

Die Methode der Atomassoziationen

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen
(Z. Naturforsch. **13 a**, 364—385 [1958]; eingegangen am 27. Januar 1958)

Aus den halbempirischen Verfahren von MOFFIT¹ und BINGEL² wird als Verbesserung und Erweiterung die Methode der Atomassoziationen entwickelt und an einigen Beispielen erläutert.

Alle Fragen der Quantenchemie lassen sich letzten Endes in ihrer mathematischen Fassung auf die Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung (1) zurückführen³. Diese lautet allgemein

$$(\mathcal{H} - \mathcal{E}) \Psi = 0, \quad (\Psi^*, \Psi) = 1, \quad (1)$$

wobei in atomaren Einheiten (at. E.)

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^n H_i + \sum_{i=1}^n \sum_{k=i+1}^n \frac{1}{r_{ik}} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\lambda=\mu+1}^N \frac{Z_{\lambda} Z_{\mu}}{R_{\lambda\mu}} \quad (1 \text{ a})$$

und $H_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_{\lambda}}{r_{i\lambda}}$ (1 b)

ist, wenn n Elektronen ($i, k = 1, 2, \dots, n$) und N Zentren ($\lambda, \mu = 1, 2, \dots, N$) der Ladung Z_{λ} vorliegen. Je nachdem ob der Ausdruck

$$\sum_{\lambda=1}^N Z_{\lambda} \leq n \quad (2)$$

größer, kleiner oder gleich n ist, liegt ein positiv, oder negativ geladenes, oder neutrales System von n Elektronen im COULOMB-Feld der N Atomkerne vor. Inwieweit ein solches System stabil ist, lässt sich dann an seiner Gesamtenergie diskutieren, die sich quantenmechanisch zu

$$\mathcal{E} = (\Psi^*, \mathcal{H} \Psi) \quad (3)$$

ergibt, wobei $\Psi^* \Psi d\tau$ die Wahrscheinlichkeit darstellt, am Orte $d\tau_1$ das Elektron 1, am Orte $d\tau_2$ das Elektron 2 usw. zu finden. Die Gesamtdichteverteilung erhält man nach (4):

$$\varrho = \sum_{i=1}^n (\Psi^*, \Psi)_i, \quad (4)$$

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

² W. BINGEL, Z. Naturforsch. **12 a**, 59 [1956].

³ Vgl. z. B. H. HELLMANN, Einführung in die Quantenchemie, Verlag Deuticke, Wien 1936. — H. HARTMANN, Theorie der chemischen Bindung, Springer-Verlag, Berlin 1954. — P. O. LÖWDIN u. N. YOSHIZUMI, Correlation Problem in Many-electrons Quantum-mechanics, Quantum Chemistry Group, Uppsala 1957.

$$(\Psi^*, \Psi)_i = \int \Psi^* \Psi d\tau^{(i)} \quad (5)$$

mit $d\tau^{(i)} = d\tau_1 d\tau_2 d\tau_{i-1} d\tau_{i+1} \dots d\tau_n$.

Den Eigenwerten \mathcal{E}_k ($k = 1, 2, \dots$) von (1) entsprechen die Eigenfunktionen Ψ_k , die normiert und orthogonal sind, und aus denen sich nach (4) die zu jedem Zustand \mathcal{E}_k gehörigen Dichteverteilungen der n Elektronen um die Zentren bestimmen lassen. Ψ_k ist neben den $3n$ Koordinaten der Elektronen, auch, wie \mathcal{E}_k , von der räumlichen Anordnung der Kerne abhängig, und es lassen sich aus Ψ_k und \mathcal{E}_k alle physikalischen Eigenschaften und chemischen Verhaltensweisen des Systems herleiten.

Wegen der Kompliziertheit von (1) sind im allgemeinen die exakten Lösungen Ψ_k sowie deren Eigenwerte nicht bekannt. In der Praxis rechnet man daher mit Näherungslösungen $\tilde{\psi}_k$, die ebenfalls orthonormiert sind

$$(\tilde{\psi}_i^*, \tilde{\psi}_k) = \delta_{ik} \quad (6)$$

und \mathcal{E} nach (3) zum Minimum machen⁴ (allgemeines RITZSCHES Verfahren). Die so erhaltenen Werte $\tilde{\mathcal{E}}_k$,

$$\tilde{\mathcal{E}}_1 \leq \tilde{\mathcal{E}}_2 \leq \tilde{\mathcal{E}}_3, \dots, \quad (7)$$

sind obere Grenzen für die wirklichen Eigenwerte

$$\mathcal{E}_k \leq \tilde{\mathcal{E}}_k \quad (k = 1, 2, \dots), \quad (8)$$

wobei $\tilde{\psi}_k \approx \tilde{\psi}_k$. (8 a)

Neben der Wahl von $\tilde{\psi}_k$ treten als weitere Probleme die in (3) auszuführenden Integrationen auf, die in den meisten Fällen sehr umfangreich und schwierig sind^{5, 6, 7}.

⁴ Vgl. R. ZURMÜHL, Praktisches Rechnen für Ingenieure und Physiker, Springer-Verlag, Berlin 1953.

⁵ H. PREUSS, Integraltafeln zur Quantenchemie, Band I u. II, Springer-Verlag, Berlin 1956, 1957.

⁶ M. KOTANI u. Mitarb., Tables for Molecular Integrals, Maruzen, Tokyo 1956.

⁷ C. C. J. ROOTHAAN, Two Center COULOMB-Integrals between 1s, 2s and 2p-Orbitals, Special Technical Report, Laboratory of Molecular Structure and Spectra; Chicago 1956.



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.

Um das PAULI-Prinzip zu befriedigen, das von Ψ_k (bzw. $\tilde{\psi}_k$) nach Einführung der Spinkoordinaten, Antisymmetrie in den Koordinaten aller Elektronen verlangt,

$$T_{ij} \Psi = -\Psi \quad (9)$$

(T_{ij} = Transpositionsoperator, der die Koordinaten des i -ten und j -ten Elektrons vertauscht), wird im allgemeinen so vorgegangen, daß die Gesamtwellenfunktion $\tilde{\psi}_k$, die für $N > 1$ immer eine Gesamt molekülfunktion ist, mit Hilfe von Funktionselementen Φ_s ($s = 1, 2, \dots, M$) aufgebaut wird, die im Rahmen der am häufigsten anzutreffenden Einteilchen-näherung, Einelektronenfunktionen $\Phi_s(i)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) einer Determinantendarstellung von $\tilde{\psi}$ sind,

$$\tilde{\psi} = \det \{\Phi_s(i)\} \quad (10)$$

oder allgemeiner auch

$$\tilde{\psi} = \sum_{K=1}^Q C_K \det \{\Phi_s^K(i)\}; \Psi_K = \det \{\Phi_s^K(i)\}, \quad (11)$$

wenn der Satz der Φ -Funktionen zur K -ten Determinante mit Φ^K bezeichnet wird. Die Berücksichtigung des Spins wird durch die Spinfunktion σ , wenn die Wechselwirkungen zwischen Bahn und Spin sehr klein sind, was in fast allen Fällen zutrifft, in der Form

$$\Phi_s = \hat{\Phi}_s \sigma \quad (12)$$

berücksichtigt, wobei unter $\hat{\Phi}_s$ der ortsabhängige Teil von Φ_s zu verstehen ist. σ kann, entsprechend den zwei möglichen Einstellungen des Spins, die beiden Werte α und β haben.

$$\Phi_s = \begin{cases} \hat{\Phi}_s \alpha, \\ \hat{\Phi}_s \beta. \end{cases} \quad (12 \text{ a})$$

Ist die Basis der Φ_s nach (11) vollständig, so läßt sich für $M \rightarrow \infty$, und daher auch $Q \rightarrow \infty$, die Gesamtwellenfunktion beliebig genau darstellen.

$$\Psi = \sum_{K=1}^{\infty} C_K \det \{\Phi_s^K(i)\}. \quad (11 \text{ a})$$

Ein solches Vorgehen wird als Methode der Konfigurationenwechselwirkung bezeichnet (*configuration-*

interaction, CI-Methode), wobei jedes Ψ_K nach (11) als eine bestimmte Elektronenkonfiguration aufgefaßt wird^{8, 9}.

Minimisieren von (3) mit (11) liefert dann zur Bestimmung der besten C_K ein Säkularproblem,

$$\sum_{K=1}^Q C_K (H_{KL} - S_{KL} \tilde{\mathcal{E}}) = 0, \quad L = 1, 2, \dots, Q, \quad (13)$$

und die Energiezustände $\tilde{\mathcal{E}}_k$ ergeben sich aus der Säkulardeterminante

$$\det \{H_{KL} - S_{KL} \tilde{\mathcal{E}}\} = 0, \quad (13 \text{ a})$$

wobei

$$H_{KL} = (\Psi_K^*, \mathcal{H} \Psi_L) \text{ und } S_{KL} = (\Psi_K^*, \Psi_L). \quad (13 \text{ b})$$

Die Verfahren im einzelnen lassen sich an der Form von $\hat{\Phi}_s(i)$ diskutieren:

α) Für $N = 1$ und $Q = 1$ wurde die Elektronenenergie bezüglich $\hat{\Phi}_s(i)$ ($s = 1, 2, \dots, n$) zum Minimum gemacht und liefert zur Bestimmung der Atomfunktionen $\hat{\Phi}_s(i)$ gekoppelte Integro-Differentialgleichungen (HARTREE-FOCK-Gleichungen)¹⁰, aus denen sich diese mit beträchtlichem Rechenaufwand numerisch bestimmen lassen. Aus den in den HARTREE-Fock-Gleichungen als LAGRANGE-Multiplikator auftretenden Energierößen und den Wechselwirkungsintegralen lassen sich dann die Gesamtenergie und die einzelnen Ionisationsenergien berechnen.

β) Für $N > 1$ ($Q = 1$) lassen sich die Gleichungen kaum noch rechnerisch lösen, da das vorliegende System vielzentrig geworden ist, und damit eine Reihe von Symmetrien verloren gehen. Die Einelektronenfunktionen $\Phi_s(i)$ werden daher analytisch als Molekülfunktionen angesetzt und damit die Energie berechnet, die gegebenenfalls mit den, die Molekülfunktion enthaltenen Parametern, zum Minimum gemacht werden kann. (Methode der Molekülezustände, molecular orbital, MO-Theorie.) Oder es werden die $\Phi_s(i)$ selbst als Linearkombination von Funktionselementen φ_j angesetzt

$$\hat{\Phi}_s(i) = \sum_{j=1}^P a_{sj} \varphi_j(i), \quad (14)$$

wobei die a_{sj} auf Energieminimum variiert werden (Linearkombination von Atomfunktionen, LCAO-Methode¹¹). Zur Bestimmung der a_{sj} ergibt sich wieder ein ähnliches Säkularproblem wie (12) und (13), wobei allerdings jetzt die H_{kj} und S_{kj} noch Funktionen der a_{sj} sind. In der Form eines iterativen Verfahrens, können die entsprechenden Gleichungen bei jedem Rechenschritt als linear aufgefaßt werden (ROOHAAN-Verfahren, SCF-LCAO-Methode)¹². Aus bestimmten

⁸ S. F. BOYS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **200**, 542 [1950] u. folg. bis Phil. Trans. A **247**, 465 [1954].

⁹ P. O. LÖWDIN, Phys. Rev. **97**, 1474 [1955].

¹⁰ Vgl. D. R. HARTREE, The Calculation of Atomic Structure, Wiley & Sons, New York 1957.

¹¹ F. HUND, Z. Phys. **51**, 759 [1928]; **63**, 719 [1928]. — R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. **32**, 186, 761 [1928]; **33**, 730 [1929].

¹² C. C. J. ROOHAAN, Rev. Mod. Phys. **23**, 72 [1951].

Ausdrücken der Entwicklungskoeffizienten von (14) lassen sich dann gewisse Eigenschaften des Systems herauslesen.

Als Funktionen φ_j in (14) haben bisher hauptsächlich SLATER-Funktionen Verwendung gefunden¹³,

$$\varphi_j = r^{n'-1} e^{-\alpha_j r} P_l^{(m)}(\cos \vartheta_j) e^{i m \varphi_j}, \quad (15)$$

aber auch reine Exponential- oder GAUSS-Funktionen sind in letzter Zeit vorgeschlagen worden¹⁴:

$$\varphi_j = \begin{cases} \exp(-\alpha_j r), \\ \exp[-\alpha_j(r - r_j)^2]. \end{cases} \quad (15 \text{ a})$$

Die Parameter α_j können durch Energievariation oder, wie üblicherweise n' , durch halbempirische Vorschriften oder durch bestimmte Forderungen an φ_j bestimmt werden.

Auch in der Methode der Konfigurationenwechselwirkung (11) sind an Stelle von $\hat{\Phi}_s$ die Funktionen (15), (15 a) als Basis verwendet worden¹⁴.

γ) Schließlich wird im Rahmen der Valenz-Bond-Methode (VB-Methode) vom spinlosen HEITLER-LONDON-Ansatz¹⁵ (Grundzustand), der die reine kovalente Bindung beschreibt,

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_{sk} &= \hat{\Phi}_s(1) \hat{\Phi}_k(2) + \hat{\Phi}_k(1) \hat{\Phi}_s(2) \\ &= (1 + T_{12}) \hat{\Phi}_s(1) \hat{\Phi}_k(2) \end{aligned} \quad (16)$$

ausgehend, die Gesamtwellenfunktion aufgebaut, indem nicht gebundene Elektronen (Elektronenpaare) durch Doppelbesetzung ($s = k$) beschrieben, und die Spinanteile bindender oder einsamer Elektronenpaare durch sogen. Spininvarianten^{16, 17}

$$[\alpha \beta] = \begin{cases} \alpha_s(1) \beta_k(2) - \alpha_s(2) \beta_k(1) \\ \alpha_s(1) \beta_s(2) - \alpha_s(2) \beta_s(1) \end{cases} = (1 - T_{12}) \alpha \beta$$

dargestellt werden.

$$\tilde{\psi} = \Sigma (-1)^P P_m I_{s, k} \tilde{\Psi}_{sk} [\alpha_s \beta_k]. \quad (17)$$

Wegen der geforderten Antisymmetrie von $\tilde{\psi}$ werden alle $n!$ Permutationen P_m auf das Produkt in (17) angewendet, wobei $(-1)^P = 1$ für gradzahlige Anzahl von Permutationen zu setzen ist; im anderen Falle ist $(-1)^P = -1$.

¹³ J. C. SLATER, Phys. Rev. **36**, 57 [1930].

¹⁴ S. A. BOYS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **200**, 542 [1950]. — A. MECKLER, J. Chem. Phys. **21**, 1750 [1953]. — C. R. MUELLER u. J. M. CAHILL, Molecular Quantum-Mechanics Conference, Texas Dec. 1955. — TIEN CHI CHEN u. H. SPONER, Molecular Quantum-Mechanics Conference, Texas Dec. 1955. — H. PREUSS, Z. Naturforschg. **10 a**, 267, 365 [1955]; **11 a**, 823 [1956].

¹⁵ W. HEITLER u. F. LONDON, Z. Phys. **44**, 455 [1927].

¹⁶ W. HEITLER u. G. RUMER, Götting. Nachr. **277** [1930]; Z. Phys. **68**, 12 [1931]. — H. WEYL, Götting. Nachr. **286** [1930].

Für die Einelektronenfunktionen $\hat{\Phi}_s, \hat{\Phi}_k$ in (16) werden entweder Molekülfunktionen, oder, wie im sog. HEITLER-LONDON-SLATER-PAULING-Verfahren (HLSP-Verfahren)¹⁸ Atomfunktionen φ_s, φ_k [z. B. nach (15)] verwendet. Der Ansatz (16) geht für $R_{sk} \rightarrow \infty$ in die strenge Lösung für zwei getrennte Atome s und k mit den Atomfunktionen φ_s, φ_k über (z. B. H_2 -Problem). Bei der Berechnung der Gesamtenergie (3) mit (17) müssen wegen der Kompliziertheit der Rechnungen bei Berücksichtigung aller Permutationen weitere Näherungen diskutiert werden. Im allgemeinen werden höchstens nur Transpositionen zugelassen. Die in diesem Zusammenhang auftretenden Fragen im Zusammenhang mit der zu berücksichtigenden Überlappung und der Vorzeichen der Wechselwirkungsintegrale lassen Zweifel an der Konsistenz der zur Zeit durchgeföhrten Näherungen aufkommen³.

Die Anwendung dieser Methode auf die π -Elektronen von aromatischen und ungesättigten Molekülen¹⁶ (Methode der Valenzstrukturen) liefert befriedigende Ergebnisse, besonders dann, wenn die Werte der auftretenden Integrale empirisch festgelegt werden¹⁹. Das gleiche gilt auch für die sog. verkürzte Methode der Moleküllzustände, bei der die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander vernachlässigt werden und jede Einelektron-Molekülfunktion wieder durch (14) dargestellt wird²⁰. Die so erhaltenen Einelektronenergien werden, entsprechend der einfacheren Fassung des PAULI-Prinzips, mit der tiefsten beginnend, maximal doppelt besetzt. Die erhaltene Gesamtelektronenenergie ist eine Funktion der Integrale und diese wiederum der Kernabstände. Hier kann dann einmal so vorgegangen werden, daß das σ -Elektronengerüst des Moleküls festgehalten wird (HÜCKEL-Sches Verfahren), zum anderen führt eine einfache und empirische Berücksichtigung der gesamten σ -Bindungsenergie zusammen mit der Energie der π -Elektronen zu einer erneuten $R_{\lambda, \mu}$ -Variation der Gesamtenergie, die auch, neben der Molekülergie, die Gleichgewichtsabstände zu diskutieren gestattet²¹.

¹⁷ P. O. LÖWDIN, Nature of the Valence-Bond-Functions, Quantum Chemistry Group, Uppsala 1957.

¹⁸ J. C. SLATER, Phys. Rev. **37**, 481 [1931]; **38**, 1109 [1931]. — L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367 [1931].

¹⁹ E. HÜCKEL, Z. Phys. **60**, 423 [1930]; **70**, 204 [1931]; **72**, 310 [1931].

²⁰ E. HÜCKEL, Grundlagen der Theorie der ungesättigten und aromatischen Verbindungen, Berlin 1938.

²¹ J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc., Lond. A **158**, 280 [1937].

Schließlich werden die π -Elektronen als Elektronengas (mit und ohne Wechselwirkung) in einem effektiven Potentialfeld der Atomrümpe und σ -Elektronen behandelt, wobei seine zulässige Ausdehnung durch die räumliche Struktur des Moleküls vorgegeben ist. Die Methode erlaubt die Berechnung der Absorptionsspektren von Molekülen mit π -Elektronensystemen²².

1. Die Methode der „Atome in Molekülen“

Die oben angeführten Verfahren mit ihren verschiedenartigen Modifikationen haben alle die Tatsache gemeinsam, daß sie die Energien von Elektronenzuständen bezüglich eines Nullniveaus berechnen, bei dem entweder das Atom vollständig ionisiert, oder, wie bei der Behandlung der π -Elektronensysteme, eine partielle Ionisation vorliegt.

Diese absoluten Energien werden zwar, auf rein theoretische Weise, oder durch empirische Bestimmung einiger Integrale, mit Hilfe von Näherungsfunktionen zuweilen prozentual ziemlich genau berechnet. Die daraus abzuleitenden Anregungs- oder Trennungsenergien von Molekülen und Molekülteilen sowie die Resonanzenergien von π -Elektronen aber, die immer klein gegen die absoluten Energiebeträge sind, werden damit mit größeren Fehlern behaftet, so daß in den Näherungsfunktionen, um überhaupt einigermaßen Übereinstimmung der Rechenergebnisse mit den genauen Werten zu erhalten, ein großer analytischer Aufwand getrieben werden mußte, der dann wieder eine umfangreiche Rechnung nach sich zog.

Die Situation der Quantenchemie ist bis vor etwa sechs Jahren die gewesen, daß kleinere Moleküle der Rechnung noch zugänglich waren, und wenn in organischen Verbindungen eine Unterscheidung von σ - und π -Elektronen vorgenommen wurde, so konnten die Dichteverteilungen und die Energien der letzteren mit einer für manche Zwecke ausreichenden Genauigkeit bestimmt werden, da sich gerade hier die gemachten Vernachlässigungen und vorliegenden Wechselwirkungsverhältnisse zwischen π -Elektronen und σ -Gerüst und untereinander günstig entsprachen.

Die großen Rechenmaschinen haben hier die Möglichkeiten erweitert und werden dies in noch größerem Maße tun. Sie haben die Grenzen verschoben,

ohne bisher anregend auf die vorliegenden methodischen Fragen zu wirken.

In diesem Stadium sind die Methoden der Molekülpolymerphysik im Hinblick auf Anwendungsbereiche und Durchführungsmöglichkeiten eng mit den Leistungsfähigkeiten der elektronischen Rechenmaschinen verknüpft.

Zweifellos können hier nur dadurch die Schwierigkeiten verringert werden, daß die Basis der Verfahren durch empirische Anleihen nach größeren Elektronensystemen verschoben wird, wobei diese möglichst wenige und dabei einfach sein sollten, damit auch die Grenze der Möglichkeiten, mit Rechenmaschinen die Probleme zu behandeln, weiter verschoben werden kann, und man darf hoffen, auf diese Weise immer mehr Verbindungen und deren Reaktionen der rechnerischen Behandlung zugänglich machen zu können, die auch größeres chemisches Interesse besitzen.

MOFFITT wies 1951 zuerst darauf hin¹, daß man empirisches Material zur Beseitigung der Mängel bezüglich der Absolutrechnungen verwenden kann und nannte das Vorgehen die Methode der „Atome in Molekülen“.

Hier ist die Summe der Energien der ungestörten Atome, aus denen sich das Molekül zusammensetzt, das Nullniveau der Energie und wird aus den spektroskopischen Daten entnommen. Die durch die Wechselwirkungen der Atome entstandenen Energiebeträge werden dann mit Näherungsfunktionen berechnet. Das Verfahren soll kurz skizziert werden¹:

Sei H_λ der HAMILTON-Operator des λ -ten Atoms

$$H_\lambda = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\lambda} A_i - \sum_{i=1}^{n_\lambda} \frac{Z_i}{r_{i\lambda}} + \sum_{i=1}^{n_\lambda} \sum_{k=i+1}^{n_\lambda} \frac{1}{r_{ik}}, \quad (18)$$

welches die Kernladung Z_i hat und n_λ Elektronen besitzt, so ist $\psi_{i\lambda}$ die Gesamtatomfunktion, wobei r für die Gesamtheit der Quantenzahlen des Atoms steht

$$H_\lambda \psi_{i\lambda} = W_{i\lambda} \psi_{i\lambda}, \quad (19)$$

und $W_{i\lambda}$ die Gesamtenergie des Atoms λ bedeutet.

Die Molekülgesamtfunktion Ω_j des Zustandes j wird dann nach den Funktionen ψ_s entwickelt,

$$\Omega_j = \sum_s C_{js} \psi_s, \quad (20)$$

die aus dem antisymmetrischen Produkt aller $\psi_{i\lambda}$ entstanden sind.

$$\psi_s = \sum_i (-1)^{p_i} P_i H_\lambda \psi_{i\lambda}, \quad s = s(r, \lambda). \quad (21)$$

²² O. SCHMIDT, Z. Phys. Chem. B **93**, 76 [1938]. — H. KUHN, Helv. Chim. Acta **31**, 1441 [1948]. — H. RÜDENBERG, J. Chem. Phys. **22**, 1878 [1954].

Man kann zeigen, daß Ψ_s mit dem Ansatz der VB-Theorie (17) äquivalent ist, wenn für φ_{ir} Determinanten verwendet werden¹. In (20) sind alle Elektronenkonfigurationen enthalten, die man durch Verteilung der Elektronen auf die N Atome erhält; also auch die Ionen- und angeregten Zustände.

Für ψ_s gilt, wie leicht zu sehen ist,

$$H_\infty \psi_s = W_s^\infty \psi_s \quad \text{mit} \quad \lim_{R_{i\mu} \rightarrow \infty} \mathcal{H} = H_\infty, \quad (22)$$

$$\text{wobei} \quad W_s^\infty = \sum_{\lambda=1}^N W_{i\lambda}, \quad s = s(r, \lambda) \quad (23)$$

die Summe der einzelnen Atomenergien ist, und s von allen r und λ abhängt.

Die Variation der C_{js} auf Energieminimum führt wieder auf ein Säkularproblem,

$$\det \{ \tilde{\mathcal{H}}_\infty - \tilde{\mathcal{M}} \mathcal{E} \} = 0, \quad (24)$$

aus dem sich die Energiezustände \mathcal{E}_k des Moleküls bestimmen lassen. Die Elemente der Matrizen $\tilde{\mathcal{H}}_\infty$ und $\tilde{\mathcal{M}}$ sind die folgenden Integrale,

$$[\tilde{\mathcal{H}}_\infty]_{ik} = (\psi_i^*, \mathcal{H} \psi_k), \quad [\tilde{\mathcal{M}}]_{ik} = (\psi_i^*, \psi_k), \quad (25)$$

wobei zu bemerken ist, daß die ψ_s für alle $R_{i\mu} \rightarrow \infty$ in ein orthogonales System übergehen.

$$R_{i\mu} \rightarrow \infty, \quad \mathcal{M}_\infty \rightarrow \mathcal{D}, \quad [\mathcal{D}]_{ik} = \delta_{ik}. \quad (26)$$

\mathcal{H} läßt sich mit (18) in die Form

$$\mathcal{H} = H_\infty + V_\infty \quad (27)$$

zerlegen, wobei

$$H_\infty = \sum_{\lambda=1}^N H_\lambda, \quad V_\infty = \sum_i' \sum_\lambda' \frac{1}{r_{ik}} + \sum_i' \sum_k' Z_k \quad (28)$$

und V_∞ der Wechselwirkungsoperator der Elektronen aus verschiedenen Atomen oder zwischen Elektronen und fremden Kernen ist. Die Striche an den Summenzeichen weisen auf diese Einschränkung hin.

Für $R_{i\mu} \rightarrow \infty$ geht daher $\tilde{\mathcal{H}}_\infty$ in eine Diagonalmatrix $\tilde{\mathcal{W}}_\infty$ über,

$$R_{i\mu} \rightarrow \infty, \quad \tilde{\mathcal{H}}_\infty \rightarrow \tilde{\mathcal{W}}_\infty, \quad (29)$$

$$\text{wobei} \quad [\tilde{\mathcal{W}}_\infty]_{ik} = W_i^\infty \delta_{ik} \quad (29 \text{ a})$$

ist. Führt man noch die Matrix $\tilde{\mathcal{V}}_\infty$

$$[\tilde{\mathcal{V}}_\infty]_{ik} = (\psi_i^*, V_\infty \psi_k) \quad (30)$$

ein, so läßt sich

$$\tilde{\mathcal{H}}_\infty = \tilde{\mathcal{W}}_\infty \tilde{\mathcal{M}} + \tilde{\mathcal{V}}_\infty$$

oder, damit $\tilde{\mathcal{H}}_\infty$ hermitesch ist,

$$\tilde{\mathcal{H}}_\infty = \frac{1}{2} (\tilde{\mathcal{W}}_\infty \tilde{\mathcal{M}} + \tilde{\mathcal{M}} \tilde{\mathcal{W}}_\infty) + \frac{1}{2} (\tilde{\mathcal{V}}_\infty^+ + \tilde{\mathcal{V}}_\infty) \quad (31)$$

schreiben, wobei $\tilde{\mathcal{V}}_\infty^+$ die zu $\tilde{\mathcal{V}}_\infty$ konjugierte Matrix ist.

Damit ist die Zerlegung der Energiematrix $\tilde{\mathcal{H}}_\infty$ in die Energien der Grenzzustände $\tilde{\mathcal{W}}_\infty$ und der Wechselwirkungsenergien für kleine $R_{i\mu}$, $\tilde{\mathcal{V}}_\infty$ durchgeführt.

Infolge der Unkenntnis der exakten Funktionen ψ_s können nur Näherungsfunktionen $\tilde{\psi}_s$ verwendet werden, mit denen die Matrizen $\tilde{\mathcal{H}}_\infty$, $\tilde{\mathcal{M}}$ und $\tilde{\mathcal{V}}_\infty$ berechnet werden:

$$\begin{aligned} [\tilde{\mathcal{H}}_\infty]_{ik} &= (\tilde{\psi}_i^*, \mathcal{H} \tilde{\psi}_k), \\ [\tilde{\mathcal{M}}]_{ik} &= (\tilde{\psi}_i^*, \tilde{\psi}_k) = [\tilde{\mathcal{M}}]_{ik}, \\ [\tilde{\mathcal{V}}_\infty]_{ik} &= (\tilde{\psi}_i^*, V_\infty \tilde{\psi}_k). \end{aligned} \quad (32)$$

Die Energiematrix $\tilde{\mathcal{H}}_\infty$ ist aber nicht immer asymptotisch diagonal, denn für $R_{i\mu} \rightarrow \infty$ ist

$$\tilde{\mathcal{H}}_\infty \rightarrow \tilde{\mathcal{W}}_\infty, \quad \tilde{\mathcal{M}} \rightarrow \mathcal{D}, \quad (32 \text{ a})$$

wobei $\tilde{\mathcal{W}}_\infty$ nicht diagonal zu sein braucht. Um nun das Verhalten (29) zu retten, wird die genäherte Matrix

$$\tilde{\mathcal{H}}_\infty = \frac{1}{2} (\tilde{\mathcal{W}}_\infty \tilde{\mathcal{M}} + \tilde{\mathcal{M}} \tilde{\mathcal{W}}_\infty) + \frac{1}{2} (\tilde{\mathcal{V}}_\infty^+ + \tilde{\mathcal{V}}_\infty) \quad (33)$$

eingeführt, die die exakte Matrix $\tilde{\mathcal{W}}_\infty$ nach (29 a) beibehält, deren Elemente aus den spektroskopischen Messungen entnommen werden. Daher gilt wieder für $R_{i\mu} \rightarrow \infty$

$$\tilde{\mathcal{H}}_\infty \rightarrow \tilde{\mathcal{W}}_\infty, \quad \tilde{\mathcal{M}} \rightarrow \mathcal{D}, \quad \tilde{\mathcal{V}}_\infty \rightarrow 0. \quad (34)$$

Mit $\tilde{\mathcal{H}}_\infty$ nach (33) können also die Rechnungen durchgeführt werden, indem das Nullniveau, durch $\tilde{\mathcal{W}}_\infty$ gegeben, empirisch festgelegt wird, und die durch Annäherung der Atome entstehenden Energien, die klein gegen $[\tilde{\mathcal{W}}_\infty]_{ii}$ sind, mit $\tilde{\psi}_s$ durch $\tilde{\mathcal{M}}$, $\tilde{\mathcal{V}}_\infty$ nach (33) behandelt werden.

Neben der Darstellung (33) kann eine zweite für $\tilde{\mathcal{H}}_\infty$ gewonnen werden, indem von $\tilde{\mathcal{H}}_\infty$ ausgegangen wird und

$$\tilde{\mathcal{V}}_\infty \div \tilde{\mathcal{V}}_\infty = \tilde{\mathcal{H}}_\infty - \frac{1}{2} (\tilde{\mathcal{W}}_\infty \tilde{\mathcal{M}} + \tilde{\mathcal{M}} \tilde{\mathcal{W}}_\infty) \quad (35)$$

gesetzt wird, wobei für $R_{i\mu} \rightarrow \infty$, $\tilde{\mathcal{V}}_\infty$ ebenfalls nach Null geht. (35) in (33) gesetzt, liefert dann die Darstellung (36)

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_\infty &= \tilde{\mathcal{H}}_\infty + \frac{1}{2} [\tilde{\mathcal{M}} (\tilde{\mathcal{W}}_\infty - \tilde{\mathcal{W}}_\infty) \\ &\quad + (\tilde{\mathcal{W}}_\infty - \tilde{\mathcal{W}}_\infty) \tilde{\mathcal{M}}], \end{aligned} \quad (36)$$

die dann besonders vorteilhaft verwendet werden kann, wenn nach der HLSP-Methode schon ein Molekül berechnet worden ist und somit $\tilde{\mathfrak{H}}_\infty$ bekannt ist.

Die Gl. (36) gibt dann die Korrektur an, die an $\tilde{\mathfrak{H}}_\infty$ anzubringen ist, damit die genäherte Energimatrix der Methode der Atome in Moleküle erhalten wird.

Es ist also jetzt an Stelle von (24) das Säkularproblem

$$\det \{ \tilde{\mathfrak{H}}_\infty - \tilde{\mathfrak{M}} \tilde{\mathcal{E}} \} = 0 \quad (37)$$

zu lösen, wobei für $\tilde{\mathfrak{H}}_\infty$ die beiden Formen (33) und (36) verwendet werden können.

Es sei noch auf zwei Tatsachen hingewiesen, die für die Methode besonders charakteristisch sind:

1. Durch die Festlegung des Nullniveaus \mathfrak{W}_∞ auf empirische Weise, werden die aus (37) zu berechnenden Molekulenergien \mathcal{E}_k [vgl. (24)] wesentlich genauer, da nur die Wechselwirkungsenergien mit genäherten Funktionen behandelt werden. In der Molekülgesamt-funktion $\tilde{\Omega}_j$ dagegen, deren Entwicklungskoeffizienten \tilde{C}_{js} aus den Säkulargleichungen

$$\tilde{\mathfrak{H}}_\infty \mathfrak{C} = \mathfrak{M} \tilde{\mathcal{E}} \tilde{\mathcal{E}}, \quad [\tilde{\mathcal{E}}]_{js} = \tilde{C}_{js}, \quad (38)$$

bestimmt werden, wobei $\tilde{\mathcal{E}}$ die Diagonalmatrix der Eigenwerte $\tilde{\mathcal{E}}_k$ ist, kann nur angenommen werden, daß

$$\tilde{C}_{js} \approx C_{js} \quad (39)$$

gilt, weil durch \mathfrak{W}_∞ die größten Energiebeträge festgelegt werden, während ein Ansatz nach (20) nicht konsistent formuliert werden kann, da in der Darstellung (33) von $\tilde{\mathfrak{H}}_\infty$ bei der Anwendung von H_∞ und V_∞ auf die Entwicklungsfunktionen einmal ψ_s und zum andern $\tilde{\psi}_s$ angenommen wird. Dies führte dann auf \mathfrak{W}_∞ und \mathfrak{M} sowie \mathfrak{V}_∞ .

2. Es handelt sich daher bei der Energievariation, die zu (37) und (38) führt, um kein Ritz-Verfahren in dem Sinne, daß die erhaltenen Energiewerte obere Grenzen für die wirklichen sind [vgl. (8)]. Vielmehr kann es grundsätzlich möglich sein, daß die Energiewerte tiefer als die exakten liegen.

Bezüglich Punkt 2. ist es notwendig, die beiden Formen (33) und (36) für $\tilde{\mathfrak{H}}_\infty$ zu unterscheiden, von denen die letzte durch die plausible Annahme (35) hergeleitet wurde und somit von den Rechnungen mit (36) nur erwartet werden kann, daß die erhaltenen Energiewerte, wegen der Verwendung von

\mathfrak{W}_∞ , in der Nähe der wirklichen liegen. Zu (33) läßt sich dagegen noch bemerken, daß bei der Annahme

$$\tilde{\psi}_s \approx \psi_s, \quad (40)$$

die bei den Rechnungen erwartet werden darf, die erhaltenen Werte (ohne Kernabstoßung) im allgemeinen über dem wirklichen Wert liegen werden, da die Energiekurven vom Unendlichen her nach Werten laufen, die für $R_{z\mu} \rightarrow 0$ der Berechnung eines hypothetischen vereinigten Atoms mit einem Ansatz der vollständig getrennten Atome entsprechen. Wir wollen auf die Annahme (40) nicht näher eingehen und die vorliegenden Verhältnisse an Stelle von (8) und (8 a) durch

$$\tilde{\psi}_s \approx \psi_s, \quad \tilde{\mathcal{E}}_k \geqq \mathcal{E}_k \quad (40a)$$

beschreiben.

Das Vorgehen, die Anwendung des HAMILTON-Operators auf die Gesamtwellenfunktion Ω nach (20) so durchzuführen, daß bezüglich H_∞ in (27) und (28) die strengen Lösungen der getrennten Atome ψ_s verwendet werden und in $\tilde{\mathfrak{V}}_\infty$ dann $\tilde{\psi}_s$ eingesetzt wird, läßt sich auch so interpretieren, daß man im vorliegenden Molekül die Elektronenkorrelation der freien Atome, aus denen sich die Verbindung zusammensetzt, vollständig mitberücksichtigt hat und nur in den zwischenatomaren Wechselwirkungen, die klein gegen die absoluten Atomenergien sind, die Korrelationen näherungsweise in Betracht zieht. Für kleinere Kernabstände werden daher die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander stärker, ohne wesentlich besser berücksichtigt zu werden.

Nach diesem Verfahren sind bisher eine Reihe von Molekülen behandelt worden, so das Äthylen²³, Allyl-Radikal²⁴, Cyclo-Butadien²⁵, Benzol²⁵ und Butadien²⁶, und die zweiatomigen Moleküle H_2 ²⁷, Li_2 ²⁸ und HF ²⁹. Außer im H_2 und HF wurden immer Vereinfachungen eingeführt, wie die Vernachlässigungen der K-Schale im Li -Atom, und der σ -Elektronen bei den organischen Verbindungen, so daß zur Zeit eine endgültige Entscheidung der Güte des Verfahrens noch nicht vollständig möglich ist.

²³ W. MOFFITT u. J. SCANLAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **218**, 464 [1953]. — R. PAUNSZ, Acta Phys. Hung. IV/3, 237 [1954].

²⁴ W. MOFFITT, Proc. Roy. Soc., Lond. A **218**, 486 [1953].

²⁵ W. MOFFITT u. J. SCANLAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **220**, 530 [1953]. — A. C. HURLEY, Proc. Phys. Soc., Lond. A **68**, 149 [1955]; **69**, 49 [1956].

²⁶ A. PULLMAN u. H. BERTHOD, J. Chim. Phys. **52**, 771 [1955].

Beim H_2 -Molekül wurde der Ansatz²⁷

$$\Omega_a = C_{a1} \psi_1 + C_{a2} \psi_2 + C_{a3} \psi_3 + C_{a4} \psi_4 \quad (41)$$

verwendet, mit den Zuständen (a und b als Zentren)

$$\begin{aligned} \psi_1: & H_a - H_b, & \psi_3: & H_a^- H_b^+, \\ \psi_2: & H_b - H_a, & \psi_4: & H_a^+ H_b^- \end{aligned} \quad (42)$$

und den Näherungsfunktionen

$$\begin{aligned} \psi_1 = \tilde{\psi}_1 &= \frac{1}{\pi} e^{-(r_{a1} + r_{b2})}, & \tilde{\psi}_3 &= \frac{1}{\pi} e^{-(r_{a1} + r_{a2})}, \\ \psi_2 = \tilde{\psi}_2 &= \frac{1}{\pi} e^{-(r_{a2} + r_{b1})}, & \tilde{\psi}_4 &= \frac{1}{\pi} e^{-(r_{b1} + r_{b2})}, \end{aligned} \quad (43)$$

wobei ψ_1 und ψ_2 die exakten Eigenfunktionen zweier getrennter H-Atome sind. Die Matrix \mathfrak{W}_∞ hat hier die Form (in at. E.)

$$\mathfrak{W}_\infty = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0,52641 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0,52641 \end{pmatrix} \quad (44)$$

und man erhält nach (33) und (37), wenn $\tilde{\mathfrak{M}}$ und $\tilde{\mathfrak{W}}_\infty$ noch berechnet und $1/R$ zum tiefsten Eigenwert addiert werden, als Bindungsenergie $-4,35$ eV bei einem Kernabstand von $R_0 = 1,40$ at. E. Die gemessenen Werte betragen $-4,74$ eV und $1,40$ at. E.

Rechnet man dagegen nach (36), so ergibt sich, wenn

$$\begin{aligned} [\tilde{\mathfrak{W}}_\infty]_{11} &= -1, & [\tilde{\mathfrak{W}}_\infty]_{33} &= -0,375, \\ [\tilde{\mathfrak{W}}_\infty]_{22} &= -1, & [\tilde{\mathfrak{W}}_\infty]_{44} &= -0,375 \end{aligned} \quad (45)$$

ist, $-4,94$ eV und $1,50$ at. E. Der Wert von $-4,35$ eV ist besser als die Energiewerte ($-4,11$ eV, $-4,14$ eV), die man nach den strengen Variationsverfahren mit Korrelationsfunktionen³⁰

$$\Omega = \begin{cases} (e^{-\alpha r_{a1}} + e^{-\alpha r_{b1}})(e^{-\alpha r_{a2}} + e^{-\alpha r_{b2}})(1 + p r_{12}), \\ (e^{-\alpha(r_{a1} + r_{b2})} + e^{-\alpha(r_{a2} + r_{b1})})(1 + p r_{12}) \end{cases} \quad (46)$$

erhält. Das Ergebnis $-4,94$ eV bestätigt das oben in Punkt 2. Gesagte.

Von BINGEL² wurde vorgeschlagen, im Sinne der Atome in Molekülen vom vereinigten Atom auszugehen, welches im Schwerpunkt x der Kernladungen liegt und dessen Kernladung Z gleich der Summe der einzelnen Atomladungen ist.

$$Z = \sum_{\lambda=1}^N Z_\lambda, \quad \sum_{\lambda=1}^N Z_\lambda \mathfrak{R}_{\lambda x} = 0 \quad (47)$$

($\mathfrak{R}_{\lambda x}$ Vektor vom Atom λ zum Ort x).

In diesem Falle tritt an Stelle (27) die Zerlegung

$$\mathcal{H} = H_0 + V_0, \quad (48)$$

wobei

$$\begin{aligned} H_0 &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n A_i - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_{xi}} + \sum_{i=1}^n \sum_{k=i+1}^n \frac{1}{r_{ik}}, \\ V_0 &= \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z}{r_{xi}} - \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_\lambda}{r_{\lambda i}} \right) \end{aligned}$$

bedeuten, und die Entwicklung (20) heißt jetzt

$$\Omega_j = \sum_r C_{jr} \varphi_r, \quad (49)$$

in der die φ_r das vollständige (orthonormierte) Funktionensystem des vereinigten Atoms darstellen, und es gilt, wie in (19)

$$H_0 \varphi_r = W_r^0 \varphi_r. \quad (50)$$

Der Rechengang verläuft dann wieder sehr ähnlich den obigen. An Stelle von (25) und (30) treten jetzt die Matrizen $\tilde{\mathfrak{H}}_0$ und $\tilde{\mathfrak{V}}_0$ auf,

$$\begin{aligned} [\tilde{\mathfrak{H}}_0]_{ik} &= (\varphi_i^*, \mathcal{H} \varphi_k); & [\tilde{\mathfrak{V}}_0]_{ik} &= (\varphi_i^*, V_0 \varphi_k); \\ (\varphi_i^*, \varphi_k) &= \delta_{ik}, \end{aligned} \quad (51)$$

und man erhält die Zerlegung

$$\tilde{\mathfrak{H}}_0 = \mathfrak{W}_0 + \mathfrak{V}_0, \quad (52)$$

wobei

$$[\mathfrak{W}_0]_{ik} = W_i^0 \delta_{ik}$$

ist. \mathfrak{W}_0 wird wieder aus den Spektren entnommen. Ganz entsprechend haben wir jetzt die Grenzfälle für $R_{\lambda u} \rightarrow 0$

$$\tilde{\mathfrak{H}}_0 \rightarrow \mathfrak{W}_0, \quad \mathfrak{V}_0 \rightarrow 0. \quad (54)$$

Verwenden wir wieder Näherungsfunktionen $\tilde{\varphi}_r$, die orthogonal vorausgesetzt werden können, so ergibt sich analog zu (33)

$$\tilde{\mathfrak{H}}_0 = \mathfrak{W}_0 + \tilde{\mathfrak{V}}_0, \quad (55)$$

und (54) bleibt auch für $\tilde{\mathfrak{H}}_0$ erhalten. Ebenfalls kann man die Matrix $\tilde{\tilde{\mathfrak{H}}}_0$ bilden,

$$\begin{aligned} \tilde{\tilde{\mathfrak{H}}}_0 &= \tilde{\mathfrak{W}}_0 + \tilde{\mathfrak{V}}_0 \text{ mit } [\tilde{\tilde{\mathfrak{H}}}_0]_{ik} = (\tilde{\varphi}_i^*, \mathcal{H} \tilde{\varphi}_k) \\ [\tilde{\tilde{\mathfrak{V}}}_0]_{ik} &= (\tilde{\varphi}_i^*, V_0 \tilde{\varphi}_k), \end{aligned} \quad (56)$$

die für $R_{\lambda u} \rightarrow 0$ in $\tilde{\mathfrak{W}}_0$ übergeht ($\tilde{\mathfrak{V}}_0 \rightarrow 0$). Bildet man wie nach (35) eine neue Störungsmatrix $\tilde{\mathfrak{V}}_0$,

$$\tilde{\mathfrak{V}}_0 = \tilde{\tilde{\mathfrak{H}}}_0 - \tilde{\mathfrak{W}}_0, \quad (57)$$

³⁰ A. FROST u. J. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. **19**, 1135 [1951].
— F. BERENZ, Acta Phys. Hung. **1954**.

die für $R_{i,u} \rightarrow 0$ ebenfalls verschwindet, so erkennt man, daß diese zweite Definition mit der von (56) identisch ist ($\tilde{\mathfrak{W}}_0 = \tilde{\mathfrak{W}}_0$), während in (32), (33) und (35) $\tilde{\mathfrak{W}}_\infty$ nicht gleich $\tilde{\mathfrak{W}}_0$ zu sein brauchte. Auf die Berechnung von Übergangsmatrizen nach dieser Methode wollen wir nicht eingehen (vgl. dazu Anm. 2).

Leider liegen bis jetzt noch keine Rechnungen nach dem BINGELSEN'schen Verfahren vor, das eine spezielle Form der Einzentrumentwicklung³¹ darstellt, wobei nach Gesamtatomfunktionen eines hypothetischen Atoms am Orte x entwickelt wird, deren Kernladung nach (47) bestimmt ist.

Bemerkenswert an diesem Verfahren ist die Tatsache, daß alle Elektronenkorrelationen im vereinigten Atom exakt berücksichtigt werden, so daß in $\tilde{\mathfrak{W}}_0$ nur Einelektronenintegrale auftreten, die für die K- und L-Schalen schon tabelliert vorliegen^{5, 6}. $\tilde{\mathfrak{W}}_\infty$ enthält dagegen auch COULOMB-, Ionen- und Austauschintegrale⁷. In $\tilde{\mathfrak{H}}_0$ fehlen andererseits die COULOMB-Wechselwirkungen der Elektronen mit anderen Atomkernen, so daß bei einer praktischen Durchrechnung sicher viele Terme in (49) mitgenommen werden müssen, wenn die Ergebnisse gute Übereinstimmung mit der Erfahrung zeigen sollen. Dies gilt bekanntlich allgemein für Einzentrumentwicklungen.

Eine Verbesserung der Methode der getrennten Atome ist in der Art vorgeschlagen worden²⁹, daß in der Darstellung (36) die asymptotische Matrix $\tilde{\mathfrak{W}}_\infty$ von $\tilde{\mathfrak{H}}_\infty$ [vgl. (32 a)] durch $\tilde{\mathfrak{W}}'$ ersetzt wird, die nach dem Übergang $R_{i,u} \rightarrow \infty$ in $\tilde{\mathfrak{H}}_\infty$ durch minimisieren der Diagonalelemente erhalten wird.

$$\tilde{\mathfrak{H}}_\infty = \tilde{\mathfrak{H}}_\infty + \frac{1}{2} [\tilde{\mathfrak{M}} (\tilde{\mathfrak{W}}_\infty - \tilde{\mathfrak{W}}') + (\tilde{\mathfrak{W}}_\infty - \tilde{\mathfrak{W}}') \tilde{\mathfrak{M}}]. \quad (58)$$

Mit diesen so erhaltenen Funktionen $\tilde{\psi}'_s$ wird dann $\tilde{\mathfrak{H}}_\infty$ berechnet.

Dieses Verfahren läßt sich am H₂-Molekül leicht demonstrieren²⁹. Betrachten wir vorerst die drei Ansätze (\bar{N} = Normierungskonstante)

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_{01} &= \bar{N}_{01} \{a(1) a(2) + b(1) b(2)\}, \\ \tilde{\psi}_{02} &= \bar{N}_{02} \{a'(1) a'(2) + b'(1) b'(2)\}, \quad (59) \\ \tilde{\psi}_0 &= \bar{N}_0 \{\psi_a(1, 2) + \psi_b(1, 2)\} \end{aligned}$$

³¹ Z. B. R. K. NESBET, Quarterly Progress Report; Solid State and Molecular Theory Group. MIT; July 1955, p. 29.

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad a(i) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{ai}}, \quad a'(i) = \sqrt{\frac{\lambda^3}{\pi}} e^{-\lambda r_{ai}}, \\ b(i) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_{bi}}, \quad b'(i) = \sqrt{\frac{\lambda^3}{\pi}} e^{-\lambda r_{bi}} \end{aligned} \quad (59 \text{ a})$$

und ψ_a und ψ_b als exakte Eigenfunktionen von H⁻ für die Atome a und b, so ergibt sich am H⁻ als bester Wert $\lambda = 0,6875$. Nach (58) erhält man dann mit den Ansätzen (59) einzeln die Gleichungen

$$\tilde{\mathcal{E}}_{01}(R) = \tilde{\mathcal{E}}_{01}(R) + W_0 - \tilde{W}_{01} = \tilde{\mathcal{E}}_{01}(R) - 4,2 \text{ eV}, \quad (60 \text{ a})$$

$$\tilde{\mathcal{E}}_{02}(R) = \tilde{\mathcal{E}}_{02}(R) + W_0 - \tilde{W}_{02} = \tilde{\mathcal{E}}_{02}(R) - 1,5 \text{ eV}, \quad (60 \text{ b})$$

$$\tilde{\mathcal{E}}_0(R) = \tilde{\mathcal{E}}_0(R) + W_0 - \tilde{W}_0, \quad (60 \text{ c})$$

wobei $\tilde{\mathcal{E}}_0(R)$ die Energie bei Verwendung einer Näherungsfunktion $\tilde{\psi}_0$ zu ψ_0 ist und mit $\tilde{\psi}_0$ für $R \rightarrow \infty$, \tilde{W}_0 erhalten wird. Entsprechend sind $\tilde{\mathcal{E}}_{01}$, $\tilde{\mathcal{E}}_{02}$ und \tilde{W}_{01} , \tilde{W}_{02} zu verstehen. Mit $W_0 = -0,52156$ at. E. (-14,4 eV) und den Werten für H⁻ mit den Funktionen $\tilde{\psi}_{01}$, $\tilde{\psi}_{02}$ ergeben sich dann die auf der rechten Seite stehenden Energiedifferenzen. Man sieht, daß die Einführung einer Abschirmzahl λ die minimalste Energie wesentlich verbessert.

Berechnen wir jetzt das H₂-Molekül mit dem Ansatz

$$\tilde{\Psi} = C_{02} \tilde{\psi}_{02} + C_{03} \tilde{\psi}_{03} \quad (61)$$

und der Bedeutung von $\tilde{\psi}_{02}$ und $\tilde{\psi}_{03}$ nach (59) und (61 a)

$$\begin{aligned} \tilde{\psi}_{02} &= \bar{N}_{02} \{a'(1) a'(2) + b'(1) b'(2)\}, \\ \tilde{\psi}_{03} &= \bar{N}_{03} \{a'(1) b'(2) + a'(2) b'(1)\}, \end{aligned} \quad (61 \text{ a})$$

so ist das Säkularproblem

$$\det \{\tilde{\mathfrak{H}}_\infty - \tilde{\mathfrak{M}} \tilde{\mathcal{E}}\} = 0 \quad (62)$$

zu lösen, wobei λ in den Funktionen $a'(i)$ und $b'(i)$ so bestimmt wird, daß die Energie des H₂-Grundzustandes $E(\lambda)$ ein Minimum wird. Geht man jetzt zur Form (58) von $\tilde{\mathfrak{H}}_\infty$ über, so hat $(\tilde{\mathfrak{W}}_\infty - \tilde{\mathfrak{W}}')$ die Form

$$\tilde{\mathfrak{W}}_\infty - \tilde{\mathfrak{W}}' = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & W_{22} - \tilde{W}_{22}' \end{pmatrix} \quad (63)$$

und $W_{22} - \tilde{W}_{22}'$ erhält nach (60 c) den Wert -1,5 eV. Damit ergibt sich nach (58)

$$[\tilde{\mathfrak{H}}_\infty]_{11} = [\tilde{\mathfrak{H}}_\infty]_{11},$$

$$[\tilde{\mathfrak{H}}_\infty]_{12} = [\tilde{\mathfrak{H}}_\infty]_{12} - 0,75 \text{ eV} \times [\tilde{\mathfrak{M}}]_{12}, \quad (64)$$

$$[\tilde{\mathfrak{H}}_\infty]_{22} = [\tilde{\mathfrak{H}}_\infty]_{22} - 1,5 \text{ eV}.$$

Mit diesen Matrixelementen ergab sich für H_2 eine Bindungsenergie von $-4,72$ eV bei einem Kernabstand von $R = 1,40$ at. E. Die exakten Werte betragen $-4,74$ eV und $1,40$ at. E. Mit gleicher Güte wird die Energiekurve zwischen $1,0$ at. E. und $4,0$ at. E. approximiert. Es ist allerdings zu bedenken, daß die Modifizierung von $\tilde{\mathcal{H}}$ nach (58) aus der Formel (36) hergeleitet wird, deren zweifelhafte Güte im Punkt 2. oben diskutiert ist.

Eine Anwendung dieses Verfahrens, welches man die zwischenatomare Korrelationskorrektur nennt (intra-atomic Correlation correction)²⁹, wurde am HF-Molekül durchgeführt, wobei 6 Konfigurationen berücksichtigt waren.²⁷ Es ergab sich für den Grundzustand eine Bindungsenergie von $-5,84$ eV bei einem Dipolmoment des Moleküls von $2,33$ Debye. Die wirklichen Werte sind $-6,08$ eV und $1,91$ Debye. Die Form (36) mit zwei Konfigurationen lieferte $-8,33$ eV und $3,01$ Debye, während sich in der üblichen Konfigurationenrechnung $1,96$ eV und $0,93$ Debye ergab.

2. Einfache Fassung der vereinigten Methoden

Es soll jetzt dazu übergegangen werden, die beiden Methoden nach MOFFITT¹ und BINGEL² zu vereinigen. Zuerst (in diesem Kapitel) für den Fall zweiatomiger Moleküle³² und im folgenden Kapitel 3 im allgemeinsten Fall für mehratomige Systeme bei beliebiger Anordnung der Atome.

Unter der Voraussetzung, daß nur Werte aus der Atomspektroskopie zur Bestimmung der Matrixelemente $[\tilde{\mathcal{H}}]_{ik}$ benutzt werden sollen, darf in der Vereinigung der beiden Methoden eine maximale Berücksichtigung der Elektronenkorrelationen gesehen werden. Im Falle des zweiatomigen Moleküls müssen die Energiekurven (ohne Kernabstoßung) für die einzelnen Zustände des Moleküls für $R \rightarrow \infty$ und $R \rightarrow 0$ in die exakten Grenzwerte übergehen, die sich dadurch ergeben haben, daß mit den richtigen Molekülfunktionen für die beiden Grenzfälle gerechnet wird (spektroskopische Daten), und nur die Wechselwirkungen (V_0, V_∞) mit Näherungen bestimmt werden. In Abb. 1 ist ein typischer Energiekurvenverlauf gezeichnet worden, wobei die Zustände, mit dem tiefsten beginnend, durchnumeriert sind. Nach Addition von $Z_a Z_b / R$ liegen dann die Energiekurven der Gesamt molekülenergie vor, die

entweder ein Minimum zeigen können, und auf einen stabilen Zustand des Moleküls hinweisen, oder, von $R = \infty$ kommend, monoton ansteigen, so daß sich dann die beiden Atome für alle Abstände abstoßen. Bekanntlich wird im stabilen Fall die minimalste Energie, welche für $R = R_0$ (Bindungsabstand) erreicht wird, vermindert um E für $R = \infty$, als Bindungsenergie bezeichnet, aus der sich durch Berücksichtigung der Nullpunktsenergie die Dissoziationsenergie bestimmen läßt.

Wir haben in Abb. 1 die beiden Grenzenergien entsprechend (22) und (50) mit W_r^0 und W_r^∞ bezeichnet, und man muß von einer vereinigten Theorie erwarten, daß sie die beiden Forderungen (29) und (54) für $\tilde{\mathcal{H}}$ beibehält; also

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}} &\rightarrow \mathcal{W}_\infty, & R &\rightarrow \infty, \\ \tilde{\mathcal{H}} &\rightarrow \mathcal{W}_0, & R &\rightarrow 0. \end{aligned} \quad (65)$$

$$\begin{aligned} \text{bzw. auch } \tilde{\mathcal{H}} &\rightarrow \mathcal{W}_\infty, & R &\rightarrow \infty, \\ \tilde{\mathcal{H}} &\rightarrow \mathcal{W}_0, & R &\rightarrow 0. \end{aligned} \quad (65 \text{ a})$$

Das heißt aber, daß die Gesamt molekülfunktion \mathcal{Q}_j (Zustand j) im Sinne des Punkts 1. oben, für die beiden Grenzfälle ebenfalls in die beiden Funktionen

$$\mathcal{Q}_j = \begin{cases} \sum_s C_{sj} \varphi_s^\infty & \text{bzw. } \sum_s C_{sj} \tilde{\varphi}_s^\infty, \\ \sum_r C_{rj} \varphi_r^0 & \sum_r C_{rj} \tilde{\varphi}_r^0, \end{cases} \quad s = s(r, \lambda) \quad (66)$$

nach (20) und (49) übergehen muß, wobei $\varphi_s^\infty, \tilde{\varphi}_s^\infty$ und $\varphi_r^0, \tilde{\varphi}_r^0$ für zweiatomige Moleküle a-b die strengen (genäherten) Funktionen für die getrennten Atome a...b und für das vereinigte Atom (ab) darstellen und r die einzelnen Zustände numeriert,

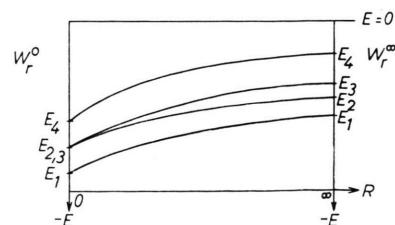


Abb. 1.

wie dies in Abb. 1 angedeutet war. Sollen daher in (66) nur eine endliche Anzahl von Energietermen (Abb. 1) berücksichtigt werden, etwa M , so ist genauer

$$\sum_r^M C_{rj} \varphi_r^0 \quad \text{bzw.} \quad \sum_s^M C_{sj} \varphi_s^\infty \quad (67)$$

³² H. PREUSS, Z. Naturforsch. 12a, 599 [1957].

zu schreiben, wobei wegen der evtl. Aufspaltung der Terme des vereinigten Atoms (s. Abb. 1) $M' \geq M$ sein kann.

Betrachtet man vorerst den Grundzustand eines zweiatomigen Moleküls, so ist in diesem Falle für die Molekülfunktion

$$\omega_1 = a_1 \varphi_1^0 + a_2 \varphi_1^\infty \quad (68)$$

zu setzen, worin φ_1^0 und φ_1^∞ die Bedeutung nach (66) haben. Das Säkularproblem zur Bestimmung von a_1, a_2 und der Elektronenenergie E führt zu

$$(H_{11} - M_{11} \tilde{E}) a_1 + (H_{12} - M_{12} \tilde{E}) a_2 = 0, \quad (69)$$

$$(H_{21} - M_{21} \tilde{E}) a_1 + (H_{22} - M_{22} \tilde{E}) a_2 = 0$$

mit
$$\begin{vmatrix} H_{11} - M_{11} \tilde{E} & H_{12} - M_{12} \tilde{E} \\ H_{21} - M_{21} \tilde{E} & H_{22} - M_{22} \tilde{E} \end{vmatrix} = 0, \quad (69 \text{ a})$$

und die Elemente H_{ik} und M_{ik} ergeben sich als die Integrale

$$\begin{aligned} H_{11} &= (\varphi_1^{0*}, \mathcal{H} \varphi_1^0), & M_{11} &= (\varphi_1^{0*}, \varphi_1^0), \\ H_{12} &= H_{21} = (\varphi_1^{0*}, \mathcal{H} \varphi_1^\infty), & M_{12} &= M_{21} = (\varphi_1^{0*}, \varphi_1^\infty), \\ H_{22} &= (\varphi_1^\infty, \mathcal{H} \varphi_1^\infty), & M_{22} &= (\varphi_1^\infty, \varphi_1^\infty). \end{aligned} \quad (70)$$

Aus (69 a) ergeben sich dann zwei Lösungen $\tilde{E}_1^{(1)}$, $\tilde{E}_1^{(2)}$, die mit ihrem typischen Verlauf neben den Kurven von H_{11} und H_{22} in Abb. 2 gezeichnet sind, und von denen nur der tiefste Energiewert $\tilde{E}_1^{(1)}$ physikalisch von Interesse ist.

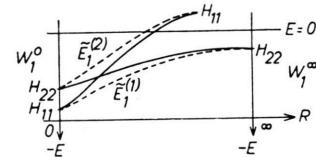


Abb. 2.

Dieser nämlich geht für $R \rightarrow 0$ bzw. $R \rightarrow \infty$ in die exakten Energien der vereinigten und getrennten Atome über und stellt eine Näherung für die strenge Elektronenenergie $E_1(R)$ (Abb. 1) des Moleküls a-b dar. $\tilde{E}_1^{(1)}$ ergibt sich, wenn φ_1^0 und φ_1^∞ normiert vorausgesetzt werden ($M_{11} = M_{22} = 1$, $M_{12} = M_{21} = M$) analytisch zu

$$\tilde{E}_1^{(1)} = \frac{H_{11} + H_{22} - 2 M H_{12}}{2(1-M^2)} - \sqrt{\left(\frac{H_{11} + H_{22} - 2 M H_{12}}{2(1-M^2)}\right)^2 - \frac{H_{11} H_{22} - H_{12}^2}{1-M^2}} \quad (71)$$

oder auch

$$\tilde{E}_1^{(1)} = \frac{1}{2(1-M^2)} \left[(H_{11} + H_{22} - 2 M H_{12}) - \sqrt{(H_{11} - H_{22})^2 (1-M^2) + [2 H_{12} - M(H_{11} + H_{22})]^2} \right] \quad (71 \text{ a})$$

Bei der Berechnung der Elemente der Matrizen \mathfrak{H} und \mathfrak{M} nach (70) wird dann wieder in ähnlicher Weise wie in (33) und (55) vorgegangen, wobei darüber hinaus noch die Integrale

$$\begin{aligned} [\mathfrak{U}_0]_{12} &= (\varphi_1^\infty, V_0 \varphi_1^0), & [\tilde{\mathfrak{U}}_0]_{12} &= (\varphi_1^\infty, V_0 \tilde{\varphi}_1^0), \\ [\mathfrak{U}_\infty]_{12} &= (\varphi_1^0, V_\infty \varphi_1^\infty), & [\tilde{\mathfrak{U}}_\infty]_{12} &= (\varphi_1^0, V_\infty \tilde{\varphi}_1^\infty) \end{aligned} \quad (72)$$

in $[\mathfrak{H}]_{12} = H_{12}$ auftreten.

$$H_{12} = \begin{cases} (\varphi_1^{0*}, \mathcal{H} \varphi_1^\infty) \cong W_1^\infty \tilde{M}_{12} + (\tilde{\varphi}_1^{0*}, V_\infty \tilde{\varphi}_1^\infty) = W_1^\infty \tilde{M}_{12} + [\tilde{\mathfrak{U}}_\infty]_{12}, \\ (\varphi_1^\infty, \mathcal{H} \varphi_1^0) \cong W_1^0 \tilde{M}_{12} + (\tilde{\varphi}_1^\infty, V_0 \tilde{\varphi}_1^0) = W_1^0 \tilde{M}_{12} + [\tilde{\mathfrak{U}}_0]_{12}. \end{cases} \quad (72 \text{ a})$$

Führen wir die Abkürzung

$$p_1(R) = \frac{a_2}{a_1} = \frac{H_{11} - \tilde{E}_1^{(1)}}{M \tilde{E}_1^{(2)} - H_{12}} = \frac{M \tilde{E}_1^{(1)} - H_{21}}{H_{22} - \tilde{E}_1^{(1)}} \quad (73)$$

mit $\tilde{E}_1^{(1)}$ nach (71 a) ein, so lässt sich (68) normiert schreiben

$$\omega_1 = \frac{\varphi_1^0 + p_1(R) \varphi_1^\infty}{\sqrt{1 + 2 p_1(R) M + p_1^2(R)}} = \omega_1(a-b). \quad (74)$$

$p_1(R)$ verschwindet für $R \rightarrow 0$ und wird unendlich, wenn R gegen Unendlich geht.

$$\lim_{R \rightarrow 0} p_1(R) = 0, \quad \lim_{R \rightarrow \infty} p_1(R) = \infty. \quad (75)$$

Wie in (68) und (74) kann man auch für die angeregten Zustände E_i ($i = 2, 3, \dots, M'$) verfahren. Man hat dann mit

$$\omega_i = \frac{\varphi_i^0 + p_i(R) \varphi_i^\infty}{\sqrt{1 + 2 p_i(R) M_{12}^{(i)} + p_i^2(R)}} \quad (76)$$

zu rechnen, wobei $M_{12}^{(i)}$ nach (70) mit den Funktionen φ_i^0 und φ_i^∞ gebildet wird. Entsprechend ist

$p_i(R)$ aus $\check{E}_i^{(1)}$ und den $H_{ik}^{(i)}$ berechnet, so daß auch wieder die Beziehungen (75) für $p_i(R)$ gelten.

Nachdem so die einzelnen Funktionen ω_i bestimmt worden sind, wird schließlich die Gesamt molekülfunktion in der Form

$$\Omega_j = \sum_{i=1}^{M'} C_{ji} \omega_i \quad (77)$$

angesetzt, die nun, wegen dem Verhalten der $p_i(R)$, den Bedingungen (66) genügt. Die mit (77) zu er-

haltende Säkular determinante

$$|\mathfrak{H} - \mathfrak{M} E| = 0 \quad (78)$$

erlaubt jetzt die approximative Bestimmung der Zustände E_i , wenn in den Integralen mit V_0 und V_∞ in $[\mathfrak{H}]_{ik}$ Näherungsfunktionen $\tilde{\omega}_i$ verwendet werden. Wegen $p_i(R)$ gelten auch für \mathfrak{H} und \mathfrak{M} die Beziehungen (65), (65 a) für die Grenzübergänge. Im einzelnen ist

$$[\mathfrak{H}]_{ik} = (\omega_i^*, \mathcal{H} \omega_k) = \frac{[\mathfrak{H}_0]_{ik} + p_i(R) [\mathfrak{H}_M]_{ik} + p_k(R) [\mathfrak{H}_\infty]_{ik}}{\{[1+2p_i(R) M_{12}^{(i)} + p_i^2(R)] [1+2p_k(R) M_{12}^{(k)} + p_k^2(R)]\}^{1/2}}, \quad (79)$$

$$[\mathfrak{M}]_{ik} = (\omega_i^*, \omega_k) = \frac{[\mathfrak{M}_0]_{ik} + p_i(R) [\mathfrak{M}_M]_{ik} + p_k(R) [\mathfrak{M}_\infty]_{ik}}{\{[1+2p_i(R) M_{12}^{(i)} + p_i^2(R)] [1+2p_k(R) M_{12}^{(k)} + p_k^2(R)]\}^{1/2}}$$

mit den Elementen $[\mathfrak{M}_0]_{ik}$, $[\mathfrak{M}_\infty]_{ik}$, $[\mathfrak{H}_0]_{ik}$ und $[\mathfrak{H}_\infty]_{ik}$ nach (25), (31), (51) und (52), sowie den

$[\mathfrak{H}_M]_{ik}$ und $[\mathfrak{H}_M]_{ik}$ wie folgend dargestellt,

$$[\mathfrak{H}_M]_{ik} = (\varphi_i^{0*}, \mathcal{H} \varphi_k^0), \quad [\mathfrak{H}_M]_{ik} = (\varphi_i^\infty, \mathcal{H} \varphi_k^\infty) \quad \text{und} \quad (80)$$

$$[\mathfrak{M}_M]_{ik} = (\varphi_i^{0*}, \varphi_k^\infty), \quad [\mathfrak{M}_M]_{ik} = (\varphi_i^\infty, \varphi_k^0).$$

Die weitere Behandlung von (80) führt dann auf Integrale, die ähnlich denen von (72), (72 a) gebaut sind.

Für $R \rightarrow 0$ bzw. $\rightarrow \infty$ gelten wieder die Beziehungen (26), (29), (54), während die Matrizen (80) für $R \rightarrow \infty$ verschwinden. Zusammen mit dem Verhalten von $p_i(R)$ ist mit (77), (78) und (79) erreicht, daß die beiden Grenzfälle, die getrennten Atome und das vereinigte Atom, für den Fall $N = 2$, mit Hilfe einer Gleichung beschrieben werden, und alle Rechnungen relativer Elektronenenergien, wobei in (79) und (80) wieder Näherungsfunktionen Verwendung finden, bezogen auf die beiden Grenzfälle, durchgeführt werden, und \mathfrak{W}_0 sowie \mathfrak{W}_∞ aus den Atomspektren der Atome a, b und (ab) zu entnehmen sind.

Bezüglich der Termaufspaltung (67) ist zu bemerken, daß im Falle $M' > M$ die Funktionen φ_i^0 je nach Aufspaltungsgrad mehrfach in einigen ω_i vorkommen, wenn der Zustand E_i für $R \rightarrow \infty$ aufspaltet.

Bisherige Rechnungen des Grundzustandes für H_2^+ und H_2 nach (74) ergaben, wenn für H_2^+ die Näherungsfunktionen

$$\tilde{\varphi}_1^0 = \sqrt{\frac{8}{\pi}} e^{-2r_c}, \quad \tilde{\varphi}_1^\infty = \sqrt{\frac{1}{2\pi(1+s)}} (e^{-r_a} + e^{-r_b}), \quad (81)$$

(c = Stelle des vereinigten Atoms He^+)

$$s = \int e^{-(r_a + r_b)} dr$$

mit

$$W_1^\infty = -0,5 \text{ at. E. und } W_1^0 = -2,0 \text{ at. E.} \quad (81 \text{ a})$$

verwendet wurden³², als Werte für die Bindungsenergie $-1,95 \text{ eV}$ bei einem Kernabstand von $2,3 \text{ at. E.}$ und für H_2 als Näherungsfunktionen

$$\tilde{\varphi}_1^0 = \frac{\lambda^3}{\pi} e^{-\lambda(r_{a1} + r_{b2})}, \quad \lambda = 1,70, \quad (82)$$

(c = Stelle des vereinigten Atoms He)

$$\tilde{\varphi}_1^\infty = \frac{e^{-(r_{a1} + r_{b2})} + e^{-(r_{a2} + r_{b1})}}{\pi \sqrt{2(1+s^2)}}$$

und

$$W_1^\infty = -1,0 \text{ at. E., } W_1^0 = -2,903 \text{ at. E.} \quad (82 \text{ a})$$

die Werte $-4,73 \text{ eV}$ ³³ beim Kernabstand von $1,46 \text{ at. E.}$ Die wirklichen Werte betragen $-2,78 \text{ eV}$ ($2,0 \text{ at. E.}$) und $-4,74 \text{ eV}$ ($1,40 \text{ at. E.}$). Die Übereinstimmung beim H_2^+ -Molekül ist sehr befriedigend, während diese beim H_2^+ -Ion weniger gut ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß gerade im H_2^+ -Molekül die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Anwendung der Methode nach (81) am wenigsten erfüllt

³² In der Arbeit³² wurde als Einheit der Energie (atomare Einheiten) $-27,08 \text{ eV}$ verwendet, während hier der bessere Werte $-27,206 \text{ eV}$ bei der Umrechnung benutzt wurde.

sind, da sich die wirkliche Ladungsverteilung des Elektrons nur schwach wasserstoffähnlich um die beiden Zentren verhält und tatsächlich auch $\tilde{\varphi}_1 \sim$ im allgemeinen Variationsverfahren ein schlechter Ansatz ist³⁴.

3. Die Verallgemeinerung für mehr als zwei Zentren (Verfahren der Atomassoziationen)

Von einer Formulierung des Verfahrens für eine beliebige Anzahl von Atomen muß mindestens erwartet werden, daß ihre Darstellung einmal für $R_{\lambda,\mu} \rightarrow \infty$ in die MOFFITTSche Form¹ übergeht, zum andern muß sich für $R_{\lambda,\mu} \rightarrow 0$ die Methode des vereinigten Atoms (BINGEL²) ergeben.

Zu diesem Zweck seien einige neue Definitionen und Betrachtungen vorangestellt: Liegen N Atome vor, die jeweils n_λ ($\lambda = 1, 2, \dots, N$) Elektronen haben, so lassen sich eine Reihe von hypothetischen und vereinigten Atomen in der Weise bilden, daß an Stelle des N -atomigen Moleküls hypothetische Systeme mit gleichen n und mit einer kleineren Anzahl von Atomen treten, die wir, wenn die Atome unendlich weit entfernt sind, als Grenzzustände des wirklichen Moleküls auffassen können, und die auch zur Beschreibung der wirklichen Moleküllzustände herangezogen werden sollen. Solche Grenzzustände

werden, entsprechend ihrer Struktur, als *Atomassoziationen* bezeichnet.

Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß wir in den Grenzzuständen nur freie Atome vorliegen haben, wie dies schon in den oben angeführten Methoden nach MOFFITT und BINGEL der Fall war, wobei zwei der zahlreichen Assoziationen, das vollständig vereinigte Atom und die getrennten wirklichen Atome darstellen.

Die jeweils vereinigten Atome liegen, entsprechend (47), in den Ladungsschwerpunkten der Atome, aus denen sie sich zusammensetzen.

Liegen beispielsweise vier Atome a, b, c und d vor, so lassen sich 15 Assoziationen bilden, die wir wie folgt beschreiben wollen,

$$(a|b|c|d); (a|bcd); (b|acd); (c|abd); (d|abc); (ab|cd); (ad|bc); (ac|bd); (a|b|cd); (c|d|ab); (83) (a|c|bd); (a|d|bc); (b|d|ac); (c|b|ad); (abcd),$$

wobei u. a. $(a|c|bd)$ bedeutet, daß diese Assoziation aus zwei Atomen a, c und dem vereinigten Atom (bd) besteht. Die dazugehörigen Funktionen dieser Grenzzustände sind dann

$$\Phi(a|b|c|d), \quad \Phi(a|bcd) \text{ usw.} \quad (84)$$

die ausführlich so geschrieben werden (φ_λ = Atomfunktion des λ -ten Atoms):

$$\Phi(a|c|bd) = A \sum_m (-1)^{P_m} P_m \varphi_a(1, \dots, n_a) \varphi_c(n_a + 1, \dots, n_a + n_c) \varphi_{bd}(n_a + n_c + 1, \dots, n), \quad (85)$$

$$n = n_a + n_b + n_c + n_d, \quad A = \text{Normierungskonstante}.$$

Entsprechend die anderen Assoziationen. Allgemein ist

$$\Phi(\lambda|\mu|\sigma|\nu \dots) = A \sum_m (-1)^{P_m} P_m \varphi_\lambda \varphi_\mu \varphi_\sigma \varphi_\nu \dots, \quad n = n_\lambda + n_\mu + n_\sigma + n_\nu \dots. \quad (85 \text{ a})$$

Die Darstellungen entsprechen genau denen von (21) im Rahmen der Methode der getrennten Atome. Speziell sind $\Phi(a|b|c|d)$ und $\Phi(abcd)$ die Funktionen zu den beiden Verfahren im Abschnitt 2,

$$\Phi(abcd) = \varphi_{abcd}(1 \dots n), \quad (86)$$

$$\Phi(a|b|c|d) = A \sum_m (-1)^{P_m} P_m \varphi_a(1 \dots n_a) \varphi_b(n_a + 1 \dots n_a + n_b) \varphi_c(n_a + n_b + 1 \dots n_a + n_b + n_c) \varphi_d(n_a + n_b + n_c + 1 \dots n),$$

und man kann ebenfalls angeregte und Ionenzustände berücksichtigen, indem wir Φ_s setzen, wobei s wieder, wie in (21), von allen Zuständen (r) (Quantenzahlen) der Atome abhängt.

Vorerst wollen wir wieder φ_{ir} als strenge Lösung des λ -ten Atoms ansehen und allgemein $\Phi_s(K)$

schreiben, wenn $\Phi_s(K)$ die Eigenfunktion der K -ten Assoziation darstellt. Ebenso übernehmen wir (27) und (48), indem wir uns \mathcal{H} in die Form

³⁴ B. N. FINKELSTEIN u. G. E. HOROWITZ, Z. Phys. 48, 118 [1928].

$$\mathcal{H} = H(K) + V(K) \quad (87)$$

zerlegt denken und $\mathcal{H}(K)$ der HAMILTON-Operator zur K -ten Assoziation ist. Lassen wir dann alle $R_{\lambda,\mu}$ zwischen nichtassoziierten Atomen gegen Unendlich gehen, so verschwindet $V(K)$. Sei beispielsweise $K = (a|c|bd)$, so gilt

$$V(K) \rightarrow 0 \text{ für } R_{ac} \rightarrow \infty, R_{a,bd} \rightarrow \infty, R_{c,bd} \rightarrow \infty \quad (88)$$

$$\text{mit } H(K) = H_a + H_c + H_{bd} \quad (88 \text{ a})$$

und

$$H_a = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_a} \Delta_i - \sum_{i=1}^{n_a} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i=1}^{n_a} \sum_{k=i+1}^{n_a} \frac{1}{r_{ik}},$$

$$H_c = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_c} \Delta_i - \sum_{i=1}^{n_c} \frac{Z_c}{r_{ci}} + \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{k=i+1}^{n_c} \frac{1}{r_{ik}}, \quad (88 \text{ b})$$

$$H_{bd} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_b+n_d} \Delta_i - \sum_{i=1}^{n_b+n_d} \frac{(Z_b+Z_d)}{r_{bd,i}} + \sum_{i=1}^{n_b+n_d} \sum_{k=i+1}^{n_b+n_d} \frac{1}{r_{ik}}$$

nach (18). Ferner gilt nach (22)

$$H(K) \Phi_s(K) = E_s(K) \Phi_s(K), \quad (89)$$

wobei speziell für (88) die Summe

$$E_s(K) = W_{a,r} + W_{c,r} + W_{bd,r}, \quad s = s(r, a, b, c) \quad (90)$$

auftritt.

Die Funktion $p(R)$, die nach (75) immer zwischen zwei Atomen definiert ist, soll jetzt allgemein für den Fall $N > 2$ zwischen je zwei Atomen λ und μ definiert werden und wir schreiben

$$p_{\lambda\mu}^{(i)} = p_{\lambda\mu}^{(i)}(R_{\lambda\mu}) \quad (91)$$

mit der Bedeutung von $p_{\lambda\mu}^{(i)}$ nach (73) und (76).

$$p_{\lambda\mu}^{(i)}(R_{\lambda\mu}) = \frac{M_{\lambda\mu}^{(i)} \tilde{E}_i^{(1)} - H_{\lambda\mu}^{(i)}}{H_{\lambda\lambda}^{(i)} - \tilde{E}_i^{(1)}} = \frac{H_{\mu\mu}^{(i)} - \tilde{E}_i^{(1)}}{M_{\lambda\mu}^{(i)} \tilde{E}_i^{(1)} - H_{\lambda\mu}^{(i)}}. \quad (92)$$

Nach diesen Vorbereitungen besteht nun der nächste Schritt darin, die Atomassoziationen $\Phi_s(K)$ der N Atome, mit insgesamt n Elektronen, so zu einer Gesamt molekülfunktion $\Omega_j(n, N)$ zusammenzubauen, daß diese

1. für $R_{\lambda,\mu} \rightarrow 0$ oder $R_{\lambda,\mu} \rightarrow \infty$ in die Darstellungen der beiden Verfahren im Abschnitt 2 übergeht und

2. wenn eines der Atome (z. B. λ_0) des Moleküls weit entfernt wird, für

$$R_{\lambda_0,\mu} \rightarrow \infty, \quad \mu = 1, 2, \dots, N-1, \quad (93)$$

$$\lim_{R_{\lambda_0,\mu} \rightarrow \infty} \Omega_j(n, N) = \Omega_j'(n', N-1), \quad (94)$$

die Darstellung für Ω_j' in der Form so erhalten bleibt, daß dann nur die Assoziationen für $N-1$ Atome (ohne λ_0) in $\Omega_j'(n', N-1)$ ($n' = n - n_{\lambda_0}$) auftreten, und φ_{λ_0}

als Faktor vor $\Omega_j'(n', N-1)$ erscheint. (Von der noch anzuwendenden Antisymmetrisierung von $\varphi_{\lambda_0} \Omega_j(n', N-1)$ sehen wir ab.) Also

$$\lim_{R_{\lambda_0,\mu} \rightarrow \infty} \Omega_j(n, N) = \varphi_{\lambda_0}(1 \dots n_{\lambda_0}) \Omega_j(n', N-1). \quad (95)$$

3. Schließlich muß verlangt werden, daß auch für ein bestimmtes $R_{\lambda_0,\mu_0} \rightarrow 0$ alle Assoziationen, bei denen die Atome λ_0 und μ_0 getrennt sind, verschwinden.

Diese drei Forderungen erfüllt der Ansatz

$$\Omega_j(n, N) = \sum_l C_{jl} \omega_l(n, N) \quad (96 \text{ a})$$

mit

$$\omega_l(n, N) = \left(\sum_{K,L} \Pi_K^{(i)} \Pi_L^{(i')} S_{i,i'}(K|L) \right)^{-\frac{1}{2}} \sum_K \Pi_K^{(i)} \Phi_i(K), \quad i = i(l); \quad i' = i'(l), \quad (96 \text{ b})$$

$$\text{wobei } S_{i,i'}(K|L) = (\Phi^*(K), \Phi(L)), \quad (97)$$

$$\Pi_K^{(i)} = \prod_{\lambda,\mu}^{(K)} p_{\lambda\mu}^{(i)}(R_{\lambda\mu}) \quad (98)$$

und im Produkt in (98) nur die $p_{\lambda\mu}^{(i)}$ miteinander multipliziert werden, deren Abstände $R_{\lambda,\mu}$ in der Assoziation K zu getrennten Atomen gehören. Auf $i = i(l)$, $i' = i'(l)$ kommen wir später noch zurück.

Für $K = (a|c|bd)$ nach (83) ergibt sich beispielsweise

$$\Pi_K = p_{ac} p_{ab} p_{ad} p_{cb} p_{cd} \quad (99)$$

$$\text{oder } \Pi_K = 1 \quad \text{für } K = (abcd) \quad (100 \text{ a})$$

$$\text{und } \Pi_K = \prod_{\lambda,\mu}^{a,b,c,d} p_{\lambda\mu} \quad \text{für } K = (a|b|c|d). \quad (100 \text{ b})$$

Die Bestimmung der C_{jl} in (96 a) führt wieder auf ein Säkularproblem

$$|H_{ij} - S_{ij} \tilde{E}| = 0, \quad \sum_j C_{ij} (H_{ij} - S_{ij} \tilde{E}) = 0 \quad (101)$$

$$\text{mit } H_{ij} = (\omega_i^*, \mathcal{H} \omega_j), \quad S_{ij} = (\omega_i^*, \omega_j). \quad (102)$$

Ehe wir auf die Berechnung der Integrale (102) eingehen, soll $\Omega(n, N)$ für $N=3$ (a, b, c) näher diskutiert werden, wobei wir uns vorerst auf den Grundzustand ($l=1$) beschränken wollen. In diesem Falle können 5 Assoziationen geschrieben werden,

$$(abc); (ab|c); (ac|b); (bc|a); (a|b|c) \quad (103)$$

$$K = (1) \quad (2) \quad (3) \quad (4) \quad (5)$$

und es ergibt sich

$$\omega_1(n, 3) = A^{-1} \{ \Phi(ab) + p_{ac} p_{bc} \Phi(ab|c) + p_{ab} p_{cb} \Phi(ac|b) + p_{ba} p_{ca} \Phi(bc|a) + p_{ab} p_{bc} p_{ac} \Phi(a|b|c) \} \quad (104)$$

$$\text{mit } A^2 = \{ 1 + 2 p_{ac} p_{bc} S(1|2) + 2 p_{ab} p_{cb} S(1|3) + 2 p_{ba} p_{ca} S(1|4) + 2 p_{ab} p_{bc} p_{ac} S(1|5) + p_{ac}^2 p_{bc}^2 \\ + 2 p_{ab} p_{ac} p_a^2 S(2|3) + 2 p_{cb} p_{ab} p_{ac}^2 S(2|4) + 2 p_{ab} p_{bc}^2 p_a^2 S(2|5) + p_{ab}^2 p_{cb}^2 \\ + 2 p_{cb} p_{ca} p_{ab}^2 S(3|4) + 2 p_{ac} p_{ab}^2 p_{cb}^2 S(3|5) + p_{ab}^2 p_{ca}^2 + 2 p_{bc} p_{ab}^2 p_{ac}^2 S(4|5) + p_{ac}^2 p_{ab}^2 p_{cb}^2 \} . \quad (104 \text{ a})$$

Wie leicht zu sehen ist, wird die Forderung 1) wegen (75) durch (104) erfüllt. Läßt man das Atom c nach Unendlich gehen,

$$R_{ca} \rightarrow \infty, \quad R_{cb} \rightarrow \infty, \quad (105)$$

so ergibt sich die Form (74) mit φ_c als Faktor, denn man erhält

$$\lim \omega_1(n, 3) = \frac{\Phi(ab|c) + p_{ab} \Phi(a|b|c)}{\sqrt{1 + 2 p_{ab} S(2/5) + p_{ab}^2}} = \omega_1^{ab,c}, \quad (106)$$

und in den vorkommenden Assoziationen

$$\begin{aligned} \Phi(ab|c) &= A \sum_m (-1)^{P_m} P_m \varphi_c \varphi_{ab}, \\ \Phi(a|b|c) &= A' \sum_m (-1)^{P_m} P_m \varphi_c \varphi_b \varphi_a \end{aligned} \quad (107)$$

(A, A' Normierungskonstanten)

tritt in den Produkten φ_c auf, wobei noch, wegen der Antisymmetriesierungsforderung, die Permutationen P_m angewendet werden müssen [vgl. (95)]. Ebenso erhält man auch für $R_{ac} \rightarrow \infty, R_{ab} \rightarrow \infty$ oder $R_{ba} \rightarrow \infty, R_{bc} \rightarrow \infty$ die für (106) entsprechenden Funktionen $\omega_1^{cb,a}$ oder $\omega_1^{ca,b}$. Um den

Zusammenhang von $\omega_1^{ab,c}$ mit $\omega_1 = \omega_1(a-b)$ nach (74)

$$\omega_1^{ab,c} = \varphi_c \omega_1(a-b) \quad (108)$$

klarer zu zeigen, muß beachtet werden, daß nach (85 a)

$$\begin{aligned} S(2|5) &= S(ab|c; a|b|c) \\ &= A A' \sum_m (-1)^{P_m} \int P_m \varphi_{ab} \varphi_c \varphi_a \varphi_b \varphi_c d\tau_a d\tau_b d\tau_c \end{aligned} \quad (109)$$

gilt, und wegen der vorausgesetzten Normierbarkeit von φ_c über alle $n_c(d\tau_c)$ integriert werden kann. Daraus folgt

$$S(ab|c; a|b|c) = S(ab; a|b). \quad (110)$$

Es lassen sich daher die Überlappungsintegrale $S(K|L)$ in (96 b) im allgemeinen auf Integrale zurückführen, die die Überlappung von Assoziationen mit einer geringeren Anzahl von Atomen berechnen. Für die Darstellung (96) gilt (95) auch für eine höhere Anzahl von Atomen, wenn eines entfernt wird.

Andererseits ergibt sich aus (104), wenn a und c zusammenfallen ($R_{ac} \rightarrow 0$),

$$\lim \omega_1 = \frac{\Phi(abc) + p_{ab}(R_{b,ca}) p_{bc}(R_{b,ca}) \Phi(ac|b)}{\sqrt{1 + 2 p_{ab}(R_{b,ca}) p_{bc}(R_{b,ca}) S(1|3) + p_{ab}^2(R_{b,ca}) p_{bc}^2(R_{b,ca})}}, \quad (111)$$

und es ist $R_{ab} = R_{bc} = R_{b,ca}$ der Abstand zwischen b und dem vereinigten Atom (ca), welches im Schwerpunkt von c und a liegt.

Nach (91) und (92) ist $p_{\lambda\mu}(R_{\lambda\mu})$ nur für zwei im Molekül *wirklich* vorkommende Atome λ und μ definiert, also nur zwischen Atomen, die sich für $R_{\lambda\mu} \rightarrow \infty$ ergeben. Verlangen wir von (111), daß es in die Form nach (74) übergeht, so ist damit eine Bestimmung von $p_{b,ca}(R_{b,ca})$ gewonnen, denn allgemein für

$$p_{\lambda\mu}^{(i)}(R_{\lambda, \mu\sigma}) p_{\lambda\sigma}^{(i)}(R_{\lambda, \mu\sigma}) = p_{\lambda, \mu\sigma}^{(i)}(R_{\lambda, \mu\sigma}) \quad (112)$$

geht (111) in

$$\frac{\Phi(a'b) + p_{ba'}(R_{b,a'}) \Phi(a'|b)}{\sqrt{1 + 2 p_{ba'}(R_{b,a'}) S(a'c; a'|b) + p_{ba'}^2(R_{b,a'})}} \quad (113)$$

über, wenn a' an Stelle des vereinigten Atoms (ac) steht. Damit ist auch die letzte Forderung 3) erfüllt.

Vereinigt man von N Atomen schrittweise je zwei Atome, so bleibt unter Beachtung von (112) die Form (96 b) von ω_1 erhalten. Dies gilt auch dann, wenn gleichzeitig drei oder mehr Atome vereinigt werden, da dieser Vorgang als eine mehrfache Anwendung von (112) aufgefaßt werden kann, z. B.

$$\begin{aligned} p_{\lambda, \nu}(R_{\lambda, \mu\sigma\nu}) p_{\lambda, \mu}(R_{\lambda, \mu\sigma\nu}) p_{\lambda, \sigma}(R_{\lambda, \mu\sigma\nu}) \\ = p_{\lambda, \nu}(R_{\lambda, \mu\sigma\nu}) p_{\lambda, \mu\sigma}(R_{\lambda, \mu\sigma\nu}) = p_{\lambda, \mu\sigma\nu}(R_{\lambda, \mu\sigma\nu}) \end{aligned} \quad (114)$$

Nach der Definition von ω_1 nach (96 b) bleiben nur die Assoziationen übrig, welche das vereinigte Atom $\mu\sigma\nu$ enthalten. Die Verhältnisse bleiben auch be-

stehen, wenn mehrmals zugleich zwei oder mehr Atome assoziiert werden. Die einzelnen Schritte lassen sich dann wieder durch (112) und (114) aufbauen.

Bemerkenswert ist auch der Übergang, in welchem von den N Atomen eine Reihe von mehreren Atomen, die untereinander zusammenbleiben, entfernt werden.

$$\lim \omega_1(n, 4) = A^{-1} \{ \Phi(1) + p_{cd} \Phi(2) + p_{ab} \Phi(3) + p_{ab} p_{cd} \Phi(4) \} \quad (116)$$

$$\text{mit } A^2 = \{1 + p_{ab}^2 + p_{cd}^2 + p_{ab}^2 p_{cd}^2 + 2[S(1|2) + S(3|4)] p_{ab} p_{cd} + 2 p_{ab} p_{cd}^2 S(1|3) + 2 p_{cd} p_{ab}^2 S(1|4) + 2 p_{cd} S(2|3) + 2 p_{ab} S(2|4)\},$$

wenn die vier übrigbleibenden Assoziationen für $K = 1, 2, 3$ und 4 mit

$$\begin{aligned} (ab|cd) &\text{ für } K=1, \quad (a|b|cd) \text{ für } K=3, \\ (ab|c|d) &\text{ für } K=2, \quad (a|b|c|d) \text{ für } K=4 \end{aligned} \quad (117)$$

bezeichnet werden.

Beachtet man in (116) die Beziehungen (85 a) und (110) für $\Phi(K)$ und $S(K|L)$, so läßt sich, wie es sein muß, (116) in der Form eines Produktes

$$\lim \omega_1(n, 4) = \omega_1(a-b) \omega_1(c-d) \quad (118)$$

schreiben, in welchem die $\omega_1(a-b)$ und $\omega_1(c-d)$ Funktionen nach (74) und (108) sind.

$$\begin{aligned} \omega_1(a-b) &= \frac{\Phi(ab) + p_{ab} \Phi(a|b)}{\sqrt{1 + 2 p_{ab} S(ab; a|b) + p_{ab}^2}}, \\ \omega_1(c-d) &= \frac{\Phi(cd) + p_{cd} \Phi(c|d)}{\sqrt{1 + 2 p_{cd} S(cd; c|d) + p_{cd}^2}}. \end{aligned} \quad (119)$$

Damit ist ein Vorgang beschrieben, der, wenn die Systeme $a-b$ und $c-d$ stabil sind, in der Trennung des Systems a, b, c, d in zwei Moleküle (ab) und (cd) besteht, ebenso wie in (106) die Trennung des Atoms c vom System a, b, c vorliegt.

Der Übergang (115) bis (119) gilt allgemein, wenn Teilsysteme von $\omega_1(n, N)$ untereinander entfernt werden. Etwa

$$\lim \omega_1(n, N) = \omega_1(a-b) \omega_1(c-d) \omega_1(e-f) \dots \quad (120)$$

oder allgemeiner

$$\lim \omega_1(n, N) = \omega_1(n_\sigma, N_\sigma) \cdot \omega_1(n - n_\sigma, N - N_\sigma), \quad (121)$$

wenn N_σ Atome, mit zusammen n_σ Elektronen, von insgesamt N Atomen abgetrennt werden.

Zu den $p_{\lambda\mu}^{(i)}(R_{\lambda\mu})$ muß noch bemerkt werden, daß für das prinzipielle Verhalten von (96) eigentlich

Als Beispiel seien vier Atome a, b, c und d angenommen, deren Assoziationen in (83) aufgeschrieben wurden, und es sollen a, b , und c, d so entfernt werden, daß die Abstände R_{ab} und R_{cd} endlich bleiben. Also der Übergang

$$R_{ac} \rightarrow \infty, R_{ad} \rightarrow \infty, R_{bc} \rightarrow \infty, R_{bd} \rightarrow \infty. \quad (115)$$

Aus (96 b) folgt dann für $\omega_1(n, 4)$

nur die Forderungen (75) an alle $p_{\lambda\mu}^{(i)}$ gestellt zu werden brauchen.

Nimmt man in (98) für $p_{\lambda\mu}^{(i)}(R_{\lambda\mu})$ beliebige Funktionen von $f_{\lambda\mu}(R_{\lambda\mu})$ an, so ist die Annahme, daß diese Funktionen durch (92) definiert werden, auch insofern berechtigt, wenn man die sinnvolle Forderung (95) an ω_i stellt. Läßt man also alle Atome bis auf zwei (λ, μ) nach Unendlich gehen, so muß von Ω erwartet werden, daß es in (77) übergeht. Damit sind die Grenzwerte für $f(R)$ vorgegeben, indem dann $f_{\lambda\mu}(R_{\lambda\mu}) = p_{\lambda\mu}(R_{\lambda\mu})$ sein muß.

Noch allgemeiner kann $\Pi_K^{(i)}$ von (98) als beliebige Funktion $F(R_{\lambda\mu})$ aller $R_{\lambda\mu}$ angenommen werden. In diesem Falle werden durch Forderungen an Ω , z. B. die Beziehungen (106), (113), (120) oder (121), gewisse Grenzverhalten von Π_K vorgeschrieben, wobei u. a. für den Übergang, daß alle Atome bis auf zwei (λ_0, μ_0) übrig bleiben,

$$\frac{\Pi_L}{\Pi_K} = p_{\lambda_0 \mu_0}(R_{\lambda_0 \mu_0}) \quad (122)$$

gelten muß, und K und L die Assoziationen sind, in welchen alle Atome entfernt (K), oder nur λ_0 und μ_0 vereinigt sind (L).

(96) ist daher eine Lösung, die die wesentlichsten Forderungen, wie oben besprochen, befriedigt und auch die Bedingung (122), durch welche die $p_{\lambda\mu}(R_{\lambda\mu})$ nach (92) bestimmt werden.

Der Produktansatz für $\Pi_K^{(i)}$ nach (96) kann daher auch so interpretiert werden, als wäre angenommen worden, daß $p_{\lambda\mu}(R_{\lambda\mu})$, welches an der ungestörten Wechselwirkung der Atome λ und μ bestimmt wird, durch Annäherung der anderen Atome nicht verändert wird. Wie die chemische Erfahrung zeigt, ist das im allgemeinen eine berechtigte Annahme, da sich die Gesamtenergien von Molekülen in guter

Näherung als Summe von Energien zwischen zwei Atomen (Additivität der Bindungsenergien) ergibt. Auch die Abstoßungskräfte können im wesentlichen als additiv bezüglich der Kräfte zwischen zwei Atomen angenommen werden.

Im Hinblick auf die angeregten Zustände ω_l ($l > 1$) in (96) und der damit auftretenden $\Pi_K^{(i)}$ und $p_{\lambda\mu}^{(i)}(R_{\lambda\mu})$ muß festgestellt werden, daß es grundsätzlich schon ausreicht, für alle $p_{\lambda\mu}^{(i)}$

$$p_{\lambda\mu}^{(i)}(R_{\lambda\mu}) = p_{\lambda\mu}^{(1)}(R_{\lambda\mu}) \quad (123)$$

zu setzen. Nun ist es bei der Anregung eines Moleküls im allgemeinen möglich, Atome zu bestimmen, zu denen die angeregten Elektronen in Näherung zugehörig betrachtet werden können. Dies können in der Regel ein Atom (angeregte Elektronenpaare, Chromophore), oder höchstens zwei sein (Anregung von Bindungselektronen). Damit werden nach (85a) die Berücksichtigung von Gesamtatomfunktionen $\varphi_{\lambda\mu}^{(i)}$ angeregter Atomzustände erforderlich. Die damit aufgebauten Atomassoziationen wurden in (96) mit $\Phi_i(K)$ bezeichnet.

Hat man sich für die Annahme einiger angeregter Zustände (λ_0) mit $p_{\lambda_0\mu}^{(i)}(R_{\lambda\mu})$ ($\lambda_0 = 1, 2, \dots$) entschlossen, so könnten einmal nach (123) die $p_{\lambda\mu}(R)$ gesetzt werden. Eine bessere Näherung ist es allerdings, wie oben schon erwähnt, wenn alle $p_{\lambda\mu}(R)$, die eines oder zwei Atome der λ_0 enthalten, durch $p_{\lambda\mu}^{(i)}(R)$ ersetzt werden, und für alle übrigen weiterhin (123) gilt. In diesem Sinne ist $i = i(l)$ in (96) bis (98) zu verstehen.

Würde entsprechend (96 b)

$$\omega_l = A \sum_K C_K^{(i)} \Phi_i(K) \quad \text{mit } i = i(l) \quad (124)$$

gesetzt, und die $C_K^{(i)}$ aus einem Säkularproblem bestimmt werden, so ist nur der tiefste Eigenwert eine Näherung für den Zustand \mathcal{E}_i des Moleküls, der wegen den Voraussetzungen bezüglich $\Phi(a|b|c|d\dots)$ und $\Phi(abcd\dots)$ für $R_{\lambda\mu} \rightarrow \infty$ und $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ in die exakten Energien der getrennten Atome und des vollständig vereinten Atoms übergeht. Die höheren Eigenwerte sind dagegen, weil diese nicht für $R_{\lambda\mu} \rightarrow \infty$ oder $\rightarrow 0$ in die exakten Energiewerte der angeregten Grenzzustände übergehen, schlechte Näherungen. Nur die Berücksichtigung aller Atomassoziationen (einschl. der angeregten Zustände) nach (124), welche zu sinnlos hohen Säkularproblemen führt,

$$\Omega_j = A \sum_K C_K^{(i)} \Phi_i(K), \quad \left\{ \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots \\ j = j(i) \end{array} \right\} \quad (125)$$

würde zum Ergebnis haben, daß einige der Eigenwerte das gewünschte Verhalten für $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ und $R_{\lambda\mu} \rightarrow \infty$ haben (Grundzustand und angeregte Zustände), während die übrigen physikalisch ohne Interesse sind (vgl. Abb. 2).

Von einer Erweiterung der Verfahren des zweiten Abschnittes ist aber unbedingt zu verlangen, daß, wie in (65), die Matrix \mathfrak{H} für $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ und $R_{\lambda\mu} \rightarrow \infty$ in die Diagonalmatrizen \mathfrak{W}_0 und \mathfrak{W}_∞ übergeht, was wir jetzt so beschreiben wollen,

$$\lim_{R_{\lambda\mu} \rightarrow \infty} \mathfrak{H} = \mathfrak{W}(K_0) \quad \text{mit } K_0 = (a|b|c|d\dots), \quad (126)$$

$$\lim_{R_{\lambda\mu} \rightarrow 0} \mathfrak{H} = \mathfrak{W}(L_0) \quad \text{mit } L_0 = (abcd\dots),$$

wobei die Integrale $H(K|L)$, aus denen sich $[\mathfrak{H}]_{ik}$ zusammensetzt, wegen (85 a), (87), (89) und (97), sich zu

$$\begin{aligned} (\Phi_i^*(K), \mathcal{H} \Phi_j(L)) &= H_{ij}(K|L) \\ &= E_j(L) S_{ij}(K|L) + (\Phi_i^*(K), V(L) \Phi_j(L)) \end{aligned} \quad (127)$$

ergeben, und i, j die angeregten Zustände unterscheiden. Dann ist,

$$\mathfrak{W}(K) = \begin{pmatrix} E_1(K) & & & 0 \\ & E_2(K) & & \\ 0 & & \ddots & \\ & & & E_F(K) \end{pmatrix}, \quad (128)$$

wenn F Zustände des Moleküls berücksichtigt werden.

Dies ist aber nur so zu erreichen, wenn in (125) eine Ordnung der $\Phi_i(K)$ so vorgenommen wird, daß diese zu Gruppen zusammengefaßt werden, die physikalisch einem angeregten Molekülzustand zugeordnet werden können, und daß diese Gruppen, als Linearkombination der entsprechenden Assoziationen, zu einem C_l gehören. Damit sind die „überflüssigen“ Eigenwerte des Säkularproblems aus (125) beseitigt, und es ist im einzelnen zu verlangen, daß die Assoziationsgruppen, in der Form (124) angesetzt, den oben diskutierten Bedingungen genügen. Unter anderem wird (126) erfüllt, nämlich dann, wenn jede Gruppe in der Form

$$\omega_l = \frac{\Phi_l(K_0) + \Pi_{L_0}^{(l)} \Phi_l(L_0)}{\sqrt{1 + 2 \Pi_{L_0}^{(l)} S(K_0|L_0) + \Pi_{L_0}^{(l)2}}} \quad (129)$$

angesetzt wird und von $\Pi_{L_0}^{(l)}$ verlangt wird, daß

$$\lim_{R_{\lambda\mu} \rightarrow \infty} \Pi_{L_0}^{(l)} = \infty, \quad \lim_{R_{\lambda\mu} \rightarrow 0} \Pi_{L_0}^{(l)} = 0 \quad (130)$$

gilt, wie dies ähnlich für $N = 2$ in (75) steht. Die Darstellung

$$\Omega_j = \sum_l C_{jl} \omega_l \quad (131)$$

mit ω_l nach (129) wird aber noch eine grobe Näherung sein, denn man muß für $N > 2$ auch erwarten, daß allgemein neben (126) auch die Bedingungen

$$\lim_{R'_{\lambda\mu} \rightarrow \infty} \mathfrak{H} = \mathfrak{W}(K) \quad (132)$$

erfüllt sind, wenn alle $R'_{\lambda\mu} \rightarrow \infty$ gehen, die in der Assoziation K zwischen getrennten Atomen auftreten können (der Strich in R weist auf diese Einschränkung hin). (129) muß daher erweitert werden und führt zu einer der möglichen Darstellungen, wie sie für ω_l und Ω_j in (96) bis (98) angegeben sind.

Damit ist eine Vereinigung der beiden Verfahren nach MOFFITT und BINGEL durchgeführt, die darüber hinaus, neben den erfüllten Bedingungen (132), auch im Ansatz (96) beliebige Trennungen und Vereinigungen der Atome im Molekül richtig beschreibt.

4. Zur praktischen Durchführung der Methode

Die Elemente von \mathfrak{H} ergeben sich mit (96) und (102) zu

$$[\mathfrak{H}]_{lm} = (\omega_l^* \mathcal{H} \omega_m) = (B_i B_j)^{-1} \sum_{K, L} \Pi_K^{(i)} \Pi_L^{(j)} H_{ij}(K | L), \quad (133)$$

wobei

$$B_i^2 = \sum_{K, L} \Pi_K^{(i)} \Pi_L^{(i')} S_{ii'}(K | L),$$

$$B_j^2 = \sum_{K, L} \Pi_K^{(j)} \Pi_L^{(j')} S_{jj'}(K | L) \quad (133 \text{ a})$$

und $H_{ij}(K | L)$ in (127) erklärt ist. Es ist auch wieder $i = i(l)$, $i' = i'(l)$ und $j = j(m)$, sowie $j' = j'(m)$ angenommen worden [vgl. (96) und (123)].

Ferner ist

$$[\mathfrak{M}]_{lm} = (\omega_l^* \omega_m) = (B_i B_j)^{-1} \sum_{K, L} \Pi_K^{(i)} \Pi_L^{(j)} S(K | L) \quad (134)$$

mit $[\mathfrak{M}]_{ll} = 1$. Der erste Schritt wird im allgemeinen die Bestimmung der $p_{\lambda\mu}(R_{\lambda\mu})$ sein, aus denen sich dann alle Π_K zusammensetzen. Beschränken wir uns vorerst auf den Grundzustand, so wären maximal $\binom{N}{2}$ $p_{\lambda\mu}$ zu bestimmen. Das sind beispielsweise für $N = 4$ oder 10, sechs oder 45 $p_{\lambda\mu}$ -Funktionen. In Wirklichkeit sind diese Zahlen allerdings wesentlich kleiner. Als Beispiel für $N = 4$ und 10 betrachten wir das Formaldehyd H_2CO (I) und die α -Aminosäure $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (II). In jedem Falle sind eine Anzahl der $p_{\lambda\mu}$ gleich. So setzt sich (I) aus den

Atomen H, C und O zusammen, so daß die Bestimmung von p_{CO} , p_{CH} , $p_{\text{O},\text{H}}$, $p_{\text{H},\text{H}}$ erforderlich wäre. Für (II) mit den Atomen H, C, O, N sind dagegen nur neun $p_{\lambda\mu}$ verschieden, nämlich $p_{\text{C},\text{O}}$, $p_{\text{C},\text{H}}$, $p_{\text{O},\text{H}}$, $p_{\text{H},\text{H}}$, $p_{\text{N},\text{H}}$, $p_{\text{C},\text{N}}$, $p_{\text{O},\text{O}}$, $p_{\text{C},\text{C}}$ und $p_{\text{N},\text{O}}$, während $p_{\text{N},\text{N}}$ nicht erforderlich ist. Die Aminosäure ist ein Beispiel mit vielen verschiedenen Atomen. Das Aceton $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (III), ebenfalls mit $N = 10$ z. B., enthält ebensoviel verschiedene Atomarten wie (I) und besitzt dagegen nur fünf $p_{\lambda\mu}$ -Funktionen p_{CO} , p_{CH} , $p_{\text{O},\text{H}}$, $p_{\text{H},\text{H}}$, $p_{\text{C},\text{C}}$, sie wären, außer p_{CC} alle schon für (I) zu bestimmen gewesen.

Es sollte daher so vorgegangen werden, daß zuerst die wesentlichsten zweiatomigen Systeme berechnet werden, aus denen sich u. a. die $p_{\lambda\mu}$ ergeben, mit denen dann höhere Moleküle der Behandlung zugänglich werden.

Aus k verschiedenen Atomen lassen sich $k/2(k+1)$ verschiedene $p_{\lambda\mu}$ bilden, so daß für die am häufigsten vorkommenden Atome in Molekülen, H, C, N und O; 10 $p_{\lambda\mu}$ -Funktionen erforderlich wären. Es wird dann zweckmäßig sein, die berechneten $p_{\lambda\mu}$ durch einfache Funktionen zu approximieren, da die $\Pi_K^{(i)}$ nach (98), wie oben diskutiert, nur Näherungswerte darstellen. Allgemein ist zu sagen, daß nur beim Grundzustand die Berechnung der Π_K möglichst genau durchgeführt werden sollte, während bei der Mitnahme von angeregten Zuständen, gewisse Ungenauigkeiten in den $\Pi_K^{(i)}$ durch die Variation der C_{jl} in (96 a) korrigiert werden.

Die Berechnung der $H(K | L)$ wird nach (127) durchgeführt, wobei sich $E(L)$ als Summe der Energien der getrennten Atome in der Assoziation L ergibt, und aus den Spektren entnommen wird. Maximal treten hier $2^N - 1$ Atome auf, deren Elektronenenergien sich in der genannten Weise, je nach Assoziation, zu $E(L)$ addieren.

Diese Zahl ist in Wirklichkeit meistens kleiner, da einige der vereinigten Atome untereinander gleich sein können. So errechnen sich für (I) 15 Atome (einschließlich der wirklichen), während nur 10 auftreten: H, (HH) = He, C, (CH) = N, O, (OH) = F, (OH) = Ne, (CO) = Si, (CHO) = P und (CH₂O) = S.

Eine weitere Reduktion der notwendigen Atome kann auch dadurch erreicht werden, daß einige Atomassoziationen in ω_l weggelassen werden. Es wird im allgemeinen schon eine gute Näherung sein, nur die Assoziationen zu berücksichtigen, in denen

sich bindende Atome vereinigen. So wären im Molekül



statt 15, nur die Assoziationen

$$(ab|c|d) = (1), \quad (bd|a|c) = (3), \quad (135 \text{ a})$$

$$(bc|a|d) = (2), \quad (a|b|c|d) = (4)$$

zu verwenden und man erhält

$$\begin{aligned} \omega_1 = A' \{ & p_{bd} p_{ac} p_{bc} p_{ad} \Phi(1) + p_{ba} p_{bd} p_{ca} p_{cd} p_{ad} \Phi(2) + \\ & + p_{ba} p_{bc} p_{da} p_{de} p_{ac} \Phi(3) + p_{ab} p_{ac} p_{ad} p_{bc} p_{bd} p_{cd} \Phi(4) \}. \end{aligned} \quad (135 \text{ b})$$

Dieser Ausdruck geht, wenn d entfernt wird ($R_{da}, R_{db}, R_{dc} \rightarrow \infty$), und die Beziehungen (85 a) und (110) beachtet werden, in die Form

$$\lim \omega_1 = A' \{ p_{ac} p_{bc} \Phi(ab|c) + p_{ba} p_{ca} \Phi(bc|a) + p_{ab} p_{ac} p_{bc} \Phi(a|b|c) \} \varphi_d \quad (136)$$

über, die nach dem selben Prinzip wie (135 b) aufgebaut ist. Wie zu erwarten ergibt sich für $R_{cb}, R_{ba} \rightarrow \infty$ in (136) ein entsprechender Ausdruck, wie die exakte Form (106) für das System a–b, wobei φ_c, φ_d als Faktoren (im Sinne der Antisymmetrisierung) auftreten.

Geht $R_{bc} \rightarrow 0$ in (136), so erhalten wir den MÖRITZSCHEN Ausdruck (vollständig getrennte Atome) für die beiden Atome a und (bc), während sich aus (135 b) für $R_{db} \rightarrow 0$

$$\omega_1 \sim \Phi(bd|a|c) \quad (137)$$

ergibt. Diese verkürzte Methode, die ebenfalls noch ein richtiges Verhalten zeigt, obwohl einige Grenzzustände fehlen, führt in (I) nur zum Auftreten von H, C, (CH) = N, O, (CO) = Si.

Die Rechnungen werden im einzelnen entscheiden, wann eine solche Vereinfachung vorgenommen werden kann; gegebenenfalls sollte noch das vollständig vereinte Atom berücksichtigt werden.

Es ist aber zu bedenken, daß die Ladungsverteilung des vollständig vereinigten Atoms die Gesamtdichte des Moleküls am wenigsten gut wiedergibt und wie die Rechnungen bisher gezeigt haben, die Assoziation der vollständig getrennten Atome das meiste Gewicht hat, da sich in guter Näherung das Molekül aus seinen Atomen zusammensetzt.

Die Berechnung der $H(K|L)$ nach (127) erfolgt in bekannter Weise wie in (31) und (35) unter Verwendung der Näherungsfunktionen $\tilde{\Phi}(K)$

$$\tilde{H}(K|L) = E(L) \tilde{S}(K|L) + \tilde{V}(K|L) \quad (138)$$

mit

$$\tilde{V}(K|L) = (\tilde{\Phi}^*(K), V(L) \tilde{\Phi}(L)), \quad (138 \text{ a})$$

wobei im ersten Glied rechts wie in (89) vorgegangen, und dann die Näherungsfunktion $\tilde{\Phi}(L)$ ein-

gesetzt wurde. Mit (138) ergeben sich damit $[\mathfrak{H}]_{lm}$ und $[\mathfrak{M}]_{lm}$ nach (133) und (134). Die Matrix \mathfrak{M} enthält in der Diagonale immer 1 und geht für alle Übergänge nach Unendlich, wie auch für $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ in die Einheitsmatrix über. Es gilt also [vgl. (126), (132)]

$$\lim_{R'_{\lambda\mu} \rightarrow \infty} \tilde{\mathfrak{M}} = \mathfrak{D} \quad \lim_{R'_{\lambda\mu} \rightarrow \infty} \tilde{\mathfrak{H}} = \mathfrak{W}(K) \quad (139)$$

(K = 1, 2, ...)

und

$$\lim_{R_{\lambda\mu} \rightarrow 0} \tilde{\mathfrak{H}} = \mathfrak{W}(L_0), \quad \lim_{R_{\lambda\mu} \rightarrow 0} \tilde{\mathfrak{M}} = \mathfrak{D}, \quad (139 \text{ a})$$

wenn $L_0 = (a|b|c|d|...)$. $\tilde{\Phi}(K)$ ist nach (85 a) allgemein

$$\tilde{\Phi}(K) = A \sum_m (-1)^{P_m} P_m \tilde{\varphi}_k \tilde{\varphi}_\mu \tilde{\varphi}_r \tilde{\varphi}_\sigma \dots, \quad (140)$$

$$n = n_k + n_\mu + n_r + n_\sigma \dots, \quad K = (\lambda|\mu|\nu|\sigma| \dots),$$

und für die genäherten Atomfunktionen $\tilde{\varphi}_k \tilde{\varphi}_\mu \dots$ usw. könnten einmal nach (10) und Punkt z) des Abschnitts 1, HARTREE-FOCK-Funktionen in der Determinantendarstellung verwendet werden. Für die praktische Rechnung wird es allerdings bequemer sein, in

$$\tilde{\varphi}_i = \det \{ \Phi_s(i) \} \quad (i = 1, 2, \dots, n_k) \quad (141)$$

analytische Einelektronenfunktionen zu verwenden, die entweder, mit Parameter versehen, durch eine Energievariation bestimmt werden, oder SLATER-Funktionen nach (15) sind. Auch Linearkombinationen von $\varphi_i(i)$ nach (14), die die $\Phi_s(i)$ bilden, lassen sich verwenden, wenn die Entwicklungskoeffizienten entweder ebenfalls durch Variation berechnet werden, oder bei Benutzung von Exponential- oder GAUSS-Funktionen (15 a) für $\varphi_j(i)$, diese so

bestimmt werden können, daß die $\varPhi_s(i)$ den numerischen HARTREE-FOCK-Funktionen möglichst gut angeglichen sind.

Ein Ansatz des Verfahrens der Konfigurationenwechselwirkung (11 a) dürfte dagegen kaum erforderlich sein; einmal wegen dem großen Rechenaufwand, zum anderen ist ja die Methode der „Atome in Molekülen“ so abgestimmt, daß sie den Einfluß gewisser Vernachlässigungen in $\tilde{\varphi}_i$ und somit in $\tilde{\varPhi}(k)$ abschwächt, indem in $H(K|L)$ (138) die spektroskopischen Werte $E(K)$ verwendet werden (vgl. Anfang von Abschnitt 2).

Es ist vielmehr zu erwarten, daß für $\tilde{\varphi}_i$ schon ein reiner Produktansatz, wie er im HARTREE-Verfahren üblich ist, und sogar für eine Reihe von Atomrechnungen schon gute Näherungen für die Gesamtdichten liefert, hier ausreichen sollte.

$$\tilde{\varphi}_i(1, 2, \dots, n_i) = \prod_{j=1}^{n_i} \chi_j^i(j). \quad (142)$$

Die χ_j^i sind wiederum Einelektronenfunktionen, die entweder SLATER-Funktionen sein können, oder durch Energievariation bestimmt werden. Im Beispiel des H₂-Moleküls (82) wurde für das vereinigte Atom (He) schon ein solcher Ansatz nach (142) verwendet, die Bindungsenergie änderte sich nur um wenige Prozent, wenn auch in den getrennten Atomen (H,H) an Stelle von (82) die Form

$$\tilde{\varphi}_1 \approx \frac{1}{\pi} \exp[-(r_{11} + r_{12})] \quad (143)$$

benutzt wurde. Verzichtet man somit auf eine Antisymmetrisierung der Funktionen $\tilde{\varphi}_i$, wie dies beispielsweise, neben dem HARTREE-Verfahren, auch in der verkürzten Methode der Molekülzustände (vgl. Ende Abschnitt 1) der Fall ist, so ist es folgerichtig dies auch in $\tilde{\varPhi}(K)$ zu tun und man erhält für $\tilde{\varPhi}(K)$ nach (140)

$$\tilde{\varPhi}(K) = \tilde{\varphi}_i(1, 2, \dots, n_i) \tilde{\varphi}_\mu(n_i + 1, \dots, n_i + n_\mu) \dots \tilde{\varphi}_r(n_i + n_\mu + 1, \dots, n_i + n_\mu + n_r) \dots \quad (144)$$

mit $\tilde{\varphi}_i$ nach (142), also

$$\tilde{\varPhi}(K) = \prod_{j=1}^{n_i} \chi_j^i(j) \prod_{i=n_i+1}^{n_i+n_\mu} \chi_i^\mu(i) \dots \quad (144 \text{ a})$$

Mit dieser Form von $\tilde{\varPhi}(K)$ ergeben sich $\tilde{S}(K|L)$

³⁵ H. J. KOPINECK, Z. Naturforsch. **7a**, 22 u. 314 [1952].

³⁶ Hybridisierung.

und $\tilde{V}(K|L)$ in (138) als Produkte von Überlappungs- α , Übergangs- β und Zweielektronenintegrale γ),

$$\alpha) \quad (\chi_j^i | \chi_j^u), \quad \beta) \quad \left(\chi_j^i \left| \frac{1}{r_\sigma} \right| \chi_j^u \right), \\ \gamma) \quad \left(\chi_i^i \chi_j^u \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_i^r \chi_j^r \right), \quad (145)$$

von denen γ) maximal um vier Zentren definiert sein kann, während β) höchstens dreizentrig auftritt. Hier schließen sich dann die Fragen nach dem verwendeten χ -Funktionstyp, und nach den damit auftretenden Integrationsproblemen an^{5,6}, auf die wir in diesem Rahmen nicht eingehen wollen.

Wir hatten uns bisher auf den Grundzustand beschränkt. Bezuglich angeregter Zustände tritt prinzipiell nichts Neues auf; es sei daher auf die Bemerkungen anschließend an Formel (123) (Abschn. 4) verwiesen. Wie viele angeregte Zustände sich behandeln lassen, wird u. a. auch wesentlich davon abhängen, wie weit es möglich ist, aus der Vielzahl der $\varPhi_s(K)$ diejenigen herauszufinden, die zu $\omega_l(l > 1)$ gehören.

Abschließend sei noch auf die Frage der Valenzzustände eingegangen. Diese brauchen in (139 a), wenn die Diagonalelemente von $\mathfrak{W}(K_0)$, $K_0 = (a | b | c | d | \dots)$, aus den Atomwerten zu entnehmen sind, nicht berücksichtigt werden.

Eine Berechtigung zu solchem Vorgehen kann z. B. aus einer Berechnung des N₂-Moleküls gezogen werden³⁵, die mit der Valenz-bond-Methode [γ] in Abschn. 1] durchgeführt worden war. In diesem Falle lief die berechnete Energiekurve für $R \rightarrow \infty$ nicht, wie die experimentelle, in den Grundzustand (⁴S) zweier Stickstoffatome ($-4,12$ at. E.), sondern in einen Zustand, der aus der Summe der getrennten Valenzzustände bestand. Da unsere Energiekurven aber für $R \rightarrow \infty$ in die gemessenen Werte der getrennten Atome laufen sollen, muß obige Annahme gemacht werden.

Ganz abgesehen davon, scheint der Näherungsstandpunkt der gemischten Zustände³⁶ für Einzelatome eine recht zweifelhafte Näherung zu sein (vgl. ^{37,38}), die sich in den N₂-Rechnungen darin zeigte, daß die Energie des Valenzzustandes für $R \rightarrow \infty$ einmal 1 eV oder das Doppelte betrug, je nachdem, ob das Stickstoffmolekül als 6 oder 10 Elektronenproblem behandelt wurde.

³⁷ W. HEITLER, Helv. Chim. Acta **38**, 5 [1955].

³⁸ Vgl. K. ARTMANN, Z. Phys. **149**, 299 [1957].

5. Erweiterungen der Methode

Wir wollen noch auf weitere Möglichkeiten hinweisen, Molekülprobleme zu behandeln, die sich aus dem bisher Gesagten ergeben.

Für drei Zentren (a, b, c) hatten wir in (106) den Grenzübergang $R_{ca}, R_{cb}, \rightarrow \infty$ (105) vorgenommen und die Funktion $\omega_1^{ab, c}$ erhalten, die das System a – b, bei entferntem c, beschrieb, wobei die Atomfunktion φ_c multiplikativ zu $\omega_1(a - b)$ nach (14) auftrat.

Lag ursprünglich ein System a – b – c vor, so beschreibt also $\omega_1^{ab, c}$ den Zustand



Andererseits können wir das Atom a entfernen und erhalten

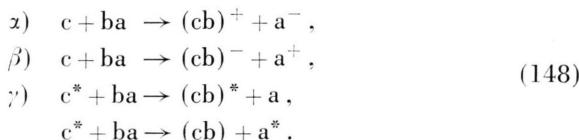


mit $\omega_1 = \omega_1^{bc, a}$. Ist nun das System (a, b, c), im Gegensatz zu den Molekülen a – b und b – c, nicht stabil, so sind die Darstellungen (146) stabile Grenzzustände einer Reaktion (Substitution), die man allgemein durch



beschreibt, und für deren Durchführung (z. B. von links nach rechts) eine gewisse Energie notwendig ist, die man als Aktivierungsenergie bezeichnet. (Genauer müßten die Nullpunktenergien von (146 a) und (146 b) als Korrekturen herangezogen werden.)

Mit der Formel (147) werden hauptsächlich drei Möglichkeiten beschrieben³⁹, die man als nukleophile α , elektrophile β und radikalische γ Substitutionsmechanismen bezeichnet und etwa durch die folgenden Reaktionsverläufe wiedergegeben werden.



In allen Fällen darf man annehmen, daß sich ein mehr oder minder lockeres Zwischenprodukt bildet, was dann zerfällt.



Dieser Vorgang läßt sich im Rahmen der Methode der Atomassoziationen mit dem Ansatz

$$\Omega = C_1 \omega_1^{ab, c} + C_2 \omega_1^{bc, a} \quad (149)$$

beschreiben, wobei für $R_{cb}, R_{ca} \rightarrow \infty$, $C_2 \rightarrow 0$, und für $R_{ab}, R_{ac} \rightarrow \infty$, $C_1 \rightarrow 0$ geht. Die C_1 und C_2 werden durch Energievariation bestimmt und der energetische Verlauf des Vorgangs (148) läßt sich wieder aus

$$\frac{\tilde{H}_{11} - \tilde{E}}{\tilde{H}_{21} - \tilde{M}_{21} \tilde{E}} \quad \frac{\tilde{H}_{12} - \tilde{M}_{12} \tilde{E}}{\tilde{H}_{22} - \tilde{E}} = 0 \quad (150)$$

bestimmen, wenn

$$\tilde{H}_{11} = (\omega^{ab, c*}, \mathcal{H} \omega^{ab, c}), \quad \tilde{H}_{21} = (\omega^{bc, a*}, \mathcal{H} \omega^{ab, c}).$$

$$\tilde{H}_{12} = (\omega^{ab, c*}, \mathcal{H} \omega^{bc, a}), \quad \tilde{M}_{12} = (\omega^{ab, c*}, \omega^{bc, a}),$$

$$\tilde{H}_{22} = (\omega^{bc, a*}, \mathcal{H} \omega^{bc, a}), \quad \tilde{M}_{21} = (\omega^{bc, a*}, \omega^{ab, c}) \quad (150 \text{ a})$$

ist. In dieser Form der Näherung sind die Funktionen $\omega^{ab, c}$ und $\omega^{bc, a}$ noch durch

$$\begin{aligned} \omega^{ab, c} &= \tilde{\varphi}_c \left[\frac{\tilde{\varphi}(ab) + p_{ab} \tilde{\varphi}(a|b)}{1 + 2 p_{ab} \tilde{S}(ab; a|b) + p_{ab}^2} \right], \\ \omega^{bc, a} &= \tilde{\varphi}_a \left[\frac{\tilde{\varphi}(bc) + p_{bc} \tilde{\varphi}(b|c)}{1 + 2 p_{bc} \tilde{S}(bc; b|c) + p_{bc}^2} \right] \end{aligned} \quad (151)$$

dargestellt. Es sind also Näherungsfunktionen (daher \tilde{H}), wobei wegen (138) der Grenzübergang $R_{ab}, R_{ac}, R_{bc} \rightarrow \infty$ exakt wiedergegeben wird, während für (146 a) und (146 b) die Energien der freien Atome c bzw. a streng vorliegen und die Energien der Systeme a – b bzw. b – c mit der Genauigkeit des Verfahrens (151) bestimmt sind.

Die einzelnen Fälle von (148) zeigen sich in den eingesetzten Energien $E(L)$ nach (138). Damit ist eine Beschreibung des Substitutionsvorganges erreicht.

Man kann aber im Verfahren der „Atome in Molekülen“ noch einen Schritt weitergehen und ebenso, wie $\Phi(K)$ in den Rechnungen solange wie möglich als exakte Lösung angenommen wurde, dies mit $\omega_1^{ab, c}$ bzw. $\omega_1^{bc, a}$ tun. In diesem Falle zerlegen wir, analog zu (87), den HAMILTON-Operator von a – b – c in

$$H = H(a - b, c) + V(a - b, c) \quad (152 \text{ a})$$

$$\text{bzw.} \quad H = H(b - c, a) + V(b - c, a), \quad (152 \text{ b})$$

wobei $\omega_1^{ab, c}$ und $\omega_1^{bc, a}$ die Gleichungen

$$\begin{aligned} H(a - b, c) \omega_1^{ab, c} &= (E(a - b)^+ + W_c) \omega_1^{ab, c} \\ &= E(a - b, c) \omega_1^{ab, c}, \end{aligned} \quad (153 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} H(b - c, a) \omega_1^{bc, a} &= (E(b - c)^+ + W_a) \omega_1^{bc, a} \\ &= E(b - c, a) \omega_1^{bc, a} \end{aligned} \quad (153 \text{ b})$$

³⁹ Vgl. dazu z. B. B. EISTERT, Chemismus und Konstitution, Enke-Verlag, Stuttgart 1948, S. 287.

exakt befriedigen und $E(a-b)$ bzw. $E(b-c)$ die Energien der Moleküle $a-b$ bzw. $b-c$, als Funktionen von R_{ab} bzw. R_{bc} sind, die aus den Messungen entnommen werden. W_c bzw. W_a sind die Energien der Atome c bzw. a [vgl. (90)].

Der weitere Rechenweg läuft dann ebenso wie oben. Es werden dann zur Berechnung der Integrale mit V nach (152) Näherungsfunktionen (151) von $\omega_1^{ab,c}$ und $\omega_1^{bc,a}$ verwendet, wobei jetzt erreicht ist, daß auch für die Grenzzustände (146) die genauen Energien $E(a-b, c)$ und $E(b-c, a)$ vorliegen, denn es gilt

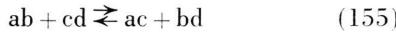
$$\begin{aligned} H_{11} &\rightarrow E(a-b, c), \quad V(a-b, c) \rightarrow 0 \\ &\quad \text{für } R_{ca} \rightarrow \infty, \quad R_{cb} \rightarrow \infty, \\ H_{22} &\rightarrow E(b-c, a), \quad V(b-c, a) \rightarrow 0 \\ &\quad \text{für } R_{ab} \rightarrow \infty, \quad R_{ac} \rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (154)$$

während für beide Fälle $\mathfrak{M} \rightarrow \mathfrak{E}$ geht.

Die Situation ist dann ähnlich der von (68), (69), und aus Gl. (71) läßt sich die Elektronenenergiekurve des Systems a, b, c bestimmen, aus der dann wiederum, nach Addition der Kernabstößungen, die Aktivierungsenergie herausgelesen werden kann. \tilde{E} aus (150) ist im allgemeinen, ebenso wie C_1 und C_2 , von R_{ab} , R_{ac} und R_{cb} abhängig.

Diese Erweiterung des im Abschnitt 4 besprochenen Verfahrens, könnte man in Variation der MOFFITTSchen Bezeichnungsweise, die Methode der „Moleküle im Molekül“ nennen, besonders dann, wenn man sich nicht auf (146) beschränkt, sondern annimmt, daß in (148), die a, b, c Systeme bezeichnen, die wiederum aus Atomen bestehen (Moleküle), deren Energien man entsprechend (153) aus den Messungen entnimmt. Im allgemeinen wird dies allerdings nur für Teilsysteme mit zwei Atomen mit Erfolg möglich sein.

Die Reaktion



ließe sich dann nach (118) durch

$$\Omega = C_1 \omega(a-b) \omega(c-d) + C_2 \omega(a-c) \omega(b-d) \quad (156)$$

beschreiben, aber auch die Substitution von mehreren Atomen könnte wiederum ähnlich mit Hilfe von (121) dargestellt werden.

Tritt kein Zerfall des Zwischenproduktes (146 c) auf, so liegt eine Additionsreaktion vor. In diesem Falle ist z. B. (149) durch

$$\Omega = C_1 \omega_1^{ab,c} + C_2 \Omega(a, b, c) \quad (157)$$

zu ersetzen, wobei $\Omega(a, b, c)$ nach (104) definiert ist. Mit (153 a) läßt sich dann wieder eine Verbesserung gegenüber der Beschreibung (106) erzielen.

Mit diesen Hinweisen auf die Anwendungsmöglichkeiten der Methode auf reaktionskinetische Fragen soll diese abgeschlossen werden.

Abschließend ist noch eine Erweiterung des Verfahrens des vollständig vereinten Atoms (BINGEL)² bemerkenswert, die einen wesentlichen Nachteil dieser Methode vermeidet, ohne auf den Vorteil, daß alle Elektronenkorrelationen des vereinigten Atoms durch Einsetzen der empirischen Werte berücksichtigt sind, zu verzichten.

Der Nachteil besteht darin (vgl. Abschn. 2), daß die Molekülfunktion Ω um ein Zentrum x , den Ort des vereinigten Atoms, nach dessen Gesamteigenschaften $\varphi_r(x)$ entwickelt wird,

$$\Omega_j = \sum_r C_{jr} \varphi_r(x), \quad (49)$$

$$\text{wobei} \quad H_0 \varphi_r(x) = W_r^0 \varphi_r(x), \quad (50)$$

$$\mathcal{H} = H_0 + V_0, \quad V_0 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z}{r_{xi}} - \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_{\lambda}}{r_{\lambda i}} \right), \quad (48)$$

und daß dadurch weiter weggeliegende Dichteverteilungen, erst durch Berücksichtigung vieler Zustände in (49) einigermaßen erfaßt werden. Ein Vorteil der Einzentrumentwicklung ist auch besonders darin zu sehen, daß nur maximal Zweizentrenintegrale auftreten; da aber nach (50) keine Zweielektronenintegrale in \mathfrak{V}_0 nach (51) zu erwarten sind, kann auf den Vorteil der Einzentrumentwicklung insofern verzichtet werden, weil dann nur höchstens dreizentrische Integrale vom Typ

$$\left(\varphi_r(x_i) \quad \frac{1}{r_{\sigma}} \quad \varphi_s(x_{\mu}) \right) \quad (158)$$

aufreten, wenn die Beschreibung um den Ort x aufgehoben wird und auch x_i zugelassen werden ($\lambda = 1, 2, \dots$). Mit

$$\Omega_j = \sum_r C_{jr} \varphi_r(x_{\lambda}) \quad (\lambda = 1, 2, 3, \dots) \quad (159)$$

ist erreicht, daß der grundlegende Vorteil des Verfahrens erhalten bleibt (Berücksichtigung der gesamten Elektronenkorrelation), die Dichteverteilung aber nicht mehr mit Funktionen von einem Punkt aus angenähert zu werden brauchen; allerdings treten züglich Integrale nach (158) auf, die aber gegenüber Zweielektronenintegralen einfacher zu behandeln sind.

In der Entwicklung von (159) ist darauf zu achten, daß für alle Zustände r mindestens eine Funktion $\varphi_r(x)$ um x (Ladungsschwerpunkt) auftritt, damit die Konvergenz der \mathfrak{H} -Matrix für $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$, wie in (54), gewahrt bleibt, wenn Näherungsfunktionen $\tilde{\varphi}_r(x)$ verwendet werden und sonst wie üblich vorgegangen wird.

Handelt es sich darum, nur den Grundzustand zu berechnen, so kann man mit Funktionen $\varphi_1(x)$ auskommen, die an verschiedenen Stellen x_i definiert sind.

$$\Omega_1 = \sum_i C_{i1} \varphi_1(x_i). \quad (160)$$

Diese Darstellung für Ω_1 ist vollständig und mit steigender Zahl der x_i kann der Zustand Ω_1 beliebig genau angenähert werden. Schließlich kann auch

$$\Omega_1 = \int \varphi_1(x) C(x) dx \quad (161)$$

mit einer geeigneten Funktion $C(x)$ geschrieben werden.

Zum Säkularproblem von (160) sei noch bemerkt, daß im einzelnen gilt

$$\mathcal{H} \Omega_1 = \sum_i C_{i1} \{ W_1 \varphi_1(x_i) + V_0(x_i) \varphi_1(x_i) \}, \quad (162 \text{ a})$$

wenn $\mathcal{H} = H_0(x_i) + V_0(x_i)$, $\quad (162 \text{ b})$

$$H_0(x_i) \varphi_1(x_i) = W_1 \varphi_1(x_i)$$

nach (48) und (50). Daraus folgen die Elemente von \mathfrak{H} zu

$$H_{\lambda\mu} = [\mathfrak{H}]_{\lambda\mu} = (\varphi_1^*(x_i), \mathcal{H} \varphi_1(x_\mu)) = W_1 S_{\lambda\mu} + V_{\lambda\mu} \quad (162 \text{ c})$$

mit $S_{\lambda\mu} = (\varphi_1^*(x_i), \varphi_1(x_\mu))$.

$$V_{\lambda\mu} = (\varphi_1^*(x_i), V_0(x_\mu) \varphi_1(x_\mu)).$$

Die Säkulardeterminante ergibt sich deswegen in der Form

$$\det \{ H_{\lambda\mu} - S_{\lambda\mu} E \} = \det \{ V_{\lambda\mu} - S_{\lambda\mu} \mathcal{E} \} = 0 \quad (163)$$

mit $\mathcal{E} = E - W_1$. Auch bei Verwendung von Näherungsfunktionen $\tilde{\varphi}_1(x_i)$, die zu $\tilde{V}_{\lambda\mu}$ und $\tilde{S}_{\lambda\mu}$ führen, ergibt sich der tiefste Eigenwert von (163), wegen $V_0(x) \rightarrow 0$ für $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$, zu Null. Sind die x_i günstig gewählt, so darf auch erwartet werden, daß die weiteren Eigenwerte zu Näherungen für die angeregten Zustände führen, wenn man nicht für diese die Rechnungen mit

$$\Omega_j = \sum_i C_{j\lambda} \varphi_j(x_i) \quad (\lambda = 1, 2, \dots) \quad (164)$$

durchführt, die wieder, besonders wenn die x_i beibehalten werden, einen ähnlichen Rechengang wie in (163) ergeben.

Ebenso kann man in (161) verfahren. Hat man durch ein Variationsverfahren mit einer Näherung $\tilde{\varphi}_1(x)$ ein geeignetes $C_1(x)$ gefunden, etwa in der Form

$$C_1(x) = \sum_i a_i f_i(x) \quad (165)$$

mit günstig gewählten Funktionen $f_i(x)$, so werden dann, wenn [ähnlich wie in (162 b)],

$$H_0(x) \varphi_1(x) = W_1 \varphi_1(x) \quad (166 \text{ a})$$

$$\text{und } \mathcal{H} = H_0(x) + V_0(x) \quad (166 \text{ b})$$

gesetzt wird, nur in den Integralen mit $V_0(x)$ die Näherungsfunktionen für $\varphi_1(x)$ verwendet und man erhält (normiert)

$$\tilde{\mathcal{E}}_1 = (\Omega_1^*, \mathcal{H} \Omega_1) \quad (167)$$

$$= W_1 + \iint \tilde{\varphi}_1^*(x') C_1^*(x') V_0(x) \tilde{\varphi}_1(x) C_1(x) dx dx' dt$$

Nach Durchführung der Integrationen über die Koordinaten der Elektronen (dt) ergibt sich

$$\tilde{\mathcal{E}}_1 = W_1 + \iint C^*(x') V_0(x|x') C(x) dx dx' \quad (168)$$

mit

$$V_0(x|x') = \int \tilde{\varphi}_1^*(x') V_0(x) \tilde{\varphi}_1(x) dt,$$

$$M(x|x') = \int \tilde{\varphi}_1^*(x') \tilde{\varphi}_1(x) dt. \quad (168 \text{ a})$$

$M(x'|x)$ stellt das Überlappungssintegral zweier vollständig vereinigter Atome im Abstand $|x - x'|$ dar, und könnte für alle weiteren Rechnungen mit HARTREE-FOCK-Funktionen bestimmt werden. $V_0(x)$ ergibt sich wegen (48) zu

$$V_0(x) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z}{r_{xi}} - \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_\lambda}{r_{\lambda i}} \right) \quad (169)$$

und verschwindet wieder, wenn sich alle Atome des Moleküls im Punkt x vereinigen.

Ein Vorteil dieses Verfahrens besteht auch darin, daß zur Bestimmung von $C_1(x)$ nach (165) weniger hohe Säkulardeterminanten zu behandeln sind, als nach der Darstellung (164), da durch geschickte Wahl von $f_i(x)$ in (165) die Funktion $\tilde{\varphi}_1(x)$ sehr abgeändert werden kann, während dies in (164) nur durch eine große Anzahl von $C_{j\lambda}$ erreicht wird.

Mit diesen Hinweisen wollen wir vorerst die Diskussion abschließen.