

Die zum Vergleich herangezogenen experimentellen Daten sind der Arbeit von MONTALBETTI und Mitarb.⁶ entnommen.

Im Rahmen unseres recht groben Modells — die größten Näherungen sind wohl die Vernachlässigung der Nullpunktsschwingungen und die Abschneidevorschrift für die hohen Impulse — dürfen wir die Übereinstimmung insbesondere der korrigierten Werte als gut bezeichnen.

¹⁴ F. SCHLÖGL, Z. Phys. **136**, 445 [1953].

Man kann aus diesen Betrachtungen weiter erkennen, wie bereits in anderen Arbeiten ausgeführt wurde^{1, 7, 8, 14, 15}, daß für die Wechselwirkung der Nukleonen untereinander im Kern im wesentlichen Zweikörperkräfte verantwortlich sind, während die Absättigung der Kernkräfte durch Mehrkörperkräfte (oder auch durch einen „Hardcore“ der Kernkräfte) erzeugt wird.

¹⁵ A. FLORIAN, P. URBAN u. K. WILDERMUTH, Z. Naturforschg. **9 a**, 748 [1954].

Eine neue Methode zur Berechnung der Elektronenterme von Molekülen

Von W. BINGEL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen
(Z. Naturforschg. **12 a**, 59—70 [1957]; eingegangen am 23. November 1956)

Es wird eine Methode zur Berechnung der Elektronenterme von Molekülen entwickelt, die von den exakten Eigenfunktionen des vereinigten Atoms ausgeht. Die berechneten Molekülterme gehen für verschwindende Kernabstände in die exakten Terme des vereinigten Atoms über. Es wird gezeigt, wie sich Molekül-Übergangsmomente und Dipolmomente als Funktion der Kernabstände im Rahmen der Theorie berechnen lassen.

Eine der wichtigsten Aufgaben der Quantenchemie bei der Ermittlung der Struktur eines bestimmten Moleküls ist die quantitative Berechnung seiner Elektronenterme, das heißt der diskreten Eigenwerte der SCHRÖDINGER-Gleichung für die Elektronen des Moleküls bei festgehaltenen Kernkoordinaten als Funktion der letzteren. Infolge der großen mathematischen Schwierigkeiten, wie sie jedem Viel-elektronenproblem innewohnen, ist eine *vollständige* Bestimmung dieser Abhängigkeit im allgemeinen nur für *zweiatomige* Moleküle durchführbar. In diesem Fall ist der Abstand R der beiden Atomkerne die einzige Kernkoordinate (auf die Richtung der Kernverbindungsline kommt es hier nicht an), und die Durchführung der oben geschilderten Aufgabe ergibt dann die bekannten Potentialkurven $E_n(R)$, aus denen sich dann spezielle Eigenschaften des Moleküls, wie seine Dissoziationsenergie, der Gleichgewichtsabstand und sein Absorptions- und Emissionsspektrum, bestimmen lassen. Bei *mehratomigen* Molekülen treten an Stelle dieser Potentialkurven gewisse Potentialflächen in einem höherdimensionalen Raum, und man beschränkt sich daher meistens auf die Berechnung der Elektronenterme für *eine* Kernkonfiguration. Das ist fast immer diejenige, die

dem Gleichgewichtszustand des Grundzustandes entspricht.

Nun sind solche Berechnungen mit den beiden konventionellen quantenmechanischen Näherungsverfahren, der „Methode der Valenzstrukturen“ (HLSP-Methode) und der „Methode der Molekülbahnen“ (MO-Methode), selbst für relativ einfache Moleküle in bezug auf ihre Übereinstimmung mit den experimentellen Daten häufig recht unbefriedigend, und dies trotz des auch hier schon ziemlich großen Rechenaufwandes. Das gleiche gilt häufig auch für die Berechnung der Elektronenterme von *Atomen* mit dem HARTREE- bzw. HARTREE-FOCKSchen Verfahren des „selbstkonsistenten Feldes“. In allen Fällen wird unter Umständen sogar die energetische Reihenfolge der niederen angeregten Terme falsch wiedergegeben. Als Beispiel hierfür sind in Abb. 1, die einer Arbeit von MOFFITT¹ entnommen wurde, die beobachteten vier tiefsten Terme des Kohlenstoffatoms mit den nach zwei verschiedenen Verfahren berechneten verglichen. In beiden Fällen wird die Reihenfolge der 1S - und 5S -Terme falsch wiedergegeben.

¹ W. MOFFITT, Proc. Roy. Soc., Lond. A **210**, 245 [1951].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Gründe für dieses Versagen sind hauptsächlich darin zu suchen, daß alle die oben erwähnten Verfahren die Energie eines bestimmten Elektronenzustandes des betrachteten Atoms bzw. Moleküls nur bezüglich eines Nullniveaus der Energie zu bestimmen gestatten, bei dem alle Elektronen unendlich weit von ihrem Atomkern und (für das Molekülpotential) alle Atomkerne unendlich weit voneinander entfernt sind. Diese „*absoluten*“ Energien sind nun ziemlich groß, so ist die absolute Energie des Grundzustandes 3P des Kohlenstoffatoms etwa 1000 eV. Für den Physiker und den Chemiker sind aber *diese* Energien nur von geringem Interesse, ihn interessieren hauptsächlich Energiedifferenzen zweier Zustände wie etwa die Anregungsenergie eines Atom- oder Molekülerms relativ zum Grundzustand oder der Energieaufwand zur Abtrennung eines Atoms oder einer Atomgruppe aus einem Molekül. Diese *relativen Energien* sind meistens von der Größenordnung einiger eV und daher klein gegen die absoluten Energien². Da man nach dem oben Gesagten diese relativen Energien mit den bisherigen Verfahren nur als Differenzen der entsprechenden absoluten Energien bestimmen kann, ist es verständlich, daß die ersten mit Fehlern von der Größenordnung bis zu 100% behaftet sein können, selbst wenn die letzteren mit einer Genauigkeit von etwa 1% bestimmt wurden.

Insbesondere bedeutet dies für das uns hier allein interessierende Molekülpotential, daß schon die Energie der getrennten Atome, die man aus den Energieformeln des Molekülpotentials für $R = \infty$ erhält, unter Umständen mit großen Fehlern behaftet sind. Für den Vorgang der Molekülbildung aus den getrennten Atomen ist das natürlich ein sehr unbefriedigender Ausgangszustand.

1. Die „Methode der Atome in Molekülen“, ausgehend von den getrennten Atomen (Moffittsches Verfahren) und vom vereinigten Atom (neues Verfahren)

Diese Überlegungen haben MOFFITT¹ dazu geführt, eine neue Rechenmethode zu entwickeln, die

² So ist beim H_2 die absolute Energie des Grundzustandes für den Gleichgewichtsabstand 31,9 eV, relativ zu $H(^2S) + H(^2S)$ nur 4,7 eV; für LiH sind die entsprechenden Zahlen 219,6 eV bzw. 2,6 eV.

³ W. MOFFITT u. J. SCANLAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **218**, 464 [1953].

⁴ W. MOFFITT, Proc. Roy. Soc., Lond. A **218**, 486 [1953].

er die „*Methode der Atome in Molekülen*“ (method of atoms in molecules) nennt, und die die oben geschilderten Mängel vermeidet. Das Wesentliche dieses Verfahrens besteht darin, den weitaus größten Teil der absoluten Molekülergien, nämlich die absoluten Energien aller Atome in denjenigen Zuständen, in die der betreffende Molekülzustand für $R \rightarrow \infty$ übergeht, aus den Ergebnissen der Atomspektroskopie zu entnehmen. Nur der Rest, nämlich die bei der Molekülbildung freiwerdende Energie, wird theoretisch berechnet. Hierdurch wirken sich die bei jeder quantenmechanischen Behandlung eines Vielelektronenproblems notwendigerweise auftretenden Fehler viel geringer aus als bei den bisherigen Verfahren. Die MOFFITTSche Methode ist bisher mit gutem Erfolg auf eine Reihe von Molekülen angewandt worden, und zwar von MOFFITT selbst auf Äthylen³, das Allyl-Radikal⁴, auf cyclo-Butadien und Benzol⁵; von RAHMAN⁶ auf Li_2 , von HURLEY auf H_2 ^{7a} und HF^{7b} und von PULLMAN auf Butadien^{7c}.

Allerdings hat der große Rechenaufwand, den jede quantenmechanische Behandlung eines Systems von mehr als zwei oder drei Elektronen beansprucht und um den auch die MOFFITTSche Methode nicht herumkommt, bei allen behandelten Molekülen außer H_2 und HF zusätzliche Vereinfachungen, wie die Vernachlässigung der K-Schalen beim Li_2 und der Elektronen in den σ -Bindungen bei den organischen Molekülen, notwendig gemacht. Dies bedingt, daß eine endgültige Entscheidung über den Vorteil der MOFFITTSchen und der im 3. Kapitel zu entwickelnden neuen Methode gegenüber den konventionellen Methoden erst dann getroffen werden kann, wenn man Vernachlässigungen dieser Art vermeidet und den erhöhten Rechenaufwand durch Einsatz von Elektronenrechenmaschinen überwindet.

Im 2. Abschnitt wollen wir die Ergebnisse der MOFFITTSchen Methode, soweit sie für das Verständnis des im 3. Abschnitt zu entwickelnden neuen Verfahrens wesentlich sind, kurz ableiten. Im 4. Abschnitt werden wir das neue Verfahren auf die Berechnung von Molekül-Übergangsmomenten und Dipolmomenten anwenden. Bei dem MOFFITTSchen Verfahren denkt man sich, wie oben näher erläutert,

⁵ W. MOFFITT u. J. SCANLAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **220**, 530 [1953].

⁶ A. RAHMAN, Physica **20**, 623 [1954].

^{7a} A. C. HURLEY, Proc. Phys. Soc., Lond. A **68**, 149 [1955] u. A **69**, 49 [1956].

^{7b} A. C. HURLEY, Proc. Phys. Soc., Lond. A **69**, 301 [1956].

^{7c} A. PULLMAN u. H. BERTHOD, J. Chim. Phys. **52**, 771 [1955].

jeden Molekülzustand durch Zusammenführen der im Molekül enthaltenen Atome in bestimmten Quantenzuständen entstanden. Es ist aber bekannt, daß man den gleichen Molekülzustand auch durch Aufspaltung des „vereinigten Atoms“⁸ charakterisieren kann.

Das hier entwickelte neue Verfahren geht daher von den verschiedenen Zuständen des „vereinigten Atoms“ aus und übernimmt von MOFFITT die Idee, nur die relativen Molekülenergien – bezogen auf die Zustände des vereinigten Atoms – theoretisch zu berechnen, die absoluten Energien des letzteren dagegen aus der Atomspektroskopie zu entnehmen⁹. Man könnte daher unser Verfahren, in Anlehnung an die MOFFITTSche Bezeichnung, als „Methode der Atome in Molekülen, ausgehend vom vereinigten Atom“, bezeichnen.

Es wird sich aus den Gleichungen des 2. und 3. Abschnittes ergeben und ist nach dem soeben Gesagten wohl auch ohne weiteres verständlich, daß die Methode der Atome in Molekülen, ausgehend von den getrennten Atomen für große und ausgehend vom vereinigten Atom für kleine Kernabstände am genauesten ist. Die beiden Verfahren ergänzen sich also in sehr günstiger Weise, so daß man sich durch eine Kombination der Ergebnisse beider Verfahren für das gleiche Molekül eine für alle Kernabstände von $R=0$ bis $R=\infty$ gute Näherung erhoffen kann.

2. Beschreibung des Moffittschen Verfahrens

Man geht aus von den strengen Eigenfunktionen Φ_x^ξ der Atome $x=a, b, \dots, e$ mit n_a, n_b, \dots, n_e Elektronen zu den Eigenwerten w_x^ξ , $\xi=\alpha, \beta, \dots, \varepsilon$ steht für die Gesamtheit aller Quantenzahlen der Atome a, b, ..., e. Es gilt also die Atom-SCHRÖDINGER-Gleichung

$$H_x \Phi_x^\xi = w_x^\xi \Phi_x^\xi \quad \begin{cases} x = a, b, \dots, e, \\ \xi = \alpha, \beta, \dots, \varepsilon. \end{cases} \quad (1)$$

Der HAMILTON-Operator des Moleküls läßt sich gemäß

$$H = H_0 + V = \sum_{x=a}^e H_x + V \quad (2)$$

⁸ Man versteht darunter dasjenige Atom, dessen Kernladung Z gleich der Summe der Kernladungen der im Molekül enthaltenen Atome ist. So ist das vereinigte Atom für das H₂-Molekül das He-Atom, für das LiH-Molekül das Be-Atom usw.

in die Summe der HAMILTON-Operatoren der einzelnen Atome H_x und in einen Wechselwirkungsoperator V zerlegen, wo

$$V = \sum_{a>b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} - \sum_a \sum_m' \frac{Z_a}{r_{am}} + \sum_m \sum_n' \frac{1}{r_{mn}}. \quad (3)$$

Dabei gibt der erste Term in (3) die COULOMB-Abstoßung der nackten Kerne, der zweite die COULOMB-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und fremden Kernen und der dritte die COULOMB-Abstoßung zwischen Elektronen aus verschiedenen Atomen. Die Striche an den Summen weisen auf diese Einschränkung in der Summation hin. Offenbar geht V gegen Null, wenn alle Kernabstände R_{ab} gegen Unendlich gehen, das heißt V mißt tatsächlich nur die Wechselwirkung der verschiedenen Atome des Moleküls, wenn sie sich in endlichen Abständen voneinander befinden. Wenn alle $R_{ab} = \infty$, ist also $H = H_0$ und die *Produktfunktion* (die Elektronennummern 1 bis n stehen hier für die Orts- und Spinkoordinaten der Elektronen, also 1 für $x_1 y_1 z_1$ und s_1 usw.)

$$\Pi_A \equiv \Pi_{ab\dots e}^{a\beta\dots \varepsilon} = \Phi_a^a (1 \dots n_a) \cdot \Phi_b^\beta (n_a + 1 \dots n_a + n_b) \dots \Phi_e^\varepsilon (n - n_e + 1 \dots n) \quad (4)$$

ist Eigenfunktion des Molekül-HAMILTON-Operators (2), denn es ist

$$H \Pi_A = H_0 \Pi_A = W_A \Pi_A \quad (5)$$

$$W_A \equiv W_{ab\dots e}^{a\beta\dots \varepsilon} = w_a^a + w_b^\beta + \dots + w_e^\varepsilon, \text{ alle } R_{ab} = \infty.$$

(4) ist zwar gemäß der Definition der Φ -Funktionen als exakte Lösungen der verschiedenen ATOM-SCHRÖDINGER-Gln. (1) antisymmetrisch in den Orts- und Spinkoordinaten der ersten n_a Elektronen, der nächsten n_b Elektronen usw., nicht aber in den Koordinaten von zu verschiedenen Atomen gehörenden Elektronen. Man erreicht dies durch Anwendung des Antisymmetriekoperators (6) auf (4),

$$A = \sum_P (-1)^P P, \quad (6)$$

wo sich die Summe über alle $n!$ Permutationen P der Elektronen $1 \dots n$ erstreckt und $(-1)^P = \pm 1$, je nachdem ob P eine gerade oder ungerade Permutation ist. Man erhält so die gegenüber allen Permutationen antisymmetrische zusammengesetzte Funktion (composite function)

⁹ Allerdings sind hier die relativen Energien nicht mehr so klein gegen die absoluten Energien, wie wenn man die getrennten Atome als Ausgangspunkt nimmt². So ist für den Gleichgewichtsabstand des H₂-Moleküls im Grundzustand die Energie relativ zu He(1¹S) 29,0 eV und die absolute Energie von He(1¹S) 80,2 eV, für LiH sind die entsprechenden Werte 152 eV und 400 eV.

$$\Psi_A = (n! n_a! \dots n_e!)^{-1/2} A \Pi_A, \quad (7)$$

der Fakultätsfaktor garantiert die Normierung von Ψ_A im Unendlichen (d. h. für alle $R_{ab} = \infty$). Die Funktionen (4) und (7) sind natürlich auch für endliche Kernabstände definiert, hier ist nach (2) und (7) unter Berücksichtigung von (4) und (5)

$$\begin{aligned} H \Psi_A &= (n! n_a! \dots n_e!)^{-1/2} A (H_0 + V) \Pi_A \\ &= W_A \Psi_A + (n! n_a! \dots n_e!)^{-1/2} A V \Pi_A, \end{aligned} \quad (8)$$

da A mit H vertauschbar ist.

Wir denken uns nun die Moleküleigenfunktion Ω , d. h. die Lösung von

$$H \Omega = E \Omega \quad (9)$$

nach der Gesamtheit aller möglichen Ψ -Funktionen entwickelt:

$$\Omega = \sum_B \Gamma_B \Psi_B. \quad (10)$$

Diese Summe muß neben allen Zuständen

$$B = \begin{pmatrix} \alpha' \beta' \\ \alpha \beta \dots \epsilon' \end{pmatrix}$$

der getrennten Atome, wo die Atomquantenzahlen $\alpha' \dots \epsilon'$ unabhängig voneinander sämtliche möglichen Werte durchlaufen, auch alle Ionenzustände enthalten, die man durch eine Änderung der Verteilung der Elektronen auf die Atome, das heißt durch Änderung der n_x erhält. Diese Gesamtheit von Ψ -Funktionen bildet dann auch für *endliche* R_{ab} ein vollständiges Funktionensystem, das allerdings nur für $R_{ab} = \infty$ orthogonal ist. So hätte man für das Wasserstoffmolekül neben allen Zuständen $H(n^2L) + H(n'^2L')$ ($n, n' = 1, 2, \dots$; $L, L' = S, P, D, \dots$) auch alle Ionenzustände $H^+ + H^- (\alpha)$ zu berücksichtigen, wo α alle Quantenzustände des negativen Wasserstoffs durchläuft. Einsetzen von (10) in (9), Multiplikation von links mit Ψ_A^* und Integration über alle Orts- und Spinkoordinaten ergibt dann die Säkulargleichungen

$$\sum_B (H_{AB} - E \cdot M_{AB}) \Gamma_B = 0 \quad (11)$$

mit den Matrixelementen (dt') ist das Volumenelement für Integration über die Orts- und Spinkoordinaten aller Elektronen)

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \int \Psi_A^* H \Psi_B dt' : \text{Energiematrix}, \\ M_{AB} &= \int \Psi_A^* \Psi_B dt' : \text{Metrische Matrix}. \end{aligned} \quad (12 \text{ a, b})$$

Aus (11) folgt als Lösbarkeitsbedingung die Säkulardeterminante

$$|H_{AB} - E \cdot M_{AB}| = 0. \quad (13)$$

Jede Wurzel E_K von (13) gibt, in (11) eingesetzt, ein System von Entwicklungskoeffizienten Γ_{BK} , die zu dem Molekülzustand

$$\Omega_K = \sum_B \Gamma_{BK} \Psi_B \quad (14)$$

gehören. Faßt man die H_{AB} , M_{AB} und Γ_{BK} zu je einer Matrix \mathbf{H} , \mathbf{M} und $\mathbf{\Gamma}$ und die E_K zu einer Diagonalmatrix \mathbf{E} zusammen, so läßt sich (11) auch in der Gestalt

$$\mathbf{H}\mathbf{\Gamma} = \mathbf{M}\mathbf{\Gamma}\mathbf{E} \quad (15)$$

schreiben. Nach (8) und (12) ist nun

$$H_{AB} = M_{AB} \cdot W_B + V_{AB}, \text{ wo}$$

$$V_{AB} = (n! n_a! \dots n_e!)^{-1/2} \int \Psi_A^* A V \Pi_B dt'. \quad (16 \text{ a, b})$$

Faßt man die V_{AB} zu einer *Wechselwirkungsmatrix* \mathbf{V} und die W_B zu der *asymptotischen Energiematrix* \mathbf{W} zusammen, so wird (16 a) zu

$$\mathbf{H} = \mathbf{M}\mathbf{W} + \mathbf{V}. \quad (17 \text{ a})$$

Damit ist die im ersten Abschnitt behauptete Zerlegung der absoluten Molekülenenergien in die Summe der absoluten Energien der getrennten Atome – erster Term in (17 a) – und die bei der gegenseitigen Annäherung der Atome auftretende *zwischenatomare Wechselwirkung* – zweiter Term in (17 a) – durchgeführt.

Das Auftreten der metrischen Matrix \mathbf{M} ist dadurch bedingt, daß die zusammengesetzten Funktionen Ψ nur für unendlich große Kernabstände zueinander orthogonal sind. Da für diesen Fall V und damit alle $V_{AB} \rightarrow 0$ gehen (s. o.), gilt

$$\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{W}, \mathbf{M} \rightarrow \mathbf{1}, \mathbf{V} \rightarrow \mathbf{0}, \text{ alle } R_{ab} \rightarrow \infty. \quad (18)$$

Das heißt, die Energiediagonalelemente von \mathbf{H} sind asymptotisch diagonal, ihre Diagonalelemente sind die Summen W_A der absoluten Energien der getrennten Atome (5).

\mathbf{M} und \mathbf{W} sind offenbar hermitesch, da sie aber im allgemeinen nicht vertauschbar sind, braucht ihr Produkt noch nicht hermitesch zu sein. Man muß deswegen (17 a) ersetzen durch

$$\mathbf{H} = \frac{1}{2}(\mathbf{M}\mathbf{W} + \mathbf{W}\mathbf{M}) + \frac{1}{2}(\mathbf{V} + \mathbf{V}^+), \quad (17 \text{ b})$$

wo \mathbf{V}^+ die zu \mathbf{V} adjungierte Matrix ist.

Die bisherige Rechnung ist, da sie mit den exakten Atomfunktionen Φ durchgeführt wurde und der Summationsbereich in (10) so definiert wurde, daß die Ψ -Funktionen ein vollständiges Funktionensystem

bilden, völlig streng. Im allgemeinen sind die Ψ -Funktionen aber gar nicht bekannt, und man muß *genäherte* Atomfunktionen $\tilde{\Psi}$ verwenden. Aus diesen kann man nach (4) und (7) genäherte zusammengesetzte Funktionen $\tilde{\Psi}$ gewinnen.

Man kann dieselben als SLATER-Determinanten von Einelektronenfunktionen X_i schreiben

$$\begin{aligned}\tilde{\Phi}_x^{\xi} &= (X_1 X_2 \dots X_{n_x}) \\ &= (n_x!)^{-1/2} \sum_{P_x} (-1)^{P_x} P_x X_1(1) \cdot X_2(2) \dots X_{n_x}(n_x),\end{aligned}\quad (7 \text{ a})$$

wo jedes X_i seinerseits wieder das Produkt einer Ortsfunktion x_i und einer Spinfunktion α oder β ist. Man rechnet dann leicht nach, daß mit *diesen* $\tilde{\Phi}_x^{\xi}$ die zusammengesetzten Funktionen $\tilde{\Psi}$ von (7) die Form

$$\tilde{\Psi}_{ab\dots e}^{\alpha\beta\dots e} = (A_1 \dots A_{n_a} B_1 \dots B_{n_b} \dots E_1 \dots E_{n_e}) \quad (7 \text{ b})$$

haben, also wieder SLATER-Determinanten sind. Muß man für die $\tilde{\Psi}$ aus Symmetriegründen Linearkombinationen von SLATER-Determinanten verwenden (vgl. hierzu das Ende des 2. Abschnitts)

$$\tilde{\Phi}_x^{\xi} = \sum_{k_x} X_{k_x} \cdot (X_1^{(k_x)} \dots X_{n_x}^{(k_x)}), \quad (7 \text{ c})$$

so wird die zusammengesetzte Funktion $\tilde{\Psi}$ eine Linearkombination aller möglichen SLATER-Determinanten aller AO-Funktionen X_i aller Atome x .

$$\tilde{\Psi}_{ab\dots e}^{\alpha\beta\dots e} = \sum_{k_a} \dots \sum_{k_e} A_{k_a} \cdot B_{k_b} \dots \quad (7 \text{ d})$$

$$E_i, (A_1^{(k_1)} \dots A_{n_a}^{(k_1)} \dots B_1^{(k_b)} \dots B_{n_b}^{(k_b)} \dots E_1^{(k_e)} \dots E_{n_e}^{(k_e)}).$$

Würde man nun in dem bisherigen Formalismus durchweg die $\tilde{\Psi}$ an Stelle der Ψ verwenden, so führt dies – wie MOFFITT gezeigt hat¹ – auf die Methode der Valenzstrukturen (HLSP-Methode)¹⁰. Insbesondere verwendet man dann an Stelle der Matrixelemente (12) die folgenden

$$\begin{aligned}\tilde{H}_{AB} &= \int \tilde{\Psi}_A^* H \tilde{\Psi}_B d\tau', \\ \tilde{M}_{AB} &= \int \tilde{\Psi}_A^* \tilde{\Psi}_B d\tau' = \tilde{M}_{AB}.\end{aligned}\quad (19 \text{ a, b})$$

Um nun das wichtige asymptotisch korrekte Verhalten von \mathbf{H} in (18) zu retten, verwendet MOFFITT bei seiner Methode an Stelle von (19 a) die folgende *genäherte Energiematrix*

¹⁰ Die „Methode der Molekülbahnen“ in ihrer antisymmetrischen Form (ASMO-Methode) läßt sich auch auf diese Form bringen.

$$\tilde{\mathbf{H}} = \frac{1}{2} (\tilde{\mathbf{M}} \mathbf{W} + \mathbf{W} \tilde{\mathbf{M}}) + \frac{1}{2} (\tilde{\mathbf{V}} + \tilde{\mathbf{V}}^+), \quad (20)$$

in der zwar die Matrizen $\tilde{\mathbf{M}}$ und $\tilde{\mathbf{V}}$ mit den genäherten Funktionen $\tilde{\Psi}$ gemäß (16 b) und (19 b) berechnet werden, die exakte asymptotische Energiematrix \mathbf{W} aber beibehalten wird. Ihre Elemente $W_{AB} = \delta_{AB} W_B$ werden, wie schon im ersten Abschnitt erwähnt, aus den spektroskopischen Daten für die getrennten Atome entnommen. Dadurch bleibt (18) in der Form

$$\tilde{\mathbf{H}} \rightarrow \mathbf{W}, \tilde{\mathbf{M}} \rightarrow \mathbf{1}, \tilde{\mathbf{V}} \rightarrow 0, \text{ wenn alle } R_{ab} \rightarrow \infty \quad (21)$$

bestehen. Dagegen geht die Energiematrix (19 a) der konventionellen Methoden für $R_{ab} \rightarrow \infty$ in eine genäherte asymptotische Energiematrix $\tilde{\mathbf{W}}$ über

$$\tilde{\mathbf{H}} \rightarrow \tilde{\mathbf{W}}, \tilde{\mathbf{M}} \rightarrow \mathbf{1}, \text{ wenn alle } R_{ab} \rightarrow \infty, \quad (22)$$

die im allgemeinen noch nicht einmal diagonal ist (Konfigurationswechselwirkung in den getrennten Atomen). Jedoch kann die Matrix $\tilde{\mathbf{H}}$ zu einer zweiten möglichen Definition der genäherten Wechselwirkungsmatrix dienen, die gegenüber (16 b) (mit $\tilde{\Psi}$ an Stelle von Ψ) gewisse rechnerische Vorteile besitzt

$$\tilde{\mathbf{V}} = \tilde{\mathbf{H}} - \frac{1}{2} (\tilde{\mathbf{M}} \tilde{\mathbf{W}} + \tilde{\mathbf{W}} \tilde{\mathbf{M}}). \quad (23)$$

Nach (22) geht dieses $\tilde{\mathbf{V}}$ – das natürlich im allgemeinen von dem $\tilde{\mathbf{V}}$ von (16 b) verschieden ist –, wie es sein muß, für $R_{ab} \rightarrow \infty$ gegen Null. Einsetzen von (23) in (20) gibt dann

$$\tilde{\mathbf{H}} = \tilde{\mathbf{H}} + \frac{1}{2} [\tilde{\mathbf{M}} (\mathbf{W} - \tilde{\mathbf{W}}) + (\mathbf{W} - \tilde{\mathbf{W}}) \tilde{\mathbf{M}}]. \quad (24)$$

Diese Darstellung ist besonders dann von Vorteil, wenn ein bestimmtes Molekülproblem mit der HLSP-Methode schon berechnet worden ist. In diesem Fall ist die Matrix $\tilde{\mathbf{H}}$ bekannt und (24) zeigt, welche Änderungen daran anzubringen sind, um die in der Methode der Atome in Molekülen verwendete genäherte Energiematrix $\tilde{\mathbf{H}}$ zu erhalten.

Die (13) bis (15) entsprechenden Gleichungen lauten jetzt mit den genäherten zusammengesetzten Funktionen

$$|\tilde{H}_{AB} - \tilde{E} \tilde{M}_{AB}| = 0, \quad (25)$$

$$\tilde{\Omega}_K = \sum_B \tilde{I}_{BK} \Psi_B, \quad (26)$$

$$\tilde{\mathbf{H}} \tilde{\mathbf{\Gamma}} = \tilde{\mathbf{M}} \tilde{\mathbf{\Gamma}} \tilde{\mathbf{E}}; \quad (27)$$

$\tilde{\mathbf{E}}$ ist die Diagonalmatrix der Eigenwerte \tilde{E}_K von (25). (26) drückt aus, daß die Verwendung der genäherten Energiematrix $\tilde{\mathbf{H}}$ von (20) einer Entwicklung der genäherten Molekülfunktion $\tilde{\Omega}_K$ nach den exakten zusammengesetzten Funktionen Ψ_B entsprechen soll¹.

Die Lösung eines bestimmten Molekülpproblems stellt sich nun in der MOFFITTSchen Methode folgendermaßen dar.

Man konstruiert sich ein System von genäherten Atomfunktionen $\tilde{\Phi}_x^{\xi}$ und daraus nach (4) und (7) die genäherten zusammengesetzten Funktionen $\tilde{\Psi}_A$. Bei der Verwendung von SLATER-Determinanten für die $\tilde{\Phi}$ -Funktionen benutzt man statt dessen zweckmäßigerweise die Gln. (7 a – d). Aus praktischen Gründen wird man dabei immer mit einer *endlichen* Zahl N von $\tilde{\Psi}_A$ -Funktionen arbeiten müssen, die dann natürlich nicht mehr vollständig sind. Demgemäß enthalten auch alle Summen in den vorhergehenden Formeln nur N Terme und die Säkulardeterminante (25) wird vom N -ten Grade. Mit diesen N Funktionen berechnet man nach (19 b) und (19 a), (24) oder (16 b), (20) die Matrizen $\tilde{\mathbf{M}}$ und $\tilde{\mathbf{H}}$, je nach der verwendeten Definition von $\tilde{\mathbf{V}}$ (16 b) oder (23). Nunmehr bestimmt man die N Wurzeln \tilde{E}_K der Säkulargleichung (25). Diese sind Näherungen für die N niedrigsten exakten Molekülerme E_K , wenn man die $\tilde{\Psi}_A$ passend gewählt hat. Einsetzen jedes dieser \tilde{E}_K in (27) gibt dann die genäherten Entwicklungskoeffizienten \tilde{T}_{BK} und schließlich (26) mit diesen die genäherten Molekülfunktionen $\tilde{\Omega}_K$.

Dabei kann man sich noch die Symmetrie des betrachteten Moleküls gegenüber Drehungen und Spiegelungen zunutze machen. Diese Symmetrioperatoren bilden eine Gruppe, die Symmetriegruppe des Moleküls, gegen die der Molekül-HAMILTON-Operator H invariant ist. Wenn man die $\tilde{\Psi}_A$ so wählt, daß sie zu je einer irreduziblen Darstellung dieser Gruppe gehören, so zerfallen die Matrizen von in den Elektronen symmetrischen Operatoren wie $\tilde{\mathbf{H}}$, $\tilde{\mathbf{W}}$, und $\tilde{\mathbf{M}}$ in Stufen, die zu je einer irreduziblen Darstellung gehören. Das gleiche gilt dann auch für die Säkular-determinante (25), die sich dann als Produkt der entsprechenden Stufen schreiben läßt. Man kann dann

nach (25) jede Stufe für sich gleich Null setzen, wodurch sich der Grad der zu lösenden Gleichungen wesentlich erniedrigt. Eine weitere Faktorisierung des Problems in die verschiedenen Multiplizitäten $2S+1$ wird durch die Gruppe der Spinrotationen erreicht, wenn H den Spin nicht explizite enthält.

In dieser Hinsicht ist die Definition (23) von $\tilde{\mathbf{V}}$ vorzuziehen, da hier nach dem oben Gesagten $\tilde{\mathbf{V}}$ unmittelbar ausreduziert ist, während dies bei der Definition (16 b) nicht ohne weiteres möglich ist, da nach der Definitionsgleichung (3) der Wechselwirkungsoperator V von der speziellen Verteilung n_a, n_b, \dots der Elektronen auf die Atome abhängt, also nicht in allen Elektronen symmetrisch ist.

3. Das neue Rechenverfahren

Wir gehen jetzt aus von den exakten Eigenfunktionen Φ_u des vereinigten Atoms U zu den Eigenwerten W_u . Es gilt also

$$H_U \Phi_u = \left\{ - \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2} A_i + \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right\} \Phi_u = W_u \Phi_u. \quad (28)$$

Z ist die Kernladung und r_i der Abstand des i -ten Elektrons vom vereinigten Atom, r_{ij} der gegenseitige Abstand der Elektronen i und j , u steht hier für alle Quantenzahlen, die einen bestimmten Zustand des vereinigten Atoms U charakterisieren. Der HAMILTON-Operator des Moleküls ist

$$H = - \sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2} A_i + \sum_{x=a}^e \frac{Z_x}{r_{xi}} \right) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}. \quad (29)$$

Die Summe über x läuft dabei über alle Atome $x = a, b, \dots, e$ mit den Ortsvektoren \mathfrak{R}_x vom Ort des vereinigten Atoms aus gerechnet und den Kernladungen Z_x . r_{xi} ist der Abstand des i -ten Elektrons vom x -ten Atom. Aus (28) und (29) folgt

$$H = H_U + V, \quad V = \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z}{r_i} - \sum_{x=a}^e \frac{Z_x}{r_{xi}} \right). \quad (30 \text{ a, b})$$

Wir zerlegen also analog zu (2) H in den HAMILTON-Operator des vereinigten Atoms H_U und den Wechselwirkungsoperator V , der jetzt durch (30 b) gegeben ist. Dabei haben wir die COULOMB-Abstoßung der Kerne [das ist der erste Teil in (3)] in (29) weggelassen. Das ist zulässig, da dieser Term kein Operator, sondern bei festgehaltenen Kernkoordinaten eine Konstante ist, die man daher am Schluß der

Rechnung zu jedem Molekülterm hinzuzaddieren kann, wenn man die Molekülenergie einschließlich der Kernabstoßung erhalten will. Dies ist aber auch andererseits notwendig, da nur dann die Energie jedes Molekülzustandes beim Zusammenziehen der Kerne (alle $R_a \rightarrow 0$) endlich bleibt und gegen einen bestimmten Zustand des vereinigten Atoms mit der Energie W_u strebt.

Ein zweiter Punkt, den wir ebenfalls gleich erledigen wollen, ist die Frage, wo denn das vereinigte Atom für eine gegebene Kernkonfiguration des Moleküls liegen soll. Wir wollen dies dadurch festlegen, daß wir die plausible Annahme machen, das vereinigte Atom solle im elektrischen Schwerpunkt aller Kernladungen liegen. Da dies gleichzeitig der Nullpunkt der Ortsvektoren \mathfrak{R}_x ist, muß gelten

$$\sum_{x=a}^e Z_x \mathfrak{R}_x = 0. \quad (31)$$

Der Wechselwirkungsoperator V verschwindet – wie es sein muß – für $R_x = 0$, wenn

$$Z = \sum_{x=a}^e Z_x. \quad (32)$$

Auch ein von der Kernkonfiguration abhängiges effektives Z würde diese Forderung erfüllen, wenn nur (32) in der Grenze für $R_x = 0$ ($x = a, b, \dots, e$) gilt.

Wir denken uns nun die Moleküleigenfunktion Ω nach dem vollständigen Funktionssystem aller Φ_v -Funktionen entwickelt

$$\Omega = \sum_v \Gamma_v \Phi_v. \quad (33)$$

Damit Ω Eigenfunktion von H zum Eigenwert E ist, muß

$$H \Omega = \sum_v \Gamma_v H \Phi_v = E \Omega = \sum_v \Gamma_v E \Phi_v$$

sein. Multiplikation von links mit Φ_u^* und Integration über alle Orts- und Spinkoordinaten der n Elektronen gibt dann die Säkulargleichungen

$$\sum_v \Gamma_v (H_{uv} - \delta_{uv} \cdot E) = 0 \quad (\text{alle } u), \quad (34 \text{ a, b})$$

wo $H_{uv} = \int \Phi_u^* H \Phi_v d\tau'$ ist.

Aus (34 a) erhält man als Lösbarkeitsbedingung die Säkulardeterminante

$$|H_{uv} - E \cdot \delta_{uv}| = 0. \quad (35)$$

Jede Wurzel E_K derselben gibt, in die Säkulargleichungen (34 a) eingesetzt, ein System von Entwick-

lungskoeffizienten Γ_{vK} , die den Molekülzustand

$$\Omega_K = \sum_v \Gamma_{vK} \Phi_v \quad (33 \text{ a})$$

bestimmen. Fassen wir sämtliche Wurzeln E_K von (35) zu einer Diagonalmatrix \mathbf{E} , die H_{uv} von (34 b) und die Γ_{vK} zu je einer Matrix \mathbf{H} (Energiematrix) und Γ zusammen, so läßt sich (34 a) in der Matrixform

$$\mathbf{H}\Gamma = \Gamma \mathbf{E} \quad (36)$$

schreiben.

Die Energiematrix \mathbf{H} hat nach (28), (30 a) und (34 b) die Elemente

$$H_{uv} = W_u \cdot \delta_{uv} + V_{uv}, \quad (37 \text{ a, b})$$

wo $V_{uv} = \int \Phi_u^* V \Phi_v d\tau'$

oder in Matrixschreibweise

$$\mathbf{H} = \mathbf{W} + \mathbf{V}. \quad (38)$$

Dabei ist \mathbf{W} die Energiematrix des vereinigten Atoms, eine Diagonalmatrix mit den Elementen $W_{uv} = W_u \cdot \delta_{uv}$ und \mathbf{V} die *Störungsmatrix* mit den Elementen (37 b).

Da nach dem oben Gesagten V beim Zusammenführen der Atome zum vereinigten Atom U gegen Null geht, gilt

$$\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{W}, \mathbf{V} \rightarrow 0, \text{ alle } R_x \rightarrow 0. \quad (39)$$

Das heißt, in der durch die Φ_u gegebenen Darstellung ist die Energiematrix des Moleküls asymptotisch diagonal und gleich der Energiematrix des vereinigten Atoms.

Wir wollen nun die vorstehende Entwicklung unserer Methode mit den entsprechenden Formeln der MOFFITTSchen Methode im 2. Abschnitt vergleichen. Zunächst sehen wir, daß hier die Bildung der Produktfunktionen Π_A und der zusammengesetzten Funktionen Ψ_A , also der Übergang von (1) nach (4) und (7) wegfällt. Zum zweiten sind unsere Φ_u im Gegensatz zu den entsprechenden Ψ_A als exakte Lösungen der SCHRÖDINGER-Gleichung des vereinigten Atoms zueinander orthogonal, wovon in (34 a) und (37 a) schon Gebrauch gemacht wurde. Die metrische Matrix \mathbf{M} von (12 b) ist bei uns daher die Einheitsmatrix. Dies bedingt die einfachere Form von (35), (36) und (38) gegenüber (13), (15) und (17 b). Zum dritten schließlich ist unser Wechselwirkungsoperator V in (30 b) symmetrisch in allen Elektronen im Gegensatz zu (3), siehe auch das Ende des 2. Abschnitts. Außerdem enthält unser V

nur *Ein-Elektronenterme*, während das V von (3) durch den dritten Term auch Zwei-Elektronenanteile enthält. Dies hat zur Folge, daß bei der Berechnung der Matrixelemente V_{uv} nach (37 b) nur *Einelektronen*-Integrale auftreten, die wesentlich einfacher zu behandeln sind als die bei der Definition (3) außerdem auftretenden *Zweielektronen*-Integrale.

Man kann an Stelle der Φ_u durch eine unitäre Transformation neue Funktionen Φ'_v einführen, die Linearkombinationen der alten sind

$$\Phi'_v = \sum_u \mathbf{U}_{vu} \Phi_u. \quad (40)$$

Wenn man dabei die Transformationsmatrix \mathbf{U} so wählt, daß sie nur solche Funktionen Φ_u vermischt, die miteinander entartet sind¹¹, so läßt sich die ganze vorhergehende Rechnung auch mit den neuen Funktionen durchführen. Diese Freiheit in der Wahl der Φ -Funktionen gestattet es uns, dieselben so zu wählen, daß sie zu bestimmten irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Moleküls gehören. Dies hat die schon am Ende des 2. Abschnitts diskutierte Faktorisierung des Problems in die zu den verschiedenen irreduziblen Darstellungen gehörenden Anteile zur Folge. Da unser V symmetrisch in allen Elektronen ist, tritt die ebenfalls dort erwähnte Schwierigkeit bezüglich der Faktorisierung der Störungsmatrix nicht auf.

Wie bei der MOFFITTSchen Methode sind auch wir gezwungen, infolge der Unkenntnis der exakten Funktionen Φ_u genäherte Funktionen $\tilde{\Phi}_u$ zu verwenden. Man kann dieselben wieder als SLATER-Determinanten von Einelektronenfunktionen U_i des vereinigten Atoms gemäß (7 a) ansetzen bzw. als Linearkombinationen von solchen, wenn es die Symmetrie des Moleküls erfordert. Wir können und wollen auch von diesen annehmen, daß sie zueinander orthogonal und auf eins normiert sind

$$\int \tilde{\Phi}_u^* \tilde{\Phi}_v d\tau' = \delta_{uv}. \quad (41)$$

Die genäherte Energiematrix definieren wir wieder durch

$$\tilde{\mathbf{H}} = \mathbf{W} + \tilde{\mathbf{V}} \quad \text{mit} \quad \tilde{V}_{uv} = \int \tilde{\Phi}_u^* V \tilde{\Phi}_v d\tau', \quad (42 \text{ a, b})$$

wo die exakte asymptotische Energiematrix

$$W_{uv} = W_u \cdot \delta_{uv}$$

aus den als bekannt vorausgesetzten Termen W_u des vereinigten Atoms entnommen wird. Da auch die

¹¹ Das ist dann der Fall, wenn \mathbf{U} mit der asymptotischen Energiematrix \mathbf{W} vertauschbar ist.

genäherte Wechselwirkungsmatrix $\tilde{\mathbf{V}}$ für $R_x \rightarrow 0$ verschwindet, gilt

$$\tilde{\mathbf{H}} \rightarrow \mathbf{W}, \quad \tilde{\mathbf{V}} \rightarrow \mathbf{0} \quad \text{alle } R_x \rightarrow 0, \quad (39 \text{ a})$$

d. h. alle Molekülerterme gehen auch bei dieser Näherungsrechnung in je einen Atomterm über.

An Stelle von (35), (33 a) und (36) tritt jetzt

$$|\tilde{H}_{uv} - \tilde{E} \cdot \delta_{uv}| = 0, \quad (43)$$

$$\tilde{\Omega}_K = \sum_v \tilde{I}_{vK} \Phi_v, \quad (44)$$

$$\tilde{\mathbf{H}} \tilde{\mathbf{\Gamma}} = \tilde{\mathbf{\Gamma}} \tilde{\mathbf{E}}. \quad (45)$$

Dabei ist $\tilde{\mathbf{E}}$ die Diagonalmatrix der aus (43) erhaltenen genäherten Molekülerterme \tilde{E}_K und $\tilde{\mathbf{\Gamma}}$ die Matrix der genäherten Entwicklungskoeffizienten \tilde{I}_{vK} .

Die Entwicklung (44) der *genäherten Molekülfunktion* $\tilde{\Omega}_K$ nach den *exakten Atomfunktionen* Φ_v ist wohl zu unterscheiden von der entsprechenden Entwicklung nach den *genäherten Atomfunktionen* [mit den gleichen \tilde{I}_{vK} wie in (44)]

$$\tilde{\Omega}_K = \sum_v \tilde{I}_{vK} \tilde{\Phi}_v. \quad (44 \text{ a})$$

Diese Entwicklung wird man verwenden müssen, wenn man andere Moleküleigenschaften als die Energie berechnen will, wie die Ladungsverteilung der Elektronen oder das Übergangsmoment

$$\int \tilde{\Omega}_K (\Sigma r_i) \tilde{\Omega}_L d\tau'$$

zwischen zwei Molekülzuständen K und L .

Ferner ist unsere genäherte Energiematrix $\tilde{\mathbf{H}}$ durch (42) definiert und nicht durch

$$\tilde{H}_{uv} = \int \tilde{\Phi}_u^* H \tilde{\Phi}_v dc' = \tilde{W}_{uv} + \tilde{V}_{uv}. \quad (46)$$

Diese Matrix ergibt sich vielmehr bei dem konventionellen Verfahren des vereinigten Atoms, das einer Entwicklung der *exakten Molekülfunktion* Ω_K nach den *genäherten Atomeigenfunktionen* $\tilde{\Phi}_u$ entspricht

$$\Omega_K = \sum_v \tilde{I}_{vK} \tilde{\Phi}_v. \quad (44 \text{ b})$$

Die Koeffizienten \tilde{I}_{vK} bestimmen sich hierbei aus der Variationsbedingung

$$\int \Omega_K^* H \Omega_K d\tau' = \text{Extremum}, \quad \int \Omega_K^* \Omega_K d\tau' = 1,$$

was auf die Säkulargleichungen

$$\tilde{\mathbf{H}} \tilde{\mathbf{\Gamma}} = \tilde{\mathbf{\Gamma}} \tilde{\mathbf{E}} \quad (45 \text{ b})$$

führt.

Man kann jedoch die Matrix $\tilde{\mathbf{H}}$ analog zu (23) für eine zweite Definition der genäherten Störungsmatrix $\tilde{\mathbf{V}}$ benutzen

$$\tilde{\mathbf{V}} = \tilde{\mathbf{H}} - \tilde{\mathbf{W}},$$

wo $\tilde{\mathbf{W}}$ wieder der Grenzwert von $\tilde{\mathbf{H}}$ für alle $R_x \rightarrow 0$ ist. Aus (46) ersieht man jedoch sofort, daß bei uns diese zweite Definition mit der ersten (42 b) identisch ist.

4. Berechnung der Wechselwirkungsmatrix V und der Übergangsmatrix Q

Nach (30 b) hat der Wechselwirkungsoperator die folgende Form:

$$\begin{aligned} V_{uv} &= 0, && \text{wenn sich die } U\text{-Werte und } V\text{-Werte in mehr als einem Paar unterscheiden,} \\ &= (U_1 | V | V_1), && \text{wenn sich die } U\text{-Werte und } V\text{-Werte nur in einem Paar unterscheiden,} \\ &&& \text{also } U_1 \neq V_1 \text{ aber } U_i \equiv V_i \text{ für } i > 1, \\ &= \sum (U_i | V | V_i), && \text{wenn die } V\text{-Werte mit den } U\text{-Werten identisch sind (Diagonalelement } V_{uu}). \end{aligned} \quad (48 \text{ a - c})$$

Die Einelektronenfunktionen U_i und V_i (ASO = atomic spinorbital) sind Produkte eines Ortsanteils u_i bzw. v_i (AO = atomic orbital) und eines Spinanteils α oder β . Damit die obigen Einelektronenintegrale von Null verschieden sind, müssen die Spinanteile links und rechts die gleichen sein, das heißt

$$(U_1 | V | V_1) = \int U_1^*(1) V(1) V_1(1) d\tau_1' = \int u_1^*(1) V(1) v_1(1) d\tau_1 \quad \begin{array}{l} \text{bei gleichen Spinfunktionen,} \\ = 0 \quad \text{bei verschiedenen Spinfunktionen.} \end{array} \quad (48 \text{ d, e})$$

Dabei geht die Integration bei $d\tau_1'$ über die Orts- und Spinkoordinaten, bei $d\tau_1$ nur über die Ortskoordinaten des ersten Teilchens.

Ist $\tilde{\Phi}_u$ oder $\tilde{\Phi}_v$ bzw. sind beide Linearkombinationen von SLATER-Funktionen, so läßt sich \tilde{V}_{uv} durch Ausmultiplizieren leicht in eine Summe von Ausdrücken der Form (48) bringen. In jedem Fall ergeben sich die Matrixelemente als lineare Ausdrücke in den Einelektronenintegralen (48 d). Mit Hilfe von (47) lassen sich diese weiter zerlegen in

$$\begin{aligned} (u | V | v) &= \int u^*(1) V(1) v(1) d\tau_1 \\ &= Z \cdot I_{uv}^0 - \sum_{x=a}^e Z_x K_{uv}^{(x)}; \end{aligned} \quad (49)$$

¹² E. U. CONDON u. G. H. SHORTLEY, The Theory of Atomic Spectra, Cambridge 1933, p. 169.

¹³ C. C. J. ROOTHAAN, J. Chem. Phys. **19**, 1445 [1951]; — W. BINGEL, Z. Naturforschg. **9a**, 675 [1954]; **11a**, 85 u. 186 [1956].

$$V = \sum_{i=1}^n V(i), \quad \text{wo } V(i) = \frac{Z}{r_i} - \sum_{x=a}^e \frac{Z_x}{r_{xi}}, \quad (47)$$

und ist symmetrisch in allen Elektronen. Die Matrixelemente \tilde{V}_{uv} lassen sich leicht angeben, wenn die genäherten Atomfunktionen $\tilde{\Phi}_u$ SLATER-Determinanten von Einelektronenfunktionen U_i gemäß (7 a) oder Linearkombinationen von solchen sind und die verschiedenen U -Funktionen zueinander orthogonal sind. In diesem Fall ist das Matrixelement \tilde{V}_{uv} von (42 b) zwischen

$$\tilde{\Phi}_u = (U_1 U_2 \dots U_n) \quad \text{und} \quad \tilde{\Phi}_v = (V_1 V_2 \dots V_n)$$

durch die folgenden Regeln gegeben¹²:

wenn sich die U -Werte und V -Werte in mehr als einem Paar unterscheiden,

wenn sich die U -Werte und V -Werte nur in einem Paar unterscheiden,

also $U_1 \neq V_1$ aber $U_i \equiv V_i$ für $i > 1$,

$= \sum (U_i | V | V_i)$, wenn die V -Werte mit den U -Werten identisch sind (Diagonalelement V_{uu}).

(48 a - c)

$$I_{uv}^0 \equiv I_{uv}^0(\zeta_u \zeta_v) = \int u^*(1) \frac{1}{r_1} v(1) d\tau_1 \quad (49 \text{ a, b})$$

Einzentren-Übergangsintegral,

$$K_{uv}^{(x)} \equiv K_{uv}^{(x)}(\zeta_u \zeta_v, R_x) = \int u^*(1) \frac{1}{r_{xi}} v(1) d\tau_1$$

Zweizentren-Übergangsintegral.

Es gilt ferner

$$K_{uv}^{(x)} \rightarrow 0 \quad \text{für } R_x \rightarrow \infty, \quad (50 \text{ a, b})$$

$$K_{uv}^{(x)} \rightarrow I_{uv}^0 \quad \text{für } R_x \rightarrow 0 \text{ und } (u | V | v) \rightarrow 0$$

für alle $R_x = 0$,

das letztere wegen (32).

Für beide Integraltypen sind in der Literatur Formeln¹³ und zum Teil auch Tabellen¹⁴ vorhanden.

¹⁴ J. O. HIRSCHFELDER u. J. W. LINNETT, J. Chem. Phys. **18**, 130 [1950]. H. J. KOPINECK, Z. Naturforschg. **5a**, 420 [1950]; **7a**, 785 [1952]. M. KOTANI u. Mitarbeiter, J. Phys. Soc., Japan **8**, 463 [1953]; **9**, 553 [1954]; Proc. Phys. Math. Soc., Japan, Vol. **22**, Extra No, June [1940]; H. PREUSS, Integraltafeln zur Quantenchemie, Springer-Verlag 1956.

den. Besonders zu bemerken ist noch, daß bei unserer Methode im Gegensatz zu den konventionellen und der MOFFITTSchen Methode *keine* Zweielektronenintegrale und *keine* 3- bzw. 4-Zentrenintegrale auftreten, deren Berechnung weitaus schwieriger ist, als dies für die bei uns auftretenden Integraltypen der Fall ist und die in tabulierter Form nur in sehr spärlichem Ausmaße vorliegen. Dies gilt in besonderem Maße dann, wenn die effektiven Kernladungen Z_u , Z_v bzw. die $\zeta_u = Z_u/n_u$, $\zeta_v = Z_v/n_v$ in den Ein-Elektronenfunktionen u , v in (49) voneinander verschieden sind (n_u, n_v = Hauptquantenzahlen der AO-s u, v).

Mit den obigen Formeln können wir auch Ausdrücke für das Übergangsmoment Q_{KL} zwischen zwei Molekülezuständen K und L gewinnen, das für die Intensität dieses Übergangs bestimmend ist

$$Q_{KL} = \int \Omega_K^* \left(\sum_{i=1}^n r_i \right) \Omega_L d\tau'. \quad (51)$$

Einsetzen der exakten Moleküleigenfunktionen (33) in (51) gibt

$$\begin{aligned} Q_{KL} &= \sum_u \sum_v \Gamma_{uK}^* \Gamma_{vL} \cdot Q_{uv}^{(U)} = \sum_u \sum_v \Gamma_{ku}^* Q_{uv}^{(U)} \Gamma_{vL} \\ &= (\Gamma^+ Q^{(U)} \Gamma)_{KL}, \end{aligned} \quad (52 \text{ a})$$

wo

$$Q_{uv}^{(U)} = \int \Phi_u^* \left(\sum_{i=1}^n r_i \right) \Phi_v d\tau'. \quad (52 \text{ b})$$

Faßt man die Q_{KL} zu einer Molekülubergangsmatrix $\tilde{\mathbf{Q}}$ und entsprechend die $Q_{uv}^{(U)}$ zu der Übergangsmatrix des vereinigten Atoms $\tilde{\mathbf{Q}}^{(U)}$ zusammen, so läßt sich (52 a) in der Form

$$\tilde{\mathbf{Q}} = \tilde{\mathbf{\Gamma}}^+ \tilde{\mathbf{Q}}^{(U)} \tilde{\mathbf{\Gamma}} \quad (53)$$

schreiben. Bei Kenntnis von $\tilde{\mathbf{Q}}^{(U)}$ und $\tilde{\mathbf{\Gamma}}$ läßt sich hieraus die Gesamtheit aller Übergangsmomente (51) des Moleküls bestimmen.

Im Rahmen unserer Näherungsrechnung treten die Funktionen $\tilde{\Omega}_K$ von (44) an Stelle der exakten Molekülfunktionen Ω_K . Man erhält dann auf die gleiche Weise

$$\tilde{Q}_{KL} = \sum_u \sum_v \tilde{\Gamma}_{uK}^* Q_{uv}^{(U)} \tilde{\Gamma}_{vL} \quad (54 \text{ a})$$

oder in Matrixschreibweise

$$\tilde{\mathbf{Q}} = \tilde{\mathbf{\Gamma}}^+ \tilde{\mathbf{Q}}^{(U)} \tilde{\mathbf{\Gamma}}. \quad (54 \text{ b})$$

Verwendet man endlich die Funktionen $\tilde{\Omega}_K$ von (44 a), so wird

$$\tilde{\tilde{Q}}_{KL} = \sum_u \sum_v \tilde{\Gamma}_{uK}^* \tilde{Q}_{uv}^{(U)} \tilde{\Gamma}_{vL}, \quad (55 \text{ a})$$

$$\tilde{\tilde{\mathbf{Q}}} = \tilde{\mathbf{\Gamma}}^+ \tilde{\mathbf{Q}}^{(U)} \tilde{\mathbf{\Gamma}}, \quad (55 \text{ b})$$

$$\tilde{Q}_{uv}^{(U)} = \int \tilde{\Phi}_u^* \left(\sum_{i=1}^n r_i \right) \tilde{\Phi}_v d\tau'. \quad (55 \text{ c})$$

Gl. (54) wird man dann verwenden, wenn die in Frage kommenden Atomübergangsmomente $Q_{uv}^{(U)}$ und damit $\tilde{Q}_{uv}^{(U)}$ aus der Atomspektroskopie her bekannt sind. Die $\tilde{\Gamma}_{uK}$ kennt man aus einer vorhergegangenen Energieberechnung gemäß Gl. (45).

Liegen keine experimentellen Werte für die $Q_{uv}^{(U)}$ vor, so muß man mit den Gln. (55) arbeiten. Die $\tilde{\Gamma}_{uK}$ bestimmen sich wie oben aus einer vorausgegangenen Energieberechnung, die $\tilde{Q}_{uv}^{(U)}$ werden dagegen jetzt nach (55 c) mit den genäherten Atomfunktionen $\tilde{\Phi}_u$ berechnet. Da der Operator $\tilde{\mathcal{M}} = \sum_{i=1}^n r_i$ die gleiche Form wie (47) hat, kann man dabei Gl. (48) verwenden, wenn man dort $V(1)$ durch r_i ersetzt. In beiden Fällen und auch für den exakten Ausdruck (53) gelten noch die folgenden Überlegungen:

a) In der Doppelsumme über u und v treten keine Diagonalelemente auf, da $Q_{uu} = \tilde{Q}_{uu} = 0$ (ein Atomterm hat kein Dipolmoment).

b) Von den Nichtdiagonalelementen geben nur diejenigen einen Beitrag, für die Q_{uv} bzw. $\tilde{Q}_{uv} \neq 0$, die also einem als elektrische Dipolstrahlung erlaubten Übergang $u \rightarrow v$ des vereinigten Atoms entsprechen.

c) Für $R_x \rightarrow 0$ ($x = a, b, \dots, e$) verschwinden alle Koeffizienten $\tilde{\Gamma}_{uK}$ bzw. $\tilde{\Gamma}_{uK}$ bis auf einen einzigen $\tilde{\Gamma}_{u_K K}$ bzw. $\tilde{\Gamma}_{u_K K}$, der gegen eins geht. Dieses Verhalten folgt aus der Tatsache, daß sowohl bei der exakten als auch bei der durch (43) bis (45) definierten Näherungsrechnung jeder Molekülezustand K in der Grenze $R_x \rightarrow 0$ gegen einen bestimmten Zustand u_K des vereinigten Atoms strebt. Demgemäß gilt

$$Q_{KL} \rightarrow Q_{u_K v_L}^{(U)}, \quad \tilde{Q}_{KL} \rightarrow Q_{u_K v_L}^{(U)}, \quad \text{alle } R_x \rightarrow 0. \quad (56)$$

Das heißt, die Molekülubergangsmatrix \mathbf{Q} ist in der gleichen Weise asymptotisch diagonal und gleich der

Übergangsmatrix des vereinigten Atoms, wie dies nach (39) und (39') für die Energiematrix der Fall ist. Geht man vom vereinigten Atom aus, so ist nach (56) das Übergangsmoment eines bestimmten Molekülübergangs $K \rightarrow L$ gleich demjenigen für den Übergang $u_K \rightarrow u_L$ des vereinigten Atoms. In dem Maße, wie $R_x \neq 0$, kommen gemäß (52 a) bzw. (54 a) auch andere Atomübergänge $u \rightarrow v$ ins Spiel. Die Abhängigkeit von R_x steckt dabei nur in den Koeffizienten Γ bzw. $\tilde{\Gamma}$.

Diese letzte Überlegung c) ist bei der Berechnung gemäß (55) insoweit zu modifizieren, als die \tilde{Q}_{KL} für $R_x \rightarrow 0$ nicht mehr gegen die exakten, sondern gegen die genäherten Atomübergangsmomente (55 c) streben.

$$\tilde{Q}_{KL} \rightarrow \tilde{Q}_{u_K v_L}^{(U)}, \text{ alle } R_x \rightarrow 0.$$

Die eindeutige Zuordnung zu einem bestimmten Atomübergang $u_K \rightarrow v_L$ bleibt deswegen bestehen, weil $\tilde{\Omega}_K$ in (44 a) mit den gleichen Koeffizienten $\tilde{\Gamma}_{u_K}$ wie (44) definiert ist.

Die obigen Formeln können auch dazu dienen, das elektrische Dipolmoment des Moleküls in seinem elektronischen Grundzustand $K=0$ zu berechnen. Das Dipolmoment setzt sich dabei aus zwei Anteilen zusammen. Den ersten Anteil liefern die Kerne

$$\mathfrak{M}_{\text{Kerne}} = \sum_{x=a}^e Z_x \mathfrak{N}_x,$$

dieser ist bei unserer speziellen Wahl des Koordinatennullpunktes gemäß (31) gleich Null. Den zweiten Anteil stellen die Elektronen, er ist nach (51) und (52)

$$\mathfrak{M}_{\text{Elektronen}} = - \int \Omega_0^* \left(\sum_{i=1}^n r_i \right) \Omega_0 d\tau' = - \mathbf{Q}_{00}.$$

Zusammen hat man also

$$\begin{aligned} \mathfrak{M} &= \mathfrak{M}_{\text{Kerne}} + \mathfrak{M}_{\text{Elektronen}} = - \mathbf{Q}_{00} \\ &= -2 \sum_{u>v} \sum_{v>0} \Gamma_{u0} \Gamma_{v0} \mathbf{Q}_{uv}^{(U)}, \end{aligned} \quad (57)$$

wenn die Γ -Werte reell sind. Dabei sind die nach a) (s. o.) keinen Beitrag gebenden Diagonalelemente weggelassen und die Nichtdiagonalelemente paarweise zusammengefaßt. Die letzteren geben auch hier gemäß b) nur für optisch erlaubte Atomübergänge $u \rightarrow v$ einen von Null verschiedenen Beitrag.

Speziell für homonukleare zweiatomige Moleküle wie H_2 gilt (57), wie es sein muß, den Wert Null,

da für erlaubte Atomübergänge die Auswahlregel gerade \leftrightarrow ungerade (bezüglich Inversion am Atomkern) gilt, in Ω_0 aber nur lauter gerade oder lauter ungerade Atomfunktionen Φ_u auftreten können, da das Symmetrieelement Inversion auch im Molekül erhalten bleibt. (Das gilt allgemeiner für alle vielatomigen Moleküle mit einem Symmetriezentrum.) Für heteronukleare zweiatomige Moleküle wie HCl fällt dieses Symmetrieelement im Molekül weg, und alle in Ω_0 auftretenden Atomfunktionen kombinieren miteinander¹⁵, so daß \mathfrak{M} im allgemeinen von Null verschieden ist.

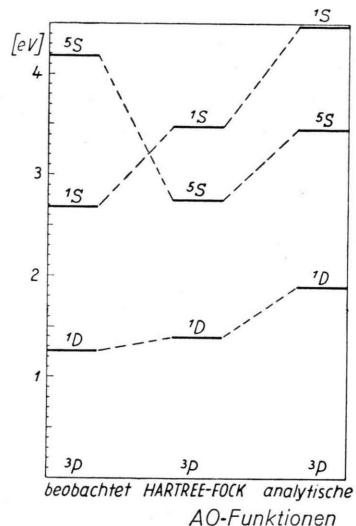


Abb. 1. Vergleich der berechneten mit den beobachteten vier tiefsten Termen des C-Atoms.

Da für $R_x \rightarrow 0$ ($x = a, b, \dots, e$) alle Koeffizienten Γ_{u0} bis auf einen verschwinden (s. oben), so gilt nach (57)

$$\mathfrak{M} \rightarrow 0, \text{ alle } R_x \rightarrow 0. \quad (58)$$

Im Rahmen unseres Näherungsverfahrens wird man das Dipolmoment aus den (54 a) und (55 a, c) entsprechenden Gleichungen

$$\tilde{\mathfrak{M}} = -\tilde{\mathbf{Q}}_{0,0} = -2 \sum_{u>v} \sum_{v>0} \tilde{\Gamma}_{u0} \tilde{\Gamma}_{v0} \mathbf{Q}_{uv}^{(U)}, \quad (59 \text{ a})$$

$$\tilde{\mathfrak{M}} = -\tilde{\mathbf{Q}}_{0,0} = -2 \sum_{u>v} \sum_{v>0} \tilde{\Gamma}_{u0} \tilde{\Gamma}_{v0} \tilde{\mathbf{Q}}_{uv}^{(U)} \quad (59 \text{ b})$$

berechnen müssen, je nachdem, ob die Atomübergangsmomente $\mathbf{Q}_{uv}^{(U)}$ aus dem Experiment entnommen werden können oder genähert nach (55 c) berechnet werden müssen. Alles oben für den exakten

¹⁵ So kommen für Σ^+ -Terme Atomfunktionen der folgenden Symmetrie vor: S_g, P_u^*, D_g, \dots

Ausdruck (57) Gesagte gilt auch für die Näherungs-ausdrücke (59 a, b), insbesondere das asymptotische Verhalten (58).

Das \mathfrak{M} von (57) oder (59) hängt über die Entwicklungs-koeffizienten Γ_{u0} bzw. $\tilde{\Gamma}_{u0}$ von den Kernkoordinaten ab, so daß wir auf diese Weise einen theoretischen Ausdruck für das Dipolmoment *für alle Kernkonfigurationen* erhalten. Das Experiment gibt dagegen den Wert des Dipolmoments meistens nur für die *Gleichgewichtskonfiguration* des Moleküls. Sind jedoch Intensitätsmessungen für das ultrarote Rotations-Schwingungsspektrum des betrachteten Moleküls vorhanden, so kann der Vergleich zwischen Theorie und Experiment in einer umfangreicherem Weise durchgeführt werden, als dies mit den Gleichgewichtswerten möglich ist. Die Intensität eines Schwingungsübergangs hängt nämlich hauptsächlich von dem FRANCK – CONDON-Integral

$$\mathfrak{R}_{v'v''} = \int \Psi_{v'} \mathfrak{M} \Psi_{v''} d\tau \quad (60)$$

ab, in dem $\Psi_{v'}$ und $\Psi_{v''}$ die Eigenfunktionen des oberen bzw. des unteren Schwingungszustandes sind. \mathfrak{M} ist das elektrische Dipolmoment des Moleküls, das wir gerade berechnet haben; die Integration ist über alle Kernkoordinaten zu erstrecken. Deswegen gibt ein Vergleich zwischen dem berechneten Dipolmoment und den Intensitäten im Rotations-Schwingungsspektrum Auskunft nicht nur über den Gleichgewichtswert von \mathfrak{M} , sondern auch über seine Abhängigkeit von den Kernkoordinaten in der näheren Umgebung der Gleichgewichtslage.

Zusatz b. d. Korr.: TIEN-CHI-CHEN hat in einer kurzen Notiz (J. Chem. Phys. **23**, 2200 [1955]) ebenfalls die Möglichkeit diskutiert, das vereinigte Atom zum Ausgangspunkt von Näherungsrechnungen für Molekülp-Probleme zu machen.

Spin-Echos bei Wechselstromelektrolyse

Von D. GEISSLER und H. PFEIFER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig
(Z. Naturforschg. **12 a**, 70–76 [1957]; eingegangen am 30. September 1956)

Der Einfluß von periodischen Feldänderungen am Kernort wird untersucht, indem die Spin-Echo-Methode von HAHN dahingehend modifiziert wird, daß die Proben, verschiedene wäßrige Lösungen, einer Wechselstromelektrolyse unterworfen werden. Das durch den Ionenstrom entstehende zusätzliche magnetische Wechselfeld bewirkt eine Verkleinerung der Echoamplitude, die wegen der wechselnden Phasenbeziehungen zwischen Elektrolysefeld und Hochfrequenzimpuls zeitlich schwankt.

Bei magnetischen Kernresonanzverfahren verursacht ein hochfrequentes Magnetfeld geeigneter Frequenz und Polarisation Bewegungsänderungen von Kernmomenten, die in einem konstanten Magnetfeld präzidieren. Dadurch werden in einer Spule Spannungen induziert, die nach entsprechender Verstärkung oszillographisch registriert werden können. Für die Art, wie man das hochfrequente Wechselfeld einwirken läßt, gibt es verschiedene Möglichkeiten. Bei der Methode von HAHN¹ entsteht als Folge zweier Hochfrequenzimpulse ein Signal, das sog. Spin-Echo.

Während HAHN¹ und insbesondere DAS und SAHA² den Einfluß statistischer Feldänderungen auf das Spin-Echo infolge von Selbstdiffusion untersucht haben, erscheint auch die Frage interessant, wie sich

periodische Feldänderungen am Kernort auf das Echo auswirken. Zu diesem Zwecke haben wir in verschiedenen wäßrigen Lösungen eine Wechselstromelektrolyse durchgeführt. Die im 2. Abschnitt angegebenen Versuchsergebnisse stimmen im wesentlichen mit den nach dem 1. Abschnitt zu erwartenden theoretischen Resultaten überein.

1. Theorie

Wir verwenden folgende Bezeichnungen:

- γ gyromagnetisches Verhältnis des Protons ($\approx 2,66 \cdot 10^4$ cgs),
- H_0 magnetisches Gleichfeld (≈ 3900 Oe),
- H_1 Amplitude des magnetischen Wechselfeldes ($\approx 1 - 5$ Oe),
- H_x', H_y', H_z' Amplituden des durch den Elektrolysestrom erzeugten Magnetfeldes,

¹ E. L. HAHN, Phys. Rev. **80**, 580 [1950].

² T. P. DAS u. A. K. SAHA, Phys. Rev. **93**, 749 [1954].