

Eichinvariante Berechnung des Diamagnetismus und der chemischen Verschiebung, 1. Mitt.:

Ableitung einer eichinvarianten Theorie und ihre Anwendung
auf zweiatomige Moleküle und lokalisierte Orbitale

Von

U. Sternberg und W. Haberditzl

Aus der Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin (DDR),
Arbeitsgruppe Magnetochemie

(Eingegangen am 20. Februar 1975)

*Gauge-invariant Calculation of Diamagnetism and Chemical
Shift, I.: Derivation of a Gauge-invariant Theory and Its
Application to Diatomic Molecules and Localized Orbitals*

Based on the work of *Rebane*³ and *Stammli*⁴, a general method has been developed for the approximation of the *Van-Vleck*-term χ^P and the *Ramsey*-term σ^P (high frequency contribution of the susceptibility and the chemical shift). An advantage of the method is its complete independence of the coordinate origin. This feature does not depend on approximations in the wave function. Furthermore it is not necessary to construct the perturbed wave function for the calculation of χ^P and σ^P . As these terms are obtained from a power series, only the knowledge of the following one-electron-integrals is necessary:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_a | X^i Y^j Z^k | \varphi_b \rangle & \text{ for } \chi^P \text{ and} \\ \langle \varphi_a | (X^i Y^j Z^k) r^{-3} | \varphi_b \rangle & \text{ for } \sigma^P \end{aligned}$$

($\varphi_{a, b}$ -Slater-type orbitals).

To demonstrate the efficiency and convergence of the procedure a calculation on the H_2 -molecule has been made. The results resemble in accuracy the *Hartree—Fock* perturbation theory.

Furthermore it is shown that the proposed method is applicable to localized orbitals, the susceptibility being divided into elementary contributions. The calculations carried out on the LiH and N_2 molecules serve as an example of this procedure.

Moreover it is demonstrated that both the total susceptibility and χ^P can be displayed in terms of incrementary contributions if the translatory parts of the *Van-Vleck*-paramagnetism are explicitly taken into account. Comparison of experimental and calculated rotational *g*-factors permits assessment of the accuracy of the χ^P -calculations.

1. Problemstellung

Die gute Transferierbarkeit von empirisch ermittelten Inkrementen ist für den Diamagnetismus seit langer Zeit bekannt und wird von der experimentellen Magnetochemie ausgiebig benutzt (siehe z. B. ^{1, 2}). Dies gilt auch in bestimmtem Ausmaß für die NMR-Verschiebungsinkremente. Theoretisch ist dieses Phänomen noch ungeklärt und bisher relativ wenig untersucht worden.

Die Ursache besteht natürlich darin, daß der MO-Ansatz keine angemessene Form der Beschreibung von lokalisierten Bindungseigenschaften darstellt. Die überaus erfolgreiche chemische Modellvorstellung von lokalisierten Bindungen, inneren Schalen und einsamen Elektronenpaaren hat mit der Einführung der lokalisierten Orbitale (LMO's) Eingang in die Quantenchemie gefunden. Im Vordergrund standen bei dieser Entwicklung Untersuchungen über die Eigenschaften solcher LMO's. Die Aufteilbarkeit physikalischer Observablen wurde in diesem Zusammenhang erst wenig untersucht. Wir stehen daher vor dem Problem, Größen, die sich aus der Störungsrechnung 2. Ordnung ableiten, aus lokalisierten Beiträgen zusammensetzen. Diese Aufteilung wird um so besser gelingen, je kleiner der Elektronenaustausch zwischen den lokalisierten Orbitalen ist. Vernachlässigbarer Elektronenaustausch bedeutet weiterhin, daß es gerechtfertigt ist, die Grundzustandswellenfunktion als *Hartree*-Produkt aus lokalisierten Orbitalen aufzubauen. Diese Annahme wird zur Voraussetzung der vorliegenden Berechnungen gemacht.

Da bei der unitären Transformation von den kanonischen zu den lokalisierten Orbitalen viele in der MO-Theorie gebräuchlichen Größen (wie z. B. MO-Energien) ihre Bedeutung verlieren, werden an den störungstheoretischen Formalismus zur Berechnung der Suszeptibilität und der Verschiebung aus LMO's besondere Anforderungen gestellt. Es muß gefordert werden, daß zur Berechnung keine Definition für die in erster Ordnung gestörte Wellenfunktion benötigt wird und weiterhin, daß die Berechnungen unabhängig vom Eichsprung sind. Diese Anforderungen werden von den Ansätzen von *Rebane*³ und *Staemmler*⁴ erfüllt, die in der vorliegenden Arbeit weiterentwickelt wurden.

2. Theoretische Grundlagen und Ableitung eichinvarianter Gleichungen

Die traditionelle Methode zur quantenchemischen Behandlung der Effekte von inneren und äußeren Magnetfeldern in Molekülen ist die *Raighley—Schrödingersche* Störungsrechnung. Für ein konstantes homogenes Magnetfeld werden die folgenden Störoperatoren erhalten

$$\hat{H}^{(1)} = \frac{e\hbar}{imc} (\vec{A} \nabla + \frac{1}{2} \nabla \vec{A}) \quad (1)^a$$

$$\hat{H}^{(2)} = \frac{e^2}{2mc^2} \cdot A^2 \quad (2)$$

Es wird ein Vektorpotential \vec{A} verwendet, das nicht der *Coulomb*-Eichung unterliegt. Die Störenergie zweiter Ordnung erhält man aus

$$E_0^{(2)} = \langle 0 | \hat{H}^{(2)} | 0 \rangle - \sum_k' \frac{\langle 0 | \hat{H}^{(1)} | k \rangle \langle k | \hat{H}^{(1)} | 0 \rangle}{E_k^{(0)} - E_0^{(0)}} \quad (3)$$

Den ersten Term bezeichnet man als *Langevin*-Term, den zweiten als *Van Vleck*-Term (*Van Vleck*⁵). Man kann zeigen, daß diese Störungsrechnung eichinvariant ist (eine ausführliche Ableitung findet man in ⁶).

Wenn die folgende Transformation

$$\vec{A} \rightarrow \vec{A}' = \vec{A} + \nabla f \quad (4)$$

in die Störungsgleichung (3) eingesetzt wird, erhält man jeweils einen zusätzlichen Term aus dem *Langevin*- und aus dem *Van Vleck*-Term. Diese zusätzlichen Terme heben sich gegenseitig auf. Voraussetzung dafür ist, daß die Summation im *Van Vleck*-Term über alle Zustände k erstreckt wird.

Ausgehend von der Eichinvarianz der Störungsrechnung kann man die folgende Ungleichung formulieren, wenn man das negative Vorzeichen des *Van Vleck*-Terms in Betracht zieht:

$$E_0^{(2)} \leq \frac{e^2}{2mc^2} \langle 0 | (\vec{A}_0 + \nabla f)^2 | 0 \rangle \quad (5)$$

Diese Ungleichung wurde zuerst von *Rebane*³ abgeleitet [\vec{A}_0 wird in der üblichen Weise festgelegt: $\vec{A}_0 = \frac{1}{2} (\vec{H} \times \vec{r})$]. Man sucht nun

^a Die Summation über die Elektronen wurde der Übersichtlichkeit halber weggelassen; die Allgemeingültigkeit der Ableitungen wird dadurch nicht eingeschränkt.

eine Funktion f , die den Ausdruck $\langle 0 | (\vec{A}_0 + \vec{\nabla} f)^2 | 0 \rangle$ minimisiert. Diese Funktion f minimisiert ebenfalls den *Van Vleck*-Term bzw. läßt ihn verschwinden. Letzteres ist der Fall, wenn f folgender Differentialgleichung genügt: $H^{(1)} \psi^{(0)} = 0$

$$\frac{1}{2} \psi^{(0)} \nabla^2 f + \nabla f \nabla \psi^{(0)} + (A_0 \nabla) \psi^{(0)} = 0 \quad (6)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist schwierig. *Staemmler* verwendet daher folgenden Variationsansatz für f

$$f = \sum_{ijk} C_{ijk} x^i y^j z^k \quad (7)$$

und erhält aus der *Rebane*-Ungleichung ein lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der C_{ijk} durch folgende Bedingung:

$$\frac{\partial E_0^{(2)}}{\partial C_{ijk}} = 0 \quad (8)$$

$E_0^{(2)}$ wird dann durch Einsetzen der Koeffizienten in die *Rebane*-Ungleichung berechnet.

Man kann eine weitere Vereinfachung der Berechnungen erreichen, wenn man die im folgenden abgeleiteten Beziehungen benutzt. Ist f eine Lösung der Differentialgleichung (6), so gilt

$$\langle 0 | \nabla f \cdot \nabla f | 0 \rangle + \langle 0 | A_0 \nabla f | 0 \rangle = 0 \quad (9)$$

Man erhält dann E_0 aus

$$E_0^{(2)} = \frac{e^2}{4mc^2} (\langle 0 | A_0^2 | 0 \rangle + \langle 0 | A_0 \nabla f | 0 \rangle) \quad (10)$$

Führt man einen Variationsansatz ausgehend von der *Rebane*-Ungleichung durch, so erhält man in Analogie zu (9)

$$\langle 0 | \nabla f \delta(\nabla f) | 0 \rangle = - \langle 0 | \vec{A}_0 \delta(\nabla f) | 0 \rangle \quad (11)$$

Mit dem Ansatz für f als Polynom (7) ergibt sich folgendes lineares Gleichungssystem

$$\mathbf{AC} = - \frac{H_z}{2} \mathbf{D} \quad (12)$$

Die Elemente der Matrix \mathbf{A} und der Spaltenvektors \mathbf{D} haben folgende Form:

$$\begin{aligned} a_{ijk, i'j'k'} &= ii' \langle 0 | x^{i+i'-2} y^{j+j'} z^{k+k'} | 0 \rangle & (i+j+k \geq 1) \\ &+ jj' \langle 0 | x^{i+i'} y^{j+j'-2} z^{k+k'} | 0 \rangle \\ &+ kk' \langle 0 | x^{i+i'} y^{j+j'} z^{k+k'-2} | 0 \rangle \end{aligned} \quad (13)$$

$$d_{ijk} = i \langle 0 | x^{i-1} y^{j+1} z^k | 0 \rangle - j \langle 0 | x^{i+1} y^{j-1} z^k | 0 \rangle \quad (14)$$

Setzen wir die Lösung des Gleichungssystems (12) in die Gleichung (10) ein, so erhalten wir

$$E_0^{(2)} = \frac{e^2 H_z^2}{8 mc^2} \{ \langle 0 | x^2 + y^2 | 0 \rangle - \mathbf{D}^T \mathbf{A}^{-1} \mathbf{D} \} \quad (15)$$

Die Suszeptibilität erhält man durch folgende Ableitung

$$-\chi_{zz} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial H_z^2} \right)_{H_z \rightarrow 0} \quad (16)$$

Die chemische Verschiebung eines Kerns berechnet man aus der Ramsey-Gleichung.

Für die Störenergie 2. Ordnung ergibt sich

$$E_0^{(2)} = \frac{e^2}{mc^2} \langle 0 | \vec{A}_H \cdot \vec{A}_\mu | 0 \rangle + \frac{e}{i\hbar} \sum_k' \frac{\langle 0 | \hat{H}^{(1)} | k \rangle \langle k | \vec{A}_\mu \hat{p} | 0 \rangle + \langle 0 | \vec{A}_\mu \hat{p} | k \rangle \langle k | \hat{H}^{(1)} | 0 \rangle}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (17)$$

mit

$$\vec{A}_H = \vec{A}_0 + \nabla f$$

$$\mathbf{A}_\mu = \frac{(\vec{\mu} \times \vec{r})}{r^3}$$

\hat{p} ist der Impulsoperator. Die Verschiebung ist durch folgende Ableitung definiert

$$\sigma_{zz} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \mu_z \partial H_z} \right)_{\mu_z, H_z \rightarrow 0}$$

(zur Ableitung siehe z. B. ⁶).

Den ersten Term dieser Gleichung bezeichnet man als *Lamb*-Term und den zweiten als *Ramsey*-Term. Zieht man Gl. (6) in Betracht, so stellt man fest, daß der *Ramsey*- und der *Van Vleck*-Term unter der gleichen Bedingung verschwinden. Wir können daher annehmen, daß die gleiche Funktion f , die den *Van Vleck*-Term minimisiert, auch den *Ramsey*-Term minimisiert. Wir berechnen daher die chemische Verschiebung nur aus dem *Lamb*-Term. Setzt man die Lösung des Gleichungssystems (12) in den *Lamb*-Term ein, so erhält man folgendes Ergebnis:

$$\sigma_{zz} = \frac{e^2}{2 mc^2} \left\{ \langle 0 | \frac{x^2 + y^2}{r^3} | 0 \rangle - \mathbf{S}^T \mathbf{A}^{-1} \mathbf{D} \right\} \quad (18)$$

Die Elemente der Spaltenmatrix \mathbf{S} haben folgende Form

$$S_{ijk} = i \langle 0 \left| \frac{x^{i-1} y^{j+1} z^k}{r^3} \right| 0 \rangle - j \langle 0 \left| \frac{x^{i+1} y^{j-1} z^k}{r^3} \right| 0 \rangle \quad (19)$$

In Analogie zur *Van Vleck*- und zur *Ramsey*-Störungsformel bestehen auch Gl. (15) und (18) aus zwei Termen.

Wir können folglich folgende Definition für die paramagnetischen Anteile angeben:

$$\chi_{zz}^p = \frac{N e^2}{4 m c^2} \mathbf{D}^T \mathbf{A}^{-1} \mathbf{D} \quad (20)$$

$$\sigma_{zz}^p = \frac{e^2}{2 m c^2} \mathbf{S}^T \mathbf{A}^{-1} \mathbf{D}$$

Um auch die übrigen Komponenten von $\chi_{\alpha\beta}^P$ und $\sigma_{\alpha\beta}^P$ zu erhalten, führen wir folgende Schreibweise für das Vektorpotential \vec{A}_0 (und analog für \vec{A}_μ) ein:

$$A_\alpha^\circ = \frac{1}{2} H_{\beta\varepsilon\alpha\beta\gamma\kappa\gamma}$$

(auf die griechischen Indizes ist die *Einsteinsche* Summenkonvention anzuwenden) $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ ist der in allen Indices antisymmetrische Einheits-tensor. Man erhält für die Elemente von \mathbf{A} , \mathbf{D} und \mathbf{S}

$$\begin{aligned} a_{ijk, i'j'k'} &= \langle 0 \left| (\nabla_\alpha x^i y^j z^k) (\nabla_\alpha x^{i'} y^{j'} z^{k'}) \right| 0 \rangle \\ (d_{ijk})_\alpha &= \langle 0 \left| \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\gamma \nabla_\beta x^i y^j z^k \right| 0 \rangle \\ (S_{ijk})_\alpha &= \langle 0 \left| \left(\frac{1}{r^3} \right) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\gamma \nabla_\beta x^i y^j z^k \right| 0 \rangle \end{aligned}$$

(Man beachte, daß bei den Nichtdiagonalelementen von $\chi_{\alpha\beta}^P$ der Faktor

$$\frac{N e^2}{8 m c^2}$$

verwendet werden muß).

Die Elemente der Matrix \mathbf{A} sind somit unabhängig von den Komponenten der Tensoren $\chi_{\alpha\beta}$ und $\sigma_{\alpha\beta}$.

Es ist möglich, bereits auf anderem Wege abgeleitete Näherungsformeln als Spezialfälle der Gl. (20) zu erhalten. Lassen wir z. B. nur lineare Terme in \mathbf{f} zu,

$$\mathbf{f} = C_{100}x + C_{010}y + C_{001}z, \quad (21)$$

so ergibt sich

$$\mathbf{A} = \mathbf{1}, \quad \mathbf{D} = \begin{pmatrix} \langle 0 | x | 0 \rangle \\ -\langle 0 | y | 0 \rangle \\ 0 \end{pmatrix} \quad (22)$$

und wir erhalten mit (20)

$$(\chi_{zz}^p)_{\text{Transl.}} = \frac{N e^2}{4 m c^2} (\langle 0 | x | 0 \rangle^2 + \langle 0 | y | 0 \rangle^2). \quad (23)$$

Nur dieser Teil der Suszeptibilität hängt von der Wahl des Ursprungs des Koordinatensystems von \vec{A}_0 ab und wird daher als translatorischer Teil des *Van Vleck*-Paramagnetismus bezeichnet. Dieser Anteil verschwindet, wenn man den Schwerpunkt der elektronischen Ladungsverteilung von ψ_0 als Ursprung des Vektorpotentials festlegt. Dieses Resultat wurde auch von *Chan* und *Das*⁷ erhalten.

Da in den hier abgeleiteten Gleichungen für χ und σ der translatorische Anteil stets in die Rechnung eingeht, hängt die Ursprungsinvarianz nicht vom Näherungscharakter der Wellenfunktion oder von der Anzahl der Glieder der Reihenentwicklung von f ab.

Weiterhin sei darauf hingewiesen, daß man bei einer Entwicklung von f bis zu quadratischen Gliedern $MAX(i + j + k) = 2$ für rotationssymmetrische Systeme die Gleichung von *Das* und *Bersohn*⁸ erhält. In der vorliegenden Arbeit wurden Glieder der Reihenentwicklung bis zu $MAX(i + j + k) = 6$ berücksichtigt.

3. Die verwendeten Wellenfunktionen und die Berechnung der Integrale

In ⁴ wurden *Gauss*-Orbitale zur Berechnung der in den Gl. (13), (14) und (19) auftretenden Integrale verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurde der Integralformalismus auf *Slater*-Orbitalen aufgebaut. Um die Reihenentwicklung bis zu Gliedern mit $MAX(i + j + k) = 6$ erstrecken zu können, sind Integrale vom Typ

$$J_{ab} = \langle \varphi_1 | x^i y^j z^k | \varphi_2 \rangle$$

mit $i + j + k \leq 2 MAX - 2 = 10$ und Integrale vom Typ

$$V_{ab} = \langle \varphi_1 | \frac{x^i y^j z^k}{r^3} | \varphi_2 \rangle$$

mit $i + j + k = MAX$ notwendig. Die Berechnung der Zweizentrenintegrale erfolgte durch Einführung von elliptischen Bipolarkoordinaten. Dadurch ist es möglich, die Integration auf Binomialreihen

und die Berechnung von A - und B -Hilfsintegralen zurückzuführen (siehe *Krugljak* und *Whitman*⁹). Während der Typ J_{ab} auf endliche Reihenentwicklungen führt, ist die Entwicklung von V_{ab} unendlich. Um eine ausreichende Konvergenz dieser Integrale zu erreichen, war es bei einigen Typen notwendig, die Reihenentwicklung bis zu 1500 Gliedern fortzuführen.

Zur Berechnung des Wasserstoffmoleküls wurde eine einfache MO-Funktion mit dem von *Hoyland*¹⁰ angegebenen Orbitalexponenten von $\zeta = 1,19$ verwendet.

Bei der Berechnung von LiH und N₂ wurden lokalisierte Orbitale, wie sie von *Edmiston* und *Ruedenberg*¹¹ angegeben wurden, verwendet. Diese LMO's basieren auf CMO's von *Ransil*¹².

Bei der Verwendung von LMO's wurde auf die in ⁴ als individuelle Eichtransformation bezeichnete Methode zurückgegriffen, die die Suszeptibilität für jedes LMO getrennt berechnet. Diese Näherung ist um so mehr gerechtfertigt, je besser die LMO's lokalisiert sind bzw. je geringer der Elektronenaustausch zwischen ihnen ist. Durch die inkrementartige Aufteilung der Suszeptibilität wird der *Van Vleck*-Paramagnetismus a priori minimiert, da man den Eichsprung für jedes LMO so wählen kann, daß der translatorische Anteil des *Van Vleck*-Paramagnetismus klein wird bzw. verschwindet. Die Freiheit in der Ursprungswahl ist durch die unbeschränkte Ursprungsinvarianz des Verfahrens gegeben. Die Minimierung des *Van Vleck*-Terms trägt zur Steigerung der Genauigkeit der Resultate bei.

4. Berechnung des Diamagnetismus und der chemischen Verschiebung des Wasserstoffmoleküls

Die zur Berechnung des Wasserstoffmoleküls verwendeten Daten und die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Der *Slater*-Exponent für die einfache MO-Funktion wurde von *Hoyland*¹⁰ für H₂ optimiert. In der Tab. 1 ist das Verhalten des *Van Vleck*-Paramagnetismus bei Verbesserung des Ansatzes für f dargestellt; die Anzahl der linearen Variationsparameter z berechnet sich aus

$$z = \left(\frac{MAX + 3}{3} \right) - 1.$$

Aus der Tab. 1 ist zu ersehen, daß wir mit steigender Anzahl von freien Variationsparametern immer bessere Schranken für χ erhalten. Das asymptotische Verhalten der Werte läßt den Schluß zu, daß die Mitnahme weiterer Glieder in der Reihenentwicklung für f nur noch unwesentliche Beiträge liefern kann. Bei $MAX (i + j + k) = 6$ haben wir den *Van Vleck*-Term nahezu vollständig erfaßt.

Als Vergleichswert für die Suszeptibilität wurde die letzte Messung an H_2 von 1933 ausgewählt. Dieser Wert wurde bei der Temperatur der flüssigen Luft gemessen und ist daher mit den Berechnungen

Tabelle 1. Berechnung des H_2 -Moleküls

$MAX(i + j + k) =$	Begrenzung der Reihenentwicklung			
	1	2	4	6
	Anzahl der Variationsparameter			
	3	9	32	83
χ_{\perp}^P	1,1462	1,3075	1,3234	1,3292
$\bar{\chi}^P$	0,7761	0,8717	0,8823	0,8861
$\bar{\chi}$	— 4,0671	— 3,9716	— 3,9610	— 3,9571

(Ursprung des Vektorpotentials an einem Proton)

Diamagnetische Beiträge		Paramagnetische Beiträge	
Komponente		Komponente	
χ_{\perp}^D	— 5,494	χ_{\perp}^P	0,1650
χ_{\parallel}^D	— 3,542	$\bar{\chi}^P$	0,1100
$\bar{\chi}^D$	— 4,843		

(Ursprung des Vektorpotentials in der Bindungsmitte)

Chemische Verschiebung

Reihenentwicklung bis $MAX(i + j + k) = 4$

Komponente	Verschiebung (ppm)
σ_{\perp}^D	34,483
σ_{\parallel}^D	27,598
$\bar{\sigma}^D$	32,188
σ_{\perp}^P	— 7,997
σ_{\parallel}^P	0,0
$\bar{\sigma}^P$	— 5,314
$\bar{\sigma}$	26,874

am besten vergleichbar. (Der bei 273 K gemessene Wert beträgt $\bar{\chi} = -4,0051 \pm 0,0016$.)

Zum Vergleich wurden in Tab. 2 weiterhin die von *Hoyland*¹⁰ mit der *Hartree—Fock*-Störungsrechnung und der gleichen Wellen-

funktion berechneten Werte aufgenommen. Die in unserer Arbeit erhaltenen Werte sind fast identisch mit den Werten von *Hoyland*. Die vorliegende Methode ist also im Fall von H_2 ebenso leistungsfähig wie die gekoppelte *Hartree—Fock*-Störungsrechnung, die Ergebnisse werden jedoch mit einem erheblich geringeren Aufwand erhalten. Die Berechnungen wurden an einem Rechner vom Typ BESM 6 (Akademie der Wissenschaften der DDR) durchgeführt. Für die Berechnung des Wasserstoffmoleküls wurden 5 Min. Rechenzeit benötigt.

Die Theorie des Rotations- g -Faktors und der Kernspin-Rotations-Kopplungskonstante C ist z. B. in ⁶ dargestellt. Für eine bestimmte

Tabelle 2. Vergleich mit experimentellen Werten und der *Hartree—Fock*-Störungsrechnung

	Berechnet	<i>Hoyland</i>	Experiment	Lit.
$\bar{\chi}$	— 3,9571	— 3,955	— 3,982 ± 0,019	13
$\bar{\chi}^P$	0,1100	0,114	0,085	14
$g_{\perp}(H_2)$	0,8583		0,88291	15
$g_{\perp}(D_2)$	0,4291		0,44288	15
$\bar{\sigma}$	26,87	27,61	26,58 ± 0,36	16
$\bar{\sigma}^P$	— 5,314	— 4,49	— 5,90 ± 0,03	14
C_H	123,7		113,9 ± 0,03	17

Eichung des Ursprungs des Vektorpotentials stimmen die störungstheoretischen Ausdrücke zur Berechnung von g und C (bis auf einige leicht zu berechnende Größen) mit dem *Van Vleck*-Term bzw. *Ramsey*-Term überein. Bei g hat man als Eichursprung den Masseschwerpunkt, bei C den betrachteten Kern zu wählen. Diese Meßgrößen gaben einen wichtigen Aufschluß darüber, inwieweit es gelungen ist, den *Van Vleck*- bzw. *Ramsey*-Term genügend genau zu berechnen.

5. Lithiumhydrid LiH

Es wurde auf die Minimalbasis LCAO—MO-Funktion von *Ransil*¹² zurückgegriffen (BMO-Exponenten-best limited LCAO—MO). *Edmiston* und *Ruedenberg*¹¹ verwendeten diese Funktionen zur Konstruktion von LMO's.

Um die Ursprungsinvarianz des Verfahrens praktisch zu überprüfen, wurde als Ursprung des Koordinatensystems des Vektorpotentials einmal das H-Atom und im anderen Fall das Li-Atom gewählt (siehe Tab. 3). Obwohl wir völlig verschiedene diamagnetische

und paramagnetische Beiträge erhalten, stimmen die Summen der Terme bis zur neunten Stelle überein.

Zur Berechnung des g -Faktors ist die Kenntnis von χ^P bezüglich des Masseschwerpunkts ($1/8 R$ vom Li-Atom) notwendig. Wir müssen daher für jedes LMO die Änderung des translatorischen Anteils

Tabelle 3. Berechnung des LiH-Moleküls

Praktische Überprüfung der Eichvarianz

	Ursprung H	Ursprung Li
$\bar{\chi}^P$ (iLi)	14,4434	0,0181
$\bar{\chi}^D$ (iLi)	— 15,1195	— 0,7032
$\bar{\chi}$ (iLi)	— 0,6851	— 0,6851
$\bar{\chi}^P$ ($b\sigma$ LiH)	0,3363	11,4830
$\bar{\chi}^D$ ($b\sigma$ LiH)	— 8,6610	— 19,8166
$\bar{\chi}$ ($b\sigma$ LiH)	— 8,3336	— 8,3336

Tabelle 4. Berechnung des Van Vleck-Paramagnetismus bezüglich des Masseschwerpunktes

LMO	χ_{\perp}^P (Li)	$\Delta \chi_{\text{Trans}}^P$	χ_{\perp}^P (S)
iLi	0,0272	0,3408	0,3680
$b\sigma$ LiH	17,2245	— 4,4523	12,7721

L Ladungsschwerpunkt des LMO. S Masseschwerpunkt.

Die Gleichung für $\Delta \chi_{\text{Trans}}^P$ lautet bei $b\sigma$ LiH zum Beispiel

$$\Delta \bar{\chi}_{Tr}^P = -2 \chi_0 (R_{LiL}^2 - R_{SL}^2) = 2 \chi_0 \{(R/8)^2 - R \cdot R_{LiL}/4\}$$

$$\chi_0 = \frac{N e^2 a_0^2}{6 m c^2} = 0,791986 \cdot 10^{-6} \text{ c.g. s} \quad (9.1.1)$$

des Paramagnetismus bei der Verschiebung des Ursprungs vom Li-Atom (oder H-Atom) zum Masseschwerpunkt berechnen. Vergleichen wir die in dieser Arbeit berechneten Werte mit denen von *Stevens*, *Pitzer* und *Lipscomb*¹⁹ (gekoppelte *Hartree—Fock*-Störungsrechnung), so zeigt sich in¹⁹ eine bessere Übereinstimmung des paramagnetischen Anteils mit dem Experiment. Man muß jedoch bedenken, daß der entsprechende Meßwert bei 1000 K erhalten wurde und somit eine Mittelung über verschiedene Schwingungszustände darstellt. Die von *Kolker* und *Karplus*¹⁷ mit $\bar{\chi} = -9,147$ und *De La Vega*, *Fang* und *Hameka*²⁰ mit $\bar{\chi} = -9,10$ berechneten Werte stimmen mit dem vorliegenden Ergebnis von $\bar{\chi} = -9,019$ gut überein.

Tabelle 5. Vergleich der Ergebnisse der LiH-Berechnung mit experimentellen Werten und Berechnungen anderer Autoren

	Berechnet	Kolker und Karplus ¹⁷	Stevens et al. ¹⁹	Experiment Lit. ¹⁸
$\bar{\chi}^D$ (H)	— 23,79	— 23,81	— 23,80	
$\bar{\chi}^P$ (H)	14,77	14,67	16,35	16,05 ± 0,04
$\bar{\chi}$	— 9,019	— 9,147	— 7,48	
g_L	— 0,462		— 0,71	— 0,654 ± 0,07

Tabelle 6. Berechnung des Van Vleck-Paramagnetismus bezüglich der Bindungsmitte

LMO	Komponente	χ^P (N)	$\Delta \chi_{Ttrans}^P$	χ^P (S)
iN	χ_L	0,0028	2,5375	2,5403
$l\sigma N$	χ_L	1,0761	5,4492	6,5253
$btlNN'$	χ_{xx}	3,0979	— 2,5403	0,5576
	χ_{yy}	3,8981	— 2,5403	1,3578
	χ_{zz}	1,2038	0,0	1,2038

Die Berechnung der translatorischen Beiträge erfolgte gemäß

$$\Delta (\chi_L^P)_T = 3 \chi_0 (R^2/4 + R \cdot R_{NL}). \quad (9.2.2)$$

R_{NL} ist der Abstand vom N-Atom zum Ladungsschwerpunkt des LMO.

Tabelle 7. Vergleich der Ergebnisse der N₂-Berechnung mit experimentellen Werten und Berechnungen anderer Autoren

	Berechnet	Laws et al. ²¹	Experiment Lit. ²²
χ_L	— 14,206	— 10,98	
$\chi_{ }$	— 12,628	— 18,37	
$\bar{\chi}$	— 13,680	— 13,44	
$\bar{\chi}^P$	18,33	17,52	18,4
g_L (¹⁵ N ₂)	— 0,2548	— 0,224	± 0,2593 ± 0,005

6. Stickstoff N₂

Bei der Lokalisierung der kanonischen MO's erhält man zwei äquivalente $l\sigma N$ -Orbitale, deren Ladungsschwerpunkte außerhalb der Bindungsregion liegen. Die bonding-Orbitale sind drei bezüglich einer Drehung um die z -Achse (Kernverbindungsline) um 120° äquivalente LMO's.

Die von *Edmiston* und *Ruedenberg*¹¹ angegebenen *bt*-Orbitale mußten in der Weise transformiert werden, daß die Spiegelebene eines der *bt*-Orbitale (in diesem Fall *bt* 1) mit der *xz*-Ebene zusammenfällt. Diese Transformation der ursprünglichen *bt*-Orbitale war notwendig, damit bei der Berechnung des Diamagnetismus keine Nichtdiagonalelemente des Suszeptibilitätstensors auftreten. Das Vorgehen vereinfacht sich dadurch, daß jedes der äquivalenten *iN*, *lσN* oder *btN*-LMO's nur einmal berechnet werden muß.

Betrachtet man die in Tab. 7 dargestellten Ergebnisse, so stellt man fest, daß das vorliegende Verfahren bezüglich des *g*-Faktors bessere Ergebnisse liefert als die gekoppelte *Hartree—Fock*-Störungsrechnung. Die Berechnung der translatorischen Anteile des *Van Vleck*-Terms für jedes LMO bezüglich der Bindungsmittle (Schwerpunkt *S*) ist in Tab. 6 wiedergegeben. Die Diskrepanz in den Anisotropiewerten beider Verfahren konnte nicht geklärt werden, da keine experimentellen Werte vorliegen. Im vorliegenden Fall wurde angenommen, daß sich die Komponenten des Suszeptibilitätstensors additiv aus den Komponenten der einzelnen Bindungen zusammensetzen lassen (dabei muß eventuell noch eine Koordinatentransformation erfolgen).

Literatur

- ¹ *A. Weiss* und *H. Witte*, *Magnetochemie — Grundlagen und Anwendung*. Weinheim: Verlag Chemie. 1973.
- ² *W. Haberditzl*, *Magnetochemie*, WTB-Reihe 1968.
- ³ *T. K. Rebane*, *Soviet Phys.* **11**, 694 (1960).
- ⁴ *V. Staemmler*, Berechnung von diamagnetischen Suszeptibilitäten und chemischen Verschiebungen kleiner Moleküle mit Hilfe einer Umeichung des Vektorpotentials für das äußere Magnetfeld, Dissertation, Göttingen, 1969.
- ⁵ *J. H. Van Vleck*, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. Oxford: Oxford University Press. 1932.
- ⁶ *D. W. Davies*, *The Theory of the Electric and Magnetic Properties of Molecules*. London-New York-Sydney: J. Wiley. 1967.
- ⁷ *S. I. Chan* und *T. P. Das*, *J. Chem. Phys.* **37**, 1527 (1962).
- ⁸ *T. P. Das* und *R. Bersohn*, *Phys. Rev.* **115**, 897 (1959).
- ⁹ *J. A. Krugljak* und *D. R. Whitman*, *Tablicy integralov kvantovoj chimii*, Tom 1. Moskau: 1965; *J. A. Krugljak*, *G. G. Djadjuska*, *V. A. Kuprievic* und *L. M. Podolskaja*, *Metody resceta elektronnoj struktury i spektrov molekul*. Kiew: 1969; *H. Preuss*, *Integraltafeln zur Quantenchemie*, I. Band. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1956.
- ¹⁰ *J. R. Hoyland*, *J. Chem. Phys.* **41**, 3153 (1964).
- ¹¹ *C. Edmiston* und *K. Ruedenberg*, *J. Chem. Phys.* **43**, 97 (1965).
- ¹² *B. J. Ransil*, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 239 (1960).
- ¹³ *G. G. Havens*, *Phys. Rev.* **43**, 992 (1933).
- ¹⁴ *N. F. Ramsey*, *Molecular Beams*. New York: Oxford University Press. 1956.

- ¹⁵ *N. F. Ramsey*, Amer. Scientist **49**, 509 (1961).
¹⁶ *W. T. Raynes, A. M. Davies und D. B. Cook*, Mol. Physics **31**, 123 (1971).
¹⁷ *H. J. Kolker und M. Karplus*, J. Chem. Phys. **41**, 1259 (1964); **38**, 1263 (1963).
¹⁸ *L. Wharton, P. Gold und W. Klemperer*, J. Chem. Phys. **37**, 2149 (1962).
¹⁹ *R. M. Stevens, R. M. Pitzer und W. N. Lipscomb*, J. Chem. Phys. **38**, 550 (1963).
²⁰ *J. R. De La Vega, Y. Fang und H. F. Hamerka*, Physica **36**, 577 (1967).
²¹ *E. D. Laws, R. M. Stevens und W. N. Lipscomb*, J. Chem. Phys. **54**, 4296 (1971).
²² *M. R. Baker, O. H. Anderson und N. F. Ramsey*, Phys. Rev. **133**, A 1533 (1964); **136**, A 1224 (1964).
²³ *J. Baudet, J. Tillieu und J. Guy*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **244**, 1756 (1957).

Korrespondenz und Sonderdrucke:
Prof. Dr. W. Haberditzl
Sektion Chemie
Arbeitsgruppe Magnetochemie
Humboldt-Universität zu Berlin (DDR)