

Der Elektronendichtequotient zweiatomiger Moleküle

I. Allgemeine Theorie und deren Anwendung auf das δ -Modell

W. A. Bingel und B. Klahn

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Göttingen

Eingegangen am 1. August 1972

The Electron-Density Quotient of Diatomic Molecules

I. General Theory and Its Application to the δ -Function Model

The electron-density quotient ($DQ =$ quotient of the electronic densities at the nuclei) of a diatomic molecule is discussed as a function of internuclear distance.

In part I of this paper a method for the calculation of the DQ using united-atom perturbation theory is given. For that purpose the λ -theory and the μ -theory developed by Byers-Brown is used.

In a model calculation the DQ is then calculated in two ways: firstly with the δ -function-model in its rigorous version, secondly by a perturbational approach to it. The R -expansions of the different calculations are compared with each other.

Es wird der Dichtequotient ($DQ =$ Verhältnis der Elektronendichten an den Orten der Atomkerne) eines zweiatomigen Moleküls in Abhängigkeit vom Abstand R der Atomkerne untersucht.

Im Teil I dieser Arbeit wird gezeigt, wie man den DQ störungstheoretisch – ausgehend vom vereinigten Atom – ermitteln kann. Dazu wird die λ -Theorie und die Byers-Brownsche μ -Theorie verwendet.

Der DQ wird dann in einer Modellrechnung an Hand des δ -Modells exakt und störungstheoretisch berechnet. Die R -Entwicklungen der verschiedenen Rechnungen werden miteinander verglichen.

1. Einleitung und Problemstellung

Die meisten Autoren, die sich mit quantenchemischen Rechnungen an zweiatomigen Molekülen befassen, haben es sich zur Aufgabe gemacht, die Energiepotentialkurven eines Moleküls für verschiedene Zustände zu berechnen. Auch für die Bestimmung anderer Moleküleigenschaften, wie Dipol- und Übergangsmomente, sind Rechenmethoden angegeben worden [1]. Dagegen befaßt sich unseres Wissens keine der bisher publizierten Arbeiten mit dem Verhalten der *Elektronendichte an den Kernorten* eines zweiatomigen Moleküls.

Ist $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ die elektronische Wellenfunktion eines zweiatomigen Moleküls AB mit N Elektronen, so ist die Gesamtelektronendichte am Ort r_1

$$\varrho(r_1) = N \int |\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N. \quad (1)$$

Dabei erstreckt sich die Integration in (1) über die Ortskoordinaten des 2-ten bis N -ten Elektrons und über alle Spinkoordinaten. Sie entfällt für Moleküle mit nur einem Elektron. Bezeichnen nun r_A und r_B die Orte der Atomkerne A und B des betrachteten Moleküls, so erhalten wir für die Elektronendichten an den Kernorten ϱ_A und ϱ_B nach (1)

$$\varrho_A := \varrho(r_1 = r_A); \quad \varrho_B := \varrho(r_1 = r_B). \quad (2)$$

Wir wollen uns in dieser Arbeit nun nicht mit den Dichten ϱ_A und ϱ_B direkt sondern mit ihrem Verhältnis, dem *Dichtequotienten* ϱ_B/ϱ_A (DQ) befassen, nach

(1) und (2) also mit dem Ausdruck

$$\frac{\varrho_B}{\varrho_A} = \frac{\left\{ \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \right\}_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_B}}{\left\{ \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \right\}_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_A}}. \quad (3)$$

Ist R der Abstand der Kerne A und B, d.h. $R = |\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B|$, so gilt

$$\lim_{R \rightarrow 0} (\varrho_B / \varrho_A) = 1, \quad (4)$$

denn in der Grenze $R=0$ befinden sich beide Kerne am gleichen Ort ($\mathbf{r}_A = \mathbf{r}_B$), so daß (4) aus (3) folgt.

Ferner erscheint es physikalisch einleuchtend, daß die Elektronendichte am Kern mit der größeren Kernladung den größeren Wert besitzt. Sind also Z_A und Z_B die Ladungen der beiden Atomkerne A und B und ist (was stets vorausgesetzt werden soll) $Z_A > Z_B$, so sollte $\varrho_A > \varrho_B$ gelten, für den DQ also

$$\varrho_B / \varrho_A < 1 \quad (R \neq 0, Z_A > Z_B). \quad (5)$$

Bewiesen worden ist dies jedoch unseres Wissens bisher nicht. Es ist klar, daß im homonuklearen Fall ($Z_A = Z_B$) die Elektronendichten an den beiden Kernen gleich sind ($\varrho_A = \varrho_B$), so daß für den DQ

$$\varrho_B / \varrho_A \equiv 1 \quad (\text{für alle } R \text{ und } Z_A = Z_B) \quad (6)$$

folgt. Daher brauchen wir den homonuklearen Fall in unserer Diskussion des DQ nicht weiter betrachten.

Der DQ hat weiterhin die Eigenschaft, daß er bei Vertauschung der Kernladungen Z_A und Z_B in seinen Kehrwert übergeht. Denn bei dieser Vertauschung geht offenbar ϱ_A in ϱ_B über und umgekehrt.

Um die genaue Abhängigkeit des DQ vom Kernabstand R und den Kernladungen Z_A, Z_B herauszufinden, ist es nun unerläßlich, die Wellenfunktion Ψ des Moleküls exakt oder genähert zu bestimmen. Dann erst kann man den DQ nach (3) berechnen.

Im allgemeinen kann die Wellenfunktion nur genähert bestimmt werden. Welches Näherungsverfahren dabei geeignet ist, hängt vom Bereich des Kernabstandes ab, der untersucht werden soll. Für $R = \infty$ etwa beschreiben wir das Molekül durch die Wellenfunktionen der *getrennten Atome* und erhalten so in einfacher Weise ϱ_A und ϱ_B als die Dichten der getrennten Atome an ihrem Kern. Um nun auch den Bereich großer bis mittlerer Kernabstände ($R < \infty$) zu erfassen, kann man eine Störungsrechnung durchführen, die in nullter Näherung gerade die *getrennten Atome* ($R = \infty$) beschreibt.

Für den Fall kleiner bis mittlerer Kernabstände dagegen empfiehlt sich die Verwendung einer Störungsrechnung, die vom anderen Extrem, dem „*vereinigten Atom*“ (UA = United Atom), ausgeht. Dabei denkt man sich ein zweiatomiges Molekül aus einem einzigen Atom, dem UA, mit der Kernladung

$$Z = Z_A + Z_B \quad (7)$$

durch „Aufspalten“ des Kerns entstanden. Man darf annehmen, daß solch eine Störungsrechnung für hinreichend kleine R zu brauchbaren Resultaten führt.

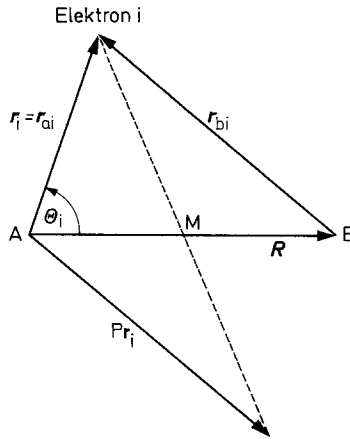


Fig. 1. Koordinatensystem für das zweiatomige Molekül AB

In dieser Arbeit (Teil I und II) soll vor allem der Fall kleiner Kernabstände behandelt werden. Wir gehen deshalb zunächst genauer darauf ein, wie die angedeutete UA-Störungstheorie sinnvoll durchzuführen ist. Dabei sollen zwei Methoden besprochen werden: die „ λ -Theorie“ und die von Byers-Brown [2] neu eingeführte „ μ -Theorie“.

2. Hamiltonoperator und Q -Symmetrie

Es sei AB ein zweiatomiges Molekül mit den Kernladungen Z_A, Z_B und N Elektronen; der Kern A befinde sich am Ort $\mathbf{r}_A = \mathbf{0}$, der Kern B am Ort $\mathbf{r}_B = \mathbf{R}$; $\mathbf{r}_i \equiv \mathbf{r}_{ai}$ und \mathbf{r}_{bi} seien die Ortsvektoren (r_i, r_{bi} deren Beträge) des i -ten Elektrons vom Kern A bzw. B aus (vgl. Fig. 1) und r_{ij} der Abstand zwischen dem i -ten und j -ten Elektron.

Dann ist der nichtrelativistische elektronische Hamiltonoperator dieses Moleküls in atomaren Einheiten:

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - Z_A/r_i - Z_B/r_{bi} \right) + \sum_{i<j} 1/r_{ij} \quad (8)$$

und der zu diesem Operator gehörige Energieeigenwert E und die Wellenfunktion Ψ sind Lösung der Schrödingergleichung

$$H\Psi = E\Psi. \quad (9)$$

Wir führen nun den Operator P ein, der in der noch zu besprechenden Byers-Brownschen μ -Theorie eine wesentliche Rolle spielt. Dieser Operator invertiert alle Elektronenkoordinaten am Molekülmittelpunkt M (vgl. Fig. 1), es gilt also für eine beliebige Funktion $f(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$

$$Pf(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = f(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{R} - \mathbf{r}_N). \quad (10)$$

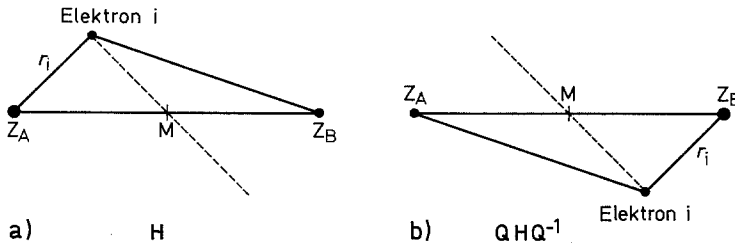


Fig. 2.a Zweiatomiges Molekül ($Z_A > Z_B$) zum Hamiltonoperator H nach Gl. (8). b Zweiatomiges Molekül ($Z_A > Z_B$) zum Hamiltonoperator QHQ^{-1}

P ist ein hermitescher, unitärer Operator, und es gilt $P^2 = 1$, was mit (10) leicht einzusehen ist. Ferner sei I ein Operator, der die Kernladungen vertauscht, d.h. es ist

$$IZ_A = Z_B, IZ_B = Z_A. \quad (11)$$

Auch für den Operator I gilt die Beziehung $I^2 = 1$, denn zweimaliges Vertauschen der Kernladungen führt zum Ausgangsmolekül zurück.

Der Hamiltonoperator H ist für $Z_A \neq Z_B$ weder gegen Inversion der Elektronenkoordinaten am Molekülmittelpunkt noch gegen Vertauschung der Kernladungen invariant, wohl aber gegen beide Operationen *gleichzeitig*, d.h. gegen den Operator¹

$$Q = PI = IP. \quad (12)$$

Es unterscheiden sich nämlich die Moleküle, die durch die Operatoren H (Fig. 2a) und durch QHQ^{-1} (Fig. 2b) beschrieben werden, lediglich durch ihre räumliche Orientierung, so daß zu beiden derselbe elektronische Hamiltonoperator

$$H = QHQ^{-1} \quad (13)$$

gehört. Wegen der Vertauschbarkeit der Operatoren H und Q [s. Gl. (13)] ist Ψ nun nicht nur Eigenfunktion von H [vgl. (9)], sondern auch von Q zum Eigenwert q :

$$Q\Psi = q\Psi. \quad (14)$$

Wegen $Q^2 = 1$ (was aus $P^2 = 1$ und $I^2 = 1$ folgt) hat q die Werte

$$q = \pm 1. \quad (15)$$

Für das UA wird offenbar $Q = P$, so daß q die elektronische Parität des betrachteten UA-Zustandes bedeutet.

Die „ Q -Symmetrie“ der Wellenfunktion Ψ , charakterisiert durch Gl. (14), ist offenbar eine besondere Eigenschaft aller zweiatomigen Moleküle. Berechnet man Ψ störungstheoretisch, so ist es wünschenswert, daß die Q -Symmetrie in jeder

¹ Der Operator Q wird erstmalig von Wigner u. Witmer [3] verwendet im Zusammenhang mit Wellenfunktionen, die die Rotations-, Schwingungs- und elektronischen Zustände eines Moleküls beschreiben.

Ordnung der Störungstheorie erfüllt ist. Diese Bedingung wird von der Byers-Brownschen μ -Theorie erfüllt (s. S. 47). Wir erwarten deshalb, daß sich diese Theorie auch zur Berechnung des DQ besonders eignet.

3. λ - und μ -Theorie

Zur Durchführung einer UA-Störungstheorie ist zunächst der Hamiltonoperator H in einen ungestörten Operator H_0 , der das UA beschreibt, und in einen Störoperator λV (λ : Störungsparameter) aufzuteilen. Dabei soll sich das UA am Ort des Kernes mit der größeren Ladung, also am Ort des Kernes A, befinden. Mit dieser Festlegung folgen wir der Konvention von Byers-Brown [2].

Offenbar ist nun

$$H_0 := \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - Z/r_i \right) + \sum_{i<j} 1/r_{ij} \quad (16)$$

der Hamiltonoperator eines Atoms mit der Kernladung $Z = Z_A + Z_B$ und N Elektronen am Ort des Kernes A und damit der Hamiltonoperator des UA. Führen wir als Störungsoperator V und Parameter λ

$$V = Z \sum_{i=1}^N (1/r_i - 1/r_{bi}) \quad (17)$$

$$\lambda = Z_B/Z \quad (18)$$

ein, so läßt sich der Hamiltonoperator (8) in der Form

$$H = H_0 + \lambda V \quad (19)$$

schreiben.

Die physikalische Bedeutung der Zerlegung (19) kann man sich mit Hilfe von Fig. 3 klarmachen, wenn man sich den Störungsparameter λ von $\lambda = 0$ über $\lambda = Z_B/Z$ bis nach $\lambda = 1$ variiert denkt: Für $\lambda = 0$ ist die gesamte Kernladung Z des Moleküls bei A (s. Fig. 3 oben). Im Falle $\lambda = 1$ wird durch (19) das andere Extrem beschrieben, daß sich nämlich das UA und damit auch die gesamte Kernladung Z am Ort des Kernes B befindet (s. Fig. 3 unten). Zwischen diesen beiden Extremfällen liegt gerade das Molekül AB, das mit $\lambda = Z_B/Z$ durch die Zerlegung

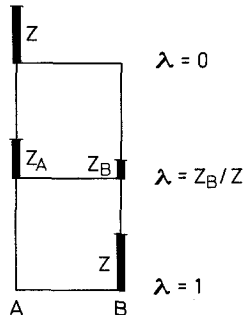


Fig. 3. Zeichnung zum Verständnis der Zerlegung des Hamiltonoperators nach Gl. (19)

(19) beschrieben wird. In diesem Fall hat der Kern A die Ladung Z_A und der Kern B die Ladung Z_B (s. Fig. 3 Mitte).

Zur Durchführung einer UA-Störungsrechnung ist der Energieeigenwert E und die Wellenfunktion Ψ nach dem Störungsparameter λ zu entwickeln:

$$E = E_0^{(\lambda)} + \lambda E_1^{(\lambda)} + \lambda^2 E_2^{(\lambda)} + O(\lambda^3), \quad (20a)$$

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + O(\lambda^3). \quad (20b)$$

Dabei berechnen sich die Störungsenergien und -funktionen $E_0^{(\lambda)}, E_1^{(\lambda)}, \dots, \Psi_0, \Psi_1, \dots$ nach den bekannten Gleichungen der Rayleigh-Schrödingerschen Störungstheorie (s. z.B. [4]). $E_0^{(\lambda)}$ und Ψ_0 sind gerade die Energie und die Wellenfunktion des UA.

Die hier beschriebene „ λ -Theorie“ – eine Bezeichnung, die auf Byers-Brown [2] zurückgeht – hat jedoch vor allem zwei Mängel:

1) Die λ -Entwicklung der Energie (20a) ist *nicht* symmetrisch in den Kernladungen, was auf den in Z_A und Z_B unsymmetrischen Störungsparameter λ zurückzuführen ist [s. Gl. (18)].

2) Die λ -Entwicklung der Wellenfunktion besitzt *keine* Q -Symmetrie, wenn man sie bei einer beliebigen Ordnung abbricht. Die Q -Symmetrie ist nicht einmal für das erste Glied der Entwicklung, nämlich die UA-Funktion Ψ_0 , erfüllt. Denn wendet man den Operator $Q = PI$ auf die am Kern A zentrierte Funktion Ψ_0 an, so erhält man wegen des Operators P eine am Kern B zentrierte Funktion, so daß Ψ_0 nicht Eigenfunktion von Q sein kann.

Diese Mängel vermeidet man mit der μ -Theorie, die nun besprochen werden soll. Byers-Brown [2] führte eine *neue* Wellenfunktion ψ ein, aus der die exakte Wellenfunktion Ψ mit dem Transformationsoperator

$$A = 1 - \lambda + \lambda qP = Z^{-1}(Z_A + Z_B qP) \quad (21)$$

durch die Gleichung

$$\Psi = A\psi \quad (22)$$

gewonnen werden kann. Für die neue Wellenfunktion ψ läßt sich eine transformierte Schrödingergleichung angeben. Sie hat die Form (vgl. [2])

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (23)$$

wobei

$$\mathcal{H} = H_0 + \mu V(1 - qP) \quad (24)$$

und

$$\mu = \lambda(1 - \lambda) = Z_A Z_B / Z^2 \quad \text{ist.} \quad (25)$$

Obleich \mathcal{H} kein hermitescher Operator ist, sind seine Eigenwerte reell, denn \mathcal{H} hat *dieselben* Eigenwerte wie der hermitesche Operator H .

Betrachten wir nun $V(1 - qP)$ als neuen Störungsoperator und μ als Störungsparameter, so erhalten wir als μ -Entwicklung von Energie und Wellenfunktion

$$E = E_0^{(\mu)} + \mu E_1^{(\mu)} + \mu^2 E_2^{(\mu)} + O(\mu^3), \quad (26a)$$

$$\psi = \psi_0 + \mu \psi_1 + \mu^2 \psi_2 + O(\mu^3). \quad (26b)$$

Für die Störungsenergien und -Funktionen gelten auch hier die Gleichungen der Rayleigh-Schrödingerschen Störungstheorie.

$E_0^{(\mu)}$ und ψ_0 sind als Eigenwert und -funktion von H_0 identisch mit den entsprechenden Größen der λ -Theorie, d.h. es ist $E_0^{(\mu)} = E_0^{(\lambda)}$ und $\psi_0 \equiv \Psi_0$. Man kann ferner zeigen, daß auch $E_1^{(\mu)} = E_1^{(\lambda)}$ ist. Wir brauchen deshalb bei diesen Größen zwischen λ - und μ -Theorie nicht zu unterscheiden und schreiben ϕ_0 statt $\psi_0 \equiv \Psi_0, E_0$ statt $E_0^{(\mu)} = E_0^{(\lambda)}$ und E_1 statt $E_1^{(\mu)} = E_1^{(\lambda)}$.

Besonders wichtig ist nun die Tatsache, daß die für die λ -Theorie angeführten Mängel für die μ -Theorie nicht bestehen:

1) Die μ -Entwicklung der Energie (26a) ist wegen des in Z_A und Z_B symmetrischen Störungsparameters μ [s. Gl. (25)] in den Kernladungen symmetrisch.

2) Ferner besitzt die störungstheoretisch berechnete Wellenfunktion $\Psi = \lambda(\psi_0 + \mu\psi_1 + \dots)$ die Q -Symmetrie, gleichgültig, nach welcher Ordnung die Störungsreihe (26b) abgebrochen wird (zum Beweis s. Byers-Brown [2]).

Wie zu erwarten, erweist sich die μ -Entwicklung (26a) der λ -Entwicklung (20a) bei numerischen Rechnungen als erheblich überlegen, wenn man die Störungsentwicklungen jeweils nach der ersten Ordnung abbricht (s. [2]). Wir werden sehen, daß diese Überlegenheit der μ -Theorie nicht nur bei der Berechnung der Energie sondern auch bei der Berechnung des DQ besteht.

4. Die Berechnung des DQ in λ - und μ -Theorie

Setzen wir die λ -Entwicklung von Ψ (20b) in die Gl. (3) für den DQ ein, so erhalten wir mit $\mathbf{r}_A = \mathbf{0}$ und $\mathbf{r}_B = \mathbf{R}$ (vgl. Fig. 1)

$$\frac{\varrho_B}{\varrho_A} = \frac{\left\{ \int |\Psi_0 + \lambda \Psi_1 + 0(\lambda^2)|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \right\}_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}}}{\left\{ \int |\Psi_0 + \lambda \Psi_1 + 0(\lambda^2)|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \right\}_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{0}}} \quad (27)$$

Ebenso erhalten wir in der μ -Theorie mit (3), (22) und (26b)

$$\frac{\varrho_B}{\varrho_A} = \frac{\left\{ \int |\lambda(\psi_0 + \mu\psi_1 + 0(\mu^2))|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \right\}_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}}}{\left\{ \int |\lambda(\psi_0 + \mu\psi_1 + 0(\mu^2))|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N \right\}_{\mathbf{r}_1 = \mathbf{0}}} \quad (28)$$

Brechen wir die λ - bzw. μ -Entwicklung in (27) bzw. (28) nach der nullten Näherung ab, verwenden wir also zur Berechnung des DQ nur die UA-Funktion $\phi_0 (\equiv \Psi_0 \equiv \psi_0)$, so nennen wir das Ergebnis den „ DQ in nullter Näherung“ und schreiben dafür $(\varrho_B/\varrho_A)_0$. Brechen wir die jeweilige Entwicklung erst nach der ersten Näherung ab, wird also auch die Störungsfunktion erster Ordnung (Ψ_1 bzw. ψ_1) bei der Berechnung des DQ berücksichtigt, so nennen wir das Ergebnis den „ DQ in erster Näherung“ und schreiben $(\varrho_B/\varrho_A)_1$.

Die Störungsfunktionen nullter und erster Ordnung bestimmen sich, wie schon bemerkt wurde, aus den Rayleigh-Schrödingerschen Störungsgleichungen. Diese lassen sich für λ - und μ -Theorie mit Hilfe des Parameters p so zusammenfassen:

$$(H_0 - E_0)\phi_0 = 0, \quad (29a)$$

$$E_1 = \langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle, \quad (29b)$$

$$(H_0 - E_0)\phi_1 = [E_1 - V(1 - pP)]\phi_0, \quad (29c)$$

$$E_2 = \langle \phi_0 | V(1 - pP) | \phi_1 \rangle - E_1 \langle \phi_0 | \phi_1 \rangle \quad (29d)$$

wobei

$$\phi_0 \equiv \Psi_0 \equiv \psi_0, E_0 = E_0^{(\lambda)} = E_0^{(\mu)}, E_1 = E_1^{(\lambda)} = E_1^{(\mu)}.$$

$$\text{Für } p=0(\lambda\text{-Theorie}) \text{ ist } \begin{cases} \phi_1 \equiv \Psi_1 \\ E_2 = E_2^{(\lambda)}. \end{cases} \quad (30a)$$

$$\text{Für } p=q(\mu\text{-Theorie}) \text{ ist } \begin{cases} \Phi_1 \equiv \psi_1 \\ E_2 = E_2^{(\mu)}. \end{cases} \quad (30b)$$

Wir sind nunmehr in der Lage, den DQ störungstheoretisch zu berechnen, indem wir zunächst die Gl. (29a-c) lösen und dann den DQ nach (27) bzw. (28) berechnen.

5. Das δ -Modell

Es ist jedoch schon verhältnismäßig aufwendig, die Störungsgleichungen (29a-d) selbst für einfache Moleküle wie etwa HeH^+ oder HeH zu lösen. Exakt durchführbar ist eine solche Rechnung ohnehin nur für Moleküle mit nur *einem* Elektron wie z.B. HeH^{2+} . Deshalb ist es vorteilhaft, den DQ zunächst an Hand eines Modells, des δ -Modells, zu bestimmen. Das δ -Modell gestattet es nämlich, den DQ und seine R -Reihenentwicklung exakt anzugeben sowie auch die störungstheoretische Behandlung unserer Aufgabe [also die Lösung von (29a-d) und die Berechnung des DQ nach (27, (28))] exakt durchzuführen.

Das δ -Modell, das schon von Frost [5], Hund [6] und anderen Autoren diskutiert worden ist, wird durch den Hamiltonoperator

$$H^\delta = -\frac{1}{2}d^2/dx^2 - Z_A\delta(x - R/2) - Z_B\delta(x + R/2) \quad (31)$$

beschrieben. Offenbar handelt es sich um ein lineares Modellsystem, das einem zweiatomigen Molekül mit einem Elektron entspricht [vgl. mit dem Hamiltonoperator (8)]. Dabei sind die Kernladungen Z_A und Z_B auf der x -Achse bei $x = R/2$ (Kern A) und bei $x = -R/2$ (Kern B) angeordnet (vgl. Fig. 4). An die Stelle der

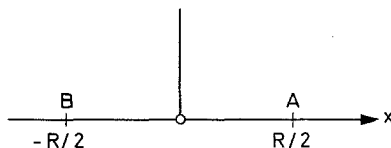


Fig. 4. Koordinatensystem für das δ -Modell

Coulomb-Potentiale sind δ -Funktionen getreten. Da der Mittelpunkt M dieses δ -Modells, anders als bei den Molekülen, im Nullpunkt des Koordinatensystems (d.h. der x -Achse) gewählt worden ist, bewirkt der unter (10) eingeführte Operator P eine Vorzeichenumkehr von x . Für eine beliebige Funktion $f(x)$ gilt somit

$$Pf(x) = f(-x). \quad (32)$$

Die zum δ -Modell gehörige Wellenfunktion Ψ ist Lösung der Eigenwertgleichung $H^\delta\Psi = E\Psi$ und läßt sich exakt bestimmen. Als Lösung dieser Gleichung für E

und Ψ findet man (wobei $q = \pm 1$ der Eigenwert des Operators Q ist)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N_q}} \{e^{-c_q|x-R/2|} + qe^{-c_q|x+R/2|}\}, \quad (33)$$

$$E = -c_q^2/2. \quad (34)$$

Der Energieparameter c_q ist Lösung der transzendenten Gleichung

$$\exp(-2c_q R) = (c_q - Z_A)(c_q - Z_B)/(Z_A Z_B) \quad (35)$$

und es gilt für γ_q und N_q

$$\gamma_q = \left(\frac{(c_q - Z_B)Z_A}{(c_q - Z_A)Z_B} \right)^{1/2} \quad (36)$$

$$N_q = \{1 + \gamma_q^2 + 2q\gamma_q(1 + c_q R)e^{-c_q R}\} / c_q. \quad (37)$$

N_q ist so gewählt, daß die Wellenfunktion auf 1 normiert ist, d. h. $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$.

Wie man mit den Gl. (33), (12), (11), (32), (36) und (37) leicht nachweist, besitzt die Wellenfunktion Ψ für das δ -Modell genau wie die Wellenfunktion eines Moleküls die Q -Symmetrie (14).

Ferner besitzt die Wellenfunktion des δ -Modells (33) an den beiden Kernen eine unstetige Ableitung, oder, wie man auch sagt, eine „Spitze“ bzw. einen „cusp“. Für solch einen „cusp“ kann hier wie für Moleküle (s. [7]) eine „cusp“-Bedingung angegeben werden, die derjenigen für Moleküle formal sehr ähnlich ist. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß das δ -Modell für unsere Überlegungen ein geeignetes Modell ist.

Einen Überblick über den für alle exakten Rechnungen wesentlichen Energieparameter c_q kann man aufgrund von Gl. (35) gewinnen. Gl. (35) kann für jeden beliebigen aber festen Wert R nach c_q aufgelöst werden. Dies soll für zwei repräsentative Kernabstände R_1 und R_2 mit $R_1 < R_2$ durch ein graphisches Verfahren geschehen:

Man trägt die Funktionen $f_1(c, R) = \exp(-2cR)$ und

$$f_2(c) = (c - Z_A)(c - Z_B)/(Z_A Z_B)$$

mit dem Kernabstand R als Parameter in einem Diagramm über c auf. c_q ergibt sich wegen (35) dann als Schnittpunkt beider Kurven (vgl. Fig. 5). Nach Fig. 5 ergeben sich als Lösung von (35) entweder ein oder zwei Werte für c_q , je nachdem, ob R hinreichend klein ist (wie R_1) oder hinreichend groß (wie R_2). Dabei ist der größere der beiden c_q -Werte für beliebige Kernabstände R vorhanden; dieser Wert ist stets größer als Z_A und gehört zur Wellenfunktion Ψ mit $q = +1$.

Die zweite nur bei hinreichend großen Kernabständen existente Lösung c_q von (35) ist stets kleiner als Z_B und gehört zur Wellenfunktion $q = -1$. Es ist also

$$c_{-1} < Z_B < Z_A < c_{+1}. \quad (38)$$

Erst mit (38) ist die Gleichung (33) vollständig bestimmt.

Da nun die Wellenfunktion exakt bekannt ist, läßt sich auch der DQ exakt nach (3) bestimmen. Den Vektoren r_A und r_B in (3) entsprechen beim δ -Modell

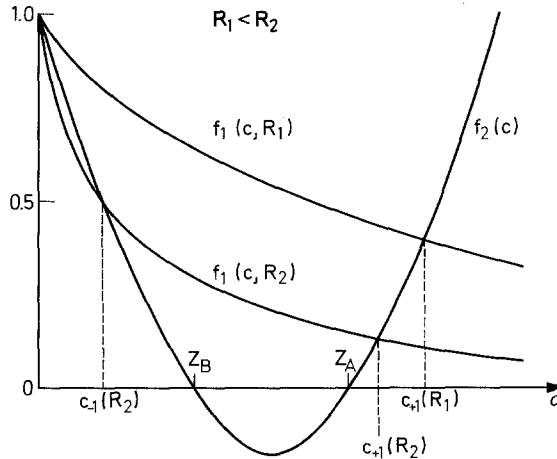


Fig. 5. Diagramm zur graphischen Bestimmung des Energieparameters c_q bei zwei verschiedenen Kernabständen R_1 und R_2 nach Gl. (35)

die Koordinaten $x = R/2$ und $x = -R/2$, so daß für den DQ folgt

$$\frac{\varrho_B}{\varrho_A} = \frac{\Psi^2(x = -R/2)}{\Psi^2(x = +R/2)}. \quad (39)$$

Setzen wir Ψ von Gl. (33) in (39) ein, so erhalten wir nach einfachen Umformungen unter Zuhilfenahme von (35) und (36)

$$\frac{\varrho_B}{\varrho_A} = \frac{(c_q - Z_A)Z_A}{(c_q - Z_B)Z_B}. \quad (40)$$

Damit läßt sich der DQ nun in Abhängigkeit vom Kernabstand numerisch praktisch beliebig genau bestimmen, indem man die transzendente Gl. (35) durch ein geeignetes Iterationsverfahren für c_q auflöst und das so bestimmte c_q in (40) einsetzt. Dies ist für den Fall $Z_A = 2$ und $Z_B = 1$ als Modell für das Molekül HeH^{2+} und für $q = +1$ geschehen. Das Ergebnis ist in Fig. 6 aufgetragen. Wie erwartet, ergibt sich eine Kurve, die für $R \rightarrow 0$ gegen 1 geht und deren Werte für $R > 0$ kleiner als 1 sind.

Für $R \rightarrow \infty$ geht die Kurve des DQ gegen 0. Dieses Verhalten ist auf Grund der Gl. (35) und (40) klar, denn offenbar wird (35) für $R \rightarrow \infty$ durch $c_{+1} = Z_A$ gelöst, so daß $\varrho_B/\varrho_A = 0$ nach Gl. (40) folgt. Die physikalische Bedeutung dieses Verhaltens liegt darin, daß sich das durch das δ -Modell beschriebene Teilchen für große R nur in der Nähe des Kernes A mit der größeren Ladung aufhält und die Ladungsdichte am Kern B daher gegen 0 geht.

Dieses Verhalten wird sich auch für Moleküle mit *einem* Elektron ergeben. Denn das eine Elektron kann sich für $R \rightarrow \infty$ ebenfalls nur in der Nähe *eines* Kernes aufhalten.

Es müssen nun noch einige Bemerkungen zu den beim δ -Modell verwendeten Einheiten gemacht werden: Offenbar ist der Hamiltonoperator des δ -Modells

H^δ [Gl. (31)] dimensionslos geschrieben. Man kann sich H^δ aus dem Operator

$$(H^\delta)' = -\hbar^2/(2m) \cdot d^2/dx^2 - Ze^2 [\delta(x - R/2) + \delta(x + R/2)]$$

durch Einführung atomarer Einheiten entstanden denken, wie das auch für den Hamiltonoperator eines Moleküls bekannt ist. Geht man nun bei Rechnungen an Molekülen vom dimensionslosen Hamiltonoperator aus, so erhält man bekanntlich alle berechneten Größen in atomaren Einheiten. Ebenso erhalten wir auch beim δ -Modell alle Größen in atomaren Einheiten, da wir vom dimensionalen Operator H^δ und nicht von $(H^\delta)'$ ausgehen.

6. Die R -Entwicklung der Energie und des DQ beim δ -Modell

Um das Verhalten der Energie und des DQ für kleine R herauszufinden, entwickeln wir beide Größen in eine Potenzreihe nach R . Dazu brauchen wir die R -Entwicklung von c_q . Da für kleine R nur die Lösung für $q = +1$ existiert, müssen wir uns auf c_{+1} beschränken.

Wie man an Hand von Gl. (35) sofort sieht, ist $c_{+1}(R=0) = Z$, so daß $c_{+1}(R)$ die Entwicklung

$$c_{+1}(R) = Z + \sum_{n=1}^{\infty} a_n R^n \quad (41)$$

mit noch zu bestimmenden Koeffizienten a_n besitzt. Die Koeffizienten bestimmen wir, indem wir (35) links und rechts nach c_q entwickeln, die R -Entwicklung (41) für c_{+1} einsetzen und auf gleiche Potenzen von R abgleichen. Wir erhalten dann

$$c_{+1}(R) = Z \{1 - 2\mu ZR + 2\mu(ZR)^2 - \frac{4}{3}\mu(3\mu + 1)(ZR)^3 + 0(R^4)\}. \quad (42)$$

Setzen wir nun (42) in (34) bzw. (40) ein und entwickeln die entstehenden Ausdrücke wiederum nach R , so erhalten wir als exakte R -Reihenentwicklung der Energie und des DQ

$$E = -(Z^2/2) \cdot \{1 - 4\mu ZR + 4\mu(\mu + 1)(ZR)^2 - \frac{8}{3}\mu(6\mu + 1)(ZR)^3 + 0(R^4)\}, \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \varrho_B/\varrho_A &= 1 - 2(Z_A - Z_B)R + 2(Z_A - Z_B)^2 R^2 \\ &\quad - \frac{4}{3}(Z_A - Z_B)(Z_A^2 + Z_A Z_B + Z_B^2)R^3 + 0(R^4) \end{aligned} \quad (44)$$

und für den Spezialfall $Z_A = 2, Z_B = 1$ als Modell für HeH^{2+}

$$\varrho_B/\varrho_A = 1 - 2R + 2R^2 - \frac{28}{3}R^3 + 0(R^4). \quad (45)$$

In der Entwicklung für die Energie tritt – anders als bei Molekülen (s. [8]) – ein in R lineares Glied auf. Man kann aber von einem so einfachen Modell auch nicht erwarten, daß alle Eigenschaften der Moleküle richtig beschrieben werden. Die Entwicklung (45) ist bis zum in R quadratischen Glied in Fig. 6 mit eingezeichnet. Man erkennt, daß die R -Entwicklung nur für sehr kleine R ($R < 0.2$) eine brauchbare Approximation des DQ liefert. Dies liegt wohl an der langsamen Konvergenz der Reihe (45); denn die Entwicklungskoeffizienten bilden dem Betrage nach eine wachsende Folge.

7. Störungstheoretische Bestimmung der Energie und des DQ für das δ -Modell

Wenn wir – was im Teil II dieser Arbeit geschehen soll – den DQ störungstheoretisch mit Hilfe von λ - und μ -Theorie für Moleküle berechnen wollen, müssen wir uns über die Qualität des angewandten Verfahrens im klaren sein. So ist etwa die Frage von besonderem Interesse, ob man mit der Kenntnis der UA-Funktion ϕ_0 auskommt, wenn man den Beginn der R -Entwicklung des DQ bestimmen möchte. Wir wollen diese Frage an Hand des δ -Modells untersuchen, und wir hoffen, daß sich das Ergebnis dieser Untersuchung auch auf Moleküle überträgt.

Zu diesem Zweck sind zunächst die Rayleigh-Schrödingerschen Störungsgleichungen (29 a–d) für das δ -Modell zu lösen. Dem Hamiltonoperator H_0 des UA und dem Störungsoperator V entsprechen hier die Operatoren

$$H_0^\delta = -\frac{1}{2} d^2/dx^2 - Z\delta(x - R/2), \quad (46)$$

$$V^\delta = Z[\delta(x - R/2) - \delta(x + R/2)]. \quad (47)$$

Dann gilt nämlich $H^\delta = H_0^\delta + \lambda V^\delta$ und für den Hamiltonoperator in der μ -Theorie, wie man zeigen kann, $\mathcal{H}^\delta = H_0^\delta + \mu V^\delta(1 - qP)$. Die Störungsgleichungen für das δ -Modell schreiben sich daher in der Form [vgl. (29a–d)]

$$\left[-\frac{1}{2} d^2/dx^2 - Z\delta(x - R/2) - E_0 \right] \phi_0 = 0, \quad (48a)$$

$$E_1 = \langle \phi_0 | Z[\delta(x - R/2) - \delta(x + R/2)] | \phi_0 \rangle, \quad (48b)$$

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2} d^2/dx^2 - Z\delta(x - R/2) - E_0 \right] \phi_1 \\ & = \{E_1 - Z[\delta(x - R/2) - \delta(x + R/2)](1 - pP)\} \phi_0, \end{aligned} \quad (48c)$$

$$E_2 = \langle \phi_0 | Z[\delta(x - R/2) - \delta(x + R/2)](1 - pP) | \phi_1 \rangle - E_1 \langle \phi_0 | \phi_1 \rangle. \quad (48d)$$

Wie unter (30a–b) angegeben, erhalten wir aus (48a–d) für $p=0$ die Größen der λ - und für $p=q$ die der μ -Theorie. Als Lösung der Gl. (48a–d) finden wir

$$E_0 = -Z^2/2 \quad \phi_0 = \sqrt{Z} e^{-Z|x - R/2|}, \quad (49a)$$

$$E_1 = Z^2(1 - e^{-2ZR}), \quad (49b)$$

$$\phi_1 = a\phi_0 +$$

$$+ \sqrt{Z} \begin{cases} (1 - e^{-2ZR})e^{-Z(x - R/2)}(1/2 + Zx) + b_1 e^{-Z(x - R/2)} & \text{für } x > R/2 \\ (1 - e^{-2ZR})e^{Z(x - R/2)}(1/2 - Zx) + b_2 e^{-Z(x + R/2)} & \text{für } -R/2 < x < R/2 \\ (1 - e^{-2ZR})e^{Z(x - R/2)}(1/2 - Zx) + b_2 e^{Z(x + R/2)} & \text{für } -R/2 > x \end{cases} \quad (49c)$$

mit

$$b_1 = e^{-2ZR} - ZR(1 - e^{-2ZR}) - pe^{-ZR}$$

$$b_2 = e^{-ZR} - p$$

$$E_2 = Z^2(1 - e^{-2ZR}) \{p^2 - (1 + e^{-2ZR})/2 - 2ZR e^{-2ZR}\}. \quad (49d)$$

Die Größe a in Gl. (49c) ist eine noch freie, vom Kernabstand abhängige Normierungskonstante. Wir wählen sie so, daß $\langle \phi_0 | \phi_1 \rangle = 0$ ist („intermediäre Normierung“).

Mit (20a), (26a) und (49a, b, d) können wir die Energie in zweiter störungstheoretischer Näherung nun für die λ - und die μ -Theorie hinschreiben:

$$E = Z^2 \begin{cases} -1/2 + \lambda(1 - e^{-2ZR}) - \lambda^2(1 - e^{-2ZR})[(1 - e^{-2ZR})/2 + 2ZRe^{-2ZR}] \\ \quad + 0(\lambda^3) \\ -1/2 + \mu(1 - e^{-2ZR}) + \mu^2(1 - e^{-2ZR})[1 - (1 + e^{-2ZR})/2 - 2ZRe^{-2ZR}] \\ \quad + 0(\mu^3). \end{cases} \quad (50)$$

Brechen wir die Entwicklung (50) nach dem in λ bzw. μ linearen Glied ab und entwickeln nach R , so ergibt sich

$$E = -\frac{Z^2}{2} \begin{cases} 1 - 4\lambda ZR + 4\lambda(ZR)^2 + 0(R^3) & (\lambda\text{-Theorie}) \\ 1 - 4\mu ZR + 4\mu(ZR)^2 + 0(R^3) & (\mu\text{-Theorie}) \\ 1 - 4\mu ZR + 4\mu(\mu + 1)(ZR)^2 + 0(R^3) & (\text{exakt}). \end{cases} \quad (51a)$$

Dabei ist die exakte R -Entwicklung von Gl. (43) übernommen. Brechen wir die Störungsentwicklung (50) erst nach dem in λ bzw. μ quadratischen Glied ab, so erhalten wir als R -Entwicklung der Energie

$$E = -\frac{Z^2}{2} \begin{cases} 1 - 4\mu ZR + 4\mu(ZR)^2 + 0(R^3) & (\lambda\text{-Theorie}) \\ 1 - 4\mu ZR + 4\mu(\mu + 1)(ZR)^2 - \frac{8}{3}\mu(6\mu + 1)(ZR)^3 + 0(R^4) & (\mu\text{-Theorie}) \\ 1 - 4\mu ZR + 4\mu(\mu + 1)(ZR)^2 - \frac{8}{3}\mu(6\mu + 1)(ZR)^3 + 0(R^4) & (\text{exakt}). \end{cases} \quad (51b)$$

Die gestrichelte Linie (-----) deutet jeweils an, bis zu welcher Potenz von R exakte und störungstheoretische Entwicklung übereinstimmen. Offenbar ist die μ -Theorie der λ -Theorie erheblich überlegen, was besonders in (51b) deutlich wird.

Die störungstheoretische Berechnung des DQ erfolgt nach (27) und (28). Die Integration in (27) und (28) entfällt hier, da es sich beim δ -Modell um ein Einteilchenmodell handelt, den Orten $r_1 = R$ bzw. $r_1 = 0$ entsprechen hier, wie bereits oben erwähnt, die Koordinaten $x = -R/2$ und $x = R/2$. Setzen wir nun $\phi_0 \equiv \Psi_0 \equiv \psi_0$ von Gl. (49a) in (27) und (28) ein und vernachlässigen die Störungsfunktionen höherer Ordnung, so erhalten wir nach einfacher Rechnung für den DQ in nullter Näherung

$$\left(\frac{Q_B}{Q_A}\right)_0 = \begin{cases} e^{-2ZR} & \text{für die } \lambda\text{-Theorie} \\ \left(\frac{Z_A e^{-ZR} + Z_B}{Z_A + Z_B e^{-ZR}}\right)^2 & \text{für die } \mu\text{-Theorie.} \end{cases} \quad (52)$$

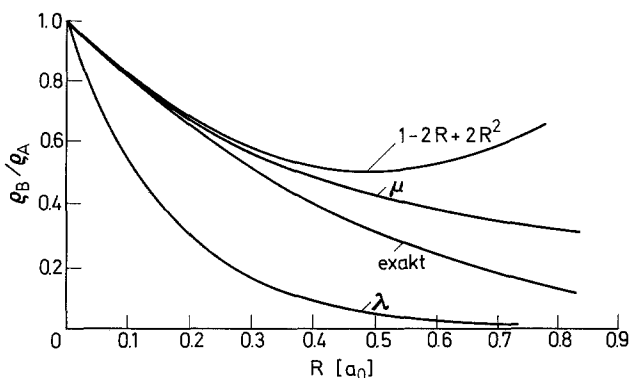


Fig. 6. Der DQ des δ -Modells als Funktion des Kernabstandes für $Z_A=2$, $Z_B=1$: „exakt“ = exakte Kurve nach (40), „ $1-2R+2R^2$ “ = R -Entwicklung nach (45), „ λ “, „ μ “ = λ - und μ -Störungstheorie nullter Näherung

Der DQ von Gl. (52) ist in Fig. 6 für den Spezialfall $Z_A=2$, $Z_B=1$ als Modell für HeH^{2+} graphisch dargestellt („ λ “ bzw. „ μ “-Kurve). Für kleine Werte R (≤ 0.2) stellt der DQ nullter Näherung in der μ -Theorie schon eine recht brauchbare Approximation des exakten DQ dar. Die λ -Theorie dagegen ist offenbar wenig geeignet, das Verhalten des DQ zu beschreiben (vgl. Fig. 6). Diese Eigenschaften erkennen wir auch, wenn wir (52) nach R entwickeln und das Resultat mit der exakten R -Entwicklung des DQ (44) vergleichen:

$$(\varrho_B/\varrho_A)_0 = \begin{cases} 1 - 2ZR + 0(R^2) & (\lambda\text{-Theorie}) \\ 1 - 2(Z_A - Z_B)R + 2(Z_A - Z_B)^2 R^2 + 0(R^3) & (\mu\text{-Theorie}) \end{cases} \quad (53a)$$

$$(\varrho_B/\varrho_A)_{\text{exakt}} = 1 - 2(Z_A - Z_B)R + 2(Z_A - Z_B)^2 R^2 + 0(R^3) \quad (\text{exakt}).$$

Berücksichtigen wir auch noch die Störungsfunktion erster Ordnung bei der Berechnung des DQ , setzen wir also (49a, c) unter Beachtung von (30a, b) in (27) und (28) ein, so erhalten wir den DQ erster Näherung für die λ - und μ -Theorie. Das Ergebnis dieser Rechnung ist in Fig. 7 wiederum für den Spezialfall $Z_A=2$, $Z_B=1$ im Vergleich mit dem exakten DQ und seiner R -Entwicklung (45) (bis hin zum in R quadratischen Glied) aufgetragen. Man sieht, daß der störungstheoretisch berechnete DQ $(\varrho_B/\varrho_A)_1$ eine bessere Approximation des exakten DQ darstellt als $(\varrho_B/\varrho_A)_0$ (vgl. Fig. 6), und daß auch hier die μ -Theorie der λ -Theorie überlegen ist. Dieses Verhalten ist wiederum auch aus der R -Entwicklung von $(\varrho_B/\varrho_A)_1$ abzulesen:

$$(\varrho_B/\varrho_A)_1 = \begin{cases} 1 - 2(Z_A - Z_B)R + 2(Z_A^2 - Z_A Z_B + 4Z_B^2)R^2 + 0(R^3) & (\lambda\text{-Theorie}) \\ 1 - 2(Z_A - Z_B)R + 2(Z_A - Z_B)^2 R^2 + 0(R^3) & (\mu\text{-Theorie}) \end{cases} \quad (53b)$$

$$(\varrho_B/\varrho_A)_{\text{exakt}} = 1 - 2(Z_A - Z_B)R + 2(Z_A - Z_B)^2 R^2 + 0(R^3) \quad (\text{exakt}).$$

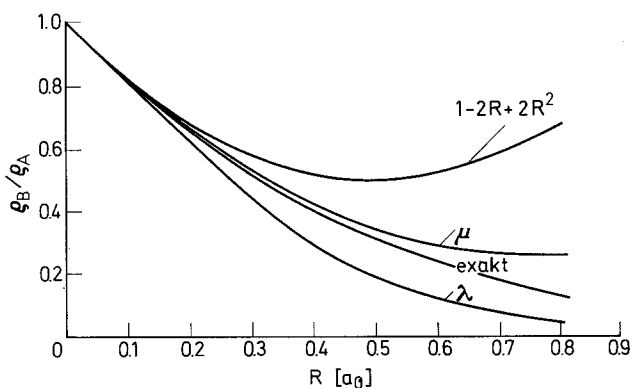


Fig. 7. Der DQ des δ -Modells als Funktion des Kernabstandes für $Z_A = 2$, $Z_B = 1$: „exakt“ = exakte Kurve nach (40), „ $1 - 2R + 2R^2$ “ = R -Entwicklung nach (45), „ λ “, „ μ “ = λ - und μ -Störungstheorie erster Näherung

Als weiteres besonders erfreuliches Resultat erhalten wir zudem, daß man mit der μ -Theorie nullter Näherung, also unter *alleiniger Kenntnis der UA-Funktion*, bereits die bis zum einschließlich in R quadratischen Glied richtige R -Entwicklung des DQ erhält.

Dieses Ergebnis läßt uns hoffen, daß auch bei Molekülen die Kenntnis der UA-Funktion ausreichend ist, um den Beginn der R -Entwicklung des DQ mittels μ -Theorie auszurechnen.

Diese Arbeit wurde unterstützt aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Theoretische Chemie“.

Literatur

1. Bingel, W. A.: Z. Naturforsch. **12a**, 59 (1957).
2. Byers-Brown, W., Power, J. D.: Proc. Royal Soc. (London) **A317**, 545 (1970).
3. Wigner, E., Witmer, E. E.: Z. Physik **51**, 859 (1928).
4. Dalgarno, A.: Stationary perturbation theory, quantum theory, 1. elements, ed. by D. R. Bates, New York: Academic Press 1961.
5. Frost, A. A.: J. Chem. Physics **25**, 1150 (1956).
6. Hund, F.: Theorie des Aufbaues der Materie, S. 63ff. Stuttgart: Teubner 1961.
7. Bingel, W. A.: Z. Naturforsch. **18a**, 1249 (1963).
8. Bingel, W. A.: J. Chem. Physics **30**, 1250 (1959).

Prof. Dr. W. A. Bingel
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
der Universität Göttingen
D-3400 Göttingen
Bürgerstr. 50a
Bundesrepublik Deutschland