

Der Elektronendichtequotient zweiatomiger Moleküle

II. Anwendung der Theorie auf Moleküle und Entwicklung des Elektronendichtequotienten nach dem Kernabstand

B. Klahn und W. A. Bingel

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Göttingen

Eingegangen am 1. August 1972

The Electron-Density Quotient of Diatomic Molecules

II. Application of the Theory to Molecules and Calculation of the Electron-Density Quotient as a Function of the Internuclear Distance

The electron-density quotient of diatomic molecules (DQ) is discussed as a function of the internuclear distance R :

The DQ of molecules with one electron is calculated both exactly and by a perturbational approach using λ - and μ -theory. An R -expansion of this DQ is derived.

The DQ of the molecules HeH^+ , HeH and HeH^- are calculated numerically by a perturbational approach and by a SCF-calculation. An R -expansion of DQ is obtained, using these numerical results.

Finally, an R -expansion of the DQ is derived valid for all diatomic molecules. For this purpose Byers-Browns μ -theory was used with neglect of the electronic interaction and restriction to zero-order wave functions.

Es wird der Elektronendichtequotient zweiatomiger Moleküle (DQ) in Abhängigkeit vom Kernabstand R untersucht:

Für Moleküle mit einem Elektron wird der DQ exakt und störungstheoretisch mittels λ - und μ -Theorie berechnet und eine R -Entwicklung angegeben.

Für die Moleküle HeH^+ , HeH und HeH^- wird der DQ durch numerische Verfahren störungstheoretisch bzw. durch eine SCF-Rechnung bestimmt und aus den Resultaten eine R -Entwicklung ermittelt.

Schließlich wird eine R -Entwicklung des DQ für beliebige zweiatomige Moleküle mittels der Byers-Brownschen μ -Theorie nullter Näherung unter Vernachlässigung der elektronischen Wechselwirkung hergeleitet. Das Resultat wird mit den durch numerische Rechnungen gewonnenen Ergebnissen verglichen.

1. Theorie

In Teil I dieser Arbeit [1] (im folgenden mit I zitiert) haben wir den Elektronendichtequotienten (DQ) zweiatomiger Moleküle eingeführt und gezeigt, wie man den DQ störungstheoretisch berechnen kann. Nachdem diese Störungstheorie dort lediglich für das δ -Modell durchgeführt worden ist, wollen wir den DQ nun auch für Moleküle berechnen.

Zunächst stellen wir jedoch noch einmal die für die Rechnungen grundlegenden Gleichungen zusammen:

Es sei AB ein zweiatomiges Molekül mit den Kernladungen Z_A und Z_B (wobei $Z_A > Z_B$ gelte) mit der Gesamtkernladung $Z = Z_A + Z_B$ und mit N Elektronen. Die Kerne mögen sich an den Orten $\mathbf{r}_A = \mathbf{0}$ und $\mathbf{r}_B = \mathbf{R}$ befinden (vgl. Fig. 1 von I), also einen Abstand $R = |\mathbf{R}|$ voneinander haben. $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ sei die zu diesem Molekül gehörige elektronische Wellenfunktion, wobei $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ die Ortsvektoren des 1-ten bis N -ten Elektrons vom Kern A aus seien. Dann ver-

stehen wir unter dem DQ [vgl. I, Gl. (3)]

$$\frac{\varrho_B}{\varrho_A} = \frac{\{\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N\}_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_B}}{\{\int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N\}_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}_A}}. \quad (1)$$

Dabei wird über die Ortskoordinaten des 2-ten bis N -ten Elektrons und über alle Spinkoordinaten integriert.

Nun läßt sich der DQ störungstheoretisch berechnen, indem man die Wellenfunktion Ψ nach einem geeigneten Störungsparameter entwickelt und den DQ nach (1) bestimmt. Verwenden wir als nullte Näherung einer solchen Störungsentwicklung das zum Molekül gehörige „vereinigte Atom“ (UA), so erhalten wir die λ -Entwicklung ($\lambda = Z_B/Z$) der Wellenfunktion Ψ , und der DQ schreibt sich nach (1) als [vgl. I, Gl. (27)]

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

Dabei ist Ψ_0 die UA-Funktion und Ψ_1 die Störungsfunktion erster Ordnung in der „ λ -Theorie“.

Eine andere Möglichkeit zur störungstheoretischen Berechnung des DQ besteht darin, die Wellenfunktion Ψ mit dem Transformationsoperator¹ $A = 1 - \lambda + \lambda qP$ aus einer neuen von Byers-Brown [2] eingeführten Wellenfunktion ψ durch die Gleichung $\Psi = A\psi$ zu gewinnen. Auch für die Funktion ψ läßt sich eine Störungsrechnung durchführen, die in nullter Näherung vom UA ausgeht. Wie von Byers-Brown [2] bzw. in I gezeigt wird, entwickelt man die Wellenfunktion ψ dazu nach dem Störungsparameter $\mu = Z_A Z_B/Z^2$.

Für den DQ folgt dann aus (1) [vgl. I, Gl. (28)]

$$\frac{\varrho_B}{\varrho_A} = \frac{\{\int |A[\psi_0 + \mu\psi_1 + 0(\mu^2)]|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N\}_{\mathbf{r}_1=\mathbf{R}}}{\{\int |A[\psi_0 + \mu\psi_1 + 0(\mu^2)]|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N\}_{\mathbf{r}_1=0}}. \quad (2b)$$

ψ_0 ist die UA-Funktion des Moleküls und daher mit Ψ_0 von Gl. (2a) identisch. Wir brauchen deshalb zwischen Ψ_0 und ψ_0 nicht zu unterscheiden und schreiben für beide Funktionen ϕ_0 . Das ψ_1 in Gl. (2b) ist die Störungsfunktion erster Ordnung in der μ -Theorie und ist von Ψ_1 verschieden.

Die Funktionen ϕ_0 , Ψ_1 und ψ_1 berechnen sich aus den Rayleigh-Schrödingerschen Störungsgleichungen, die in I in der Form [vgl. I (29a-c), (30a, b)]

$$(H_0 - E_0)\phi_0 = 0, \quad (3a)$$

$$E_1 = \langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle, \quad (3b)$$

$$(H_0 - E_0)\phi_1 = [E_1 - V(1 - pP)]\phi_0, \quad (3c)$$

$$\phi_1 = \begin{cases} \Psi_1 & \text{für } p=0 \quad (\lambda\text{-Theorie}) \\ \psi_1 & \text{für } p=q \quad (\mu\text{-Theorie}) \end{cases} \quad (3d)$$

angegeben sind. Dabei ist H_0 der Hamiltonoperator des UA am Kern A [vgl. I, Gl. (16)], E_0 der Energieeigenwert von H_0 zur Eigenfunktion ϕ_0 , E_1 die Störungsenergie erster Ordnung in λ - und μ -Theorie und V der unter I Gl. (17) angegebene

¹ Für die Bedeutung der Größe q und des Operators P siehe I, Gl. (10).

Störungsoperator. Mit Gl. (3c) läßt sich die Störungsfunktion erster Ordnung sowohl für die λ -Theorie ($p = 0$) als auch für die μ -Theorie ($p = q$) bestimmen.

Zur störungstheoretischen Berechnung des DQ sind also die Störungsgleichungen (3a-c) zu lösen und der DQ ist dann nach (2a, b) zu bestimmen. Wie schon in I festgelegt wurde, sprechen wir vom DQ nullter Näherung $(\varrho_B/\varrho_A)_0$, wenn wir die λ - bzw. μ -Entwicklung in (2a, b) nach der UA-Funktion abbrechen, und vom DQ erster Näherung $(\varrho_B/\varrho_A)_1$, wenn wir die Störungsentwicklungen jeweils nach der Funktion erster Ordnung abbrechen.

2. Der DQ für Einelektronmoleküle

Wir wollen den DQ zunächst für Moleküle mit *einem* Elektron untersuchen. Bekanntlich ist die exakte Wellenfunktion für das Molekül HeH^{2+} von Bates u. Carson [3] in Form eines Produktes dreier Faktoren hergeleitet worden. Dabei hängt einer dieser Faktoren nur vom azimutalen Winkel und die beiden anderen von je einer elliptischen Koordinate ab. Mittels dieser exakten Wellenfunktion können wir den DQ nach (1) numerisch für verschiedene Kernabstände bestimmen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Fig. 1 („exakte“ Kurve) aufgetragen.

Wie zu erwarten war, erhalten wir für den DQ eine Kurve, die für $R \rightarrow 0$ gegen 1 geht, die für $R > 0$ stets kleinere Werte als 1 hat und die für $R \rightarrow \infty$ gegen 0 geht. Die beiden erstgenannten Eigenschaften sind aufgrund der Gl. (4) und (5) von I zu erwarten, die letztgenannte ist – wie bereits in I erläutert – darauf zurückzuführen, daß sich das eine Elektron für große R nur in der Nähe *eines* Kernes aufhalten kann; daher geht die Dichte am anderen Kern – hier am Kern B – gegen 0.

Nun ist jedoch einer der Faktoren der exakten Wellenfunktion in der Arbeit von Bates und Carson als eine Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen angegeben, deren Entwicklungskoeffizienten sich aus einer Rekursionsformel ergeben. Daher stößt es, anders als beim δ -Modell, auf Schwierigkeiten, den im Prinzip bekannten exakten Ausdruck für den DQ nach dem Kernabstand R zu

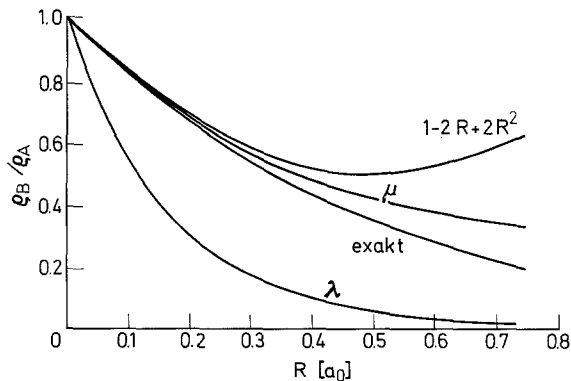


Fig. 1. Der DQ von HeH^{2+} als Funktion des Kernabstandes: „exakt“ = exakte Kurve, „ $1 - 2R + 2R^2$ “ = R -Entwicklung nach (13), „ λ “ bzw. „ μ “ = λ - bzw. μ -Störungstheorie nullter Näherung nach (12)

entwickeln. Wir wollen deshalb die R -Entwicklung aus störungstheoretischen Überlegungen gewinnen.

Dazu sind die Störungsgleichungen (3a–c) zu lösen, und der DQ ist nach (2a, b) zu berechnen. Der Operator des UA für beliebige Moleküle mit einem Elektron

$$H_0 = -\frac{1}{2}\Delta - Z/r \quad (4)$$

ist der Hamiltonoperator für wasserstoffähnliche Atome mit der Kernladung Z in atomaren Einheiten. Als Lösung der Störungsgleichung für E_0 und ϕ_0 (3a) erhalten wir daher Energie und Wellenfunktion eines wasserstoffähnlichen Atoms, im Grundzustand also (vgl. z.B. [4], S. 84)

$$E_0 = -Z^2/2; \quad \phi_0 = (Z^3/\pi)^{1/2} e^{-Zr}. \quad (5a)$$

Für die Störungsenergie E_1 folgt dann durch Integration nach (3b)

$$E_1 = Z^2 \{1 - 1/(ZR) + [1 + 1/(ZR)] e^{-2ZR}\}. \quad (5b)$$

Die Lösung von (3c) für die Störungsfunktion erster Ordnung ist von Power ([5], S. 102) explizit für den Fall $p=0$ (d. h. für die λ -Theorie) und für $Z=1$ angegeben worden und hat für $Z \geq 1$ die Form

$$\Psi_1 = (Z^3/\pi)^{1/2} e^{-Zr} \cdot F(\xi, \eta) \quad (6)$$

wobei ξ und η elliptische Koordinaten sind:

$$\xi = (r + |R - r|)/R, \quad \eta = (r - |R - r|)/R \quad (7)$$

$F(\xi, \eta)$ ist dabei durch die folgende Gleichung gegeben:

$$F(\xi, \eta) = (E_1/Z^2) [(\xi + \eta) \cdot ZR/2 + \ln(1 + \xi)] \\ + [1 + (1/ZR)] \{ \Omega[-ZR(1 - \eta)] - e^{-2ZR} \Omega[ZR(1 + \eta)] \} \quad (8)$$

mit

$$\Omega(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{x^n}{n \cdot n!}. \quad (9)$$

Wenn man auch die Störungsfunktion erster Ordnung für die μ -Theorie bestimmen möchte, so braucht die Gl. (3c) nicht erneut für $p=q$ gelöst zu werden. Denn zwischen den Funktionen Ψ_1 und ψ_1 besteht für $q = +1$ der Zusammenhang (vgl. [5], S. 31)

$$\psi_1 = \Psi_1 + S_{00} \phi_0 - P \phi_0 \quad (10)$$

mit

$$S_{00} = \langle \phi_0 | P | \phi_0 \rangle = [1 + ZR + (ZR)^2/3] e^{-ZR}. \quad (11)$$

Nach (10) erhalten wir daher mit (5a) und (6) für ψ_1 :

$$\psi_1 = (Z^3/\pi)^{1/2} \{ e^{-Zr} F(\xi, \eta) + S_{00} e^{-Zr} - e^{-Z|R-r|} \}. \quad (5c)$$

Wir berechnen nun den DQ in nullter Näherung für die λ - und μ -Theorie nach (2a, b). Nach einfacher Rechnung ergibt sich

$$\left(\frac{Q_B}{Q_A} \right)_0 = \begin{cases} e^{-2ZR} & \text{für die } \lambda\text{-Theorie} \\ \left(\frac{Z_A e^{-ZR} + Z_B}{Z_A + Z_B e^{-ZR}} \right)^2 & \text{für die } \mu\text{-Theorie.} \end{cases} \quad (12)$$

Das Ergebnis ist offenbar identisch mit der entsprechenden Rechnung am δ -Modell [vgl. I, Gl. (52)]. Daher bekommen wir auch *dieselbe* R -Entwicklung wie beim δ -Modell:

$$\left(\frac{\varrho_B}{\varrho_A}\right)_0 = \begin{cases} 1 - 2ZR + 0(R^2) & (\lambda\text{-Theorie}) \\ 1 - 2(Z_A - Z_B)R + 2(Z_A - Z_B)^2 R^2 + 0(R^3) & (\mu\text{-Theorie}). \end{cases} \quad (13)$$

Die Übereinstimmung mit den Resultaten für das δ -Modell läßt uns vermuten, daß die mittels der μ -Theorie gewonnene R -Entwicklung genau wie beim δ -Modell [vgl. I, Gl. (53a, b)] bereits bis zum in R quadratischen Glied einschließlich korrekt ist; d. h., diese Entwicklung wird durch die Berücksichtigung der Störungsfunktion ψ_1 nicht mehr verändert.

Um dies nachzuprüfen, berechnen wir den DQ erster Näherung, nunmehr jedoch nur in der μ -Theorie. Setzen wir (5a) und (5c) in (2b) ein, so erhalten wir unter Berücksichtigung von (7) als DQ erster Näherung der μ -Theorie:

$$(\varrho_B/\varrho_A)_1 = (Z_A\alpha + Z_B\beta)/(Z_A\beta + Z_B\alpha)$$

mit

$$\alpha = e^{-ZR} + \mu[e^{-ZR}F(1, 1) + S_{00}e^{-ZR} - 1] \quad (14)$$

und

$$\beta = 1 + \mu[F(1, -1) + S_{00} - e^{-ZR}].$$

Setzen wir F und S_{00} gemäß (8) und (11) in (14) ein und entwickeln dann nach R , so folgt

$$(\varrho_B/\varrho_A)_1 = 1 - 2(Z_A - Z_B)R + 2(Z_A - Z_B)^2 R^2 + 0(R^3) \quad (\text{für die } \mu\text{-Theorie}). \quad (15)$$

Unsere Vermutung bestätigt sich also.

Strenggenommen müßte nun noch bewiesen werden, daß die Entwicklung (15) durch die Berücksichtigung der Störungsfunktionen höherer Ordnung, nämlich ψ_2, ψ_3, \dots nicht mehr verändert wird; aber für eine „vernünftige“ Störungstheorie sollte es nicht möglich sein, daß die Störungsfunktionen ψ_2, ψ_3, \dots die Entwicklung (13) noch beeinflussen, wenn diese bereits von ψ_1 unverändert gelassen wird.

Zudem werden die Gl. (13) und (15) durch die numerische Berechnung des DQ aus der exakten Wellenfunktion für HeH^{2+} bestätigt: In Fig. 1 ist neben der Kurve für den exakten DQ auch die R -Entwicklung nach Gl. (15) eingezeichnet. Offensichtlich verhalten sich beide Kurven für $R \rightarrow 0$ gleich. Noch besser stimmen in Fig. 1 die Kurve des DQ nullter Näherung der μ -Theorie nach Gl. (12) – zu dessen Berechnung nur die Kenntnis der UA-Funktion nötig ist – und die exakte Kurve überein.

Die μ -Theorie ist demnach auch für die Berechnung des DQ bei Eielektronenmolekülen recht geeignet. Dies wird besonders deutlich im Vergleich mit der λ -Theorie: Der DQ nullter Näherung in der λ -Theorie nach Gl. (12), der in Fig. 1 graphisch dargestellt ist, verhält sich für kleine bis mittlere Kernabstände völlig falsch.

Wir sehen also, daß die Qualität von λ - und μ -Theorie für Eielektronenmoleküle genau wie beim δ -Modell ausfällt.

3. Numerische Berechnung des DQ für Moleküle mit mehreren Elektronen

Beim δ -Modell und bei Molekülen mit *einem* Elektron war es möglich, die Störungsgleichungen (3a-c) exakt zu lösen und dann eine R -Entwicklung des DQ anzugeben. Bei Molekülen mit mehr als einem Elektron entfällt diese Möglichkeit jedoch. Es lassen sich nicht einmal die Energie und die Wellenfunktion des UA exakt bestimmen. Wir sind daher auf numerische Näherungsrechnungen angewiesen.

Zur Berechnung des DQ sind also die Störungsgleichungen (3a-c) durch geeignete Verfahren bei verschiedenen Kernabständen zu lösen und der DQ dann in nullter und erster Näherung nach (2a, b) zu bestimmen. Der Umfang der hier durchgeführten Rechnungen machte es erforderlich, die einzelnen Aufgaben zu programmieren und die Programme auf einer elektronischen Rechenmaschine auszuführen.

Wir wollen nun den DQ für das Molekül HeH^+ – als Repräsentanten für alle Moleküle mit zwei Elektronen – berechnen. Die UA-Funktion ϕ_0 entwickeln wir nach natürlichen Orbitalen² χ_i (Abkürzung: NO)

$$\phi_0 = \sum_i \lambda_i \chi_i(\mathbf{r}_1) \chi_i(\mathbf{r}_2) \quad (16)$$

und lösen die Gl. (3a) für den Grundzustand des UA Li^+ , indem wir die NO's und die Entwicklungskoeffizienten λ_i mit der Kutzelniggischen NO-Methode [7] berechnen.

Als Basisfunktionen verwenden wir bei dieser Rechnung gruppierte Gaussfunktionen mit einer von Huzinaga [8] für das Li-Atom optimierten Basis; dabei werden s - und p -Funktionen berücksichtigt.

Für die Störungsfunktion erster Ordnung machen wir einen Ansatz der Form³

$$\phi_1 = \sum_{i,j} c_{ij} \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2). \quad (17)$$

Die Funktionen $\varphi_i(\mathbf{r})$ sind noch vorzuzugende Basisfunktionen; wir rechnen wieder mit gruppierten Gaußfunktionen, die am Kern A zentriert sind, also mit *Einzentrenfunktionen*. Die Koeffizienten c_{ij} erhalten wir, indem wir die Differentialgleichung für ϕ_1 (3c) von links mit $\varphi_k(\mathbf{r}_1) \varphi_l(\mathbf{r}_2)$ multiplizieren und über \mathbf{r}_1 und \mathbf{r}_2 integrieren. Damit überführen wir (3c) auf ein lineares, inhomogenes algebraisches Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \sum_{i,j} c_{ij} \langle \varphi_k(\mathbf{r}_1) \varphi_l(\mathbf{r}_2) | H_0 - E_0 | \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_j(\mathbf{r}_2) \rangle \\ = \langle \varphi_k(\mathbf{r}_1) \varphi_l(\mathbf{r}_2) | E_1 - V(1 - pP) | \phi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (18)$$

Zur Lösung von Gl. (18) und der Bestimmung des DQ nach (2a) und (2b) war ein Rechenprogramm neu zu entwickeln. Die Resultate der mit diesem Programm durchgeführten Rechnungen, nämlich die Werte des DQ für verschiedene Kernabstände, sind in Fig. 2 in nullter Näherung und Fig. 3 in erster Näherung aufgetragen (λ - und μ -Kurve).

² Der Begriff „natürliches Orbital“ geht auf Löwdin [6] zurück.

³ Man kann sich den Ansatz (17) aus einer Entwicklung der Zweielektronenfunktion ϕ_1 nach zweireihigen Slaterdeterminanten entstanden denken. (17) ist gerade der Ortsanteil dieser Entwicklung.

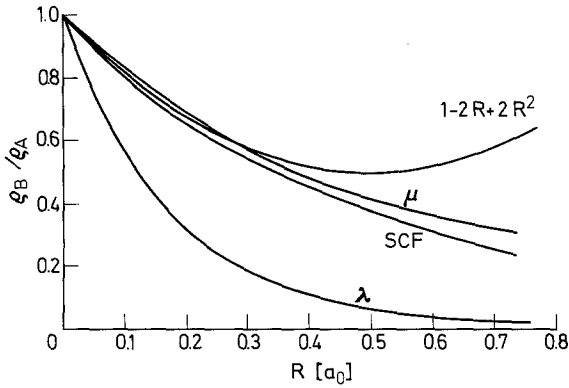


Fig. 2. Der DQ von HeH^+ als Funktion des Kernabstandes: „SCF“ = SCF-Kurve, „ $1 - 2R + 2R^2$ “ = R -Entwicklung nach (32), „ λ “ bzw. „ μ “ = λ - bzw. μ -Störungstheorie nullter Näherung

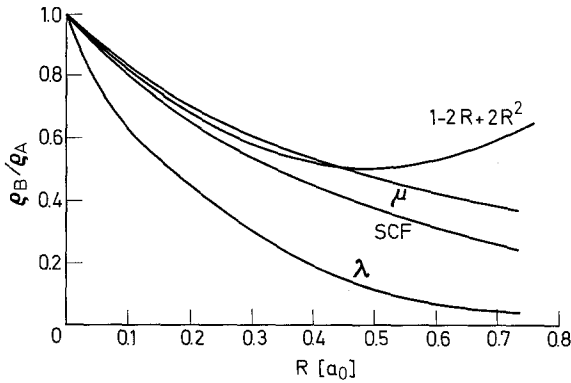


Fig. 3. Der DQ von HeH^+ als Funktion des Kernabstandes: „SCF“ = SCF-Kurve, „ $1 - 2R + 2R^2$ “ = R -Entwicklung nach (32), „ λ “ bzw. „ μ “ = λ - bzw. μ -Störungstheorie erster Näherung

Da sich der DQ für HeH^+ nicht exakt berechnen läßt, wurde er zum Vergleich mit den störungstheoretisch ermittelten Werten auch mit einer Hartree-Fock-Wellenfunktion durch eine SCF-Rechnung bestimmt. Eine Basis aus gruppierten Gaußfunktionen haben wir dafür von Huzinaga [9] übernommen. Die so bestimmte SCF-Kurve ist ebenfalls in Fig. 2 und Fig. 3 eingetragen.

Ferner ist in Fig. 2 und Fig. 3 auch die unter Gl. (32) angegebene R -Entwicklung des DQ für HeH^+ eingezeichnet.

Als Repräsentanten der zweiatomigen Moleküle mit drei Elektronen betrachten wir das Molekül HeH . Für die UA-Funktion, d. h. für die Lösung von Gl. (3a), nehmen wir die Hartree-Fock-Wellenfunktion des Li-Atoms von Clementi [10]. Den mit dieser Funktion ϕ_0 nach (2a, b) berechneten DQ nullter Näherung haben wir in Fig. 4 aufgetragen. Die unter Gl. (32) angegebene R -Entwicklung ist für das Molekül HeH in Fig. 4 ebenfalls graphisch dargestellt.

Als Repräsentanten der zweiatomigen Moleküle mit vier Elektronen wählen wir das Anion HeH^- und bestimmen dessen DQ durch eine SCF-Rechnung.

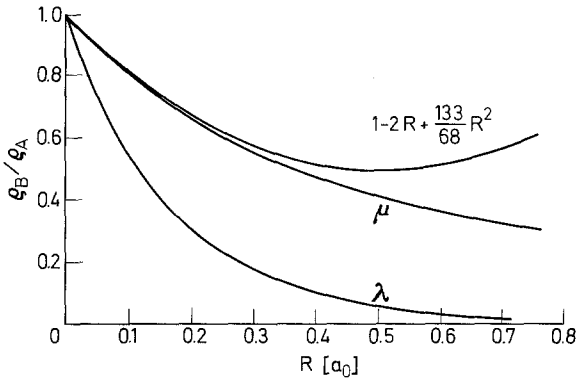


Fig. 4. Der DQ von HeH als Funktion des Kernabstandes: „ $1 - 2R + \frac{133}{68}R^2$ “ = R -Entwicklung nach (32), „ λ “ bzw. „ μ “ = λ - bzw. μ -Störungstheorie nullter Näherung

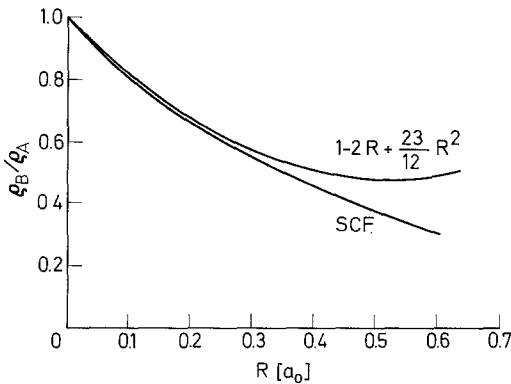


Fig. 5. Der DQ von HeH^- als Funktion des Kernabstandes: „SCF“ = SCF-Kurve, „ $1 - 2R + \frac{23}{12}R^2$ “ = R -Entwicklung nach (32)

Dabei wird wieder dieselbe Basis von Huzinaga [9] wie bei der SCF-Rechnung für HeH^+ verwendet. Die zugehörige Kurve ist in Fig. 5 dargestellt und wird mit der unter (32) angegebenen R -Entwicklung des DQ verglichen.

4. Diskussion der Ergebnisse

Wie schon beim δ -Modell und bei Molekülen mit einem Elektron, so ersehen wir aus dem Vergleich von μ - und SCF-Kurve in Fig. 2 und Fig. 3, daß die μ -Theorie eine geeignete Methode zur Berechnung des DQ auch bei Molekülen mit zwei Elektronen ist, jedenfalls für kleine bis mittlere Kernabstände. Für diesen Bereich beschreibt die μ -Kurve das Verhalten des DQ nämlich relativ gut. Dagegen ist die λ -Theorie zur Berechnung des DQ offenbar wenig geeignet, denn die λ -Kurven (s. Fig. 2 und Fig. 3) haben selbst für kleine R völlig falsches Verhalten.

Auffallend ist noch, daß die μ -Theorie in erster Näherung des DQ etwas schlechtere Resultate liefert als in nullter Näherung (vgl. Fig. 2 und Fig. 3). Dies ist vermutlich auf die Einzentrigkeit der Basisentwicklung von ϕ_1 zurückzu-

führen und ist kein prinzipieller Defekt der μ -Theorie. Denn beim δ -Modell, wo ja ϕ_0 und ϕ_1 exakt bestimmt werden können (vgl. I), ist der DQ in erster Näherung besser als in nullter Näherung, wie es sein sollte (vgl. I, Fig. 6 und Fig. 7).

Für den DQ von HeH steht uns keine Vergleichsrechnung zur Verfügung; wir wollen aber dennoch annehmen, daß die oben diskutierten Eigenschaften der μ -Theorie auch hier gelten und die Kurve der μ -Theorie nullter Näherung also das richtige Verhalten für kleine R besitzt.

Als wesentliche Aussage entnehmen wir sodann den μ -Kurven der Figuren 1-4, daß sich der DQ für die Moleküle HeH^{2+} , HeH^+ und HeH für kleine R wie

$$\varrho_B/\varrho_A = 1 - 2R + 0(R^2) \quad (19)$$

verhält, was an den jeweils mit eingezeichneten R -Entwicklungen abzulesen ist. Die Gl. (19) ist ein Spezialfall der allgemeineren – für Einelektronenmoleküle unter (13) bereits bewiesenen – Gleichung

$$\varrho_B/\varrho_A = 1 - 2(Z_A - Z_B)R + 0(R^2) \quad (20)$$

In dieser Beziehung drückt sich für hinreichend kleine Kernabstände R die Tatsache aus, daß die Elektronendichte am Kern A, also am Kern mit der größeren Ladung, größer ist als am Kern B. Unsere Vermutung aus I Gl. (5), die wir dort durch die Ungleichung $\varrho_B/\varrho_A < 1$ formuliert haben, finden wir damit bestätigt.

5. Die R -Entwicklung des DQ bei Mehrelektronenmolekülen

Nachdem wir an Hand numerischer Rechnungen gesehen haben, daß für den DQ eine R -Entwicklung der Form (20) besteht, wollen wir diese Entwicklung nun durch *analytische* Überlegungen begründen. Dazu verwenden wir die μ -Theorie in nullter Näherung, denn diese hat sich sowohl beim δ -Modell als auch bei Molekülen mit ein und zwei Elektronen als geeignet erwiesen.

Für den DQ gilt in der μ -Theorie nach (2b) in nullter Näherung

$$\left(\frac{\varrho_B}{\varrho_A}\right)_0 = \frac{\{\int |A\phi_0|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N\}_{\mathbf{r}_1=\mathbf{R}}}{\{\int |A\phi_0|^2 ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N\}_{\mathbf{r}_1=\mathbf{0}}}, \quad (21)$$

wobei ϕ_0 eine Lösung von (3a) ist, also eine Wellenfunktion des UA. Setzen wir den Operator $A = 1 - \lambda + \lambda qP$ [vgl. I, Gl. (21)] in (21) ein, so folgt mit der Abkürzung $d\tau' = ds_1 d\tau_2 \dots d\tau_N$

$$(\varrho_B/\varrho_A)_0 = \varrho_0(\mathbf{r}_1 = \mathbf{R})/\varrho_0(\mathbf{r}_1 = \mathbf{0})$$

mit

$$\begin{aligned} \varrho_0(\mathbf{r}_1) := & (1 - \lambda)^2 \int \phi_0 \phi_0^* d\tau' + \lambda(1 - \lambda)q \int [\phi_0 P \phi_0^* + \phi_0^* P \phi_0] d\tau' \\ & + \lambda^2 \int P \phi_0 (P \phi_0^*) d\tau'. \end{aligned} \quad (22)$$

Die UA-Funktion für Mehrelektronenmoleküle läßt sich jedoch nicht exakt bestimmen. Um die Rechnung dennoch in einfacher Weise fortführen zu können, vernachlässigen wir die elektronische Wechselwirkung im Operator H_0 . Eine Rechtfertigung für dieses Vorgehen werden wir an späterer Stelle geben.

Mit der Vernachlässigung zerfällt der Operator H_0 des UA in eine Summe von Einteilchenoperatoren für wasserstoffähnliche Atome der Kernladung Z , also in eine Summe von Operatoren der Form (4). Wir können ϕ_0 daher als antisymmetrisiertes Produkt von wasserstoffähnlichen Spinorbitalen ψ_1, \dots, ψ_N^4 , also als Slaterdeterminante schreiben:

$$\phi_0 = |\psi_1 \dots \psi_N| \quad (23)$$

mit

$$\psi_i = \varphi_i \begin{cases} \alpha, & \text{für } m_{si} = 1/2 \\ \beta, & \text{für } m_{si} = -1/2 \end{cases} \quad (i = 1, \dots, N).$$

Dabei sind $\varphi_1, \dots, \varphi_N^4$ die wasserstoffähnlichen Ortsfunktionen. Bekanntlich sind diese orthonormiert; daher sind auch die Spinorbitale ψ_i orthonormiert, so daß die für das Rechnen mit Slaterdeterminanten bekannte Gleichung (vgl. z.B. Kotani [12], S. 49)

$$\int \phi_0 \phi_0^* d\tau' = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \quad (24a)$$

gilt. Daraus folgt sofort durch Koordinatentranslation

$$\int (P\phi_0)(P\phi_0)^* d\tau' = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) \varphi_i^*(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1). \quad (24b)$$

Nicht so unmittelbar einzusehen ist die Gleichung (Beweis: [13])

$$\begin{aligned} & \int [\phi_0 P \phi_0^* + \phi_0^* P \phi_0] d\tau' \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} l_j} [\varphi_i(\mathbf{r}_1) \varphi_i^*(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1) + \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \varphi_i(\mathbf{R} - \mathbf{r}_1)] + cR + 0(R^2). \end{aligned} \quad (24c)$$

Die Größen l_j ($j = 1, \dots, N$) in (24c) sind die Bahndrehimpulsquantenzahlen der Orbitalfunktionen φ_j ; c ist eine bezüglich R konstante Größe, die von N und dem Besetzungszustand der Slaterdeterminante abhängt, deren genaue Kenntnis sich jedoch erübrigt.

Setzen wir nun die Gl. (24a-c) und $\lambda = Z_b/Z$ in (22) ein, so läßt sich der DQ mit der Abkürzung

$$\begin{aligned} f_i(Z_A, Z_B, R) &= Z_A^2 |\varphi_i(\mathbf{R})|^2 + Z_A Z_B q (-1)^{\sum_{j=1}^{i-1} l_j} [\varphi_i^*(\mathbf{0}) \varphi_i(\mathbf{R}) + \varphi_i^*(\mathbf{R}) \varphi_i(\mathbf{0})] \\ &+ Z_B^2 |\varphi_i(\mathbf{0})|^2 \end{aligned} \quad (25)$$

in der Form

$$\begin{pmatrix} \varrho_B \\ \varrho_A \end{pmatrix}_0 = \frac{(1/Z^2) \sum_{i=1}^N f_i(Z_A, Z_B, R) + cR + 0(R^2)}{(1/Z^2) \sum_{i=1}^N f_i(Z_B, Z_A, R) + cR + 0(R^2)} \quad (26)$$

schreiben. Wir suchen nun die R -Entwicklung dieses Ausdrucks. Dazu bilden wir zunächst die R -Entwicklung von $f_i(Z_A, Z_B, R)$:

⁴ Die Indices $1, \dots, N$ von ψ (bzw. φ) stehen dabei für die Quantenzahlen n_i, l_i, m_i und m_{si} ($i = 1, \dots, N$).

Statt der abgekürzten Schreibweise φ_i für die wasserstoffähnlichen Funktionen notieren wir nun ausführlicher $\varphi_{n_i l_i m_i}(r, \theta, \phi)$, wobei r, θ, ϕ Kugelkoordinaten mit dem UA als Zentrum sind. Wir denken sie uns so gewählt, daß $\theta = 0$ einem Punkt auf der Kernverbindungsline entspricht. Daher gilt:

$$\varphi_i(\mathbf{0}) = \varphi_{n_i l_i m_i}(0, 0, \phi),$$

$$\varphi_i(\mathbf{R}) = \varphi_{n_i l_i m_i}(\mathbf{R}, 0, \phi).$$

Aus der expliziten Form der wasserstoffähnlichen Funktionen (s. z. B. [4], S. 84) kann man leicht herleiten:

$$\varphi_{nlm}(0, 0, \phi) = (Z^3/\pi n^3)^{1/2} \delta_{l0} \delta_{m0}, \quad (27a)$$

$$\varphi_{nom}(\mathbf{R}, 0, \phi) = (Z^3/\pi n^3)^{1/2} [1 - ZR + 0(R^2)] \delta_{m0}, \quad (27b)$$

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{R}, 0, \phi) = 0(R^l) \quad \text{für } l \geq 1. \quad (27c)$$

Setzen wir (27a-c) in (25) ein, wobei die Fälle $l=0$ und $l \geq 1$ gesondert betrachtet werden, so erhalten wir schließlich

$$f_i(Z_A, Z_B, \mathbf{R}) = (Z^3/\pi n_i^3) \left\{ [Z_A + q(-1)^{\sum l_j} Z_B]^2 - 2Z_A ZR [Z_A + q(-1)^{\sum l_j} Z_B] \right\} \delta_{l_i, 0} + 0(R^2). \quad (28)$$

Nun müssen wir uns noch überlegen, ob $q = +1$ oder $q = -1$ ist [$q =$ Eigenwert von Q , vgl. I, Gl. (14), (15)]. In I hatten wir gesehen, daß q die elektronische Parität des UA-Zustandes ist. Nun gilt aber für die Slaterdeterminante ϕ_0 bei $R \rightarrow 0$ wegen der elektronischen Parität der Orbitalfunktionen φ_i :

$$Q\phi_0 = P\phi_0 = (-1)^{\sum l_j} \phi_0. \quad (29)$$

Die Parität des UA-Zustandes ϕ_0 ist also $q = (-1)^{\sum l_j}$, so daß aus (28) folgt (wegen $q^2 = 1$)

$$f_i(Z_A, Z_B, \mathbf{R}) = (Z^3/\pi n_i^3) \{ (Z_A + Z_B)^2 - 2Z_A ZR (Z_A + Z_B) \} \delta_{l_i, 0} + 0(R^2),$$

was mit $Z = Z_A + Z_B$ in

$$f_i(Z_A, Z_B, \mathbf{R}) = (Z^5/\pi n_i^3) (1 - 2Z_A R) \delta_{l_i, 0} + 0(R^2) \quad (30)$$

übergeht. Setzen wir (30) in (26) ein, so ergibt sich für den DQ

$$\left(\frac{\varrho_B}{\varrho_A} \right)_0 = \frac{(1 - 2Z_A R) \sum_{i=1}^N (Z^3 \delta_{l_i, 0} / \pi n_i^3) + cR + 0(R^2)}{(1 - 2Z_B R) \sum_{i=1}^N (Z^3 \delta_{l_i, 0} / \pi n_i^3) + cR + 0(R^2)}$$

und als R -Entwicklung dieses Ausdrucks schließlich

$$(\varrho_B/\varrho_A)_0 = 1 - 2(Z_A - Z_B) R + 0(R^2). \quad (31)$$

Wie wir sehen, hängt der Koeffizient des in R linearen Gliedes überhaupt nicht von den Größen n_i, l_i, m_i und c ab; (31) gilt somit für beliebige Besetzung der Slaterdeterminante (23) mit wasserstoffähnlichen Funktionen. Zudem haben wir mit (31) genau die gleiche R -Entwicklung des DQ erhalten wie durch die numerischen Rechnungen [vgl. Gl. (20)].

Die Übereinstimmung der R -Entwicklungen, die wir durch die numerischen Rechnungen und die soeben durchgeführten Betrachtungen gefunden haben, ist gerade die Rechtfertigung dafür, daß die elektronische Wechselwirkung vernachlässigt werden darf. Bei der numerischen Berechnung des DQ für HeH^+ wurde die Wechselwirkung nämlich mit der NO -Entwicklung (16) in nullter und mit Gl. (17) in erster Näherung berücksichtigt. Das Resultat (20) ist jedoch das gleiche wie bei Vernachlässigung der Wechselwirkung [Gl. (31)].

Wir können die R -Entwicklung des DQ mittels μ -Theorie nullter Näherung auch bis zum in R quadratischen Glied ausführen. Dazu ist das Integral (24c) explizit zu lösen. Ohne auf die zahlreichen Einzelheiten der Integralberechnungen und der Reihenentwicklungen einzugehen, geben wir das Ergebnis für Moleküle mit zwei, drei und vier Elektronen [zum Vergleich auch für solche mit nur einem Elektron nach Gl. (13)] im Grundzustand an:

$$\begin{aligned}
 (\varrho_B/\varrho_A)_0 &= 1 - 2(Z_A - Z_B)R \\
 &+ 2(Z_A - Z_B)R^2 \cdot \begin{cases} Z_A - Z_B & \text{für ein Elektron} \\ Z_A - Z_B & \text{für zwei Elektronen} \\ Z_A - Z_B - Z/136 & \text{für drei Elektronen} \\ Z_A - Z_B - Z/72 & \text{für vier Elektronen} \end{cases} \quad (32) \\
 &+ 0(R^3).
 \end{aligned}$$

Die zu (32) gehörigen Kurven sind, wie schon oben erwähnt, in Fig. 1–5 jeweils für $Z_A = 2$, $Z_B = 1$ mit eingetragen. Vergleichen wir die Kurven von Fig. 2–5 untereinander, so stellen wir folgendes fest:

1) Die Kurve, die zur Gl. (32) für Moleküle mit zwei Elektronen gehört, verhält sich für kleine Kernabstände wie die – unter Berücksichtigung der Wechselwirkung durch numerische Rechnungen gewonnenen – Kurven der μ -Theorie nullter und erster Näherung (s. Fig. 2 und Fig. 3). Wir dürfen deshalb die Vernachlässigung der Wechselwirkung auch bei der Ableitung der Gl. (32) als gerechtfertigt betrachten.

2) Die zur R -Entwicklung für Moleküle mit vier Elektronen gehörige Kurve verhält sich für kleine Kernabstände annähernd wie die zum Vergleich eingezeichnete SCF-Kurve (s. Fig. 5).

Diese Tatsachen bestärken uns im Vertrauen auf die Zuverlässigkeit der Gl. (32). Außerdem scheint sich nun auch für Moleküle mit mehreren Elektronen zu bestätigen, daß man mit der μ -Theorie die richtige Entwicklung des DQ einschließlich des in R quadratischen Gliedes erhält, wenn man *nur die UA-Funktion* ϕ_0 kennt. Dieser Sachverhalt ist uns bereits vom δ -Modell und von Eielektronenmolekülen her geläufig.

Ein wesentliches Resultat dieser Arbeit wollen wir nun aber noch besonders hervorheben:

Der Koeffizient des in R linearen Gliedes bei der Entwicklung des DQ nach dem Kernabstand, nämlich $-2(Z_A - Z_B)$ ist – jedenfalls im Rahmen der hier gemachten Näherungen (d.h. Vernachlässigung der Wechselwirkung und der ausschließlichen Verwendung der UA-Funktion zur Berechnung des DQ) – eine *universelle* Größe für alle zweiatomigen Moleküle [s. Gl. (31), (32)]. Dagegen hängen die Koeffizienten der höheren Potenzen von R vom speziellen Molekül und von seinem Anregungszustand ab.

6. Reihenentwicklung des DQ für große Kernabstände

Die bisher diskutierten R -Reihenentwicklungen des DQ können das Verhalten des DQ ihrer Natur nach nur für *kleine* R beschreiben. Um eine gute Beschreibung auch für *große* R zu erhalten, hat man nach einer geeigneten Funktion von R zu entwickeln.

So entwickelt z. B. Robinson [11] den in I diskutierten Energieparameter c_q des δ -Modells nach Potenzen von $\exp(-2Z_A R)$:

$$\begin{aligned} c_{+1} = & Z_A + [Z_A Z_B / (Z_A - Z_B)] e^{-2Z_A R} \\ & - [2R + 1 / (Z_A - Z_B)] [Z_A Z_B / (Z_A - Z_B)]^2 e^{-4Z_A R} \\ & + 0(e^{-6Z_A R}). \end{aligned}$$

Mit Gl. (40) von I folgt hieraus für den DQ

$$\begin{aligned} \frac{Q_B}{Q_A} = & \frac{Z_A^2}{(Z_A - Z_B)^2} e^{-2Z_A R} \left\{ 1 - 2 \left(R + \frac{1}{Z_A - Z_B} \right) \frac{Z_A Z_B}{Z_A - Z_B} e^{-2Z_A R} \right. \\ & \left. + 0(e^{-4Z_A R}) \right\}. \end{aligned} \quad (33)$$

Es wäre zu untersuchen, ob sich für den DQ von Molekülen auch eine Entwicklung nach $\exp(-2Z_A R)$ finden läßt. Möglicherweise ergibt sich dafür eine *van der Waals-Entwicklung*, also eine solche nach Potenzen von $1/R$. Wir können jedoch darüber an dieser Stelle noch keine fundierten Aussagen machen.

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

Wir danken Herrn V. Dyczmons, der uns freundlicherweise das bei den numerischen Rechnungen benötigte SCF- und NO-Programm zur Verfügung stellte.

Alle numerischen Rechnungen wurden auf der Anlage UNIVAC 1108 der „Gesellschaft für wissenschaftliche Datenverarbeitung mbH Göttingen“ durchgeführt.

Literatur

1. Bingel, W.A., Klahn, B.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **28**, 37 (1972).
2. Byers-Brown, W., Power, J.D.: Proc. Royal Soc. (London) **A317**, 545 (1970).
3. Bates, D.R., Carson, T.R.: Proc. Royal Soc. (London) **A234**, 207 (1956).
4. Eyring, H., Walter, J., Kimball, G.E.: Quantum Chemistry. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1965.
5. Power, J.D.: Perturbation theory of short range atomic interactions, Theoretical Chemistry Institute, The University of Wisconsin, WIS-TCI-311 (1968).

6. Löwdin, P. O.: *Physic. Rev.* **97**, 1474 (1955).
7. Kutzelnigg, W.: *Theoret. chim. Acta (Berl.)* **1**, 327 (1963).
8. Huzinaga, S., Sakai, Y.: *J. Chem. Physics* **50**, 1371 (1969).
9. Huzinaga, S.: *J. Chem. Physics* **42**, 1293 (1965).
10. Clementi, E.: *Tables of atomic functions, IBM J. Res. Devel.* **9**, 2 (1965).
11. Robinson, P. D.: *Proc. Physic. Soc.* **78**, 537 (1961).
12. Kotani, M., Ohno, K., Kayama, K.: *Handbuch der Physik* 37/2 (1961).
13. Klahn, B.: *Diplomarbeit, Lehrstuhl für Theoretische Chemie Göttingen* (1972).

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