

Relationes

Über die Berechnung der Elektronenenergie eines Moleküls aus dem Erwartungswert der kinetischen Energie

L. KNÖLL

Theoretisch-Physikalisches Institut der Universität Jena

Eingegangen am 15. Januar 1968

Knowing the mean value of the electronic kinetic energy $T(X_i)$ of a molecule as a function of the nuclear coordinates X_i , it is shown that the electronic energy can be uniquely determined by the virial theorem

$$\sum_i X_i \frac{\partial E}{\partial X_i} + E = -T.$$

The result is

$$E = - \int_0^1 dp T(pX_i).$$

1. Einleitung

Die Schrödingergleichung eines Moleküls mit festgehaltenen Kernen lautet

$$\mathcal{H} \Psi(X_i) = E(X_i) \Psi(X_i). \quad (1)$$

Dabei ist $\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V}(X_i)$ der Hamiltonoperator des Moleküls ohne relativistische Korrekturen und ohne Kern-Kern-Wechselwirkung. \mathcal{T} ist der Operator der kinetischen Energie der Elektronen und $\mathcal{V}(X_i)$ beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander und die der Elektronen mit den Kernen. X_i ($i = 1, \dots, 3N$) bezeichnet die $3N$ kartesischen Koordinaten der N Kerne; die Elektronenkoordinaten sind nicht explizit mit aufgeschrieben worden.

Der Virialsatz für Moleküle mit festgehaltenen Kernen läßt sich in folgender Weise schreiben [1]:

$$\sum_i X_i \frac{\partial E}{\partial X_i} + E = -T(X_i). \quad (2)$$

$T(X_i)$ ist der Erwartungswert der kinetischen Energie der Elektronen:

$$T(X_i) = \langle \Psi(X_i) | \mathcal{T} | \Psi(X_i) \rangle,$$

wobei über die Elektronenkoordinaten integriert wird.

Für Atome geht (2) in

$$E_{\text{At}} = -T_{\text{At}} \quad (3)$$

über, und aus der Kenntnis von T_{At} folgt unmittelbar die von E_{At} . Es erhebt sich jetzt die Frage: Gilt etwas Entsprechendes für Moleküle? Das heißt, kann man bei Kenntnis von T aus der partiellen Differentialgleichung (2) die Elektronenenergie E eindeutig bestimmen? Diese Frage wurde von Prof. R. G. Parr während der Sommerschule über Quantenchemie in Debrecen und Siofok-Balatonszeplak (Ungarn) vom 4.–16. 9. 1967 aufgeworfen.

Im Teil 2 dieser Arbeit wird ein Satz bewiesen, mit dessen Hilfe die Frage positiv beantwortet werden kann. Im Teil 3 werden einige weitere Bemerkungen zu diesem Problem gemacht.

2. Die Berechnung der Elektronenenergie

Wir formulieren folgenden Satz:

$f(X_i)$ sei eine im ganzen $3N$ -dimensionalen Konfigurationsraum beschränkte und integrierbare sowie differenzierbare Funktion. Dann gibt es genau eine Lösung z_r der partiellen Differentialgleichung

$$\sum_i X_i \frac{\partial z}{\partial X_i} + z = f \quad (4)$$

mit der Eigenschaft, daß z_r für $X_i = \alpha X_i^0$ und $\alpha \rightarrow 0$ gegen einen endlichen Grenzwert $z_r(0)$ strebt. z_r hat die Form

$$z_r(X_i) = \int_0^1 dp f(pX_i), \quad (5)$$

und es gilt

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} z_r(\alpha X_i^0) = f(0). \quad (6)$$

Beweis. Durch Differenzieren überzeugt man sich, daß (5) eine Lösung von (4) ist. Für $X_i = \alpha X_i^0$ und $\alpha \rightarrow 0$ wird

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} z_r(\alpha X_i^0) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_0^1 dp f(p\alpha X_i^0) = \int_0^1 dp f(0) = f(0).$$

Andererseits kann jede Lösung von (4) in der Form

$$z = \Phi + z_r$$

dargestellt werden. Dabei ist Φ eine Lösung der zu (4) gehörigen homogenen Differentialgleichung

$$\sum_i X_i \frac{\partial \Phi}{\partial X_i} + \Phi = 0. \quad (7)$$

Außer $\Phi \equiv 0$ sind alle Lösungen von (7) homogene Funktionen vom Grad -1 [2]:

$$\Phi(\beta X_i) = \frac{1}{\beta} \Phi(X_i), \quad (8)$$

sie werden also für $X_i = \alpha X_i^0$ und $\alpha \rightarrow 0$ singularär wie const/α . Daraus folgt aber, daß außer z_r jede andere Lösung von (4) für $X_i = \alpha X_i^0$ und $\alpha \rightarrow 0$ singularär wird. z_r ist also die einzige reguläre Lösung.

Für unser Problem bedeutet der Satz, daß die Energie E dann eindeutig aus T mit Hilfe der Differentialgleichung (2) bestimmt werden kann, wenn T die an f gestellten Bedingungen erfüllt und wenn gefordert wird, daß die Energie für $X_i = \alpha X_i^0$ und $\alpha \rightarrow 0$ endlich bleiben soll. Diese Forderungen sind vom physikalischen Standpunkt aus immer erfüllt. Insbesondere bedeutet die Bedingung für E , daß beim Grenzübergang zum vereinigten Atom die Energie endlich bleibt [3].

Damit ist also unsere eingangs gestellte Frage positiv beantwortet, und die Energie stellt sich dar in der Form

$$E = - \int_0^1 dp T(pX_i) \quad (9)$$

mit

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} E(\alpha X_i^0) = E(0) = - T(0). \quad (10)$$

3. Bemerkungen

a) Die Gl. (10) ist bemerkenswert. Bei dem Grenzübergang zum vereinigten Atom geht (9) also über in den Virialsatz für das vereinigte Atom.

b) Alle Überlegungen sind gleichermaßen für zweiatomige Moleküle gültig. Statt von (2) kann man dann jedoch gleich von

$$R \frac{dE}{dR} + E = -T(R) \quad (11)$$

ausgehen [4] (R ist der Kernabstand). Die einzige für $R \rightarrow 0$ endliche Lösung ist in diesem Falle:

$$E = -\frac{1}{R} \int_0^R dt T(t) = -\int_0^1 dp T(pR). \quad (12)$$

Das ist gerade (9) wegen $T = T(R)$ für zweiatomige Moleküle.

c) In allen praktisch interessierenden Fällen kennt man T ebensowenig wie E . Wenn jedoch ein näherungsweise gültiger Ausdruck für T bekannt ist, kann man (9) auch zur Bestimmung der Energie benutzen.

Falls ein Näherungsausdruck \bar{T} für T nur in einem begrenzten Bereich des Konfigurationsraumes bekannt ist (z. B. in der Umgebung der Gleichgewichtskonfiguration), geht man besser von den allgemeinen Lösungen von (2) bzw. (11)

$$E_{\text{allg.}} = \Phi(X_i) - \int_{X'_{3N}/X_{3N}}^1 dp \bar{T}(pX_i) \quad (X'_{3N} \text{ const.}), \quad (13)$$

bzw.

$$E_{\text{allg.}} = \frac{A}{R} - \int_{R'/R}^1 dp \bar{T}(pR) \quad (R' \text{ const.}) \quad (14)$$

für zweiatomige Moleküle aus. A ist eine Konstante und $\Phi(X_i)$ eine homogene Funktion vom Grad -1 . Beide müssen nun in einer physikalisch sinnvollen Weise festgelegt werden. Die so erhaltenen Energien \bar{E} sind natürlich nur in einem gewissen Teilgebiet des Konfigurationsraumes gute Näherungsausdrücke für die exakten Energien E .¹

Bei diesem Verfahren können in (13) Terme auftreten, die nicht rotations- und translationsinvariant sind (starre Verschiebung des ganzen Moleküls). Diese Glieder sind jedoch homogene Funktionen vom Grad -1 und können durch eine geeignete Wahl von Φ zum Verschwinden gebracht werden.

d) Die Gesamtenergie eines Moleküls mit festgehaltenen Kernen,

$$W = E + Q \quad (15)$$

(Q ist die Coulomb-Wechselwirkung der Kerne untereinander), ist auch Lösung von (2), weil Q eine homogene Funktion vom Grad -1 ist.

e) Mit $E = T + V$ kann man die Differentialgleichung (2) in

$$\sum_i X_i \frac{\partial E}{\partial X_i} + 2E = V \quad (16)$$

¹ Vgl. z. B. [5]. Die dort in Gl. (2) angegebene Lösung ist der unsrigen [Gl. (14)] bei geeigneter Wahl der Konstanten äquivalent.

umschreiben. Ähnliche Argumente wie für (2) ergeben folgende eindeutige Darstellung der Energie durch V , den Erwartungswert der potentiellen Energie \mathcal{V} :

$$E = \int_0^1 dp p V(p X_i), \quad (17)$$

und es folgt

$$E(0) = \frac{1}{2} V(0). \quad (18)$$

Herrn Prof. R. G. Parr danke ich für die Fragestellung und Diskussionen. Herrn Prof. G. Weber und Herrn Dr. R. Güther möchte ich ebenfalls für Diskussionen danken.

Literatur

1. Clinton, W. L.: J. chem. Physics **33**, 1603 (1960).
2. Naas, J., u. H. L. Schmid: Mathematisches Wörterbuch, Band I, Seite 745. Berlin: Akademie-Verlag GMBH, Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft 1961.
3. Preuss, H.: Quantentheoretische Chemie I, Seite 22. Mannheim: Bibliographisches Institut 1963. Bingel, W. A.: Z. Naturforsch. **12a**, 59 (1957).
4. Eyring, H., J. Walter, and G. E. Kimball: Quantum Chemistry, Seite 357. New York: John Wiley & Sons, INC., London: Chapman & Hall, LTD. 1949.
5. Parr, R. G., and R. S. Borkman: J. chem. Physics **46**, 3683 (1967).

Dr. L. Knöll
Theoretisch-Physikalisches Institut
der Friedrich-Schiller-Universität
X 69 Jena, Max-Wien-Platz 1