beta}^2}{6} - \frac{b_\alpha^2}{2} - \frac{1}{3}\sum_{\beta\neq\alpha}\frac{b_\beta^3}{R_{\alpha\beta}}\right)\right] ,$$

$$V_{en}^{o}(r) = -\sum_{\alpha}\frac{2Z_\alpha}{r} \quad .$$

A kicserélődési potenciál:

$$V_{exch} = \sum_{\alpha}(-6\alpha_\alpha)\left[\frac{3}{8\pi}\rho_\alpha\right]^{1/3} - 6\alpha_{in}\left[\frac{3}{8\pi}\rho_{in}\right]^{1/3} -$$

$$- 6\alpha_o\left[\frac{3}{8\pi}\rho_o\right]^{1/3} .$$

A potenciálokat szorozva a töltéssürüséggel és integrálva az energiákat kapjuk:

Az elektron-elektron energia:

$$E_{e-e} = \frac{1}{2}\int_{b_o}^{\infty}\sigma_o(r')V_{oo}\,dr' + \sum_{\alpha} q_\alpha\int_{b_o}^{\infty}\frac{\sigma_o(r')}{r'}dr' +$$

$$+ q_{in}\int_{b_o}^{\infty}\frac{\sigma_o(r')}{r'}dr' + \frac{1}{2}\sum_{\alpha}\left\{\int_{0}^{b_\alpha}\sigma_\alpha V_{\alpha\alpha}\,dr'_\alpha + \sum_{\beta\neq\alpha}\frac{2q_\beta q_\alpha}{R_{\alpha\beta}} +\right.$$

$$\left. + q_\alpha 4\pi\rho_{in}\left(b_o^2 - b_\alpha^2 - \frac{R_{\alpha\alpha}^2}{3} - \sum_{\beta\neq\alpha}\frac{2}{3}\frac{b_\beta^3}{R_{\alpha\beta}}\right)\right\} + \frac{1}{2}q_{in}V_c^{in} \quad ,$$

ahol

$$V_{oo}(r) = \frac{2}{r}\int_{r_o}^{r} \sigma_o(r')dr' + 2\int_{r}^{\infty}\frac{\sigma_o(r')}{r'}dr' ,$$

$$V_{\alpha\alpha}(r_\alpha) = \frac{2}{r_\alpha}\int_{0}^{r_\alpha}\sigma_\alpha(r_\alpha')dr_\alpha' + 2\int_{r_\alpha}^{r_o}\frac{\sigma_\alpha(r_\alpha')}{r_\alpha'}dr_\alpha' + 2\int_{r_o}^{\infty}\frac{\sigma_o(r)}{r}dr ,$$

V_c^{in} a 3.12 -beli kifejezés.

A mag-elektron energia

$$E_{en} = -\sum_\alpha 2Z_\alpha\left\{\int_{r_o}^{\infty}\frac{\sigma_o(r)}{r}dr + \int_{0}^{r_\alpha}\frac{\sigma_\alpha(r)}{r}dr + \sum_{\beta\neq\alpha}\frac{q_\beta}{R_{\alpha\beta}} + \right.$$

$$\left. + 4\pi\rho_{in}\left(\frac{r_o^2}{2} - \frac{R_{\alpha o}^2}{6} - \frac{r_\alpha^2}{2} - \sum_{\beta\neq\alpha}\frac{r_\beta^3}{3R_{\alpha\beta}}\right)\right\} .$$

Ezek a kifejezések már csak egyváltozós integrálokat tartalmaznak, igy kiszámitásuk nem nehéz.

4. §. A Green-függvények kifejtési tételei

Valós gömbfüggéseket használunk /Függ.2.§/

Ha κ valós:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{e^{i\kappa|\vec{r}_2-\vec{r}_1|}}{|\vec{r}_2-\vec{r}_1|} = \qquad (F\ 4.1)$$

$$= i\kappa\sum_L h_\ell^{(1)}(\kappa r_1)\, j_\ell(\kappa r_2)\, Y_L(\hat{r}_1)\, Y_L(\hat{r}_2) , \qquad r_1 > r_2$$

$$= i\kappa\sum_L j_\ell(\kappa r_1)\, h_\ell^{(1)}(\kappa r_2)\, Y_L(\hat{r}_1)\, Y_L(\hat{r}_2) , \qquad r_1 < r_2 .$$

Ha $\mathcal{K}$ imaginárius $\kappa \to i\kappa$ helyettesitést végezve (F4.1)-ben

$$\frac{1}{4\pi}\frac{e^{-\kappa|\bar{\tau}_2-\bar{\tau}_1|}}{|\bar{\tau}_2-\bar{\tau}_1|} = -\kappa\sum_L h_\ell^{(1)}(i\kappa\tau_1)\, j_\ell(i\kappa\tau_2)\, Y_L(\hat{\tau}_1)\, Y_L(\hat{\tau}_2)$$

$$= \sum_L k_\ell^{(1)}(\kappa\tau_1)\, i_\ell(\kappa\tau_2)\, Y_L(\hat{\tau}_1)\, Y_L(\hat{\tau}_2) \quad , \quad \tau_1 > \tau_2 \qquad \text{(F 4.2)}$$

$$= \sum i_\ell(\kappa\tau_1)\, k_\ell^{(1)}(\kappa\tau_2)\, Y_L(\hat{\tau}_1)\, Y_L(\hat{\tau}_2) \quad , \quad \tau_1 < \tau_2$$

(F4.1)-et fölhasználva adódik, hogy

$$\frac{1}{4\pi}\frac{\cos\kappa|\bar{\tau}_1-\bar{\tau}_2|}{|\bar{\tau}_1-\bar{\tau}_2|} = -\kappa\sum_L n_\ell(\kappa\tau_1)\, j_\ell(\kappa\tau_2)\, Y_L(\hat{\tau}_1)\, Y_L(\hat{\tau}_2), \qquad \text{(F 4.3)}$$
$$\tau_1 > \tau_2$$

$$= -\kappa\sum_L j_\ell(\kappa\tau_1)\, n_\ell(\kappa\tau_2)\, Y_L(\hat{\tau}_1)\, Y_L(\hat{\tau}_2) \quad , \quad \tau_1 < \tau_2 \quad ..$$

$$\frac{1}{4\pi}\frac{\sin\kappa|\bar{\tau}_1-\bar{\tau}_2|}{|\bar{\tau}_1-\bar{\tau}_2|} = \kappa\sum_L j_\ell(\kappa\tau_1)\, j_\ell(\kappa\tau_2)\, Y_L(\hat{\tau}_1)\, Y_L(\hat{\tau}_2). \qquad \text{(F 4.4)}$$

Az

$$e^{i\bar{K}\bar{R}} = \sum_L i^\ell\, j_\ell(\bar{K}\bar{R})\, Y_L(\bar{K})\, Y_L(\bar{R}) \qquad \text{(F 4.5)}$$

sikhullám kifejtési tétel; a

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}(\vartheta,\varphi)\, Y_{\ell m}(\vartheta',\varphi') = \frac{2\ell+1}{4\pi} P_\ell(\cos\Theta) \qquad \text{(F 4.6)}$$

addiciós tétel, /ahol Θ a (ϑ,φ) és (ϑ',φ') irányok által bezárt szög/, valamint az (F4.1 -F4.4) kifejtési formulák segitségével igazolhatók [17] az alábbi formulák:

$$k_\ell^{(1)}(\kappa|\bar\tau_2-\bar\tau_1|)\,Y_L(\bar\tau_2-\bar\tau_1)=4\pi\sum_{L'}(-1)^{\ell+\ell'}\sum_{L''}I_{L''}(L;L')\times$$

$$\times\,k_{\ell''}^{(1)}(\kappa\tau_1)\,Y_{L''}(\hat\tau_1)\,i_{\ell'}(\kappa\tau_2)\,Y_{L'}(\hat\tau_2)\,,\qquad \tau_1>\tau_2\;; \tag{F 4.7}$$

$$k_\ell^{(1)}(\kappa|\bar\tau_2-\bar\tau_1|)\,Y_L(\bar\tau_2-\bar\tau_1)=4\pi\sum_{L'}(-1)^{\ell+\ell'}\sum_{L''}I_{L''}(L;L')\times$$

$$\times\,i_{\ell''}(\kappa\tau_1)\,Y_{L''}(\hat\tau_1)\,k_{\ell'}^{(1)}(\kappa\tau_2)\,Y_{L'}(\hat\tau_2)\,,\qquad \tau_1<\tau_2\;; \tag{F 4.8}$$

$$i_\ell(\kappa|\bar\tau_2-\bar\tau_1|)\,Y_L(\bar\tau_2-\bar\tau_1)=4\pi\sum_{L'}(-1)^{\ell+\ell'}\sum_{L''}I_{L''}(L;L')\times \tag{F 4.9}$$

$$\times\,i_{\ell''}(\kappa\tau_1)\,Y_{L''}(\hat\tau_1)\,i_{\ell'}(\kappa\tau_2)\,Y_{L'}(\hat\tau_2)\;;$$

$$n_\ell(\kappa|\bar\tau_2-\bar\tau_1|)\,Y_L(\bar\tau_2-\bar\tau_1)=4\pi\sum_{L'}i^{\ell'-\ell}\sum_{L''}i^{-\ell''}I_{L''}(L;L')\times \tag{F 4.10}$$

$$\times\,n_{\ell''}(\kappa\tau_1)\,Y_{L''}(\hat\tau_1)\,j_{\ell'}(\kappa\tau_2)\,Y_{L'}(\hat\tau_2)\,,\qquad \tau_1>\tau_2\;;$$

$$n_\ell(\kappa|\bar\tau_2-\bar\tau_1|)\,Y_L(\bar\tau_2-\bar\tau_1)=4\pi\sum_{L'}i^{\ell'-\ell}\sum_{L''}i^{-\ell''}I_{L''}(L;L')\times \tag{F 4.11}$$

$$\times\,j_{\ell''}(\kappa\tau_1)\,Y_{L''}(\hat\tau_1)\,n_{\ell'}(\kappa\tau_2)\,Y_{L'}(\hat\tau_2)\,,\qquad \tau_1<\tau_2\;;$$

$$j_\ell(\kappa|\bar\tau_2-\bar\tau_1|)\,Y_L(\bar\tau_2-\bar\tau_1)=4\pi\sum_{L'}i^{\ell'-\ell}\sum_{L''}i^{-\ell''}I_{L''}(L;L')\times \tag{F 4.12}$$

$$\times\,j_{\ell''}(\kappa\tau_1)\,Y_{L''}(\hat\tau_1)\,j_{\ell'}(\kappa\tau_2)\,Y_{L'}(\hat\tau_2)\;.$$

IRODALOM

[1] Kapuy E., Török F.: Az atomok és molekulák kvantumelmélete, Akad. Kiadó, Budapest, 1975.
[2] G. F. Koster, J. C. Slater, Phys. Rev. 94, 1167 /1954/
[3] J. C. Slater, J. Chem. Phys. 43, S228 /1965/
[4] K. H. Johnson, J. Chem. Phys. 45, 3085 /1966/
[5] K. H. Johnson, Adv. Quantum Chem. 7, 143 /1973/
[6] K. H. Johnson, F. C. Smith Jr, "Computational Methods in Band Theory". p 377. Plenum, New York, 1971.
[7] J. C. Slater, K. H. Johnson, Phys. Rev. B 5, 844 /1972/
[8] J. W. D. Connolly, K. H. Johnson, Chem. Phys. Lett. 10, 616 /1971/
[9] K. H. Johnson, F. C. Smith Jr, Phys. Rev. B 5, 831 /1972/
[10] J. Korringa, Physica, 13, 392 /1947/
[11] W. Kohn, N. Rostocker, Phys. Rev. 94, 1111 /1954/
[12] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structures, vol. II. McGraw-Hill, New York, 1960.
[13] T. A. Koopmans, Physica, 1, 104 /1933/
[14] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, vol IV. Mc Graw-Hill, New York, 1974.
[15] Gáspár R, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 3, 263 /1954/
[16] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev., 140, A 1133 /1965/
[17] K. Schwarz, Phys. Rev. B. 5, 2466 /1972/
[18] K. Schwarz, J. W. D.Connolly, J. Chem. Phys., 55, 4710 /1971/
[19] I. Lindgren, Ark. Fys. 31, 59 /1966/
[20] E. A. Kmetko, Phys. Rev. A1, 37 /1970/

[21] J. C. Slater, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol.I. Mc Graw-Hill, New York, 1963.

[22] J. M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge University Press, 1969.

[23] J. B. Danese, J. W. D. Connolly, Int. J. of Quantum Chem. 7S, 279 /1973/

[24] P. M. Morse, H. Feshbach, Methods of Theoretical Physics, Vol. II. p. 1685 Mc Graw-Hill, New York, 1953.

[25] G. W. Pratt, Phys. Rev. 88, 1217 /1952/

[26] D. R. Hartree, The Calculation of Atomic Structures J. Wiley & Sons, New York, 1957

[27] F. A.Cotton, Chemical Applications of Group Theory, J. Wiley & Sons, New York, 1964.

[28] M. J. Petraschen, E. D. Trifonov, Anwendung der Gruppentheorie in der Quantenmechanik, Kap.V. Akademie-Verlag, Berlin, 1969.

[29] J. W. D. Connolly, J. R. Sabin, J. Chem. Phys. 56, 5529 /1972/

[30] F. Herman, S. Skillman, Atomic Structure Calculations Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Yersey, 1963.

[31] D. Liberman, J. P. Batra, Multiple Scattering Program Descriptions, IBM Thomas Watson Research Center, San José California, 1973.

[32] Handbook of Mathematical Functions, ed. M. Abramowitz, J. A. Stegun, Dover Publications, New York, 1972.

[33] M. E. Rose, Elementary Theory of Angular Momentum, J. Wiley & Sons, New York, 1957.

Ezuton mondok köszönetet Dr. Gilde Ferenc docensnek, az Elméleti Fizikai Tanszék vezetőjének, hogy a disszertáció elkészitését lehetővé tette és munkámat figyelemmel kisérte.

Köszönettel tartozom Dr. Gyémánt Iván aspiránsnak, amiért a disszertáció készitése közben mindvégig hasznos tanácsokkal látott el.

Köszönetet mondok Dr. Székely Sándor tudományos főmunkatársnak, a Kibernetikai Laboratórium vezetőjének, amiért az R-40-en akadálytalanul dolgozhattam, és köszönöm Scherer Ferenc tudományos munkatársnak a programok géprevitele közben nyujtott segitségét.

SZÁMITÓGÉPI LISTÁK

Jelmagyarázat:

A bemenő adatok:

A molekula geometriai adatai után az állapotok fölsorolása következik és az állapothoz tartozó irreducibilis reprezentáció.

A kimenő adatok:

EPS: Az elért self-consistent field.
E: A sajátérték /Ry/ az illető iterációban
Q(I): Az I. centrum töltése
H: A radiális beosztás /R/ léptéke
CHANGE POINTS: A radiális beosztásban a blokkhatárok indexe.
V: A self consistent field potenciál.

a/ H_2O molekula


```
 NUMBER OF CENTERS= 4  OUTER SPHERE AT CENTER 1
      ATOM   NO.              POSITION                 RADIUS      EQ
 1    OUTR     1     0.0       0.0        0.5583      1.9801      0
 2    OXY      8     0.0       0.0        0.0         1.4218      0
 3    HYD1     1     0.0      -1.4549     1.1265      0.4182      0
 4    HYD2     1     0.0       1.4549     1.1265      0.4182      3

5   15    3    0    0    0    0    3    1    0    0.50000
1      2.00  -39.00000    2.00000    1    1   50    0
                DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  5  DEGENERACY=  2
          BASIS FUNCTION NO.  1   L=  0   NO. OF TERMS=  1
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  1   CN=    1.0000000000
          BASIS FUNCTION NO.  2   L=  1   NO. OF TERMS=  1
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  1   CN=    1.0000000000
 A1       BASIS FUNCTION NO.  3   L=  0   NO. OF TERMS=  1
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  2   CN=    1.0000000000
          BASIS FUNCTION NO.  4   L=  1   NO. OF TERMS=  1
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  2   CN=    1.0000000000
          BASIS FUNCTION NO.  5   L=  0   NO. OF TERMS=  2
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  3   CN=    0.7071067691
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  4   CN=    0.7071067691

                                NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 3

 NO. OF COEFFICIENTS=    4   MAX.SUBSCRIPT=    3

2      2.00   -1.50000    0.20000    1    1   50    0
3      2.00   -0.90000    0.10000    1    1   50    0
4      2.00   -0.75000    0.10000    4    1   50    0
                DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  2  DEGENERACY=  2
          BASIS FUNCTION NO.  1   L=  1   NO. OF TERMS=  1
                M=  1   I=  1   ATOM NO.=  1   CN=    1.0000000000
 B1       BASIS FUNCTION NO.  2   L=  1   NO. OF TERMS=  1
                M=  1   I=  1   ATOM NO.=  2   CN=    1.0000000000

                                NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 2

 NO. OF COEFFICIENTS=    2   MAX.SUBSCRIPT=    7

5      2.00   -0.85000    0.10000    5    1   50    0
                DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  3  DEGENERACY=  2
          BASIS FUNCTION NO.  1   L=  1   NO. OF TERMS=  1
                M=  1   I= -1   ATOM NO.=  1   CN=    1.0000000000
 B2       BASIS FUNCTION NO.  2   L=  1   NO. OF TERMS=  1
                M=  1   I= -1   ATOM NO.=  2   CN=    1.0000000000
          BASIS FUNCTION NO.  3   L=  0   NO. OF TERMS=  2
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  3   CN=    0.7071067691
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  4   CN=   -0.7071067691

                                NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 3

 NO. OF COEFFICIENTS=    3   MAX.SUBSCRIPT=    7
```

```
                              ITERATION  6    EPS=   0.7232884E-03
 INTERSPHERE CHARGE= 1.5643902E 00
Q( 1)= 1.4525290E 00  Q( 2)= 6.8882074E 00  Q( 3)= 4.7435448E-02  Q( 4)= 4.7435448E-02  Q(

    STATE  1  OCUP=  2.00  E= -3.7502472E 01  NEXT E= -3.7474777E 01  SPIN= 1  SYMMETRY  1
Q( 1)= 3.0351834E-08  Q( 2)= 1.0000000E 00  Q( 3)= 1.1209720E-09  Q( 4)= 1.1209720E-09  Q(
 INTERSPHERE CHARGE= 0.0

    STATE  2  OCUP=  2.00  E= -1.7957802E 00  NEXT E= -1.7859449E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  1
Q( 1)= 1.1522818E-01  Q( 2)= 6.8457663E-01  Q( 3)= 5.5277757E-03  Q( 4)= 5.5277757E-03  Q(
 INTERSPHERE CHARGE= 1.8914032E-01

    STATE  3  OCUP=  2.00  E= -7.0712413E-01  NEXT E= -7.5799507E-01  SPIN= 1  SYMMETRY  1
Q( 1)= 2.0632639E-01  Q( 2)= 5.8919507E-01  Q( 3)= 6.4000674E-03  Q( 4)= 6.4000674E-03  Q(
 INTERSPHERE CHARGE= 1.9167805E-01

    STATE  4  OCUP=  2.00  E= -7.1450502E-01  NEXT E= -7.0511776E-01  SPIN= 1  SYMMETRY  4
Q( 1)= 1.9703311E-01  Q( 2)= 6.0844225E-01  Q( 3)= 0.0               Q( 4)= 0.0           Q(
 INTERSPHERE CHARGE= 1.9452572E-01

    STATE  5  OCUP=  2.00  E= -5.9208880E-01  NEXT E= -7.9388928E-01  SPIN= 1  SYMMETRY  5
Q( 1)= 2.0707748E-01  Q( 2)= 5.9139263E-01  Q( 3)= 1.1789858E-02  Q( 4)= 1.1789858E-02  Q(
 INTERSPHERE CHARGE= 2.0685101E-01

    XALPHA STATISTICAL TOTAL ENERGY= -1.5223155E 02   TOTAL KINETIC ENERGY=  1.5239369E 02

                              CONSTANT POTENTIAL=  -0.1570927E 01
```

OUT

1 H= 0.0700 CHANGE POINTS 15 35 55 75 95 115

	R	V	R	V
1	0.1752944E 01	-0.1631629E 01	0.1823770E 01	-0.1483820E 01
5	0.2036246E 01	-0.1137192E 01	0.2107072E 01	-0.1046556E 01
9	0.2319549E 01	-0.6274741E 00	0.2390374E 01	-0.7683722E 00
13	0.2602851E 01	-0.2216542E 00	0.2673676E 01	-0.5810173E 00
17	0.2886154E 01	-0.4117627E 00	0.3169461E 01	-0.3735015E 00
21	0.3594420E 01	-0.2635754E 00	0.3736073E 01	-0.2356319E 00
25	0.4161053E 01	-0.1698588E 00	0.4302686E 01	-0.1526693E 00
29	0.4727685E 01	-0.1114627E 00	0.4869298E 01	-0.1005234E 00
33	0.5294257E 01	-0.7462289E-01	0.5435910E 01	-0.6692022E-01
37	0.5860829E 01	-0.4069766E-01	0.6427487E 01	-0.3345241E-01
41	0.7277411E 01	-0.1872731E-01	0.7560719E 01	-0.1547067E-01
45	0.8410644E 01	-0.8777976E-02	0.8693952E 01	-0.7278942E-02
49	0.9543876E 01	-0.4172200E-02	0.9827184E 01	-0.3470988E-02
53	0.1067711E 02	-0.2005822E-02	0.1096042E 02	-0.1672819E-02
57	0.1237696E 02	-0.7708920E-03	0.1294358E 02	-0.4761270E-03
61	0.1464343E 02	-0.1665705E-03	0.1521005E 02	-0.1165312E-03
65	0.1690985E 02	-0.4194626E-04	0.1747644E 02	-0.3043030E-04
69	0.1917628E 02	-0.1142556E-04	0.1974280E 02	-0.8947066E-05
73	0.2144257E 02	-0.3795750E-05	0.2200916E 02	-0.3464034E-05
77	0.2484216E 02	-0.8485354E-06	0.2597537E 02	-0.5976212E-06
81	0.2937500E 02	-0.4791080E-06	0.3050821E 02	-0.4206467E-06
85	0.3390784E 02	-0.3225454E-06	0.3504105E 02	-0.3328301E-06
89	0.3844067E 02	-0.3325249E-06	0.3957388E 02	-0.3039099E-06
93	0.4297351E 02	-0.3093375E-06	0.4410672E 02	-0.2571895E-06
97	0.4977233E 02	-0.2594598E-06	0.5203928E 02	-0.2813686E-06
101	0.5883802E 02	-0.2588444E-06	0.6110507E 02	-0.1722939E-06
105	0.6790442E 02	-0.1150804E-06	0.7017087E 02	-0.2178123E-06
109	0.7697021E 02	-0.2010853E-06	0.7923666E 02	-0.1796702E-06
113	0.8603601E 02	-0.1846718E-06	0.8830246E 02	-0.1643843E-06
117	0.9963477E 02	-0.1417399E-06	0.1041677E 03	-0.1192835E-06
121	0.1177665E 03	-0.1418140E-06	0.1222994E 03	-0.1142523E-06
125	0.1358982E 03	-0.1140094E-06	0.1404311E 03	-0.1185911E-06
129	0.1540299E 03	-0.1411491E-06	0.1585628E 03	-0.8199498E-07
133	0.1721616E 03	-0.1039130E-07	0.1766945E 03	-0.4450146E-07

135 155 175 195 KPLACE= 4

R	V	R	V
0.1894595E 01	=0.1353818E 01	0.1965421E 01	=0.1239004E 01
0.2177897E 01	=0.9655561E 00	0.2248723E 01	=0.8928941E 00
0.2461200E 01	=0.7148002E 00	0.2532025E 01	=0.6660851E 00
0.2744502E 01	=0.5437485E 00	0.2886155E 01	=0.4779102E 00
0.3311114E 01	=0.3317371E 00	0.3452767E 01	=0.2953813E 00
0.3877727E 01	=0.2109908E 00	0.4019380E 01	=0.1891929E 00
0.4444339E 01	=0.1373524E 00	0.4585992E 01	=0.1236829E 00
0.5010951E 01	=0.9072047E=01	0.5152604E 01	=0.8192348E=01
0.5577563E 01	=0.6052974E=01	0.5860871E 01	=0.4959025E=01
0.6710795E 01	=0.2753524E=01	0.6994103E 01	=0.2269481E=01
0.7844028E 01	=0.1279583E=01	0.8127336E 01	=0.1059258E=01
0.8977260E 01	=0.6042887E=02	0.9260568E 01	=0.5019575E=02
0.1011049E 02	=0.2889240E=02	0.1039380E 02	=0.2406695E=02
0.1124372E 02	=0.1394697E=02	0.1181034E 02	=0.9724586E=03
0.1351020E 02	=0.3341215E=03	0.1407681E 02	=0.4350496E=03
0.1577667E 02	=0.8265236E=04	0.1634326E 02	=0.5868221E=04
0.1804303E 02	=0.2163545E=04	0.1860962E 02	=0.1594509E=04
0.2030939E 02	=0.6460285E=05	0.2087598E 02	=0.4850254E=05
0.2257574E 02	=0.2872279E=05	0.2370895E 02	=0.1740166E=05
0.2710858E 02	=0.5180566E=06	0.2824179E 02	=0.4896649E=06
0.3164142E 02	=0.4379158E=06	0.3277463E 02	=0.4121436E=06
0.3617426E 02	=0.2787460E=06	0.3730746E 02	=0.3083165E=06
0.4070709E 02	=0.2573967E=06	0.4184030E 02	=0.2218307E=06
0.4523993E 02	=0.2680196E=06	0.4750638E 02	=0.2593229E=06
0.5430573E 02	=0.2005177E=06	0.5657217E 02	=0.2157289E=06
0.6337152E 02	=0.1997678E=06	0.6563797E 02	=0.1848234E=06
0.7243732E 02	=0.2048998E=06	0.7470377E 02	=0.1591913E=06
0.8150311E 02	=0.1007153E=06	0.8576956E 02	=0.1283851E=06
0.9056891E 02	=0.1711834E=06	0.9510184E 02	=0.1418497E=06
0.1087006E 03	=0.1140613E=06	0.1132336E 03	=0.1735704E=06
0.1268323E 03	=0.1141681E=06	0.1313653E 03	=0.9705545E=07
0.1449641E 03	=0.8173157E=07	0.1494970E 03	=0.6676066E=07
0.1630958E 03	=0.6051152E=07	0.1676287E 03	=0.4461799E=07
0.1812275E 03	=0.9033829E=07	0.0	0.0

σ

2 H= 0.0022 CHANGE POINTS 20 40 60 80 200 200

	R	V	R	V
1	0.2213353E-02	-0.7198758E 04	0.4426707E-02	-0.3584188E 04
5	0.1106676E-01	-0.1415151E 04	0.1328011E-01	-0.1174085E 04
9	0.1992017E-01	-0.7722356E 03	0.2213352E-01	-0.6918525E 03
13	0.2877357E-01	-0.5248984E 03	0.3098692E-01	-0.4851509E 03
17	0.3762698E-01	-0.3939883E 03	0.3984033E-01	-0.3703635E 03
21	0.4869374E-01	-0.2973977E 03	0.5312044E-01	-0.2700723E 03
25	0.6640047E-01	-0.2100986E 03	0.7082707E-01	-0.1951537E 03
29	0.8410606E-01	-0.1598889E 03	0.8853346E-01	-0.1505272E 03
33	0.1018133E 00	-0.1274372E 03	0.1062399E 00	-0.1210581E 03
37	0.1195197E 00	-0.1048459E 03	0.1239462E 00	-0.1002418E 03
41	0.1416528E 00	-0.8421746E 02	0.1505061E 00	-0.7852702E 02
45	0.1779660E 00	-0.6361349E 02	0.1859193E 00	-0.5964171E 02
49	0.2124793E 00	-0.4983151E 02	0.2213326E 00	-0.4711937E 02
53	0.2478926E 00	-0.4022804E 02	0.2567459E 00	-0.3827264E 02
57	0.2833058E 00	-0.3320268E 02	0.2921591E 00	-0.3173715E 02
61	0.3275725E 00	-0.2675098E 02	0.3452793E 00	-0.2468768E 02
65	0.3983995E 00	-0.1974780E 02	0.4161063E 00	-0.1842519E 02
69	0.4692265E 00	-0.1515431E 02	0.4869333E 00	-0.1424990E 02
73	0.5400535E 00	-0.1195317E 02	0.5577603E 00	-0.1130216E 02
77	0.6108806E 00	-0.9617043E 01	0.6285873E 00	-0.9131184E 01
81	0.6994144E 00	-0.7486100E 01	0.7348281E 00	-0.6811078E 01
85	0.8410689E 00	-0.5221608E 01	0.8764825E 00	-0.4806381E 01
89	0.9827234E 00	-0.3812700E 01	0.1018136E 01	-0.3549719E 01
93	0.1124372E 01	-0.2914451E 01	0.1159783E 01	-0.2745784E 01
97	0.1266019E 01	-0.2336170E 01	0.1301431E 01	-0.2226831E 01
101	0.1407667E 01	-0.1962380E 01	0.1443080E 01	-0.1892036E 01

H

3 H= 0.0044 CHANGE POINTS 20 40 200 200 200 200

	R	V	R	V
1	0.4426707E-02	-0.4521782E 03	0.8853409E-02	-0.2202720E 03
5	0.2213352E-01	-0.9071409E 02	0.2656022E-01	-0.7564925E 02
9	0.3984033E-01	-0.5053346E 02	0.4426703E-01	-0.4550835E 02
13	0.5754714E-01	-0.3506720E 02	0.6197384E-01	-0.3257988E 02
17	0.7525307E-01	-0.2687073E 02	0.7968026E-01	-0.2538962E 02
21	0.9738678E-01	-0.2080786E 02	0.1062401E 00	-0.1908772E 02
25	0.1328000E 00	-0.1529758E 02	0.1416534E 00	-0.1434832E 02
29	0.1682133E 00	-0.1209606E 02	0.1770666E 00	-0.1149427E 02
33	0.2036266E 00	-0.1000004E 02	0.2124799E 00	-0.9584124E 01
37	0.2390398E 00	-0.8519170E 01	0.2478932E 00	-0.8214275E 01
41	0.2833065E 00	-0.7182835E 01	0.3010133E 00	-0.6756884E 01
45	0.3541335E 00	-0.5731089E 01	0.3718403E 00	-0.5453339E 01
49	0.4249606E 00	-0.4757010E 01	0.4426673E 00	-0.4561524E 01

MESH AND POTENTIAL FOR 4 SAME AS 3

200 200 200 200 KPLACE= 101

R	V	R	V
0.6640058E-02	-0.2379240E 04	0.8853409E-02	-0.1776709E 04
0.1549346E-01	-0.1001877E 04	0.1770682E-01	-0.8727083E 03
0.2434687E-01	-0.6260823E 03	0.2656022E-01	-0.5712737E 03
0.3320028E-01	-0.4507065E 03	0.3541363E-01	-0.4205723E 03
0.4205368E-01	-0.3492317E 03	0.4426703E-01	-0.3302188E 03
0.5754714E-01	-0.2469771E 03	0.6197384E-01	-0.2272069E 03
0.7525367E-01	-0.1819912E 03	0.7968026E-01	-0.1703143E 03
0.9296006E-01	-0.1420774E 03	0.9738666E-01	-0.1344150E 03
0.1106665E 00	-0.1152057E 03	0.1150931E 00	-0.1098190E 03
0.1283728E 00	-0.9596815E 02	0.1327994E 00	-0.9199167E 02
0.1593594E 00	-0.7297090E 02	0.1682127E 00	-0.6803117E 02
0.1947727E 00	-0.5605353E 02	0.2036260E 00	-0.5279767E 02
0.2301859E 00	-0.4463113E 02	0.2390392E 00	-0.4234131E 02
0.2655992E 00	-0.3645898E 02	0.2744525E 00	-0.3477304E 02
0.3010125E 00	-0.3036708E 02	0.3098658E 00	-0.2908414E 02
0.3629860E 00	-0.2285385E 02	0.3806928E 00	-0.2121635E 02
0.4338130E 00	-0.1722920E 02	0.4515198E 00	-0.1614349E 02
0.5046400E 00	-0.1342035E 02	0.5223468E 00	-0.1265717E 02
0.5754671E 00	-0.1069876E 02	0.5931738E 00	-0.1013840E 02
0.6462941E 00	-0.8677757E 01	0.6640008E 00	-0.8253981E 01
0.7702417E 00	-0.6215619E 01	0.8056553E 00	-0.5888819E 01
0.9118962E 00	-0.4436704E 01	0.9473098E 00	-0.4107060E 01
0.1053548E 01	-0.3314393E 01	0.1088960E 01	-0.3103700E 01
0.1195195E 01	-0.2594121E 01	0.1230607E 01	-0.2458120E 01
0.1336843E 01	-0.2128826E 01	0.1372254E 01	-0.2041014E 01
0.1478493E 01	-0.1829152E 01	0.1513906E 01	-0.1773005E 01

200 200 200 200 KPLACE= 49

R	V	R	V
0.1328011E-01	-0.1509659E 03	0.1770682E-01	-0.1133102E 03
0.3098692E-01	-0.6488678E 02	0.3541363E-01	-0.5681367E 02
0.4869374E-01	-0.4139603E 02	0.5312044E-01	-0.3796828E 02
0.6640047E-01	-0.3042368E 02	0.7082707E-01	-0.2853644E 02
0.8410686E-01	-0.2406396E 02	0.8853346E-01	-0.2287047E 02
0.1150934E 00	-0.1763106E 02	0.1239467E 00	-0.1638147E 02
0.1505067E 00	-0.1350997E 02	0.1593600E 00	-0.1276408E 02
0.1859199E 00	-0.1094926E 02	0.1947733E 00	-0.1045331E 02
0.2213332E 00	-0.9201101E 01	0.2301865E 00	-0.8847190E 01
0.2567465E 00	-0.7930131E 01	0.2655998E 00	-0.7664070E 01
0.3187200E 00	-0.6377569E 01	0.3304268E 00	-0.6057586E 01
0.3895470E 00	-0.5200457E 01	0.4072538E 00	-0.4969239E 01
0.4603741E 00	-0.4380875E 01	0.4780808E 00	-0.4213440E 01

b/ CH_4 molekula

```
 NUMBER OF CENTERS= 6  OUTER SPHERE AT CENTER 1
 ATOM  NO.              POSITION                    RADIUS      EQ
1 OUTR    1    0.0        0.0        0.0          2.7370       0
2 CARB    6    0.0        0.0        0.0          1.4890       0
3 HYDR    1    1.0545     1.0545     1.4913       0.6200       0
4 HYDR    1    1.0545    -1.0545    -1.4913       0.6200       3
5 HYDR    1   -1.0545     1.0545    -1.4913       0.6200       3
6 HYDR    1   -1.0545    -1.0545     1.4913       0.6200       3
```

```
3   15    3    6    0    0    0    3    1    1    0.50000
1      2.00   -20.00000    1.00000    1    1   50    0
                DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  3  DEGENERACY=  2
                BASIS FUNCTION NO.  1   L=  0   NO. OF TERMS=  1
                     N=  0   I=  1   ATOM NO.=  1   CN=    1.0000000000
                BASIS FUNCTION NO.  2   L=  0   NO. OF TERMS=  1
                     N=  0   I=  1   ATOM NO.=  2   CN=    1.0000000000
A1              BASIS FUNCTION NO.  3   L=  0   NO. OF TERMS=  4
                     N=  0   I=  1   ATOM NO.=  3   CN=    0.5000000000
                     N=  0   I=  1   ATOM NO.=  4   CN=    0.5000000000
                     N=  0   I=  1   ATOM NO.=  5   CN=    0.5000000000
                     N=  0   I=  1   ATOM NO.=  6   CN=    0.5000000000

                                NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 3

NO. OF COEFFICIENTS=    1   MAX.SUBSCRIPT=    1
```

```
2   15    3    6    0    0    0    3    1    1    0.50000
3      2.00   -1.00000    0.10000    1    1   50    0
       6.00   -1.00000    0.10000    3    1   50    0
                DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  3  DEGENERACY=  6
                BASIS FUNCTION NO.  1   L=  1   NO. OF TERMS=  1
                     N=  1   I=  1   ATOM NO.=  1   CN=    1.0000000000
                BASIS FUNCTION NO.  2   L=  1   NO. OF TERMS=  1
                     N=  1   I=  1   ATOM NO.=  2   CN=    1.0000000000
T1              BASIS FUNCTION NO.  3   L=  1   NO. OF TERMS=  4
                     N=  1   I=  1   ATOM NO.=  3   CN=    0.5000000000
                     N=  1   I=  1   ATOM NO.=  4   CN=    0.5000000000
                     N=  1   I=  1   ATOM NO.=  5   CN=   -0.5000000000
                     N=  1   I=  1   ATOM NO.=  6   CN=   -0.5000000000

                                NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 3

NO. OF COEFFICIENTS=    5   MAX.SUBSCRIPT=    7
```

```
                    ITERATION  6   EPS=   ?.213e123E-03
 INTERSPHERE CHARGE= 6.43e2928E 00
Q( 1)= 1.22e958eE 00  Q( 2)= 4.e73e678 00  Q( 3)= 1.e6930l0E-01  Q( 4)= 1.6693e10E-01  Q( 5)= 1.e693e10E-01
                                                                                       Q( 6)= 1.6693e10E-0

   STATE  1  OCCUP=  2.00  E= -1.9959534E 01  NEXT E= -1.9957e55E 01  SPIN= 1  SYMMETRY  1
Q( 1)= e.9951205E-1e  Q( 2)= 9.99e3474E-01  Q( 3)= 1.0042995E-07  Q( 4)= 1.0042993E-07  Q( 5)= 1.0042993E-07
 INTERSPHERE CHARGE= 1.5253789E-1e                                                     Q( 6)= 1.0042993E-07

   STATE  2  OCCUP=  2.00  E= -1.e62e32E 00  NEXT E= -1.3642502E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  1
Q( 1)= 9.8277e2eE-12  Q( 2)= 3.7e4eeeeE-01  Q( 3)= 1.7952e47E-02  Q( 4)= 1.7952e47E-02  Q( 5)= 1.7952e47E-02
 INTERSPHERE CHARGE= 4.35e4492E-01                                                     Q( 6)= 1.7952e47E-02

   STATE  3  OCCUP=  2.00  E= -7.e28e93E-01  NEXT E= -7.e73e883E-01  SPIN= 1  SYMMETRY  3
Q( 1)= 1.71e0e94E-1e  Q( 2)= 3.142e431E-01  Q( 3)= 2.1838453E-02  Q( 4)= 2.1838453E-02  Q( 5)= 2.1838453E-02
 INTERSPHERE CHARGE= 4.2733e72E-01                                                     Q( 6)= 2.1838453E-02

 NUMERICAL STATISTICAL TOTAL ENERGY= -7.9971e14E 01  TOTAL KINETIC ENERGY= e.0339854E 01

 COULOMB POTENTIAL= -e.1362954E 01
```

OUT

CHANGE POINTS 24 44 64 84 104 124

	R	V	R	V
1	[illegible]	[illegible]	0.2401200E 01	-0.1216020E 01
5	[illegible]	[illegible]	0.3027300E 01	-0.7186015E 00
9	[illegible]	[illegible]	0.3594420E 01	-0.4508812E 00
13	[illegible]	[illegible]	0.4101033E 01	-0.2913202E 00
17	[illegible]	[illegible]	0.4727645E 01	-0.1920596E 00
21	[illegible]	[illegible]	0.5294257E 01	-0.1270776E 00
25	[illegible]	[illegible]	0.6144179E 01	-0.7012177E-01
29	[illegible]	[illegible]	0.7277411E 01	-0.3214934E-01
33	[illegible]	[illegible]	0.8410644E 01	-0.1501169E-01
37	[illegible]	[illegible]	0.9543876E 01	-0.7118382E-02
41	[illegible]	[illegible]	0.1067711E 02	-0.3418264E-02
45	[illegible]	[illegible]	0.1237696E 02	-0.1156072E-02
49	[illegible]	[illegible]	0.1464343E 02	-0.2591175E-03
53	[illegible]	[illegible]	0.1690985E 02	-0.6304414E-04
57	[illegible]	[illegible]	0.1917621E 02	-0.1530029E-04
61	[illegible]	[illegible]	0.2144257E 02	-0.8632655E-05
65	[illegible]	[illegible]	0.2484216E 02	-0.5154604E-06
69	[illegible]	[illegible]	0.2937500E 02	-0.1617650E-06
73	[illegible]	[illegible]	0.3390784E 02	-0.2949167E-07
77	[illegible]	[illegible]	0.3844067E 02	-0.5908339E-07
81	[illegible]	[illegible]	0.4297351E 02	-0.1614922E-07
85	[illegible]	[illegible]	0.4977283E 02	-0.5854560E-07
89	[illegible]	[illegible]	0.5833862E 02	-0.1075751E-06
93	[illegible]	[illegible]	0.6790442E 02	-0.1745750E-07
97	[illegible]	[illegible]	0.7847021E 02	-0.4945048E-07
101	[illegible]	[illegible]	0.8903601E 02	-0.7903310E-07
105	[illegible]	[illegible]	0.9960477E 02	-0.1068616E-06
109	[illegible]	[illegible]	0.1177665E 03	-0.7909722E-07
113	[illegible]	[illegible]	0.1358932E 03	-0.4732365E-07
117	[illegible]	[illegible]	0.1540299E 03	-0.9735948E-07
121	[illegible]	[illegible]	0.1721616E 03	-0.4114787E-07

144 164 184 204 KPLACE= 4

R	V	R	V
0,2602851E 01	-0,1057914E 01	0,2744502E 01	-0,9255840E 00
0,3169461E 01	-0,6369429E 00	0,3311114E 01	-0,5662448E 00
0,3736073E 01	-0,4035395E 00	0,3877727E 01	-0,3617485E 00
0,4302685E 01	-0,2625300E 00	0,4444339E 01	-0,2383795E 00
0,4869298E 01	-0,1732841E 00	0,5010951E 01	-0,1564320E 00
0,5435910E 01	-0,1154261E 00	0,5577563E 01	-0,1043956E 00
0,6027487E 01	-0,5759383E-01	0,6710795E 01	-0,4736344E-01
0,7560719E 01	-0,2653354E-01	0,7844028E 01	-0,2192330E-01
0,8693952E 01	-0,1243910E-01	0,8977260E 01	-0,1031658E-01
0,9827184E 01	-0,5919732E-02	0,1011049E 02	-0,4924811E-02
0,1096042E 02	-0,2850474E-02	0,1124372E 02	-0,2377889E-02
0,1294358E 02	-0,7164925E-03	0,1351020E 02	-0,5349905E-03
0,1521009E 02	-0,1805030E-03	0,1577681E 02	-0,1274809E-03
0,1747644E 02	-0,4476211E-04	0,1804343E 02	-0,3112297E-04
0,1974280E 02	-0,1143637E-04	0,2030939E 02	-0,1021493E-04
0,2200916E 02	-0,5837754E-05	0,2257574E 02	-0,5094711E-05
0,2597557E 02	-0,2478413E-06	0,2710858E 02	-0,2001978E-06
0,3050821E 02	-0,1397770E-06	0,3164142E 02	-0,1062555E-06
0,3504105E 02	-0,3098012E-07	0,3617426E 02	-0,3236624E-07
0,3957388E 02	-0,9001837E-07	0,4070709E 02	-0,8127885E-07
0,4410672E 02	-0,7137811E-07	0,4523993E 02	-0,1478753E-07
0,5203926E 02	-0,5420205E-07	0,5430573E 02	-0,2532831E-07
0,6110507E 02	-0,5813618E-07	0,6337152E 02	-0,5891775E-07
0,7017087E 02	-0,1112013E-06	0,7243732E 02	-0,1484375E-07
0,7923666E 02	-0,5302994E-07	0,8150311E 02	-0,2652582E-07
0,8830246E 02	-0,1064912E-06	0,9056891E 02	-0,1065879E-06
0,1041577E 03	-0,4733937E-07	0,1087046E 03	-0,7905800E-07
0,1222994E 03	-0,4742472E-07	0,1268323E 03	-0,4740269E-07
0,1404411E 03	-0,7707229E-07	0,1449641E 03	-0,9377495E-07
0,1585648E 03	-0,4699029E-07	0,1630958E 03	-0,5622184E-07
0,1766945E 03	-0,4105777E-07	0,1812275E 03	-0,1733022E-07

C 2 H= 0.0024 CHANGE POINTS 20 40 60 80 200 200

	R	V	R	V
1	0.2436110E-02	-0.4907508E 04	0.4872218E-02	-0.2444477E 04
5	0.1218054E-01	-0.9864543E 03	0.1401665E-01	-0.8021851E 03
9	0.2192495E-01	-0.5283396E 03	0.2436109E-01	-0.4735560E 03
13	0.3168942E-01	-0.3597578E 03	0.3410552E-01	-0.3326602E 03
17	0.4141385E-01	-0.2704961E 03	0.4384996E-01	-0.2543821E 03
21	0.5354440E-01	-0.2045630E 03	0.5346661E-01	-0.1859365E 03
25	0.7306322E-01	-0.1449558E 03	0.7795542E-01	-0.1347341E 03
29	0.9857203E-01	-0.1105029E 03	0.9744424E-01	-0.1041783E 03
33	0.1120000E 00	-0.8334399E 02	0.1169350E 00	-0.8396608E 02
37	0.1515497E 00	-0.7283299E 02	0.1564219E 00	-0.6966962E 02
41	0.1959107E 00	-0.5906790E 02	0.1056551E 00	-0.5474316E 02
45	0.1948083E 00	-0.4449207E 02	0.2046327E 00	-0.4176355E 02
49	0.2338009E 00	-0.3502994E 02	0.2436103E 00	-0.3317012E 02
53	0.2726435E 00	-0.2844800E 02	0.2825879E 00	-0.2710875E 02
57	0.3114212E 00	-0.2363585E 02	0.3215656E 00	-0.2263126E 02
61	0.3605432E 00	-0.1920689E 02	0.3800320E 00	-0.1778497E 02
65	0.4384984E 00	-0.1436305E 02	0.4579872E 00	-0.1344376E 02
69	0.5164537E 00	-0.1115853E 02	0.5359425E 00	-0.1054153E 02
73	0.5944089E 00	-0.8959723E 01	0.6138977E 00	-0.8514913E 01
77	0.6723642E 00	-0.7371300E 01	0.6918530E 00	-0.7043440E 01
81	0.7503084E 00	-0.5935084E 01	0.7698082E 00	-0.5480388E 01
85	0.8282719E 00	-0.4390021E 01	0.8477671E 00	-0.4111110E 01
89	0.9081629E 00	-0.3413444E 01	0.9257260E 00	-0.3225500E 01
93	0.1237555E 01	-0.2765182E 01	0.1276511E 01	-0.2640787E 01
97	0.1596441E 01	-0.2356743E 01	0.1432418E 01	-0.2255052E 01
101	0.1554340E 01	-0.2057866E 01	0.1588326E 01	-0.2005028E 01

H 2 H= 0.0044 CHANGE POINTS 20 40 200 200 200 200

	R	V	R	V
1	0.4420707E-02	-0.4521997E 03	0.8853409E-02	-0.2262926E 03
5	0.2213392E-01	-0.9073360E 02	0.2056022E-01	-0.7566762E 02
9	0.3984033E-01	-0.5055029E 02	0.4420703E-01	-0.4552469E 02
13	0.5754714E-01	-0.3508221E 02	0.6197384E-01	-0.3259450E 02
17	0.7525367E-01	-0.2683422E 02	0.7968028E-01	-0.2540279E 02
21	0.9736678E-01	-0.2081962E 02	0.1062401E 00	-0.1909915E 02
25	0.1328000E 00	-0.1553077E 02	0.1410534E 00	-0.1435819E 02
29	0.1682153E 00	-0.1210531E 02	0.1770666E 00	-0.1150341E 02
33	0.2030206E 00	-0.1000609E 02	0.2124799E 00	-0.9593233E 01
37	0.2390398E 00	-0.8528691E 01	0.2478932E 00	-0.8224010E 01
41	0.2833065E 00	-0.7193740E 01	0.3010133E 00	-0.6768570E 01
45	0.3541355E 00	-0.5745785E 01	0.3718403E 00	-0.5469228E 01
49	0.4249006E 00	-0.4776977E 01	0.4426673E 00	-0.4582985E 01
53	0.4957876E 00	-0.4084125E 01	0.5134943E 00	-0.3940834E 01
57	0.5666146E 00	-0.3565112E 01	0.5843213E 00	-0.3455220E 01
61	0.6374416E 00	-0.3162820E 01	0.6551484E 00	-0.3070119E 01

MESH AND POTENTIAL FOR 4 SAME AS 3

MESH AND POTENTIAL FOR 5 SAME AS 3

200 200 200 200 KPLACE= 99

R	V	R	V
0.730852?E-02	-0.1623404E 04	0.9744436E-02	-0.1212828E 04
0.1705?7?E-01	-0.6848350E 03	0.1948887E-01	-0.9968110E 03
0.2?7972?E-01	-0.4287297E 03	0.2923351E-01	-0.7913706E 03
0.3654103E-01	-0.3091750E 03	0.3897774E-01	-0.6886262E 03
0.4?2?007E-01	-0.2399657E 03	0.4872218E-01	-0.6269932E 03
0.5333?84E-01	-0.1701615E 03	0.6?211?2E-01	-0.5066519E 03
0.6?82?05E-01	-0.1257272E 03	0.7?09983E-01	-0.4177334E 03
0.1?251?4E 00	-0.9838588E 02	0.1071886E 00	-0.3931113E 02
0.1?18???E 00	-0.7994830E 02	0.1206775E 00	-0.3624908E 02
0.1412941E 00	-0.6673274E 02	0.1401603E 00	-0.3399965E 02
0.1?53???E 00	-0.5092343E 02	0.1651439E 00	-0.3132792E 02
0.2143771E 00	-0.3929958E 02	0.2241215E 00	-0.2706485E 02
0.2533547E 00	-0.3146458E 02	0.2630991E 00	-0.2489560E 02
0.2923324E 00	-0.2586602E 02	0.3020768E 00	-0.2211181E 02
0.3313101E 00	-0.2169150E 02	0.3410544E 00	-0.2081681E 02
0.3?02?0?E 00	-0.1651764E 02	0.4190096E 00	-0.1538340E 02
0.4?74?91E 00	-0.1261132E 02	0.4969649E 00	-0.1185588E 02
0.5554313E 00	-0.9968188E 01	0.5749201E 00	-0.9442634E 01
0.6333?0?E 00	-0.8104185E 01	0.6528754E 00	-0.7744032E 01
0.7113418E 00	-0.6737894E 01	0.7308306E 00	-0.6452604E 01
0.7?92?0?E 00	-0.5077150E 01	0.8087416E 00	-0.4713383E 01
0.1?03?75E 01	-0.3853568E 01	0.1042691E 01	-0.3621973E 01
0.1159581E 01	-0.3056010E 01	0.1198558E 01	-0.2903110E 01
0.1315487E 01	-0.2528651E 01	0.1354465E 01	-0.2427640E 01
0.1471394E 01	-0.2131744E 01	0.1510371E 01	-0.2110069E 01
0.1627?0?E 01	-0.2166871E 01	0.0	0.0

200 200 20? ?0? KPLACE= 60

R	V	R	V
0.1328011E-01	-0.1509860E 03	0.1770682E-01	-0.1133297E 03
0.3?9?0??E-01	-0.6490462E 02	0.2541303E-01	-0.5083098E 02
0.4?8?374E-01	-0.4141191E 02	0.5312044E-01	-0.3783373E 02
0.6?4?047E-01	-0.3043791E 02	0.7082?07E-01	-0.2855031E 02
0.8410??8E-01	-0.2407??0E 02	0.8853346E-01	-0.2288300E 02
0.1150934E 00	-0.1764201E 02	0.1239467E 00	-0.1639200E 02
0.1505?87E 00	-0.1351958E 02	0.1593600E 00	-0.1277348E 02
0.1859?9?E 00	-0.1095833E 02	0.1947733E 00	-0.1046235E 02
0.2213?52E 00	-0.?210?08E 01	0.2301865E 00	-0.?856537E 01
0.2567?0?E 00	-0.7940111E 01	0.2655998E 00	-0.7674929E 01
0.3157?0?E 00	-0.6390161E 01	0.3364268E 00	-0.6051183E 01
0.3?99475E 00	-0.5217?30E 01	0.4072538E 00	-0.4987775E 01
0.4?03?41E 00	-0.4403894E 01	0.4780808E 00	-0.4?98075E 01
0.5512011E 00	-0.3507159E 01	0.5489078E 00	-0.3652138E 01
0.6?2?281E 00	-0.3351907E 01	0.6197348E 00	-0.3254602E 01
0.6728553E 00	-0.2994103E 01	0.6905621E 00	-0.2949557E 01

c/ SF_6 molekula

1/ Parciális hullámok a külső gömbre és kénre ℓ=4-ig.
Kén 1s , 2s, 2p ; fluor 1s állapot befagyasztva.

```
 NUMBER OF CENTERS= 8  OUTER SPHERE AT CENTER 1
      ATOM    NO.          POSITION                        RADIUS      EQ
 1    OUTR     1    0.0        0.0        0.0             4.2110      0
 2    SULF    16    0.0        0.0        0.0             1.7620      0
 3    FLU1     9    2.9870     0.0        0.0             1.2240      0
 4    FLU2     9   -2.9870     0.0        0.0             1.2240      3
 5    FLU3     9    0.0        2.9870     0.0             1.2240      3
 6    FLU4     9    0.0       -2.9870     0.0             1.2240      3
 7    FLU5     9    0.0        0.0        2.9870          1.2240      3
 8    FLU6     9    0.0        0.0       -2.9870          1.2240      3

 CONSTANT POTENTIAL=  -0.1138576E 01

                        CORE ENERGIES READ IN
                                 ENERGY          OCCUP
                              -176.1772766      2.0000000
                               -15.4695272      2.0000000
                               -11.5731268      6.0000000
                               -48.6807098     12.0000000
15    3    0    0    0    0    3    1    4    0.50000
   2.00   -2.37000   0.20000    1    1   50    0
          DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  4  DEGENERACY=  2
      BASIS FUNCTION NO.  1   L=  0   NO. OF TERMS=  1
                M=  0   I=  1  ATOM NO.=  1  CN=   1.0000000000
      BASIS FUNCTION NO.  2   L=  0   NO. OF TERMS=  1
                M=  0   I=  1  ATOM NO.=  2  CN=   1.0000000000
      BASIS FUNCTION NO.  3   L=  0   NO. OF TERMS=  6
                M=  0   I=  1  ATOM NO.=  3  CN=   0.4082482457
                M=  0   I=  1  ATOM NO.=  4  CN=   0.4082482457
                M=  0   I=  1  ATOM NO.=  5  CN=   0.4082482457
A1              M=  0   I=  1  ATOM NO.=  6  CN=   0.4082482457
                M=  0   I=  1  ATOM NO.=  7  CN=   0.4082482457
                M=  0   I=  1  ATOM NO.=  8  CN=   0.4082482457
      BASIS FUNCTION NO.  4   L=  1   NO. OF TERMS=  6
                M=  1   I=  1  ATOM NO.=  3  CN=   0.4082482457
                M=  1   I=  1  ATOM NO.=  4  CN=  -0.4082482457
                M=  1   I= -1  ATOM NO.=  5  CN=   0.4082482457
                M=  1   I= -1  ATOM NO.=  6  CN=  -0.4082482457
                M=  0   I=  1  ATOM NO.=  7  CN=  -0.4082481861
                M=  0   I=  1  ATOM NO.=  8  CN=   0.4082481861

                     NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 3

NO. OF COEFFICIENTS=  11   MAX.SUBSCRIPT=    7

   2.00   -1.07000   0.10000    1    1   50    0
```

```
4,00  -2,17000   0,20000     3     1   50     0
        DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  4  DEGENERACY=  4
      BASIS FUNCTION NO.  1    L=  2   NO. OF TERMS=  2
                M=  2   I=  1   ATOM NO.=  1   CN=   0,8660253882
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  1   CN=  -0,5000000000
      BASIS FUNCTION NO.  2    L=  2   NO. OF TERMS=  2
                M=  2   I=  1   ATOM NO.=  2   CN=   0,8660253882
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  2   CN=  -0,5000000000
      BASIS FUNCTION NO.  3    L=  0   NO. OF TERMS=  6
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  3   CN=   0,5773502588
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  4   CN=   0,5773502588
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  5   CN=  -0,2886751294
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  6   CN=  -0,2886751294
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  7   CN=  -0,2886751294
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  8   CN=  -0,2886751294
      BASIS FUNCTION NO.  4    L=  1   NO. OF TERMS=  6
                M=  1   I=  1   ATOM NO.=  3   CN=   0,5773502588
                M=  1   I=  1   ATOM NO.=  4   CN=  -0,5773502588
                M=  1   I= -1   ATOM NO.=  5   CN=  -0,2886751294
                M=  1   I= -1   ATOM NO.=  6   CN=   0,2886751294
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  7   CN=   0,2886750698
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  8   CN=  -0,2886750698

                        NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 3

NO. OF COEFFICIENTS=   30   MAX.SUBSCRIPT=   25

4,00  -0,95000   0,05000     3     1   50     0
6,00  -1,00000   0,05000     5     1   50     0
        DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  3  DEGENERACY=  6
      BASIS FUNCTION NO.  1    L=  4   NO. OF TERMS=  2
                M=  3   I=  1   ATOM NO.=  1   CN=   0,3535533547
                M=  1   I=  1   ATOM NO.=  1   CN=  -0,9354143739
      BASIS FUNCTION NO.  2    L=  4   NO. OF TERMS=  2
                M=  3   I=  1   ATOM NO.=  2   CN=   0,3535533547
                M=  1   I=  1   ATOM NO.=  2   CN=  -0,9354143739
      BASIS FUNCTION NO.  3    L=  1   NO. OF TERMS=  4
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  3   CN=   0,5000000000
                M=  0   I=  1   ATOM NO.=  4   CN=  -0,5000000000
                M=  1   I=  1   ATOM NO.=  7   CN=   0,5000000000
                M=  1   I=  1   ATOM NO.=  8   CN=  -0,5000000000

                        NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 3

NO. OF COEFFICIENTS=   77   MAX.SUBSCRIPT=  124
```

E_g

T_{1g}

```
 0.00  -2.40000   0.20000     6     1   50     0
          DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  5  DEGENERACY=  6
       BASIS FUNCTION NO.  1   L=  1   NO. OF TERMS=  1
                 M=  1   I=  1  ATOM NO.=  1  CN=   1.0000000000
       BASIS FUNCTION NO.  2   L=  1   NO. OF TERMS=  1
                 M=  1   I=  1  ATOM NO.=  2  CN=   1.0000000000
       BASIS FUNCTION NO.  3   L=  0   NO. OF TERMS=  2
                 M=  0   I=  1  ATOM NO.=  3  CN=   0.7071067691
                 M=  0   I=  1  ATOM NO.=  4  CN=  -0.7071067691
T1u    BASIS FUNCTION NO.  4   L=  1   NO. OF TERMS=  2
                 M=  1   I=  1  ATOM NO.=  5  CN=   0.7071067691
                 M=  1   I=  1  ATOM NO.=  4  CN=   0.7071067691
       BASIS FUNCTION NO.  5   L=  1   NO. OF TERMS=  4
                 M=  1   I=  1  ATOM NO.=  5  CN=   0.5000000000
                 M=  1   I=  1  ATOM NO.=  6  CN=   0.5000000000
                 M=  1   I=  1  ATOM NO.=  7  CN=   0.5000000000
                 M=  1   I=  1  ATOM NO.=  8  CN=   0.5000000000

                          NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 5

NO. OF COEFFICIENTS=  77   MAX.SUBSCRIPT=  124

 0.00  -2.10000   0.20000     6     1   50     0
 0.00  -0.80000   0.10000     8     1   50     0
 0.00  -0.79000   0.10000     9     1   50     0
          DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  3  DEGENERACY=  6
       BASIS FUNCTION NO.  1   L=  2   NO. OF TERMS=  1
                 M=  1   I=  1  ATOM NO.=  1  CN=   1.0000000000
T2g    BASIS FUNCTION NO.  2   L=  2   NO. OF TERMS=  1
                 M=  1   I=  1  ATOM NO.=  2  CN=   1.0000000000
       BASIS FUNCTION NO.  3   L=  1   NO. OF TERMS=  4
                 M=  0   I=  1  ATOM NO.=  5  CN=   0.5000000000
                 M=  0   I=  1  ATOM NO.=  4  CN=  -0.5000000000
                 M=  1   I=  1  ATOM NO.=  7  CN=  -0.5000000000
                 M=  1   I=  1  ATOM NO.=  8  CN=   0.5000000000

                          NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 3

NO. OF COEFFICIENTS=  87   MAX.SUBSCRIPT=  124

 0.00  -0.88000   0.05000    10     1   50     0
          DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  3  DEGENERACY=  6
       BASIS FUNCTION NO.  1   L=  3   NO. OF TERMS=  1
                 M=  2   I=  1  ATOM NO.=  1  CN=   1.0000000000
T2u    BASIS FUNCTION NO.  2   L=  3   NO. OF TERMS=  1
                 M=  2   I=  1  ATOM NO.=  2  CN=   1.0000000000
       BASIS FUNCTION NO.  3   L=  1   NO. OF TERMS=  4
                 M=  0   I=  1  ATOM NO.=  5  CN=   0.5000000000
                 M=  0   I=  1  ATOM NO.=  4  CN=   0.5000000000
                 M=  0   I=  1  ATOM NO.=  5  CN=  -0.5000000000
                 M=  0   I=  1  ATOM NO.=  6  CN=  -0.5000000000

                          NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 3

NO. OF COEFFICIENTS=  95   MAX.SUBSCRIPT=  124
```

```
                    ITERATION  8    EPS=   8.0822259E-03
 INTERSPHERE CHARGE= 1.2014055E 01
Q( 1)= 1.6800947E 00  Q( 2)= 1.3729697E 01  Q( 3)= 7.0964804E 00  Q( 4)= 7.0964804E 00  Q( 5)= 7.0964804E 00
Q( 7)= 7.0964804E 00  Q( 8)= 7.0964804E 00  Q(                                          Q( 6)= 7.0964804E 00

   STATE  1  OCUP=  2.00  E= -2.6008533E 00  NEXT E= -2.6651297E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  1
Q( 1)= 1.0285273E-02  Q( 2)= 1.7035621E-01  Q( 3)= 9.3629241E-02  Q( 4)= 9.3629241E-02  Q( 5)= 9.3629241E-02
Q( 7)= 9.3629241E-02  Q( 8)= 9.3629241E-02  Q(                                          Q( 6)= 9.3629241E-02
 INTERSPHERE CHARGE= 2.5758562E-01

   STATE  2  OCUP=  2.00  E= -1.7158422E 00  NEXT E= -1.7141695E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  1
Q( 1)= 2.2730052E-02  Q( 2)= 3.6379153E-01  Q( 3)= 6.9436669E-02  Q( 4)= 6.9436669E-02  Q( 5)= 6.9436669E-02
Q( 7)= 6.9436669E-02  Q( 8)= 6.9436669E-02  Q(                                          Q( 6)= 6.9436669E-02
 INTERSPHERE CHARGE= 1.9689646E-01

   STATE  3  OCUP=  4.00  E= -2.4112855E 00  NEXT E= -2.4216928E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  3
Q( 1)= 2.3227077E-02  Q( 2)= 2.0670857E-02  Q( 3)= 1.2756383E-01  Q( 4)= 1.2756383E-01  Q( 5)= 1.2756383E-01
Q( 7)= 1.2756383E-01  Q( 8)= 1.2756383E-01  Q(                                          Q( 6)= 1.2756383E-01
 INTERSPHERE CHARGE= 1.9071960E-01

   STATE  4  OCUP=  4.00  E= -1.0804548E 00  NEXT E= -1.0896282E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  3
Q( 1)= 4.4331536E-02  Q( 2)= 7.6685939E-02  Q( 3)= 1.1594248E-01  Q( 4)= 1.1594248E-01  Q( 5)= 1.1594248E-01
Q( 7)= 1.1594248E-01  Q( 8)= 1.1594248E-01  Q(                                          Q( 6)= 1.1594248E-01
 INTERSPHERE CHARGE= 1.8332958E-01

   STATE  5  OCUP=  6.00  E= -9.0887749E-01  NEXT E= -9.8045295E-01  SPIN= 1  SYMMETRY  5
Q( 1)= 2.7879346E-02  Q( 2)= 1.4346829E-03  Q( 3)= 1.2643737E-01  Q( 4)= 1.2643737E-01  Q( 5)= 1.2643737E-01
Q( 7)= 1.2643737E-01  Q( 8)= 1.2643737E-01  Q(                                          Q( 6)= 1.2643737E-01
 INTERSPHERE CHARGE= 2.1206188E-01

   STATE  6  OCUP=  6.00  E= -2.4788542E 00  NEXT E= -2.4878826E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  6
Q( 1)= 1.3755139E-02  Q( 2)= 4.6804536E-02  Q( 3)= 1.1864269E-01  Q( 4)= 1.1864269E-01  Q( 5)= 1.1864269E-01
Q( 7)= 1.1864269E-01  Q( 8)= 1.1864269E-01  Q(                                          Q( 6)= 1.1864269E-01
 INTERSPHERE CHARGE= 2.2758484E-01

   STATE  7  OCUP=  6.00  E= -1.3751297E 00  NEXT E= -1.3770542E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  6
Q( 1)= 6.7590103E-03  Q( 2)= 2.3066992E-01  Q( 3)= 7.5823545E-02  Q( 4)= 7.5823545E-02  Q( 5)= 7.5823545E-02
Q( 7)= 7.5823545E-02  Q( 8)= 7.5823545E-02  Q(                                          Q( 6)= 7.5823545E-02
 INTERSPHERE CHARGE= 3.0763054E-01
```

STATE 8 OCUP= 6.00 E= -1.0295753E 00 NEXT E= -1.0364685E 00 SPIN= 1 SYMMETRY 6
Q(1)= 1.1753678E-01 Q(2)= 7.1994333E-02 Q(3)= 9.2428923E-02 Q(4)= 9.2428923E-02 Q(5)= 9.2428923E-02
Q(7)= 9.2428923E-02 Q(8)= 9.2428923E-02 Q(
INTERSPHERE CHARGE= 2.5509752E-01

STATE 9 OCUP= 6.00 E= -1.1726953E 00 NEXT E= -1.1811733E 00 SPIN= 1 SYMMETRY 9
Q(1)= 3.2012824E-02 Q(2)= 2.4104558E-02 Q(3)= 1.0102087E-01 Q(4)= 1.0102087E-01 Q(5)= 1.0102087E-01
Q(7)= 1.0102087E-01 Q(8)= 1.0102087E-01 Q(
INTERSPHERE CHARGE= 3.3775711E-01

STATE 10 OCUP= 6.00 E= -1.0372038E 00 NEXT E= -1.0478735E 00 SPIN= 1 SYMMETRY 10
Q(1)= 2.6029121E-02 Q(2)= 3.2093548E-03 Q(3)= 1.1836851E-01 Q(4)= 1.1836851E-01 Q(5)= 1.1836851E-01
Q(7)= 1.1836851E-01 Q(8)= 1.1836851E-01 Q(
INTERSPHERE CHARGE= 2.6055050E-01

XALPHA STATISTICAL TOTAL ENERGY= -1.9748107E 03 TOTAL KINETIC ENERGY= 2.0165984E 03

CONSTANT POTENTIAL= -0.1162129E 01

OUT
1 H= 0,1417 CHANGE POINTS 14 34 54 74 94 114

	R	V	R	V
1	0,3730073E 01	-0,1078817E 01	0,3877727E 01	-0,9059624E 00
5	0,4302086E 01	-0,5643090E 00	0,4444339E 01	-0,4882548E 00
9	0,4869298E 01	-0,3246982E 00	0,5010951E 01	-0,2852858E 00
13	0,5435910E 01	-0,1960670E 00	0,5577563E 01	-0,1736045E 00
17	0,6427487E 01	-0,8556575E-01	0,6710795E 01	-0,6800818E-01
21	0,7560719E 01	-0,3458593E-01	0,7844028E 01	-0,2770737E-01
25	0,8693952E 01	-0,1439754E-01	0,8977260E 01	-0,1161708E-01
29	0,9827184E 01	-0,6168950E-02	0,1011049E 02	-0,5023280E-02
33	0,1096042E 02	-0,2743925E-02	0,1124372E 02	-0,2262652E-02
37	0,1294358E 02	-0,7790334E-03	0,1351020E 02	-0,5743112E-03
41	0,1521005E 02	-0,2847542E-03	0,1577667E 02	-0,2410783E-03
45	0,1747644E 02	-0,1748808E-03	0,1804303E 02	-0,1629065E-03
49	0,1974280E 02	-0,1399901E-03	0,2030939E 02	-0,1359840E-03
53	0,2200916E 02	-0,1218960E-03	0,2257574E 02	-0,1200252E-03
57	0,2597537E 02	-0,1025412E-03	0,2710858E 02	-0,9797188E-04
61	0,3050821E 02	-0,8713072E-04	0,3164142E 02	-0,8457742E-04
65	0,3504105E 02	-0,7576130E-04	0,3617426E 02	-0,7393648E-04
69	0,3957388E 02	-0,6728600E-04	0,4070709E 02	-0,6564250E-04
73	0,4410672E 02	-0,6091804E-04	0,4523993E 02	-0,5955573E-04
77	0,5203928E 02	-0,5125196E-04	0,5430573E 02	-0,4957836E-04
81	0,6110507E 02	-0,4394389E-04	0,6337152E 02	-0,4299929E-04
85	0,7017087E 02	-0,3790774E-04	0,7243732E 02	-0,3660077E-04
89	0,7923666E 02	-0,3318603E-04	0,8150311E 02	-0,3308542E-04
93	0,8830246E 02	-0,3039287E-04	0,9056891E 02	-0,2941977E-04
97	0,1041677E 03	-0,2563618E-04	0,1087006E 03	-0,2469032E-04
101	0,1222994E 03	-0,2185257E-04	0,1268323E 03	-0,2080976E-04
105	0,1404311E 03	-0,1899344E-04	0,1449641E 03	-0,1859014E-04
109	0,1585628E 03	-0,1679579E-04	0,1630958E 03	-0,1632284E-04
113	0,1766945E 03	-0,1508136E-04	0,1812275E 03	-0,1469731E-04

134 154 174 194 KPLACE= 4

R	V	R	V
0.4019380E 01	-0.7678323E 00	0.4161033E 01	-0.6560064E 00
0.4585992E 01	-0.4245244E 00	0.4727645E 01	-0.3706470E 00
0.5152604E 01	-0.2512021E 00	0.5294257E 01	-0.2217563E 00
0.5860871E 01	-0.1366089E 00	0.6144179E 01	-0.1079423E 00
0.6994103E 01	-0.5416996E-01	0.7277411E 01	-0.4323180E-01
0.8127356E 01	-0.2224267E-01	0.8410644E 01	-0.1787993E-01
0.9260568E 01	-0.9384893E-02	0.9543876E 01	-0.7602822E-02
0.1039380E 02	-0.4091170E-02	0.1067711E 02	-0.3347147E-02
0.1181054E 02	-0.1552901E-02	0.1237696E 02	-0.1085727E-02
0.1407681E 02	-0.4392217E-03	0.1464343E 02	-0.5484564E-03
0.1634326E 02	-0.2127541E-03	0.1690985E 02	-0.1906058E-03
0.1860962E 02	-0.1527871E-03	0.1917621E 02	-0.1405320E-03
0.2087598E 02	-0.1306702E-03	0.2144257E 02	-0.1264684E-03
0.2370895E 02	-0.1146396E-03	0.2484216E 02	-0.1088761E-03
0.2824179E 02	-0.9493725E-04	0.2937500E 02	-0.9091762E-04
0.3277463E 02	-0.8146653E-04	0.3390784E 02	-0.7863106E-04
0.3730746E 02	-0.7183691E-04	0.3844067E 02	-0.6993215E-04
0.4184030E 02	-0.6426134E-04	0.4297351E 02	-0.6237910E-04
0.4750638E 02	-0.5619464E-04	0.4977283E 02	-0.5387237E-04
0.5657217E 02	-0.4724892E-04	0.5883862E 02	-0.4539498E-04
0.6563797E 02	-0.4155037E-04	0.6790442E 02	-0.3897642E-04
0.7470377E 02	-0.3568249E-04	0.7697021E 02	-0.3474421E-04
0.8376956E 02	-0.3214947E-04	0.8603601E 02	-0.3097719E-04
0.9510184E 02	-0.2836225E-04	0.9963477E 02	-0.2647024E-04
0.1132336E 03	-0.2364758E-04	0.1177605E 03	-0.2279851E-04
0.1313653E 03	-0.1996064E-04	0.1358982E 03	-0.1986400E-04
0.1494970E 03	-0.1731105E-04	0.1540299E 03	-0.1731064E-04
0.1676287E 03	-0.1590901E-04	0.1721616E 03	-0.1549518E-04
0.0	0.0	0.0	0.0

200 200 200 200 KPLACE= 112

R	V	R	V
0.5270213E-02	-0.5982453E 04	0.7026948E-02	-0.4404176E 04
0.1429715E-01	-0.2511904E 04	0.1405389E-01	-0.1866527E 04
0.1932409E-01	-0.1565469E 04	0.2108083E-01	-0.1427519E 04
0.2635103E-01	-0.1124234E 04	0.2810777E-01	-0.1048487E 04
0.3337798E-01	-0.8693015E 03	0.3513471E-01	-0.8215901E 03
0.4567514E-01	-0.6130071E 03	0.4918802E-01	-0.5655637E 03
0.5972905E-01	-0.4506624E 03	0.6324250E-01	-0.4215515E 03
0.7378286E-01	-0.3512329E 03	0.7729632E-01	-0.3321689E 03
0.8783668E-01	-0.2844028E 03	0.9135014E-01	-0.2710134E 03
0.1018905E 00	-0.2365931E 03	0.1054040E 00	-0.2267127E 03
0.1264847E 00	-0.1794721E 03	0.1335116E 00	-0.1672158E 03
0.1545923E 00	-0.1375545E 03	0.1616192E 00	-0.1295139E 03
0.1827000E 00	-0.1094079E 03	0.1897269E 00	-0.1057886E 03
0.2108076E 00	-0.8939305E 02	0.2178345E 00	-0.8547721E 02
0.2389153E 00	-0.7453874E 02	0.2459422E 00	-0.7141586E 02
0.2881036E 00	-0.5626424E 02	0.3021575E 00	-0.5268424E 02
0.3443189E 00	-0.4260695E 02	0.3583727E 00	-0.3998073E 02
0.4005342E 00	-0.3343324E 02	0.4145880E 00	-0.3161322E 02
0.4567495E 00	-0.2698370E 02	0.4708033E 00	-0.2567104E 02
0.5129648E 00	-0.2227405E 02	0.5270186E 00	-0.2149427E 02
0.6113419E 00	-0.1659340E 02	0.6394497E 00	-0.1537228E 02
0.7237729E 00	-0.1242569E 02	0.7518807E 00	-0.1163264E 02
0.8562040E 00	-0.9676127E 01	0.8643118E 00	-0.9159838E 01
0.9486350E 00	-0.7796771E 01	0.9767428E 00	-0.7422092E 01
0.1061064E 01	-0.6465190E 01	0.1089170E 01	-0.6192449E 01
0.1257816E 01	-0.4904449E 01	0.1314032E 01	-0.4577363E 01
0.1482677E 01	-0.3813092E 01	0.1538893E 01	-0.3616997E 01
0.1707539E 01	-0.3164101E 01	0.1763754E 01	-0.3051233E 01
0.1932400E 01	-0.2804802E 01	0.0	0.0

200 200 200 200 KPLACE= 97

R	V	R	V
0.6384406E-02	-0.2782483E 04	0.8512538E-02	-0.2077492E 04
0.1489693E-01	-0.1770912E 04	0.1702506E-01	-0.1019785E 04
0.2340946E-01	-0.7312458E 03	0.2553759E-01	-0.6671274E 03
0.3192199E-01	-0.5260938E 03	0.3405012E-01	-0.4908484E 03
0.4043451E-01	-0.4074182E 03	0.4256264E-01	-0.3851873E 03
0.5533146E-01	-0.2878811E 03	0.5958773E-01	-0.2647800E 03
0.7235646E-01	-0.2119650E 03	0.7661271E-01	-0.1983310E 03
0.8938146E-01	-0.1653723E 03	0.9363770E-01	-0.1564315E 03
0.1064065E 00	-0.1340228E 03	0.1106627E 00	-0.1277402E 03
0.1234314E 00	-0.1115880E 03	0.1276877E 00	-0.1069512E 03
0.1532252E 00	-0.8477295E 02	0.1617377E 00	-0.7901279E 02
0.1872752E 00	-0.6504480E 02	0.1957877E 00	-0.6124792E 02
0.2213252E 00	-0.5172670E 02	0.2298377E 00	-0.4905852E 02
0.2553751E 00	-0.4221040E 02	0.2638876E 00	-0.4025014E 02
0.2894251E 00	-0.3513449E 02	0.2979376E 00	-0.3364728E 02
0.3490126E 00	-0.2643942E 02	0.3603376E 00	-0.2454720E 02
0.4171126E 00	-0.1993536E 02	0.4343376E 00	-0.1807732E 02
0.4852126E 00	-0.1551783E 02	0.5022576E 00	-0.1403202E 02
0.5533125E 00	-0.1236161E 02	0.5703375E 00	-0.1171350E 02
0.6214125E 00	-0.1002980E 02	0.6384375E 00	-0.9543327E 01
0.7405878E 00	-0.7220735E 01	0.7746579E 00	-0.6645925E 01
0.8767883E 00	-0.5221146E 01	0.9108384E 00	-0.4852830E 01
0.1012988E 01	-0.3965927E 01	0.1047038E 01	-0.3728664E 01
0.1149188E 01	-0.3146779E 01	0.1183238E 01	-0.2988000E 01
0.1285388E 01	-0.2591168E 01	0.1319438E 01	-0.2480641E 01

S

2 H= 0.0018 CHANGE POINTS 20 40 60 80 100 200

	R	V	R	V
1	0.1750739E-02	-0.1812097E 05	0.3513479E-02	-0.9018746E 04
5	0.8783683E-02	-0.3553149E 04	0.1054042E-01	-0.2945764E 04
9	0.1581062E-01	-0.1933471E 04	0.1756736E-01	-0.1731053E 04
13	0.2283756E-01	-0.1310826E 04	0.2459430E-01	-0.1210846E 04
17	0.2980450E-01	-0.9816907E 03	0.3162124E-01	-0.9223542E 03
21	0.3864819E-01	-0.7392820E 03	0.4216167E-01	-0.6708191E 03
25	0.5270210E-01	-0.5208137E 03	0.5621558E-01	-0.4835007E 03
29	0.6075595E-01	-0.3955764E 03	0.7026941E-01	-0.3722644E 03
33	0.8080977E-01	-0.3148137E 03	0.8452323E-01	-0.2989519E 03
37	0.9480359E-01	-0.2586538E 03	0.9837705E-01	-0.2472126E 03
41	0.1124309E 00	-0.2088895E 03	0.1194578E 00	-0.1932660E 03
45	0.1405385E 00	-0.1562643E 03	0.1475654E 00	-0.1464287E 03
49	0.1686462E 00	-0.1222001E 03	0.1756731E 00	-0.1155235E 03
53	0.1967538E 00	-0.9861043E 02	0.2037807E 00	-0.9382556E 02
57	0.2246614E 00	-0.8144705E 02	0.2318884E 00	-0.7787550E 02
61	0.2599960E 00	-0.6573979E 02	0.2740498E 00	-0.6072250E 02
65	0.3162113E 00	-0.4871044E 02	0.3302651E 00	-0.4550594E 02
69	0.3724266E 00	-0.3759445E 02	0.3864804E 00	-0.3542001E 02
73	0.4286419E 00	-0.2994163E 02	0.4426957E 00	-0.2840326E 02
77	0.4848571E 00	-0.2445461E 02	0.4989110E 00	-0.2332504E 02
81	0.5551264E 00	-0.1952313E 02	0.5832341E 00	-0.1796777E 02
85	0.6675574E 00	-0.1428211E 02	0.6956652E 00	-0.1330480E 02
89	0.7799885E 00	-0.1091556E 02	0.8080962E 00	-0.1026586E 02
93	0.8924195E 00	-0.8651237E 01	0.9205273E 00	-0.8205098E 01
97	0.1004850E 01	-0.7077377E 01	0.1032957E 01	-0.6759357E 01
101	0.1145380E 01	-0.5702894E 01	0.1201601E 01	-0.5277020E 01
105	0.1370247E 01	-0.4289579E 01	0.1426462E 01	-0.4036175E 01
109	0.1595108E 01	-0.3445033E 01	0.1651323E 01	-0.3294762E 01
113	0.1819969E 01	-0.2954000E 01	0.1876184E 01	-0.2872851E 01

F

3 H= 0.0021 CHANGE POINTS 20 40 60 80 200 200

	R	V	R	V
1	0.2128138E-02	-0.8421551E 04	0.4256275E-02	-0.4192320E 04
5	0.1064067E-01	-0.1654454E 04	0.1276880E-01	-0.1372399E 04
9	0.1915320E-01	-0.9022341E 03	0.2128133E-01	-0.8081907E 03
13	0.2766572E-01	-0.6128774E 03	0.2979385E-01	-0.5663831E 03
17	0.3617325E-01	-0.4597576E 03	0.3830638E-01	-0.4321294E 03
21	0.4681892E-01	-0.3468149E 03	0.5107519E-01	-0.3148733E 03
25	0.6384397E-01	-0.2447931E 03	0.6810021E-01	-0.2273365E 03
29	0.8080896E-01	-0.1861605E 03	0.8512521E-01	-0.1752334E 03
33	0.9789395E-01	-0.1482906E 03	0.1021502E 00	-0.1408492E 03
37	0.1149189E 00	-0.1219405E 03	0.1191752E 00	-0.1165714E 03
41	0.1362002E 00	-0.9858612E 02	0.1447127E 00	-0.9125151E 02
45	0.1702502E 00	-0.7386119E 02	0.1787627E 00	-0.6922932E 02
49	0.2043002E 00	-0.5778917E 02	0.2128127E 00	-0.5462711E 02
53	0.2383502E 00	-0.4659703E 02	0.2468626E 00	-0.4432060E 02
57	0.2724001E 00	-0.3842551E 02	0.2809126E 00	-0.3672398E 02
61	0.3149626E 00	-0.3094550E 02	0.3319876E 00	-0.2855899E 02
65	0.3830626E 00	-0.2284970E 02	0.4000876E 00	-0.2131992E 02
69	0.4511626E 00	-0.1753018E 02	0.4681876E 00	-0.1648071E 02
73	0.5192626E 00	-0.1381521E 02	0.5362875E 00	-0.1306042E 02
77	0.5873625E 00	-0.1111146E 02	0.6043875E 00	-0.1055144E 02
81	0.6724876E 00	-0.8664724E 01	0.7065377E 00	-0.7895885E 01
85	0.8080880E 00	-0.6100393E 01	0.8427382E 00	-0.5634759E 01
89	0.9448885E 00	-0.4524035E 01	0.9789386E 00	-0.4229812E 01
93	0.1081088E 01	-0.3514646E 01	0.1115138E 01	-0.3321690E 01
97	0.1217288E 01	-0.2843518E 01	0.1251338E 01	-0.2711711E 01

MESH AND POTENTIAL FOR 4,5,6,7,8 SAME AS 3

2/ A régi és uj töltéssürüségek átlaga szerepel a potenciálok átlaga helyett.

A befagyasztott állapotok az előzővel azonosak.

A parciális hullámok a külső gömbre és a kénre ℓ=2-ig. Emiatt az alábbi irreducibilis előállitásokban lesz változás:

```
5     6,00  -1,00000   0,05000     5     1    50     0
          DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  1   DEGENERACY=  6
      BASIS FUNCTION NO,  1    L=  1    NO, OF TERMS=  4
                M=  0    I=  1   ATOM NO,=  3  CN=   0,5000000000
                M=  0    I=  1   ATOM NO,=  4  CN=  -0,5000000000
T1g             M=  1    I=  1   ATOM NO,=  7  CN=   0,5000000000
                M=  1    I=  1   ATOM NO,=  8  CN=  -0,5000000000

                              NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 3

NO, OF COEFFICIENTS=  30    MAX,SUBSCRIPT=  25
```

```
0     6,00  -0,25000   0,05000    10     1    50     0
          DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  1   DEGENERACY=  6
      BASIS FUNCTION NO,  1    L=  1    NO, OF TERMS=  4
                M=  0    I=  1   ATOM NO,=  3  CN=   0,5000000000
                M=  0    I=  1   ATOM NO,=  4  CN=   0,5000000000
T2g             M=  0    I=  1   ATOM NO,=  5  CN=  -0,5000000000
                M=  0    I=  1   ATOM NO,=  6  CN=  -0,5000000000

                              NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 3

NO, OF COEFFICIENTS=  40    MAX,SUBSCRIPT=  25
```

A többi bemenő adat változatlan.

```
                    ITERATION  4   EPS=   5.5840870E-03
INTERSPHERE CHARGE= 1.2642344E 01
 1)= 1.3053188E 00   Q( 2)= 1.3590021E 01   Q( 3)= 7.0758410E 00   Q( 4)= 7.0758410E 00   Q( 5)= 7.0758410E 00
 7)= 7.0758410E 00   Q( 8)= 7.0758410E 00   Q(

  STATE  1  OCUP=  2.00   E= -1.1789389E 00   NEXT E= -1.1603900E 00   SPIN= 1   SYMMETRY  1
 1)= 2.9883392E-02   Q( 2)= 2.4460245E-02   Q( 3)= 1.0340828E-01   Q( 4)= 1.0340828E-01   Q( 5)= 1.0340828E-01
 7)= 1.0340828E-01   Q( 8)= 1.0340828E-01   Q(
INTERSPHERE CHARGE= 5.2720661E-01

  STATE  2  OCUP=  2.00   E= -1.0753908E 00   NEXT E= -1.0612240E 00   SPIN= 1   SYMMETRY  2
 1)= 0.0             Q( 2)= 0.0             Q( 3)= 1.1131543E-01   Q( 4)= 1.1131543E-01   Q( 5)= 1.1131543E-01
 7)= 1.1131543E-01   Q( 8)= 1.1131543E-01   Q(
INTERSPHERE CHARGE= 3.3210754E-01

  STATE  3  OCUP=  4.00   E= -2.4257412E 00   NEXT E= -2.4107332E 00   SPIN= 1   SYMMETRY  3
 1)= 2.2459019E-02   Q( 2)= 1.9971512E-02   Q( 3)= 1.2833488E-01   Q( 4)= 1.2833488E-01   Q( 5)= 1.2833488E-01
 7)= 1.2833488E-01   Q( 8)= 1.2833488E-01   Q(
INTERSPHERE CHARGE= 1.8756104E-01

  STATE  4  OCUP=  4.00   E= -1.0921507E 00   NEXT E= -1.0786524E 00   SPIN= 1   SYMMETRY  3
 1)= 4.2677265E-02   Q( 2)= 7.5416173E-02   Q( 3)= 1.1753243E-01   Q( 4)= 1.1753243E-01   Q( 5)= 1.1753243E-01
 7)= 1.1753243E-01   Q( 8)= 1.1753243E-01   Q(
INTERSPHERE CHARGE= 1.7871189E-01

  STATE  5  OCUP=  6.00   E= -1.0111895E 00   NEXT E= -9.9586236E-01   SPIN= 1   SYMMETRY  5
 1)= 0.0             Q( 2)= 0.0             Q( 3)= 1.2162143E-01   Q( 4)= 1.2162143E-01   Q( 5)= 1.2162143E-01
 7)= 1.2162143E-01   Q( 8)= 1.2162143E-01   Q(
INTERSPHERE CHARGE= 2.7027130E-01
```

```
   STATE  5  OCUP=  2.00  E= -2.4897661E 00  NEXT E= -2.4761534E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  6
( 1)= 1.3304077E-02  Q( 2)= 4.5871284E-02  Q( 3)= 1.2002558E-01  Q( 4)= 1.2002558E-01  Q( 5)= 1.2002558E-01
( 7)= 1.2002558E-01  Q( 8)= 1.2002558E-01  Q(
INTERSPHERE CHARGE= 2.2207151E-01

   STATE  7  OCUP=  0.00  E= -1.3720798E 00  NEXT E= -1.3662739E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  6
( 1)= 6.4290830E-03  Q( 2)= 2.2434475E-01  Q( 3)= 7.7827534E-02  Q( 4)= 7.7827534E-02  Q( 5)= 7.7827534E-02
( 7)= 7.7827534E-02  Q( 8)= 7.7827534E-02  Q(
INTERSPHERE CHARGE= 3.0176258E-01

   STATE  8  OCUP=  0.00  E= -1.0417147E 00  NEXT E= -1.0305099E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  6
( 1)= 1.0903768E-01  Q( 2)= 8.0827357E-02  Q( 3)= 9.6057236E-02  Q( 4)= 9.6057236E-02  Q( 5)= 9.6057236E-02
( 7)= 9.6057236E-02  Q( 8)= 9.6057236E-02  Q(
INTERSPHERE CHARGE= 2.4719145E-01

   STATE  9  OCUP=  2.00  E= -2.0612140E 00  NEXT E= -2.0524429E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  9
( 1)= 1.0303453E-02  Q( 2)= 1.5844190E-01  Q( 3)= 9.6530020E-02  Q( 4)= 9.6530020E-02  Q( 5)= 9.6530020E-02
( 7)= 9.6530020E-02  Q( 8)= 9.6530020E-02  Q(
INTERSPHERE CHARGE= 2.5207520E-01

   STATE 10  OCUP=  2.00  E= -1.7054491E 00  NEXT E= -1.7038040E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  9
( 1)= 2.1570172E-02  Q( 2)= 3.0215770E-01  Q( 3)= 6.9778919E-02  Q( 4)= 6.9778919E-02  Q( 5)= 6.9778919E-02
( 7)= 6.9778919E-02  Q( 8)= 6.9778919E-02  Q(
INTERSPHERE CHARGE= 1.9759846E-01

   XALPHA STATISTICAL TOTAL ENERGY= -1.9750996E 03   TOTAL KINETIC ENERGY=  2.0166572E 03

                  CONSTANT POTENTIAL=  -0.1128677E 01
```

c/ Nincs befagyasztott állapot, a kén 1s, 2s, 2p; fluor 1s állapotok 11 - 14 sorszámmal hozzá vannak véve a többi állapothoz.

A többi bemenő adat a szokásos választásu.

/potenciál-átlag, és ℓ =2-ig vett parciális hullámok/.

```
11      2,00=176,00000    5,00000    11    1    50    1
                DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  1  DEGENERACY=  2
              BASIS FUNCTION NO,  1   L=  0   NO, OF TERMS=  1
                        M=  0   I=  1   ATOM NO,=  2  CN=   1,0000000000
        S 1s
                                  NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 2

    NO, OF COEFFICIENTS=   46    MAX,SUBSCRIPT=   25

12      2,00 =15,40000    1,00000    12    1    50    1
                DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  1  DEGENERACY=  2
              BASIS FUNCTION NO,  1   L=  0   NO, OF TERMS=  1
        S 2s            M=  0   I=  1   ATOM NO,=  2  CN=   1,0000000000
                                  NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 2

    NO, OF COEFFICIENTS=   46    MAX,SUBSCRIPT=   25

13      6,00 =11,57300    1,00000    13    1    50    1
                DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  1  DEGENERACY=  6
              BASIS FUNCTION NO,  1   L=  1   NO, OF TERMS=  1
                        M=  0   I=  1   ATOM NO,=  2  CN=   1,0000000000
        S 2p
                                  NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 2

    NO, OF COEFFICIENTS=   46    MAX,SUBSCRIPT=   25

14     12,00 =48,67959    3,00000    14    1    50    1
                DIMENSION OF SECULAR MATRIX=  1  DEGENERACY= 12
              BASIS FUNCTION NO,  1   L=  0   NO, OF TERMS=  1
                        M=  0   I=  1   ATOM NO,=  3  CN=   1,0000000000
        F 1s
                                  NO OF INEQUIVALENT ATOMS= 3

    NO, OF COEFFICIENTS=   46    MAX,SUBSCRIPT=   25
```

```
                    ITERATION  4   EPS=   2.5537097E-01
TEN SPHERE CHARGE= 1.2639832E 01
1)= 1.2871666E 00   Q( 2)= 1.5453297E 01   Q( 3)= 7.1024446E 00   Q( 4)= 7.1024446E 00   Q( 5)= 7.1024446E 00
7)= 7.1024446E 00   Q( 8)= 7.1024446E 00   Q(

 STATE  1  OCUP=  4.00   E= -2.8647377E 00   NEXT E= -2.6669922E 00   SPIN  1   SYMMETRY  1
1)= 1.0771662E-02   Q( 2)= 1.4933851E-01   Q( 3)= 9.8320007E-02   Q( 4)= 9.8320007E-02   Q( 5)= 9.8320007E-02
7)= 9.8320007E-02   Q( 8)= 9.8320007E-02   Q(
TEN SPHERE CHARGE= 4.5287029E-01

 STATE  2  OCUP=  2.00   E= -1.0919693E 00   NEXT E= -1.7256498E 00   SPIN  1   SYMMETRY  1
1)= 2.1714516E-02   Q( 2)= 3.9148864E-01   Q( 3)= 7.0615590E-02   Q( 4)= 7.0615590E-02   Q( 5)= 7.0615590E-02
7)= 7.0615590E-02   Q( 8)= 7.0615590E-02   Q(
TEN SPHERE CHARGE= 4.0350361E-01

 STATE  3  OCUP=  4.00   E= -2.4382801E 00   NEXT E= -2.4207945E 00   SPIN  1   SYMMETRY  3
1)= 2.2595212E-02   Q( 2)= 1.7700855E-02   Q( 3)= 1.2829620E-01   Q( 4)= 1.2829620E-01   Q( 5)= 1.2829620E-01
7)= 1.2829620E-01   Q( 8)= 1.2829620E-01   Q(
TEN SPHERE CHARGE= 1.8792725E-01

 STATE  4  OCUP=  4.00   E= -1.1063919E 00   NEXT E= -1.0913057E 00   SPIN  1   SYMMETRY  3
1)= 4.2055925E-02   Q( 2)= 7.1600854E-02   Q( 3)= 1.1779940E-01   Q( 4)= 1.1779940E-01   Q( 5)= 1.1779940E-01
7)= 1.1779940E-01   Q( 8)= 1.1779940E-01   Q(
TEN SPHERE CHARGE= 1.7896652E-01

 STATE  5  OCUP=  4.00   E= -1.0287943E 00   NEXT E= -1.0081091E 00   SPIN  1   SYMMETRY  5
1)= 0.0             Q( 2)= 0.0             Q( 3)= 1.2140548E-01   Q( 4)= 1.2140548E-01   Q( 5)= 1.2140548E-01
7)= 1.2140548E-01   Q( 8)= 1.2140548E-01   Q(
TEN SPHERE CHARGE= 2.7156734E-01

 STATE  6  OCUP=  6.00   E= -2.5020847E 00   NEXT E= -2.4889638E 00   SPIN  1   SYMMETRY  6
1)= 1.3451704E-02   Q( 2)= 4.9163072E-02   Q( 3)= 1.1997223E-01   Q( 4)= 1.1997223E-01   Q( 5)= 1.1997223E-01
7)= 1.1997223E-01   Q( 8)= 1.1997223E-01   Q(
TEN SPHERE CHARGE= 4.2357176E-01

 STATE  7  OCUP=  6.00   E= -1.3847780E 00   NEXT E= -1.3897467E 00   SPIN  1   SYMMETRY  6
1)= 8.3341409E-03   Q( 2)= 4.1755588E-01   Q( 3)= 7.8589797E-02   Q( 4)= 7.8589797E-02   Q( 5)= 7.8589797E-02
7)= 7.8589797E-02   Q( 8)= 7.8589797E-02   Q(
TEN SPHERE CHARGE= 3.0457211E-01

 STATE  8  OCUP=  6.00   E= -1.0586557E 00   NEXT E= -1.0407758E 00   SPIN  1   SYMMETRY  6
1)= 1.1062098E-01   Q( 2)= 6.0938945E-02   Q( 3)= 9.5954001E-02   Q( 4)= 9.5954001E-02   Q( 5)= 9.5954001E-02
7)= 9.5954001E-02   Q( 8)= 9.5954001E-02   Q(
TEN SPHERE CHARGE= 4.4666091E-01
```

```
 STATE  9  OCUP=  0.00  E= -1.1965316E 00   NEXT E= -1.1799555E 00  SPIN= 1  SYMMETRY  9
 1)= 2.9825110E-02   Q( 2)= 2.1970382E-02   Q( 3)= 1.0333794E-01   Q( 4)= 1.0333794E-01   Q( 5)= 1.0333794E-01
 7)= 1.0333794E-01   Q( 8)= 1.0333794E-01   Q(
INTERSPHERE CHARGE= 3.2824707E-01

 STATE 10  OCUP=  0.00  E= -1.0937424E 00   NEXT E= -1.0745021E 00  SPIN= 1  SYMMETRY 10
 1)= 0.0             Q( 2)= 0.0             Q( 3)= 1.1077350E-01   Q( 4)= 1.1077350E-01   Q( 5)= 1.1077350E-01
 7)= 1.1077350E-01   Q( 8)= 1.1077350E-01   Q(
INTERSPHERE CHARGE= 3.3535957E-01

 STATE 11  OCUP=  2.00  E= -1.7908020E 02   NEXT E= -1.7797141E 02  SPIN= 1  SYMMETRY 11
 1)= 0.0             Q( 2)= 1.0000000E 00   Q( 3)= 0.0             Q( 4)= 0.0             Q( 5)= 0.0
 7)= 0.0             Q( 8)= 0.0             Q(
INTERSPHERE CHARGE= 0.0

 STATE 12  OCUP=  2.00  E= -1.5325292E 01   NEXT E= -1.5161301E 01  SPIN= 1  SYMMETRY 12
 1)= 0.0             Q( 2)= 1.0000000E 00   Q( 3)= 0.0             Q( 4)= 0.0             Q( 5)= 0.0
 7)= 0.0             Q( 8)= 0.0             Q(
INTERSPHERE CHARGE= 0.0

 STATE 13  OCUP=  0.00  E= -1.1825519E 01   NEXT E= -1.2355837E 01  SPIN= 1  SYMMETRY 13
 1)= 0.0             Q( 2)= 1.0000000E 00   Q( 3)= 0.0             Q( 4)= 0.0             Q( 5)= 0.0
 7)= 0.0             Q( 8)= 0.0             Q(
INTERSPHERE CHARGE= 0.0

 STATE 14  OCUP= 12.00  E= -4.3927414E 01   NEXT E= -4.3800291E 01  SPIN= 1  SYMMETRY 14
 1)= 0.0             Q( 2)= 0.0             Q( 3)= 1.0666669E-01   Q( 4)= 1.0666669E-01   Q( 5)= 1.0666669E-01
 7)= 1.0666669E-01   Q( 8)= 1.0666669E-01   Q(
INTERSPHERE CHARGE= 0.0

 XALPHA STATISTICAL TOTAL ENERGY= -1.9884103E 03   TOTAL KINETIC ENERGY= 2.0075999E 03

                    CONSTANT POTENTIAL= -0.1151910E-01
```