

Max Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München, Deutschland
Cyanamid European Research Institute, Cologny, Genf, Schweiz

Die Kernwechselwirkung in der MO-LCAO-Theorie

Von

H. PREUSS und H.-H. SCHMIDTKE

Die MO-LCAO-Theorie in der einfachen Einteilchennäherung kann verbessert werden, indem durch Änderung der Kernwechselwirkungsenergie Fehler in der potentiellen Energie der Elektronen näherungsweise kompensiert werden.

Wir berechnen Potentialkurven für H_2^+ und H_2 und vergleichen sie mit denen der einfachen MO-LCAO-Theorie, wobei wir vom Kernabstand abhängige Abschirmzahlen verwenden.

Nous proposons une amélioration de la théorie MO-LCAO simple (fonctions mono-électroniques séparées). Les erreurs du calcul de l'énergie potentielle électronique sont compensées approximativement par une modification de l'énergie internucléaire. Des courbes d'énergie calculées pour H_2^+ et H_2 sont comparées aux résultats de la théorie MO-LCAO simple; des charges effectives dépendant de la distance internucléaire sont introduites.

An improvement of the MO-LCAO-theory in the simple one particle approximation is proposed by including an internuclear repulsion in the electronic potential energy term of the Hamiltonian such that correct wave functions yield correct energy formulas for the Coulomb interactions. Energy curves are calculated for H_2^+ and H_2 and compared to the results obtained by simple MO-LCAO-theory with screening factors depending on the internuclear distance.

In der Theorie der Molekülzustände (molecular orbital theory, MO) im allgemeinen und in der Näherungsstufe im besonderen, bei der die Funktionen durch Linearkombination der Atomfunktionen angenähert werden (MO-LCAO), berücksichtigt man die Wechselwirkung des Kerngerüsts gemeinhin durch eine einfache Addition von Coulombschen Abstoßungstermen zu der vorher berechneten gesamten Elektronenenergie des Moleküls.

Im Rahmen der Theorie der π -Elektronensysteme, wo das σ -Skelett als festgehalten vorausgesetzt wird, sind diese Terme eine Konstante, so daß die Kernwechselwirkung für solche Probleme vorerst keine Rolle spielt. Mit dieser Festsetzung werden natürlich die Kernabstände R von vornherein empirisch vorgegeben, obwohl es wünschenswert wäre, daß die Theorie auch diese zu berechnen gestattet. Bisher ist der Einfluß der Kernabstoßung nur sehr grob entweder durch eine angenommene R -Abhängigkeit der vorkommenden Integrale [1, 3] oder durch eine Variation der σ -Elektronenenergie mit den Kernabständen berücksichtigt worden [3].

In vielen Fällen ist es aber interessant, den Verlauf von Einelektronenenergiezuständen mit der Änderung der Kernabstände unter Berücksichtigung der Kernwechselwirkung zu untersuchen. Denn solche Einelektronenenergieniveaus sind gemeint, wenn man von bindenden und antibindenden Zuständen spricht. Will

man sich eine Vorstellung über das Maß des bindenden oder antibindenden Charakters solcher Molekülbahnen bei verschiedenen Kernabständen verschaffen, sucht man also in der Theorie nach der Größe, mit der ein bindender Zustand das Molekül stabilisiert und ein antibindender Zustand es lockert, so ist in das betreffende Niveau die Kernabstoßung in irgendeiner Weise einzubeziehen. Und zwar hat die Einführung der Kernwechselwirkung in die Einelektronenniveaus sinnvollerweise so zu erfolgen, daß die Summation über alle besetzten Niveaus die gesamte Kernwechselwirkung des Moleküls ergibt. Am einfachsten ist es, etwa die Kernwechselwirkung gleichartig auf alle Elektronenzustände aufzuteilen. Der Hamilton-Operator H für das Einelektronenproblem ist dann

$$H = T + V + \frac{1}{n} W, \quad (1)$$

wo T die kinetische, V die potentielle Energie des Elektrons, n die Zahl der Elektronen und W die gesamte Kernwechselwirkung des N -atomaren Moleküls in atomaren Einheiten ist:

$$W = \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=\lambda+1}^N \frac{Z_{\lambda} Z_{\mu}}{R_{\lambda\mu}} \quad (2)$$

(Z_{λ} , Z_{μ} sind die Kernladungszahlen und $R_{\lambda\mu}$ die Kernabstände).

Nun liefert die einfache MO-LCAO-Theorie, in der die Elektronenwechselwirkung durch $\frac{1}{r_{ij}}$ -Glieder im Hamilton-Operator explizite nicht berücksichtigt ist, nur angenäherte Energiewerte, die, wie wir wissen, die wahren Werte in den meisten Fällen nur schlecht reproduzieren. Die Kernwechselwirkung geht aber mit der Coulombschen Abstoßung Gl. (2) exakt in die Rechnung ein. Das Gesamtergebn setzt sich also zusammen aus Ergebnissen, die aus zwei verschiedenen Näherungsstufen gewonnen werden. Es folgt für das Gesamtergebn, daß dieses höchstens die Güte der niedrigsten Näherungsstufe haben kann, aber in den meisten Fällen eher noch schlechter ist. Es scheint also sinnvoll, durch einen geeigneten Ansatz die Kernwechselwirkung der Güte der LCAO-Näherung anzupassen, um mit Hilfe der freien Wahl eines solchen Ansatzes eine höhere Näherungsstufe für die MO-LCAO-Theorie und damit eine Verbesserung des Gesamtergebnisses zu erreichen. Dieser Ansatz kann etwa in der gleichen Weise erfolgen, wie das Überwälzen des $\frac{1}{r_{ij}}$ -Terms im Hamilton-Operator des Gesamtatoms auf die Glieder potentieller Energie durch die Einführung eines Abschirmpotentials nach SLATER [4], um die Separierbarkeit der Schrödinger-Gleichung zu erreichen. Wir wollen nun ein ähnliches Verfahren vorschlagen, indem wir die Kernwechselwirkung W in Gl. (1) ebenfalls auf den potentiellen Energieterm V überwälzen, hier mit dem Ziel, eine Verbesserung in der Güte unserer Näherungslösung zu erreichen.

Formalismus

Betrachten wir einen orthonormierten Satz von angenäherten Einelektronenmolekülfunktionen $\tilde{\varphi}_i$ ($i = 1 \cdots n$), die etwa aus einem Säkularproblem erhalten worden sind, so ist mit dem Hamilton-Operator Gl. (1) für den i -ten Zustand

$$\tilde{\epsilon}_i = \langle \tilde{\varphi}_i | H | \tilde{\varphi}_i \rangle = \langle \tilde{\varphi}_i | T | \tilde{\varphi}_i \rangle + \langle \tilde{\varphi}_i | V | \tilde{\varphi}_i \rangle + \frac{1}{n} W. \quad (3)$$

Bezeichnen wir mit \tilde{T}_i und \tilde{V}_i die Erwartungswerte der kinetischen und potentiellen Energie, berechnet mit der Näherungsfunktion $\tilde{\varphi}_i$, und nennen \hbar den Hamilton-Operator für die reine Elektronenenergie e_i , so wird

$$\tilde{\varepsilon}_i = \tilde{T}_i + \tilde{V}_i + \frac{1}{n} W = \tilde{\hbar}_i + \frac{1}{n} W = \tilde{e}_i + \frac{1}{n} W, \quad (4)$$

wobei \tilde{e}_i entsprechend die genäherte Elektronenenergie für e_i ist. Die Gesamtenergie errechnet sich dann im Rahmen des einfachen MO-LCAO-Ansatzes aus

$$\tilde{\mathcal{E}} = \sum_i k_i \tilde{e}_i + W \quad (5)$$

mit $k_i = 0, 1$ oder 2 , den Besetzungszahlen im Sinne des Pauli-Prinzips. In Gl. (5) ist die Kernwechselwirkung in üblicher Weise berücksichtigt. Die richtige Energie des i -ten Zustandes ergibt sich ganz entsprechend mit Hilfe des exakten Ein-Elektronenfunktionsansatzes φ_i , den wir nicht kennen, aber als existent voraussetzen, zu

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= \langle \varphi_i | H | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i | T + V + \frac{1}{n} W | \varphi_i \rangle \\ &= \bar{T}_i + \bar{V}_i + \frac{1}{n} W = e_i + \frac{1}{n} W. \end{aligned} \quad (6)$$

Wir schreiben nun den Hamilton-Operator Gl. (4) um, indem wir die Kernwechselwirkung auf das potentielle Glied überwälzen, so daß Gl. (6) übergeht in

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | T + V + \frac{1}{n} W | \varphi_i \rangle = \langle \varphi_i | T + P_i V | \varphi_i \rangle = \bar{T}_i + P_i \bar{V}_i, \quad (7)$$

wobei wir ein P_i einführen, das nach

$$P_i = 1 + \frac{W}{n \bar{V}_i} \quad (8)$$

von der Kernwechselwirkung W abhängt. Ebenso ist nun der Hamilton-Operator in Gl. (7) vom i -ten Elektronenzustand abhängig. Mit Hilfe dieser Definition ergibt sich bezüglich der Näherungsfunktion $\tilde{\varphi}_i$ anstelle von Gl. (3) eine andere Approximation für die Energie

$$\tilde{\varepsilon}_i^{(2)} = \langle \tilde{\varphi}_i | H | \tilde{\varphi}_i \rangle = \langle \tilde{\varphi}_i | T + P_i V | \tilde{\varphi}_i \rangle, \quad (9)$$

woraus wir mit Hilfe von Gl. (8)

$$\tilde{\varepsilon}_i^{(2)} = \tilde{\hbar}_i + \frac{1}{n} W \frac{\tilde{V}_i}{\bar{V}_i} \quad (10)$$

erhalten, wo die Kernwechselwirkung nur mit einem Faktor behaftet ist. Der Ansatz nach Gl. (7) und (8) ist so gewählt, daß der Energieausdruck (9) bzw. (10) für $\tilde{\varphi}_i = \varphi_i$ in die exakte Lösung übergeht. Wegen

$$\frac{\tilde{V}_i}{\bar{V}_i} = 1 \quad \text{und} \quad \tilde{\hbar}_i = e_i \quad (11)$$

ergibt sich nämlich dann aus Gl. (10) mit Hilfe von Gl. (6)

$$\tilde{\varepsilon}_i^{(2)} = e_i + \frac{1}{n} W = \varepsilon_i. \quad (12)$$

Man darf annehmen, daß $\tilde{\varepsilon}_i^{(2)}$ nach Gl. (10) die Energien besser beschreibt als $\tilde{\varepsilon}_i$,

welches sich nach der konventionellen MO-Theorie ergibt, da ersteres die Kernwechselwirkung in der gleichen Näherungsstufe enthält wie die Elektronenenergie, was nach dem in der Einleitung gesagten eine bessere Ausgangsbasis liefert.

Zur Bestimmung der \bar{V}_i wenden wir den Virialsatz an. Bekanntlich gilt für die exakten Mittelwerte im Falle zweiatomiger Moleküle mit dem Abstand R nach dem Virialsatz, einschl. Kernwechselwirkung

$$\begin{aligned}\bar{V}_i + \frac{W}{n} &= 2\varepsilon_i + R \frac{\delta \varepsilon_i}{\delta R} \\ \bar{V}_i &= 2\varepsilon_i - \frac{W}{n} + R \frac{\delta \varepsilon_i}{\delta R} .\end{aligned}\quad (13)$$

Gehen wir damit in Gl. (10) ein, so ergibt sich

$$\tilde{\varepsilon}_i^{(2)} \left(2\varepsilon_i - \frac{W}{n} + R \frac{\delta \varepsilon_i}{\delta R} \right) - \tilde{h}_i \left(2\varepsilon_i - \frac{W}{n} + R \frac{\delta \varepsilon_i}{\delta R} \right) - \frac{W}{n} \tilde{V}_i = 0 \quad (14)$$

oder

$$\tilde{\varepsilon}_i^{(2)} \varepsilon_i + \frac{1}{2} R \frac{\delta \varepsilon_i}{\delta R} (\tilde{\varepsilon}_i^{(2)} - \tilde{h}_i) - \tilde{h}_i \varepsilon_i - \frac{W}{2n} \tilde{\varepsilon}_i^{(2)} + \frac{W}{2n} (\tilde{h}_i - \tilde{V}_i) = 0 . \quad (15)$$

Wir definieren in weiterer Näherung ein $\tilde{\varepsilon}_i^{(3)}$, das durch Gleichsetzen von ε_i und $\tilde{\varepsilon}_i^{(2)}$ entsteht:

$$\varepsilon_i = \tilde{\varepsilon}_i^{(2)} \equiv \tilde{\varepsilon}_i^{(3)} . \quad (16)$$

Dieser Prozeß kommt einer Art Mittelung zwischen ε_i und $\tilde{\varepsilon}_i^{(2)}$ gleich. Damit wird Gl. (15)

$$[\tilde{\varepsilon}_i^{(3)}]^2 + \frac{1}{2} R \frac{\delta \tilde{\varepsilon}_i^{(3)}}{\delta R} (\tilde{\varepsilon}_i^{(3)} - \tilde{h}_i) - \tilde{\varepsilon}_i^{(3)} \left(\tilde{h}_i + \frac{W}{2n} \right) + \frac{W}{2n} (\tilde{h}_i - \tilde{V}_i) = 0 . \quad (17)$$

Diese Gleichung wäre nun nach $\tilde{\varepsilon}_i^{(3)}$ zu lösen; alle anderen darin vorkommenden Größen wie \tilde{h}_i , \tilde{V}_i und W sind mit Hilfe des Funktionensatzes $\tilde{\varphi}_i$ berechenbar. Man erhält die Energie als Funktion vom Kernabstand R

$$\tilde{\varepsilon}_i^{(3)} = f(R) . \quad (18)$$

Für die Nähe des Gleichgewichtsabstandes gilt darüber hinaus

$$\frac{\delta \tilde{\varepsilon}_i^{(3)}}{\delta R} = 0 , \quad (19)$$

so daß sich Gl. (17) vereinfacht zu

$$[\tilde{\varepsilon}_i^{(3)}]^2 - \tilde{\varepsilon}_i^{(3)} \left(\tilde{h}_i + \frac{W}{2n} \right) + \frac{W}{2n} (\tilde{h}_i - \tilde{V}_i) = 0 \quad (20)$$

eine Gleichung 2. Grades, von der nur die Wurzel

$$\tilde{\varepsilon}_i^{(3)} = \frac{1}{2} \left(\tilde{h}_i + \frac{W}{2n} \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\tilde{h}_i + \frac{W}{2n} \right)^2 - \frac{W}{2n} (\tilde{h}_i - \tilde{V}_i)} \quad (21)$$

gilt, da nur für diese der richtige Energieausdruck beim Übergang zu den exakten Eigenfunktionen φ_i erhalten wird. Bei numerischen Rechnungen gilt jedoch die negative Wurzel, da sonst wegen $\left(\tilde{h}_i + \frac{W}{2n} \right) < 0$ das Vorzeichen durch das Quadrat in der Wurzel verlorengeht. Wir nehmen nun an, daß Gl. (20) bzw. (21) eine gute Näherung zu Gl. (17) hinsichtlich der Gleichgewichtsabstände und -energien

ist. Ausgehend vom Ansatz Gl. (7) und (8) und der Näherung Gl. (16) ist die Theorie also vollständig parameterfrei formuliert worden. Wir schließen im folgenden einige Testrechnungen für den Grundzustand des H_2^+ und H_2 -Moleküls an, deren Energiekurven in Abhängigkeit vom Kernabstand R in der Nähe des Gleichgewichtsabstandes nach Gl. (21) bestimmt wurden.

Rechnungen

Das Wasserstoffmolekülion H_2^+

Die Energiekurve für den Einelektronenfall $n = 1$ mit der Kernwechselwirkung $W = 1/R$ ergibt sich aus Gl. (21), wenn man dort setzt

$$\begin{aligned}\tilde{h}_i &= \langle \tilde{\varphi}_i | -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} | \tilde{\varphi}_i \rangle \\ \tilde{V}_i &= \langle \tilde{\varphi}_i | -\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} | \tilde{\varphi}_i \rangle.\end{aligned}\quad (22)$$

Für den Grundzustand nähern wir die Funktion $\tilde{\varphi}_1$ im Rahmen der MO-LCAO-Theorie an durch die Linearkombination

$$\tilde{\varphi}_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\varphi_a + \varphi_b) \quad (23)$$

mit den $1s$ -Atomfunktionen

$$\varphi_a = \sqrt{\frac{1}{\pi}}e^{-r_a} \quad \text{und} \quad \varphi_b = \sqrt{\frac{1}{\pi}}e^{-r_b} \quad (24)$$

in den Zentren a und b . Zur Lösung sind die Integrale

$$\begin{aligned}S &= \langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = e^{-R} \left(1 + R + \frac{R^2}{3} \right) \\ A &= \langle \varphi_a | \frac{1}{r_b} | \varphi_b \rangle = e^{-R} (1 + R) \\ C &= \langle \varphi_a | \frac{1}{r_b} | \varphi_a \rangle = \frac{1}{R} [1 - e^{-2R} (1 + R)]\end{aligned}\quad (25)$$

nötig. Das Ergebnis liefert eine Energiekurve, wie sie in Fig. 1 neben der normalen MO-LCAO-Rechnung nach Gl. (3) und den Funktionen Gl. (23) und (24) aufgezeichnet ist. Der Gleichgewichtsabstand R_0 ergibt sich zu 2,0 at. E. und die Energie ist dort $E_0 = -0,657$ at. E. (1 atomare Energieeinheit ist 27,21 eV), gegenüber den experimentellen Werten $R_0 = 2,0$ at. E. und $E_0 = -0,60$ at. E. Die Verbesserung gegenüber der konventionellen MO-LCAO-Rechnung [2] ($R_0 = 2,65$; $E_0 = -0,566$) ist offensichtlich.

Das Wasserstoffmolekül H_2

Bei der Behandlung des H_2 -Moleküls kommt erschwerend die Elektronenwechselwirkung hinzu, die wir im Rahmen der MO-LCAO-Näherung durch ein Abschirmpotential berücksichtigen. Mit der effektiven Kernladungszahl λ wird die Elektronenenergie \tilde{h}_i und der Mittelwert der potentiellen Energie \tilde{V}_i für Moleküle mit gleichen Atomen anstelle von Gl. (22)

$$\begin{aligned}\tilde{h}_i &= \langle \tilde{\varphi}_i | -\frac{1}{2}\Delta - \frac{\lambda}{r_a} - \frac{\lambda}{r_b} | \tilde{\varphi}_i \rangle \\ \tilde{V}_i &= \langle \tilde{\varphi}_i | -\frac{\lambda}{r_a} - \frac{\lambda}{r_b} | \tilde{\varphi}_i \rangle;\end{aligned}\quad (26)$$

auch in den Atomfunktionen ist das Abschirmpotential zu berücksichtigen. Die Gesamtenergie des Moleküls errechnet sich dann durch einfache Addition der Einelektronenenergien. Für H_2 wird einschließlich der Kernwechselwirkung

$$\tilde{\mathcal{E}}^{(3)} = 2\tilde{\varepsilon}_i^{(3)} \quad (27)$$

1. Ohne Elektronenwechselwirkung, also mit $\lambda = 1, n = 2$ und $W = 1/R$ ergibt sich nach Gl. (21), (26) und (27) die Energiekurve des Moleküls, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist. Bei Gleichgewichtsbedingungen ergeben sich für den Abstand $R_0 = 1,25$ at. E., für die Energie $E_0 = -1,43$ at. E., die experimentellen Werte sind 1,4 at. E. bzw. $-1,17$ at. E. Die Energie rutscht also viel zu tief, da die Elektronenwechselwirkung gar nicht berücksichtigt wurde. Sie liegt aber doch über der Kurve, die sich aus der klassischen MO-LCAO ohne Abschirmung ergibt.

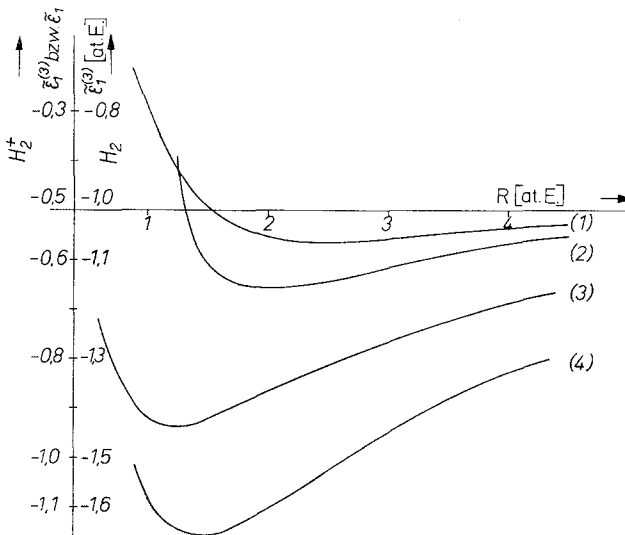


Fig. 1. Kurve (1): H_2^+ Normale MO-LCAO-Rechnung $\tilde{\varepsilon}_1$ nach Gl. (3). Kurve (2): H_2^+ Verbesserte MO-LCAO mit $\tilde{\varepsilon}_1^{(3)}$ nach Gl. (21). Kurve (3): H_2 Verbesserte MO-LCAO mit $\tilde{\varepsilon}_1^{(3)}$ und der Abschirmung $\sigma = 0$. Kurve (4): H_2 Normale MO-LCAO-Rechnung $\tilde{\varepsilon}_1$ nach Gl. (3)

2. Führen wir nun die Elektronenwechselwirkung in Form eines Abschirmfeldes nach SLATER ein und setzen für

$$\lambda = Z - \sigma \quad (28)$$

wo Z die Kernladungszahl und σ die Abschirmzahl ist, so ergibt sich für

$$\begin{aligned} \tilde{h}_i &= -\frac{\lambda^2}{2} - \frac{\lambda}{1+S}(C+A) \\ \tilde{V}_i &= -\frac{\lambda}{1+S}(\lambda + C + 2A) \end{aligned} \quad (29)$$

mit

$$\begin{aligned} S &= e^{-X} \left(1 + X + \frac{X^2}{3} \right), \quad \text{wo } X = \lambda R \\ C &= \frac{1}{R} [1 - e^{-2X} (1 + X)] \\ A &= \lambda (1 + X) e^{-X} \end{aligned} \quad (30)$$

Wir justieren etwa den Elektronenwechselwirkungsparameter σ bzw. λ nach dem von SLATER angegebenen Wert für das vereinigte Atom He ($\sigma_{1s} = 0,3$). Es ergibt sich nach Gl. (26), wenn wir $R \rightarrow 0$ gehen lassen

$$\tilde{h}_i(R \rightarrow 0) = \langle \tilde{\varphi}_i | -\frac{1}{2}\Delta - \frac{2\lambda}{r} | \tilde{\varphi}_i \rangle, \quad (31)$$

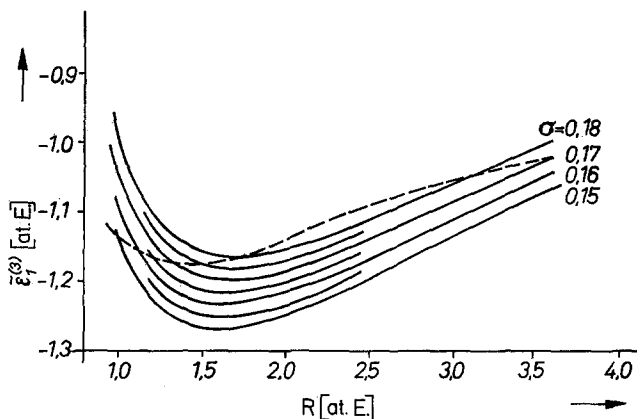


Fig. 2. Energiekurven für H_2 ; verbesserte Rechnung mit $\tilde{\epsilon}_1^{(3)}$ nach Gl. (21) mit verschiedenen Abschirmzahlen σ . Die gestrichelte Kurve ist der experimentell gefundene Verlauf

so daß also

$$\lambda_{He} = 2\lambda = 2 - 0,3 = 1,7$$

oder

$$\lambda = 0,85 \quad \text{bzw.} \quad \sigma = 0,15 \quad (32)$$

wird. Rechnungen mit diesem oder einem ähnlichen σ -Wert zeigt die Fig. 2. Für $\sigma = 0,15$ ergibt sich etwa ein Gleichgewichtsabstand von $R_0 = 1,58$ at. E. und

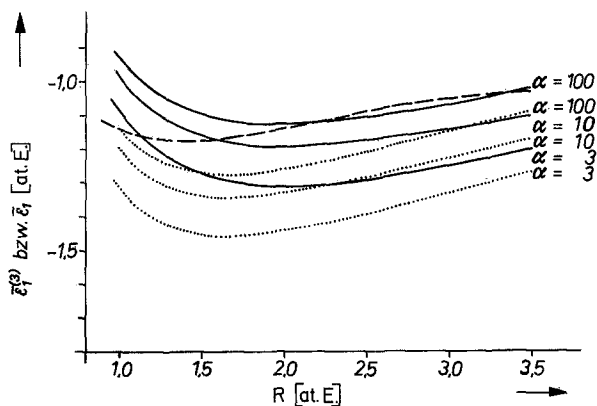


Fig. 3. Energiekurven für H_2 in verschiedenen Näherungen: Durchgezogene Kurven: normale MO-LCAO mit abstandsabhängigen σ nach Gl. (33) mit verschiedenen Parameterwerten α . Punktierter Kurven: verbesserte MO-LCAO mit abstandsabhängigen σ mit verschiedenen Parameterwerten α . Gestrichelte Kurve: Experimentell gefundener Verlauf

eine Energie von $E_0 = -1,27$ at. E. Die Abweichungen der Kurve für andere Abstände mögen am Weglassen des differentiellen Gliedes Gl. (19) liegen, das die Rechnung streng nur bei Gleichgewichtsbedingungen und bei unendlich großen Kernabständen R gelten läßt.

3. Als nächster Schritt wäre eine Untersuchung interessant, wo die Abschirmung σ abstandsabhängig gehalten wird. Wie wir oben sahen, ist für das vereinigte Atom $\sigma = 0,15$, für getrennte Atome 2 H wird $\sigma = 0$. Es liegt also nahe, für Abstände, die dazwischen liegen, R -abhängige Abschirmzahlen einzuführen. Setzen wir danach etwa

$$\lambda = 1 - \frac{\nu \alpha}{\alpha + R} \quad (\nu \text{ etwa } 0,15) \quad (33)$$

ein Ausdruck, der für jedes α die richtigen λ -Werte im Hamilton-Operator in den Grenzfällen $R \rightarrow 0$ oder ∞ gibt, so erhält man für verschiedene Werte α in Fig. 3 dargestellte Energiekurven, wie sie sich einerseits aus der normalen MO-LCAO-Theorie nach Gl. (3), andererseits aus unserer verbesserten Theorie nach Gl. (24) ergeben. Es sei darauf hingewiesen, daß mit dem Ansatz Gl. (33) die effektive Kernladungszahl in den Funktionen beim Übergang zum vereinigten Atom nur die Hälfte des richtigen Wertes erreicht. Man beobachtet, daß die Lage des Kurvenminimums von α unabhängig ist. Andere ν -Werte, wie $\nu = 0,075$, ergeben keine wesentliche Verbesserung.

Diskussion der Ergebnisse

Die in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagenen Verbesserungen der einfachen MO-LCAO-Theorie, bei der die Elektronenwechselwirkung in Form eines Abschirmpotentials berücksichtigt ist, lassen sich in drei Näherungsstufen einteilen, ohne daß in diesem Ordnungsprinzip von vornherein eine Aussage über deren Güte enthalten sein soll. Es sind dies die

1. Stufe: LCAO mit abstandsabhängiger Abschirmzahl σ , definiert etwa durch Gl. (33) mit zwei justierbaren Parametern ν , α . Rechnung s. Fig. 3.

2. Stufe: LCAO mit dem hier beschriebenen verbesserten Energieausdruck $\tilde{\varepsilon}^{(3)}$ nach Gl. (24) mit fester, von R unabhängiger Abschirmzahl σ (ein Parameter). Rechnung s. Fig. 2.

3. Stufe: LCAO mit den verbesserten Energiewerten $\tilde{\varepsilon}^{(3)}$ und abstandsabhängig formulierter Abschirmzahl (zwei Parameter ν , α). Rechnung s. Fig. 3.

Um einen Vergleich der drei beschriebenen Methoden anstellen zu können, nehmen wir als Kriterium für die Güte der Näherung eher das Maß, inwieweit die experimentellen Größen Gleichgewichtsabstand R_0 und -energie E_0 des Wasserstoffmoleküls durch die Theorie gleichzeitig reproduziert werden, als etwa die Frage, ob der ganze Verlauf der Energiekurve gut angepaßt wird. Durch das Weglassen des differentiellen Gliedes Gl. (19) haben wir uns ja in der Theorie nur auf die Verhältnisse bei Gleichgewichtsbedingungen beschränkt. Vergleichen wir nun die Näherungsstufe 1 und 2 unter diesem Gesichtspunkt mit den experimentellen Werten, so läßt sich feststellen, daß Stufe 2 bessere Werte für R_0 und E_0 liefert, obwohl letztere mit nur einem Parameter auskommt. Das gilt natürlich nur insoweit, als wir mit dem in Gl. (33) gemachten Ansatz für die Funktion $\sigma(R)$ rechnen. Ein anderer Ansatz mag zu einem besseren Ergebnis zugunsten der Stufe 1 kommen. Stufe 3 liefert im Vergleich zu 2 zwar eine geringfügige Verbesserung des Gleichgewichtsabstandes R_0 , jedoch geht diese auf Kosten einer wesentlichen Verschlechterung der Gleichgewichtsenergie, obwohl die Parameterzahl erhöht wird. Damit ist auch Stufe 2 der Stufe 3 vorzuziehen, so daß wir die hier entwickelte

Methode des Überwälzens der Kernwechselwirkung auf die potentielle Elektronenenergie als eine Verbesserung der MO-LCAO-Theorie betrachten dürfen, die ohne Einführung weiterer Parameter erreicht wird und, wie wir gesehen haben, auch bessere Werte liefert, als ein mehrparametriger Ansatz nach Gl. (33).

Es bleibt zu untersuchen, ob die vorliegende Methode durch eine andere Wahl der Ansätze oder die Aufhebung einiger Vernachlässigungen noch verbesserungsfähig ist. Man kann etwa

1. einen besseren Mittelwert für ε_i und $\tilde{\varepsilon}_i^{(2)}$ anstelle von Gl. (16) suchen,
2. das differentielle Glied $\frac{\delta \varepsilon_i^{(3)}}{\delta R}$ in Gl. (17) berücksichtigen oder
3. eine bessere Funktion für $\sigma(R)$ statt Gl. (33) wählen.

Auf diese Probleme soll hier nicht mehr eingegangen werden. Es ist fraglich, ob die Methode auf diese Weise im Rahmen eines vernünftigen Rechenaufwandes noch zu verbessern ist. Es ist darüber hinaus zu bedenken, daß die MO-LCAO-Methode eine vereinfachte Form der Einteilchennäherung ist und als solche die Verhältnisse nur sehr grob darstellen kann, so daß weitere Verbesserungen der Struktur des Verfahrens nicht mehr gerecht werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß der hier entwickelte Formalismus auch für schwerere zweiatomige Moleküle und im Prinzip auch für polyatomare Gebilde anwendbar ist, deren Berechnung im Rahmen höherer MO-Näherungen (etwa der ASMO) zu kompliziert wird.

Literatur

- [1] COULSON, C. A.: Proc. Roy. Soc. (London) **A 169**, 413 (1939).
 [2] HELLMANN, H.: Einführung in die Quantenchemie S. 121, Wien: Deuticke 1937.
 [3] LENNARD-JONES, J.: Proc. Roy. Soc. (London) **A 158**, 280 (1937).
 [4] SLATER, J. C.: Physic. Rev. **36**, 57 (1930).

(Eingegangen am 28. Juli 1964)