

Integral Hellmann-Feynman Theorem 에 의한 Polarizability 의 평가

서울대학교 문리과대학 화학과
김 호 징 · 조 흥 인
(1970. 2. 19. 접수)

Calculations of Polarizabilities by Integral Hellmann-Feynman Theorem

by

Hojing Kim and Ung-in Cho

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Seoul National University
(Received Feb. 19, 1970)

ABSTRACT

The variational approach for the direct evaluation of the energy difference ΔE is studied. The method is based on the differential equation corresponding to the integral Hellmann-Feynman formula. The ΔE is given by the expectation value of the Hermitian operator which does not involve the $1/r_{ij}$ term. Because of its variational nature of the method, the coupling problem of the differential equations which are encountered in perturbation treatment does not occur. The method is applied to the evaluation of the electric polarizabilities of the Helium isoelectronic series atoms.

The result is in good agreement with the experiment. The method is compared with the recent works of Karplus *et al.*

1. 서 론

zero order function 이 single determinant 로서 주어지는 다전자문제를 섭동론으로 취급하려면 섭동방정식이 coupled form으로 되기 때문에 iteration process¹⁾를 거치거나 또는 여러 단계의 근사를 거쳐서 uncoupling²⁾을 하여야 한다.

이와 같은 coupled form으로 기인하는 번잡성을 피할에는 변분법을 이용할 수도 있으나, 반면 2전자 적분을 평가하여야 하며 이 적분의 수는 basis function의 수와 더불어 급격히 증가한다.

상기 두 방법의 결함들은 의부섭동으로 인한 energy의 변화—모든 차의 perturbation energy의 합에 해당한다—를 주는 integral Hellmann-Feynman formula³⁾에 대응하는 미방으로부터 출발하여 이에 변분법을 적용

하므로써 일부를 제거할 수 있다. 즉 variation method이기에 coupled form의 미방을 풀다는 필요는 없�지고 perturbation operator에 일전자 operator만이 들어있는 경우 2전자 적분은 나오지 않는다.

우리는 이 방법을 Helium의 isoelectronic series의 원자 및 ion들의 polarizability의 계산에 적용코자 한다. 이들은 2전자 문제이고 ground state가 singlet state에서 perturbation theory에 의한 계산에서 formalism의 test에 흔히 쓰이고 있기 때문에 우리 방법의 평가와 타방법과의 비교에 적절하다고 생각된다.

다음 절에서 formalism을 기술하고, 그 다음 절에서 Helium isoelectronic series의 원자 및 ion들의 polarizability 계산술, 마지막 절에서 타방법과의 비교 및 앞으로의 가능성에 대하여 언급하고자 한다.

2. Formalism

integral Hellmann-Feynman theorem³⁾에 의하면 영차 hamiltonian H^0 가 perturbation를 받았을 때

$$H\phi = E^0\phi \quad (1)$$

$$H\psi = E\psi, \quad H = H^0 + \Delta H \quad (2)$$

라 하면, energy의 변화

$$\Delta E = E - E^0 \quad (3)$$

는 $\Delta E = \langle \phi | \Delta H | \psi \rangle / \langle \phi | \psi \rangle$ (4)

로 나타낼 수 있다. 그리고 이 ΔE 는 미방

$$(T - (T\phi/\phi) + \Delta H)\psi = \Delta E\psi \quad (5)$$

의 eigenvalue에 해당한다. 여기서 T 는 kinetic energy operator 이고 atomic unit를 써서

$$T = \sum_{i=1}^N t(i) \quad t(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 \quad (6)$$

으로 나타낼 수 있다. 많은 perturbation problem에서 ΔH 는 흔히 one-electron operator의 sum으로 주어지므로³⁾ 앞으로 그렇게 가정한다. 즉

$$\Delta H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (7)$$

이다. 이제 (5)식에서 expectation value를 취하면

$$\Delta E = \langle \psi | T - (T\phi/\phi) + \Delta H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle \quad (8)$$

가 된다. ϕ 와 ψ 가 (1)식과 (2)식의 exact solution인 한 (4)식과 (8)식에서 얻어지는 ΔE 는 서로 꼭 같은 것임은 물론이다.

앞으로 single determinant form인 ϕ 가 주어져 있는 것으로 생각한다.

즉,

$$\phi = \begin{vmatrix} \phi_1^{(1)} & \phi_1^{(2)} & \dots & \phi_1^{(N)} \\ \phi_2^{(1)} & \phi_2^{(2)} & \dots & \phi_2^{(N)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N^{(1)} & \phi_N^{(2)} & \dots & \phi_N^{(N)} \end{vmatrix} \quad (9)$$

이며, 여기서

$$\langle \phi_i^{(1)} | \phi_k^{(1)} \rangle = \delta_{ik} \quad (10)$$

이다.

이제 (8)식으로 주어지는 expectation value는 trial function ψ 를 선정하여 variation method의 적용이 가능하다. $T\phi/\phi$ 의 many electron nature 때문에 생기는 복잡성을 제거하기 위하여는

$$\psi = F\phi \quad (11)$$

의 꼴이 적절하다. 즉 perturbation의 효과를 전부 F 로서 대표케 한다. Pauli principle은 ψ 가 반대칭일 것을 요구하나 F 는 전자의 교환에 대하여 대칭적이어야 한다.

따라서

$$F = \begin{pmatrix} f_1^{(1)} & f_1^{(2)} & \dots & f_1^{(N)} \\ f_2^{(1)} & f_2^{(2)} & \dots & f_2^{(N)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_N^{(1)} & f_N^{(2)} & \dots & f_N^{(N)} \end{pmatrix} \quad (12)$$

$$\equiv \sum_i P_i (f_1^{(1)} f_2^{(2)} \dots f_N^{(N)})$$

라 쓸 수 있다. 여기서 P_i 는 전자들의 permutation을 나타내며 (12)식의 마지막 표현은 모든 가능한 permutation에 대한 sum을 뜻한다. 즉 []은 통상의 행렬식과 달라서 전개하였을 때 모두 정(positive)의 양이 된다. (11) 식으로 주어지는 ψ 가 single determinant의 꼴이 되는 F 의 특별한 꼴에는

$$F = \begin{pmatrix} f(1) & f(2) & \dots & f(N) \\ f(1) & f(2) & \dots & f(N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f(1) & f(2) & \dots & f(N) \end{pmatrix} \quad (13)$$

$$= f(1) f(2) \dots f(N)$$

가 있다. 이 때

$$\psi = \begin{vmatrix} \phi_1^{(1)} & \phi_1^{(2)} & \dots & \phi_1^{(N)} \\ \phi_2^{(1)} & \phi_2^{(2)} & \dots & \phi_2^{(N)} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N^{(1)} & \phi_N^{(2)} & \dots & \phi_N^{(N)} \end{vmatrix} \quad (14)$$

$$\phi_k(i) = f(i)\phi_k(i)$$

가 된다. 이는 ϕ_k 들이 어떤 average perturbation을 받는다는 것으로 생각할 수 있다. 그런데 (13)식의 꼴이 자연히 얻어지는 경우가 있으니 이것이 앞으로 우리가 다루려는 Helium isoelectronic series의 원자 및 ion의 경우이다. 이 때는 ϕ_1 과 ϕ_2 가 spin part만 상이하고 space part가 같아서 $f_1 = f_2$ 가 되어 ϕ_1 과 ϕ_2 도 spin part만이 다르게 된다. 앞으로 (13)식으로 주어진 F 를 사용하겠으나 (12)식의 F 를 사용한다 하여도 variation method의 적용에 관한 한 본질적 난관이 생기는 것은 아니다.

이제 (8)식의 적분들을 간단히 하면³⁾, 기대치는

$$\overline{\Delta E} = \langle \psi | T - (T\phi/\phi) + \Delta H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$$

$$\equiv \sum_{ij} \langle \phi_j | t - \frac{t\phi_i}{\phi_i} + h | \phi_i \rangle {}^{ij}S_{ij}^{-1} \quad (15)$$

가 된다. 그리고

$$\overline{\Delta E} = \langle \phi | \Delta H | \psi \rangle / \langle \phi | \psi \rangle$$

$$= \sum_{ij} \langle \phi_j | h | \phi_i \rangle {}^{ij}S_{ij}^{-1} \quad (16)$$

이다. 여기서 ${}^{ij}S^{-1}$, ${}^{kk}S^{-1}$ 는 각각

$${}^{ij}S = \{ \langle \phi_k | \phi_l \rangle \}, \quad {}^{kk}S = \{ \langle \phi_k | \phi_k \rangle \} \quad (17)$$

의 inverse이다.

다음에는 (15)식과 (16)식으로 주어지는 $\overline{\Delta E}$ 와 $\overline{\Delta E}$

의 invariance property 를 고찰하여 보기로 한다. 이제,

$$\underline{\phi} \equiv (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N), \quad \underline{\psi} \equiv (\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N) \quad (18)$$

라는 vector 들을 정의하고 unitary matrix V 와 W 에 의하여

$$m = \underline{\phi} V \quad (19)$$

$$q = \underline{\phi} W, \quad p = \underline{\psi} W \quad (20)$$

와 같은 변환⁷⁾을 이들 vector 에 하였다고 하자. 그러면 (10) 식에 의하여

$${}^{mm}S = V^* {}^{qq}S V = 1 \quad (21)$$

$${}^{pp}S = W^* {}^{qq}S W = 1 \quad (22)$$

이 되고

$${}^{pp}S = W^* {}^{qq}S W \quad (23)$$

$${}^{mm}S = V^* {}^{qq}S V \quad (24)$$

이 된다. 여기 여러 overlap matrix S 들은 (17) 식과 유사하게 정의된다. 이제,

③ ${}^{pp}S_{ii} = \delta_{ii} \langle p_i | p_i \rangle$ 로써 W 를 선정 하였을 때 -1st order density matrix 의 invariance property 에 의하여

$$\begin{aligned} \Delta E &= \sum_i \langle p_i | t - (tq_i/q_i) + h | p_i \rangle {}^{pp}S^{-1}_{ii} \\ &= \sum_i \langle p_i | t - (tq_i/q_i) + h | p_i \rangle / \langle p_i | p_i \rangle \quad (25) \end{aligned}$$

가 된다. 다음은

④ ${}^{mm}S_{ii} = \delta_{ii} \langle m_i | p_i \rangle = \delta_{ii} \langle m_i | p_i \rangle$ 로써 V 및 W 를 선정 하였을 때 -

$$\overline{\Delta E} = \sum_i \langle p_i | t - (tq_i/q_i) + h | p_i \rangle {}^{pp}S^{-1}_{ii} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \widetilde{\Delta E} &= \sum_i \langle m_i | h | p_i \rangle {}^{mm}S^{-1}_{ii} \\ &= \sum_i \langle m_i | h | p_i \rangle / \langle m_i | p_i \rangle \quad (27) \end{aligned}$$

가 된다. 여기서 W 가 유연히 상기 ③의 조건도 만족한다면 (26) 식은 (25) 식으로 되돌아 갈 것이다.

우리가 다음 절에서 계산하려는 He 등의 문제에서는 spin 때문에 V 및 W 가 모두 unit matrix 이면서 상기의 ③와 ④ 조건이 다 만족되는 경우이다. 즉,

$$\overline{\Delta E}_{He} = 2 \langle \psi_1 | t - (t\phi_1/\phi_1) + h | \psi_1 \rangle / \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \quad (28)$$

$$\widetilde{\Delta E}_{He} = 2 \langle \psi_1 | h | \psi_1 \rangle / \langle \psi_1 | \psi_1 \rangle \quad (29)$$

가 된다. 그리고 더우기 (28) 식의 Euler equation 은

$$(t - (t\phi_1/\phi_1) + h)\psi_1 = (\overline{\Delta E}_{He}/2)\psi_1 \quad (30)$$

가 된다는 것은 흥미있는 일이다. 3 전자 이상의 다전자 문제에서 ϕ 와 ψ 를 모두 Hartree product 라 하면 (30) 식과 같은 꼴이 (5) 식으로부터 바로 나온다는 것은 알려져 있는 사실이다⁸⁾. 이 (30) 식의 1st order perturbation equation 이 Sternheimer equation¹⁰⁾에 해당한다. 여기 주의할 것은 (30) 식의 exact solution 이 아니면 (28) 식과 (29) 식으로 주어지는 $\overline{\Delta E}_{He}$ 와 $\widetilde{\Delta E}_{He}$ 는 서로 같다는 것이 사실에 보장되지 않는다는

점이다. 다음 절에서 우리는 (28) 식의 우변의 적분상을 변분법에 따라서 minimize 하여 ϕ_1 (trial function) 속에 들은 parameter 를 결정하고자 한다.

3. Helium Isoelectronic series 원자 및 Ion의 Polarizability 의 계산

z 축으로 향한 electric field ϵ 에 의한 perturbation 은 원자의 electronic energy 에

$$\Delta E = \epsilon (\partial E / \partial \epsilon)_{\epsilon=0} + \frac{1}{2!} \epsilon^2 (\partial^2 E / \partial \epsilon^2)_{\epsilon=0} + \dots \quad (31)$$

라는 변화를 가져온다. 여기서 polarizability 는

$$\alpha = -(\partial^2 E / \partial \epsilon^2)_{\epsilon=0} \quad (32)$$

로서 정의된다. 그리하여 perturbation hamiltonian 은

$$h = -\epsilon r \cos \theta, \quad (\cos \theta \propto Y_{10}(\theta, \phi)) \quad (33)$$

가 되며

$$\alpha = -2 \times (\Delta E \text{ 중의 } 0(\epsilon^2) \text{ 항의 계수}) \quad (34)$$

로서 polarizability 를 얻게 된다.

이제 Helium isoelectronic series 에서

$$\phi_1 = b(r) Y_{00}(\theta, \phi) \quad (35)$$

$$\phi_1 = (1 + \epsilon C(r) Y_{10}(\theta, \phi)) \phi_1 \quad (36)$$

즉,

$$f = 1 + \epsilon C(r) Y_{10}(\theta, \phi) \quad (27)$$

라고 하면 (28) 식과 (29) 식에서

$$\begin{aligned} \overline{\Delta E}_{He} &= 2 \frac{\epsilon^2 \langle CY_{10}\phi_1 | t - (t\phi_1/\phi_1) | CY_{10}\phi_1 \rangle}{1 + \epsilon^2 \langle CY_{10}\phi_1 | CY_{10}\phi_1 \rangle} \\ &\quad + 2\epsilon^2 \langle \phi_1 | -r \cos \theta | CY_{10}\phi_1 \rangle \quad (38) \end{aligned}$$

$$\widetilde{\Delta E}_{He} = 2\epsilon^2 \langle \phi_1 | -r \cos \theta | CY_{10}\phi_1 \rangle \quad (39)$$

가 된다. 여기서 CY_{10} 은 $C(r)Y_{10}(\theta, \phi)$ 의 약기호이다.

그러면 (34) 식에 의하여 polarizability 는 (38) 식과 (39) 식에서 각각

$$\begin{aligned} \alpha_{He} &= -4 \{ \langle CY_{10}\phi_1 | t - (t\phi_1/\phi_1) | CY_{10}\phi_1 \rangle \\ &\quad + 2 \langle \phi_1 | -r \cos \theta | CY_{10}\phi_1 \rangle \} \quad (40) \end{aligned}$$

$$\alpha_{He} = -4 \{ \langle \phi_1 | -r \cos \theta | CY_{10}\phi_1 \rangle \} \quad (41)$$

가 된다.

그러면 (38) 식의 우변의 기대치를 $C(r)$ 에 관하여 변분할 때 ϵ 는 unity 로 고정하여야 한다. 이는 h 와 ϕ_1 을 각각

$$\phi_1 = (1 + C(r) Y_{10}(\theta, \phi)) \phi_1 \quad (42)$$

$$h = -r \cos \theta \quad (43)$$

으로 하여서 (28) 식의 우변의 기대치를 변분하는 것과 같다. (42) 식에서 $C(r)$ 은

$$C(r) = C_1 r + C_2 r^2 + C_3 r^3 \quad (44)$$

로 된다. (44) 식에서 원한다면, r 의 고차항들을 더 넣을 수 있겠으나 pilot 계산에서 이들 고차항의 기여가 크지 않음을 확인하였으므로 r^3 항 까지로 끊었다.

이 계산에서 ϕ_1 으로서는 single Slater-type orbital (with optimized orbital exponent)와 Löwdin의 function⁽¹¹⁾ 을 사용하였다. 그리고 Karplus *et al.*⁽¹²⁾ 의 review 를 결한 최근의 보문⁽⁴⁾ 에 발표된 perturbation approach 의 uncoupled method 와 비교하였다.

이 uncoupled method 는 우리의 방법과 계산의 degree of complexity 에 있어서 비등하기 때문이다.

4. 계산 결과 및 고찰

사용한 zero order function 의 parameter value 를 제 1 표에 수록한다.

제 1 표 Parameters of Zero Order Function

Atom or Ions	Single Orbital ^a (ξ)	Löwdin Function ^b			
		ξ_1	ξ_2	A_1	A_2
He	1.6875	1.4287	2.7022	2.7772	1.8601
Li ⁺	2.6875	2.4346	4.4250	6.6641	2.5818
Be ⁺⁺	3.6875	3.4405	6.1478	11.593	3.1236
B ³⁺	4.6875	4.4464	7.8706	17.382	3.6049
C ⁴⁺	5.6875	5.4523	9.5935	23.919	4.0324

a calculated by variational treatment

b $\phi_1 = A_1 \exp(-\xi_1 r) + A_2 \exp(-\xi_2 r)$ (see Ref. 10)

제 2 표 Parameters of Perturbed Wave Function^a

Atom or Ions	Method of Karplus <i>et al.</i> ^b			Present Treatment ^c		
	C_1	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3
He	0.32991	0.37600	0.00029	0.27819	0.30567	-0.01513
Li ⁺	0.13256	0.12626	-0.00034	0.14875	0.16748	0.02144
Be ⁺⁺	0.07099	0.15128	-0.00042	0.07135	0.13889	-0.00047
B ³⁺	0.04414	0.11621	-0.00042	0.04352	0.11760	-0.00171
C ⁴⁺	0.03007	0.09428	-0.00039	0.03149	0.08885	0.00613

a Löwdin function(Ref. 10) is taken as zero order.

b C's are obtained by Eq. (45) through optimization.

c C's are obtained by Eq. (38) through optimization.

제 3 표 Polarizabilities (\AA)

Atom or Ions	Single Orbital		Löwdin Wave Function ^b			Experimental value ^c
	Method ^a of Karplus <i>et al.</i> by Eq. (41)	Present Treatment by Eq. (40)	Method ^a of Karplus <i>et al.</i> by Eq. (41)	Present Treatment by Eq. (40)	by Eq. (41)	
He	0.164	0.160	0.224	0.202	0.173	0.2038
Li ⁺	0.0255	0.0255	0.0305	0.0304	0.0299	0.0283
Be ⁺⁺	7.20×10^{-3}	7.20×10^{-3}	8.11×10^{-3}	8.10×10^{-3}	7.73×10^{-3}
B ³⁺	2.76×10^{-3}	2.76×10^{-3}	3.01×10^{-3}	3.01×10^{-3}	3.00×10^{-3}
C ⁴⁺	1.27×10^{-3}	1.27×10^{-3}	1.36×10^{-3}	1.36×10^{-3}	1.37×10^{-3}

a See Ref. 4

b See Ref. 10

zero order wave function 을 Löwdin function 으로 했을 때 우리의 방법에 의하여 얻은 (44)식의 parameter C_1, C_2, C_3 의 값들을 Karplus *et al.* 의 방법에 따라서 얻은 값들과 더불어 제 2 표에 수록한다.

Karplus *et al.* 의 방법은 여러단계의 근사를 거치는 perturbation approach 로서 2nd order energy 부분만을 minimization 의 대상으로 하고 있다. 즉 그들의 방법은 우리의 (28)식의 2nd order part 인

$$E_{He}^{(2)} = 2\langle \phi_1^{(0)} | t - (t\phi_1/\phi_1) | \phi_1^{(0)} \rangle + 2\langle \phi_1 | h | \phi_1^{(0)} \rangle \\ = 2e^2 \{ \langle CY_{10}\phi_1 | t - (t\phi_1/\phi_1) | CY_{10}\phi_1 \rangle \\ + 2\langle \phi_1 | -r\cos\theta | CY_{10}\phi_1 \rangle \} \quad (45)$$

를 minimization 의 대상으로 한다. (이 때 $\epsilon=1$ 로 놓고 곱함은 물론이다.) 그리하여 이의 Euler condition 인 Sternheimer equation⁽⁹⁾

$$(t - (t\phi_1/\phi_1)) \phi_1^{(1)} + h\phi_1 = 0 \quad (46)$$

이 만족된 것으로 간주하고 exact 2nd order energy form 인

$$E_{He}^{(2)} = 2\langle \phi_1 | h | \phi_1^{(1)} \rangle \\ = 2e^2 \langle \phi_1 | -r\cos\theta | CY_{10}\phi_1 \rangle \quad (47)$$

으로부터 polarizability 를 계산한다. 즉 형식적으로는 (40)식을 minimize 하여 얻은 $C(r)$ 값을 (41)식에 넣어서 α 를 얻는 셈이다.

제 4 표 Polarizabilities (\AA)

Atom or Ions	Coupled Method of Dargarno ^a	Method of Karplus <i>et al.</i> ^a	Method of Sternheimer ^b	Experimental value ^c
He	0.196	0.220	0.236	0.2038
Li ⁺	0.0281	0.0304	0.0316	0.0283
Be	7.69×10^{-3}	8.15×10^{-3}	8.3×10^{-3}
B ²⁺	2.90×10^{-3}	3.04×10^{-3}	3.08×10^{-3}
C ³⁺	1.32×10^{-3}	1.38×10^{-3}	1.39×10^{-3}

a See Ref. 4

b See Ref. 9

(40)식과 (41)식은 각각 (28)식과 (29)식에 근원이 있고 이들은 § 2 끝에서 기술한 바와 같이 동일할 것이 보장되고 있지 않음을 재언해둔다.

다음의 제 3 표에는 상기 두 방법으로 계산한 polarizability 를 실는다.

끝으로 참고를 위하여 실험치와 과거의 대표적 계산으로 우리와 같은 유형(ϕ_1 또는 ψ_1 의 꼴)에 속하는 것^(4,9)을 제 4 표에 수록한다.

제 4 표의 제 2 열과 제 3 열은 Dargarno의 coupled method와 Karplus *et al.*의 uncoupled method에 의하여 zero order wave function으로서의 Clementi⁽¹¹⁾ wave function을 써서 얻은 것이다⁽⁹⁾. 1st order perturbed function에 5개의 liner parameter를 사용하였다. 전자는 2nd order perturbation energy의 variational form에서 iteration을 거쳐서 parameter들이 결정된다. 이 방법은 번잡한 process인 반면에 실험치와 거의 일치하는 값을 준다. 따라서 실험치가 없는 ion들의 계산에서는 이 값을 비교의 기준으로 잡아도 무방할 것이다. 그런데 여기 Karplus *et al.* method에서는 앞서 기술한 바와 같이 (41)식에서 α 를 구하였으나 Euler condition이 만족 되지 않으나 (40)식을 그대로 사용하였다면 여기서 얻어지는 값들은 제 3 표에서 우리가 경험한 바와 같이 더 큰 값들을 얻었을 것이며 그 결과는 보다 많은 차를 가져올 것을 의미한다.

제 4 표의 제 4 열은 우리와 같이 Löwdin의 function을 써서 Sternheimer⁽⁶⁾가 perturbation treatment를 한 것이다.

제 3 표의 제 1 열은 pilot 계산으로 Slater-type single orbital (optimized orbital exponent를 지닌)을 zero order wave function으로 한 것이다. 값들 자체는 그리 좋지 않으나 nuclear charge의 변화에 따르는 α 의 변화의 경향은 일치한다.

우리의 방법은 적어도 He-series에서는 coupling이

완전히 제거되고 앞서 (30)식과 같은 Euler equation이 유도됐다. h (perturbation)에 대칭성이 있는 경우에는 이 미방이 풀려질 가능성이 짙다. 그러나 이는 eigenvalue problem이므로 그 해가 용이치는 않을 것이다.

그리고 앞으로 보다 정확한 Clementi function⁽¹¹⁾ 같은 것을 zero order wave function으로 하여 trial function에 보다 많은 parameter를 넣으면 (40)에 의한 값은 보다 좋아질 것이 기대되며 (41)식에서 얻은 값과도 서로 가까워질 것이 기대된다.

three-electron 이상의 문제에서는 (40)식이나 (41)식과 같이 단순한 form은 얻지 못하겠지만 (12)식으로 주어진 F 를 쓰며 f_k 에 충분히 많은 parameter를 주면 역시 좋은 accuracy를 기대할 수 있을 것 같다.

이 부분의 원고정리를 도와준 남 정이양에게 사의를 표한다.

5. REFERENCE

- 1) A. Dargarno, *Advan. Phys.* 11, 281 (1962)
- 2) M. Karplus and H. Kolker, *J. Chem. Phys.* 38, 1263 (1963); 39, 2061 (1963)
- 3) H. Kim and R. Parr, *J. Chem. Phys.* 41, 3892 (1964)
- 4) P. Lurghoff, M. Karplus and R. Hurst, *J. Chem. Phys.* 44, 505 (1966)
- 5) J. Hirschfelder, W. Brown and S. Epstein, *Advan. Quan. Chem.* 1, 269 (1964)
- 6) P. Löwdin, *Phys. Rev.* 97, 1474 (1955)
- 7) H. Kim, R. Stanton, H. King, R. Wyatt and R. Parr, *J. Chem. Phys.* 47, 1936 (1967)
- 8) J. Hirschfelder, W. Brown and S. Epstein, *Advan. Quan. Chem.* 1, 272 (1964)
- 9) R. Sternheimer, *Phys. Rev.* 96, 951 (1954)
- 10) P. Löwdin, *Phys. Rev.* 90, 120 (1953)
- 11) E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 38, 996 (1963).