

and completion of this scientific endeavor would have been impossible without the understanding support of the Bell Telephone Laboratories.

### IX. An explanatory note

This article was originally scheduled to be written by the late Professor WILLIAM E. MOFFITT, and was to be published under the joint by-line of A. D. LIEHR and W. E. MOFFITT. Hence, in previous publications of both Professor MOFFITT and the writer, this paper has been referred to by divers variations of LIEHR and MOFFITT, J. Chem. Phys. (to be submitted). The untimely death of Professor MOFFITT precluded the fruition of this plan. As Professor MOFFITT often expressed the wish that his name not appear on any article which he himself did not compose, the Harvard faculty recommended

that all unfinished thesis work, etc., be published under the sole authorship of his former pupils, with an explanatory note, such as this one, appended.

Approximately one-half of the material here printed was abstracted from the author's thesis<sup>33</sup>, and represents the collaborative efforts of the late Professor MOFFITT and the writer. The remainder stems either from interested suggestions of Professor MOFFITT or from original ideas of the author himself. The mode of presentation, its editorial slant, and its execution are the sole responsibility of the writer; and do not in any way necessarily reflect the views of the late Professor MOFFITT. It is sincerely hoped that the author's scientific ignorance, literary ineptness, and befogged ratiocination will not detract from the brilliant conceptions of the man who initiated and formulated this work — Professor WILLIAM E. MOFFITT.

## Potentialkurven zweiatomiger und potentielle Energieflächen vielatomiger Moleküle für kleine Kernabstände

VON WERNER A. BINGEL

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München  
(Z. Naturforschg. 16 a, 668—675 [1961]; eingegangen am 8. April 1961)

The expansion of the potential energy function of a molecule in powers of the distances  $R_a$  of the nuclei from the united atom (UA)

$$V = \sum_{\alpha > \beta} \sum Z_{\alpha} Z_{\beta} / R_{\alpha\beta} + W_u + \sum_{\alpha} (E_{2,\alpha} \cdot R_{\alpha}^2 + E_{3,\alpha} \cdot R_{\alpha}^3) + \dots$$

is discussed in detail. It is shown to be valid for all states of diatomic and linear polyatomic molecules and for all those molecular states, which can be derived from UA-S-states, when the expressions given earlier for the coefficients  $E_{2,\alpha}$  and  $E_{3,\alpha}$  in terms of the electron density of the corresponding UA-state  $u$  are used. It is further shown that the same expansion can also be used for nonlinear polyatomic molecules with orbitally degenerate UA-states, if linear combinations of the correct symmetry are used in the evaluation of  $E_{2,\alpha}$  and  $E_{3,\alpha}$ . Finally, it is proved that for diatomic and linear polyatomic molecules the quadratic terms  $E_{2,\alpha} \cdot R_{\alpha}^2$  are independent of the position of the united atom on the molecular axis.

Wenn man die SCHRÖDINGER-Gleichung für die Elektronen eines Moleküls im Rahmen der BORN-OPPENHEIMERSchen Näherung (d. h. bei festgehaltenen Kernen) löst, so erhält man die Gesamtenergie  $E$  aller Elektronen als Funktion aller Kernkoordinaten  $X$ . Fügt man zu  $E(X)$  die COULOMB-Abstoßung der nackten Kerne hinzu, so erhält man eine Funktion  $V(X)$ , die dann als potentielle Energie für die quantenmechanische Berechnung der Rotations- und Schwingungsbewegung der Kerne dient. Für zweiatomige Moleküle AB gibt das die bekannten Potentialkurven  $V(R)$  mit  $R$  als Abstand der Kerne A und B als einziger Kernkoordinate. Für mehratomige Moleküle kann man  $V(X)$  in analoger Weise als Potentialfläche in einem  $3N - 5$ -dimensionalen Raum deuten (bzw.  $3N - 4$  für lineare Moleküle), wenn das Molekül aus  $N$  Atomen aufgebaut ist.

Die Kenntnis dieser Potentialkurven bzw. -flächen für den Grundzustand und die verschiedenen angeregten Elektronenzustände eines Moleküls ist Voraussetzung für die Bestimmung von anderen Moleküleigenschaften, für die Diskussion und Auswertung experimenteller Ergebnisse wie die der Molekülspektroskopie sowie für ein Verständnis der chemischen Reaktionen zwischen Atomen und Molekülen. Die funktionelle Form von  $V(X)$  in der Umgebung der Gleichgewichtskonfiguration der Kerne — falls es sich um einen gebundenen Zustand handelt — läßt sich dadurch festlegen, daß man die in einer fest vorgegebenen Funktion  $V(X)$  noch freien Parameter so wählt, daß die SCHRÖDINGER-Gleichung für die Kernbewegung mit diesem  $V(X)$  als potentieller Energie die experimentellen Daten reproduziert. So verfährt man bei der Bestimmung



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 digitalized 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.

von  $V(R)$  für  $R \approx R_e$  aus den spektroskopisch bestimmten Abständen benachbarter Schwingungs- bzw. Rotationsniveaus. Für große Kernabstände erhält man Auskunft über das Verhalten von  $V(X)$  aus den VAN-DER-WAALS-Kräften. Diese Arbeit befaßt sich mit der funktionellen Form von  $V(X)$  für kleine Kernabstände. In zwei früheren Arbeiten des Verfassers<sup>1</sup> wurde dieses Problem theoretisch behandelt. Ausgangspunkt der Rechnung war das „vereinigte Atom“ (united atom = UA), dessen Kernladung gleich der Summe der Kernladungen aller Atome des Moleküls ist. Der dort erhaltene Ausdruck für  $V(X)$  für zwei- (Teil I) bzw. vielatomige Moleküle (Teil II) gilt zunächst nur dann, wenn der UA-Zustand, aus dem der betrachtete Molekülzustand beim Auseinanderführen der Kerne entsteht, nicht entartet ist. Hier soll der Fall entarteter UA-Zustände behandelt werden.

## 1. Ableitung des Energieausdrucks

Der HAMILTON-Operator des Moleküls läßt sich wie folgt in zwei Anteile zerlegen \*

$$H = \sum_{i=1}^n -\left(\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}\right) + \sum_{i>j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \\ = \left(\sum_i -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} + \sum_{i>j} \sum \frac{1}{r_{ij}}\right) \quad (1) \\ + \sum_i \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_{i,\alpha}}\right) = H_{UA} + \mathcal{V}.$$

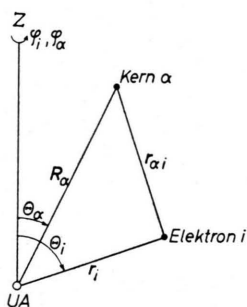


Abb. 1. Das für die Rechnung verwendete Koordinatensystem. Das vereinigte Atom (UA) liegt im Ursprung, die Elektronen sind mit dem Index  $i$ , die Kerne mit dem Index  $\alpha$  numeriert.

Der erste Anteil ist der HAMILTON-Operator des vereinigten Atoms (= united atom = UA) mit der Kernladung  $Z = \sum_{\alpha} Z_{\alpha}$ , der zweite ist die Störung  $\mathcal{V}$ , die beim Aufspalten des UA in Ladungen  $Z_{\alpha}$  und Auseinanderführen derselben auftritt. Man denkt sich nun die Moleküleigenfunktionen  $\Omega$  nach dem vollständigen System der exakten Eigenfunktionen  $\Phi_v$  des UA entwickelt

$$\Omega = \sum_v \Gamma_v \Phi_v, \quad \text{wo} \quad H_{UA} \Phi_u = W_u \Phi_u, \quad (2), (3)$$

und erhält in bekannter Weise die Säkulardeterminante

$$|H_{uv} - E \cdot \delta_{uv}| = 0, \quad (4)$$

deren Wurzeln  $E = E_K$  die Energien der möglichen Molekülzustände  $K$  ergeben. Einsetzen von  $E = E_K$  in die Säkulargleichungen

$$\sum_v (H_{uv} - E_K \cdot \delta_{uv}) \Gamma_v = 0 \quad (5)$$

gestattet die Berechnung der Entwicklungskoeffizienten  $\Gamma_{vK}$ , und aus (2) wird

$$\Omega_K = \sum_v \Gamma_{vK} \Phi_v. \quad (6)$$

Aus (1) und (3) folgt für die Matricelemente

$$H_{uv} = \int \Phi_u^* H \Phi_v d\tau = W_u \cdot \delta_{uv} + V_{uv} \quad (7)$$

mit  $V_{uv} = \int \Phi_u^* \mathcal{V} \Phi_v d\tau. \quad (8)$

Die Berechnung von  $V_{uv}$  erfordert die Kenntnis der spinlosen Elektronendichte  $\varrho_{u,u}$  des UA-Zustandes  $u$  und der Übergangsdichten<sup>2</sup>

$$\varrho_{u,v}(\mathbf{r}) = n \int \Phi_u^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \Phi_v(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) \\ \cdot ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_n. \quad (9)$$

Die Integration in (9) geht über alle Orts- und Spinkoordinaten der Elektronen  $2 \dots n$  und über die Spinkoordinate  $s_1$  von Elektron 1. Mit (9) schreibt sich (8) wegen (1)

$$V_{uv} = \int \varrho_{u,v}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (10)$$

wo  $v(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_{\alpha}}\right). \quad (11)$

Nach Einführen von Polarkoordinaten läßt sich  $\varrho_{u,v}$

<sup>1</sup> W. A. BINGEL, J. Chem. Phys. **30**, 1250, 1254 [1959]; im folgenden mit I und II bezeichnet.

\* Die Bedeutung der hier auftretenden Abstände ist Abb. 1 zu entnehmen. Die Indizes  $i, j$  numerieren die  $n$  Elektronen,

der Index  $\alpha$  die  $N$  Atome des Moleküls mit den Kernladungen  $Z_{\alpha}$ .

<sup>2</sup> W. A. BINGEL, J. Chem. Phys. **32**, 1522 [1960].

nach Kugelfunktionen entwickeln<sup>2</sup>

$$\varrho_{u,v}(\mathbf{r}) = \varrho_{u,v}(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^{+L} \frac{(L-|M|)!}{(L+|M|)!} \frac{2L+1}{4\pi} P_L^{|M|}(\cos \vartheta) e^{-iM\varphi} r^L \varrho_{L,M}^{u,v}(r). \quad (12)$$

Nach Einsetzen von (11) und (12) in (10) läßt sich die Integration über die Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  ausführen, und man erhält nach längerer Rechnung<sup>1</sup>

$$\begin{aligned} V_{u,v} = \sum_{L=0}^{\infty} V_{u,v}^{(L)} = \sum_L \sum_M \frac{(L-|M|)!}{(L+|M|)!} \left\{ \mathcal{R}_L^M \left[ Z \delta_{L,0} - \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^L P_L^{|M|}(\cos \Theta_{\alpha}) e^{-iM\varphi_{\alpha}} \right] \right. \\ \left. + \frac{2L+1}{2(2L+3)} \varrho_{L,M}^{u,v}(0) \cdot \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^{L+2} P_L^{|M|}(\cos \Theta_{\alpha}) e^{-iM\varphi_{\alpha}} \right. \\ \left. + \frac{2L+1}{6(L+2)} \frac{d\varrho_{L,M}^{u,v}}{dr} \Big|_{r=0} \cdot \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^{L+3} P_L^{|M|}(\cos \Theta_{\alpha}) e^{-iM\varphi_{\alpha}} + O(R_{\alpha}^{L+4}) \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Hier sind  $R_{\alpha}$ ,  $\Theta_{\alpha}$ ,  $\varphi_{\alpha}$  die Polarkoordinaten des  $\alpha$ -ten Kerns in bezug auf das UA (s. Abb. 1) und

$$\mathcal{R}_L^M = \int_0^{\infty} r \varrho_{L,M}^{u,v} dr = \int \varrho_{u,v}(\mathbf{r}) \frac{P_L^{|M|} e^{iM\varphi}}{r^{L+1}} d\mathbf{r} \quad (14)$$

die Multipolmomente der Ordnung  $-(L+1)$  für die Übergangsdichte.

Da  $v(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ , wenn alle  $R_{\alpha} \rightarrow 0$ , gilt dies auch für alle  $V_{uv}$ . Den Grad dieses Verschwindens erkennt man durch nähere Betrachtung der Beiträge  $V_{u,v}^{(L)}$  für  $L=0, 1, 2, 3$ . Nach (13) ist *bis zu Termen in  $R_{\alpha}^3$  einschließlich*

$$\begin{aligned} V_{uv}^{(0)} &= -\mathcal{R}_0^0 \left( \sum_{\alpha} Z_{\alpha} - Z \right) + \frac{1}{6} \varrho_{0,0}^{u,v}(0) \cdot \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^2 + \frac{1}{12} \frac{d\varrho_{0,0}^{u,v}}{dr} \Big|_{r=0} \cdot \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^3, \\ V_{uv}^{(1)} &= \sum_{M=-1}^{+1} \frac{(1-|M|)!}{(1+|M|)!} \left\{ -\mathcal{R}_1^M \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha} P_1^{|M|} e^{-iM\varphi_{\alpha}} + \frac{3}{10} \varrho_{1,M}^{u,v}(0) \cdot \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^3 P_1^{|M|} e^{-iM\varphi_{\alpha}} \right\}, \\ V_{uv}^{(2)} &= \sum_{M=-2}^{+2} \frac{(2-|M|)!}{(2+|M|)!} \left\{ -\mathcal{R}_2^M \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^2 P_2^{|M|} e^{-iM\varphi_{\alpha}} \right. \\ V_{uv}^{(3)} &= \sum_{M=-3}^{+3} \frac{(3-|M|)!}{(3+|M|)!} \left\{ -\mathcal{R}_3^M \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^3 P_3^{|M|} e^{-iM\varphi_{\alpha}} \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

Da die Kernladung des UA durch  $Z = \sum_{\alpha} Z_{\alpha}$  definiert ist, verschwindet der erste Term in  $V_{uv}^{(0)}$ . Terme *linear* in den  $R_{\alpha}$  können nur im ersten Glied von  $V_{uv}^{(1)}$  auftreten. Die Elektronendichte  $\varrho_{uu}(\mathbf{r})$  ist nach Gl. (9) invariant gegenüber Inversion der Ortskoordinaten aller Elektronen, gleichgültig ob die Wellenfunktion  $\Phi_u$  bezüglich dieser Symmetrieeoperation gerade oder ungerade Parität hat. In der Entwicklung (12) können daher für  $v=u$  nur *gerade*  $L$ -Werte auftreten, d. h.  $\varrho_{L,M}^{u,u}=0$  für  $L$  ungerade. Nach (14) ist für diese  $L$  auch  $\mathcal{R}_L^M=0$ . Insbesondere verschwindet damit das erste Glied von  $V_{uu}^{(1)}$ , so daß nach dem oben Gesagten die Entwicklung (13) des Diagonalelements  $V_{uu}$  keine Glieder linear in den  $R_{\alpha}$  enthält. Durch Zusammenfassung der einzelnen Anteile in Gl. (15) ergibt sich so für die

Diagonalelemente der Störungsmatrix

$$\begin{aligned} V_{uu} = V_{uu}^{(0)} + V_{uu}^{(2)} + \dots = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^2 \left\{ \frac{1}{6} \varrho_{0,0}^{uu}(0) \right. \\ \left. - \sum_{M=-2}^{+2} \frac{(2-|M|)!}{(2+|M|)!} \mathcal{R}_2^M P_2^{|M|}(\cos \Theta_{\alpha}) e^{-iM\varphi_{\alpha}} \right\} \\ + \frac{1}{12} \frac{d\varrho_{0,0}^{uu}}{dr} \Big|_{r=0} \cdot \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^3 + O(R_{\alpha}^4). \end{aligned} \quad (16)$$

Bei den Nichtdiagonalelementen  $V_{uv}$  sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die beiden UA-Funktionen  $\Phi_u$  und  $\Phi_v$  haben gleiche Parität. Dann ist die Übergangsdichte  $\varrho_{u,v}(\mathbf{r})$  invariant gegenüber Inversion und die weitere Überlegung verläuft wie oben. Für *diese*  $V_{u,v}$  gilt daher ebenfalls (16), wenn man dort das Indexpaar  $u,u$  durch  $u,v$  ersetzt; es kommen also keine Glieder linear in den  $R_{\alpha}$  vor.

2. Die UA-Funktionen haben verschiedene Parität (z. B.  $u = S_g$  und  $v = P_u$ ), dann ist die Parität der Übergangsdichte  $\varrho_{u,v}(\mathbf{r})$  ungerade, und in der Entwicklung (12) kommen nur *ungerade*  $L$ -Werte vor. Die jetzt durch das erste Glied von  $V_{uv}^{(1)}$  hereinkommenden linearen Ausdrücke in den  $R_\alpha$  können durch zweckmäßige Wahl der noch freien Lage des vereinigten Atoms im Molekül zum Verschwinden gebracht werden. Legt man nämlich das vereinigte Atom in den elektrischen Schwerpunkt aller Atomkerne des Moleküls, so ist

$$\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} = 0 \quad \text{oder} \quad \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha} P_1^{[M]} (\cos \Theta_{\alpha}) e^{-i M \varphi_{\alpha}} = 0$$

$$(M=0, \pm 1), \quad (17)$$

und man erhält durch Zusammenfassung der einzelnen Anteile in (15)

$$V_{uv} = V_{uv}^{(1)} + V_{uv}^{(3)} + \dots$$

$$= \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^3 \left\{ \sum_{M=-1}^{+1} \frac{(1-|M|)!}{(1+|M|)!} \frac{3}{10} \varrho_{1,M}^{u,v}(0) \right.$$

$$\cdot P_1^{[M]} (\cos \Theta_{\alpha}) e^{-i M \varphi_{\alpha}} - \sum_{M=-3}^{+3} \frac{(3-|M|)!}{(3+|M|)!} R_{\alpha}^M$$

$$\cdot P_3^{[M]} (\cos \Theta_{\alpha}) e^{-i M \varphi_{\alpha}} \left. \right\} + O(R_{\alpha}^4),$$

und diese  $V_{uv}$  verschwinden für  $R_{\alpha} \rightarrow 0$  von dritter Ordnung. Die Festlegung der noch frei wählbaren Orientierung der Polarachse  $Z$  (s. Abb. 1) zu dem Molekülgerüst kann weitere Vereinfachungen bringen, die jedoch von der Molekülsymmetrie abhängen und daher besser in den nächsten Abschnitten diskutiert werden.

## 2. Einfluß der Entartung der UA-Zustände

Für die weitere Diskussion der  $R$ -Abhängigkeit der  $V_{uv}$  – und damit auch der Molekülenergie  $E$  – muß die Entartung der UA-Zustände beachtet werden. Diese wurde in Teil I und II nicht berücksichtigt. Es wird sich jedoch zeigen, daß die Endformeln von I und II in fast allen praktisch vorkommenden Fällen gültig bleiben.

Bei Vernachlässigung der Spin – Bahn-Wechselwirkung sind die UA-Zustände durch die Quantenzahlen  $u \equiv \gamma, L, S, M_L, M_S$  charakterisiert (dabei steht  $\gamma$  für die Eigenwerte aller der Operatoren  $T$ , die zusammen mit  $L^2, S^2, L_z$  und  $S_z$  ein vollständiges System von vertauschbaren Operatoren bilden).

<sup>3</sup> Für eine Zusammenstellung der Symmetriegruppen und ihrer irreduziblen Darstellungen siehe z. B. H. HARTMANN,

Die Terme des UA hängen nur von  $\gamma, L, S$  ab –  $W_u \equiv W(\gamma, L, S)$  –, sind also  $(2L+1) \cdot (2S+1)$ -fach entartet. Die Störung  $\mathcal{V}$  enthält den Spin nicht, daher sind die  $V_{uv}$  diagonal in  $S$  und  $M_S$  und sind ferner von  $M_S$  unabhängig. Das reduziert den Entartungsgrad auf  $(2L+1)$ . Eine weitere Reduktion ergibt sich durch die Berücksichtigung der Molekülsymmetrie. Der Störungsoperator  $\mathcal{V}$  hat die volle Symmetrie der Punktgruppe  $\mathcal{G}$  des betrachteten Moleküls. Die UA-Funktionen  $\Phi_u$  gehören zur irreduziblen Darstellung  $\mathfrak{D}_{L,p}$  ( $p$  = Parität) der dreidimensionalen Drehspiegelgruppe. Diese läßt sich nach den irreduziblen Darstellungen  $\Gamma^{(a)}$  von  $\mathcal{G}$  ausreduzieren:  $\mathfrak{D}_{L,p} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \Gamma^{(a)}$ . Man führt nun für jeden Term  $W(\gamma, L, S)$  des UA an Stelle der  $2L+1$  miteinander entarteten  $\Phi_u$  solche Linearkombinationen  $\Phi_u'$  ein, daß die durch sie induzierten Darstellungsmatrizen von  $\mathcal{G}$  in ausreduzierter Form erscheinen. Berechnet man die Störungsmatrix  $\mathbf{V}$  [Gl.(8)] mit diesen Funktionen, so erscheint derjenige Teil  $\mathbf{V}_{\gamma L S p}$  von  $\mathbf{V}$ , der sich auf die  $(2L+1)$  Funktionen  $\Phi_u'$  eines UA-Terms bezieht, ebenfalls in ausreduzierter Form. Das heißt, die Teilmatrix  $\mathbf{V}_{\gamma L S p}$  zerfällt in nicht miteinander kombinierende Stufen, von denen jede zu einer irreduziblen Darstellung  $\Gamma^{(a)}$  gehört und deren Dimension gleich der Zahl  $n_{\alpha}$  ist, die angibt, wie oft die Darstellung  $\Gamma^{(a)}$  in  $\mathfrak{D}_{L,p}$  auftritt. Hat die Darstellung  $\Gamma^{(a)}$  den Entartungsgrad  $g_{\alpha}$ , so kommt die entsprechende Stufenmatrix der Dimension  $n_{\alpha} g_{\alpha}$ -mal vor.

Die Übergangsdichten für die transformierten Funktionen  $\Phi_u'$  lassen sich ebenfalls in der Form (12) darstellen, wobei die neuen  $\varrho_{L,M}^{u,v}$  gewisse Linearkombinationen (bezüglich des Index  $M$ ) der alten sind, so daß für die mit den  $\Phi_u'$  berechneten Elemente  $V_{u,v}$  ebenfalls die Gln. (13) und (15) gelten.

## 3. Zweiatomige und lineare vielatomige Moleküle

Hier ist  $\mathcal{G} = D_{\infty h}$  für homonukleare bzw.  $C_{\infty v}$  für heteronukleare Moleküle<sup>3</sup>. Die Zerlegung von  $\mathfrak{D}_{L,p}$  hat dann die Form

$$\mathfrak{D}_{L,p} = \Sigma_p^+ + \Pi_p + \dots + A_p. \quad (19)$$

Dabei ist der  $\Sigma$ -Term ein  $\Sigma^+$  für  $L$  gerade (ungerade) und  $p = g$  bzw.  $u$ , ein  $\Sigma^-$  für  $L$  gerade (ungerade) und  $p = u$  bzw.  $g$ . Für heteronukleare Mole-

Theorie der chemischen Bindung, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1954.



küle fällt das Paritätszeichen  $p$  bei den Molekültermen weg. Nach (19) tritt jede Darstellung  $\Gamma^{(a)}$  bis zu der mit  $A = L$  genau einmal auf. Ferner sind hier die ursprünglichen UA-Funktionen bereits die richtigen Linearkombinationen bezüglich der Molekülsymmetrie, die Funktion mit  $M_L = 0$  ergibt den  $\Sigma$ -Term und die beiden mit  $M_L = \pm A$  den  $A$ -Term ( $A = 1, 2 \dots L$ ). Hieraus folgt, daß sich die  $M$ -Summation in der Kugelfunktionsentwicklung (12) der Übergangsdichte auf das eine Glied mit  $M = M_u - M_v$  reduziert<sup>2</sup>. Nunmehr läßt sich die Säkulargleichung (4) in nichtkombinierende Stufen zerlegen, die den verschiedenen Molekülsymmetrien  $\Sigma, \Pi, A \dots$  entsprechen.

Für die  $\Sigma$ -Terme wird die  $(2L+1)$ -fache Entartung des UA-Terms ( $^{(2L+1)}L_p$ ) völlig aufgehoben (jeder UA-Term gibt ja nach dem oben Gesagten nur einen nichtentarteten  $\Sigma$ -Term). Zur Berechnung der Molekülenergie  $E$  aus (4) lassen sich daher die Formeln der SCHRÖDINGERSchen Störungstheorie für nichtentartete Zustände verwenden, d. h. für den hier vorliegenden Fall

$$E = W_u + V_{uu} + \sum_v' \frac{|V_{uv}|^2}{W_u - W_v} + O(V_{uv}^3), \quad (20)$$

wobei die mindestens quadratisch auftretenden Nichtdiagonalelemente  $V_{uv}$  die  $\Sigma$ -Komponenten verschiedener Atomterme verknüpfen.

Für die  $\Pi, A \dots$ -Terme bleibt die zweifache Entartung zwischen den Komponenten  $M_L = \pm A$  bestehen. Man sieht jedoch leicht, daß z. B.

$$V_{\pi^+, \pi^+} = V_{\pi\pi} \quad \text{und} \quad V_{\pi^+, \pi} = 0,$$

so daß der den  $\Pi$ -Termen entsprechende Anteil der Säkulardeterminante in zwei identische und nicht kombinierende Stufen aufspaltet, die die gleichen Energien ergeben. Für jede der beiden Stufen kann wieder Gl. (20) zur Energieberechnung verwendet werden.

In beiden Fällen gehen die Nichtdiagonalelemente  $V_{uv}$  nach (20) mindestens quadratisch in den Ausdruck für die Molekülenergie ein. Da die  $V_{uv}$  andererseits nach (16) und (18) mindestens quadratisch in den Kernkoordinaten  $R_a$  sind, geben die Nichtdiagonalelemente der Störung einen Beitrag zur Molekülenergie  $E$  erst von den Gliedern mit  $R_a^4$  ab, können also bei Beschränkung auf Terme bis zu  $R_a^3$  völlig vernachlässigt werden, so daß jetzt

$$E = W_u + V_{uu} + O(R_a^4). \quad (21)$$

Mit (16) und der nach Gl. (19) diskutierten Be-

schränkung der  $M$ -Summation ( $M = M_{Lu} - M_{Lv}$ ) erhält man [Gl. (12) und (13) von Teil II]

$$E = W_u + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^2 \left\{ \frac{1}{6} \varrho_{0,0}^{u,u}(0) - R_2^0 \cdot P_2(\cos \Theta_{\alpha}) \right\} + \frac{1}{12} \frac{d\varrho_{0,0}^{u,u}}{dr} \Big|_{r=0} \cdot \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^3 + O(R_{\alpha}^4). \quad (22)$$

Legt man schließlich die bis jetzt noch willkürliche Orientierung der Polarachse  $Z$  dadurch fest, daß man  $Z$  in die Molekülachse legt, so sind die  $\Theta_{\alpha} = 0$  oder  $\pi$ ,  $P_2(\cos \Theta_{\alpha}) = \frac{3}{2} \cos^2 \Theta_{\alpha} - \frac{1}{2} = 1$  für alle  $\alpha$ , und

$$E = W_u + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^2 \left\{ \frac{1}{6} \varrho_{0,0}^{u,u}(0) - R_2^0 \right\} + \frac{1}{12} \frac{d\varrho_{0,0}^{u,u}}{dr} \Big|_{r=0} \cdot \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^3 + O(R_{\alpha}^4), \quad (23)$$

wobei die Lage des vereinigten Atoms auf der Molekülachse durch die Bedingung (17) festgelegt ist, die hier die einfache Form annimmt

$$\sum_{\alpha} \pm Z_{\alpha} R_{\alpha} = 0. \quad (24)$$

Dabei ist das  $+$  ( $-$ )-Zeichen für Kerne rechts (links) vom UA zu nehmen.

Speziell für zweiatomige Moleküle AB wird  $Z_b R_b = Z_a R_a$ , das gibt mit  $R_a + R_b = R = \text{Kernabstand}$

$$R_a = Z_b R / (Z_a + Z_b) \quad \text{und} \quad R_b = Z_a R / (Z_a + Z_b).$$

Einsetzen dieser Ausdrücke in (23) ergibt dann

$$E = W_u + E_2 R^2 + E_3 R^3 + O(R^4), \quad (25 a)$$

$$\text{wo} \quad E_2 = \frac{Z_a Z_b}{Z_a + Z_b} \left\{ \frac{1}{6} \varrho_{0,0}^{u,u}(0) - R_2^0 \right\} \quad (25 b, c)$$

$$E_3 = \frac{Z_a Z_b (Z_a^2 + Z_b^2)}{(Z_a + Z_b)^3} \cdot \frac{1}{12} \frac{d\varrho_{0,0}^{u,u}}{dr} \Big|_{r=0}.$$

Das ist der im Teil I [Gl. (19)] hergeleitete Ausdruck für die Elektronenenergie zweiatomiger Moleküle, der damit auch für bahntartete UA-Zustände gerechtfertigt ist. Addiert man zu (25 a) noch die Energie der Kernabstoßung  $Z_a Z_b / R$ , so erhält man den folgenden für beliebige Potentialkurven eines zweiatomigen Moleküls AB gültigen Energieausdruck

$$V(R) = \frac{Z_a Z_b}{R} + W_u + E_2 R^2 + E_3 R^3 + O(R^4). \quad (26)$$

Der in Teil II [Gl. (12), (13)] abgeleitete Ausdruck für die Elektronenenergie vielatomiger Moleküle [Gl. (22) dieser Arbeit] geht für lineare vielatomige Moleküle in Gl. (23) dieser Arbeit über und ist damit für diesen Molekültyp auch für bahntartete Zustände des vereinigten Atoms gerechtfertigt.

#### 4. Nichtlineare vielatomige Moleküle, UA S-Zustand ( $L_u = 0$ )

Der UA-Zustand  $u$  ist nicht entartet ( $L_u = 0$ ), so daß man Gl. (22) verwenden kann. Die weitere Diskussion verläuft wie oben, und man kommt wieder zur Energieformel (23), wo noch das Glied mit  $R_2^0$  fehlt, da die Elektronendichte eines S-Zustandes kugelsymmetrisch ist, und die Entwicklung (12) daher nur ein Glied mit  $L = M = 0$  enthält. Die Energie der in Teil II als Beispiel verwendeten Grundzustände der Moleküle  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HF}$  wird durch Gl. (23) dargestellt, da der UA-Zustand aller dieser Moleküle der tiefste  $^1\text{S}$ -Zustand des Neon-Atoms ist.

#### 5. Nichtlineare vielatomige Moleküle, der UA-Zustand ist bahntartartet ( $L_u \neq 0$ )

Wir betrachten zunächst einen Molekülzustand  $K$ , der zu einer irreduziblen Darstellung  $\Gamma^{(a)}$  der Molekülsymmetriegruppe  $\mathcal{G}$  gehört, die bei der Ausreduktion der Darstellung  $\mathfrak{D}_{Lu,p}$  des zugehörigen UA-Zustandes  $u$  nur einmal vorkommt ( $n_a = 1$ ). Nach der allgemeinen Diskussion in Abschnitt 2 läßt sich dann eine solche richtige Linearkombination nullter Näherung  $\Phi_u'$  finden, die die Symmetrie  $\Gamma^{(a)}$  hat; die Matrixelemente  $V_{uv}$  der Störung zwischen dieser Funktion und anderen Funktionen  $\Phi_v'$  sind nur dann von Null verschieden, wenn  $\Phi_v'$  ebenfalls die Symmetrie  $\Gamma^{(a)}$  hat und einem vom Zustand  $u$  verschiedenen UA-Zustand  $v$  zugehört (die Darstellung  $\Gamma^{(a)}$  sollte ja in der Ausreduktion von  $u$  nur einmal vorkommen). Damit sind die Bedingungen für die Anwendung der SCHRÖDINGERSchen Störungstheorie für nicht entartete Zustände erfüllt, d. h. man kann wieder Gl. (20) benutzen unter Beschränkung auf Zustände  $u$  und  $v$  der Symmetrie  $\Gamma^{(a)}$ . Wie oben kann man einsehen, daß man bei Beschränkung auf Terme bis  $R_a^3$  einschließlich die Nichtdiagonalelemente  $V_{uv}$  überhaupt vernachlässigen kann und erhält wieder (21). Da die symmetrieangepaßte Funktion  $\Phi_u'$  im allgemeinen zu keinem bestimmten  $M_{Lu}$  mehr gehört, muß für  $V_{uu}$  – gebildet mit der Funktion  $\Phi_u'$  – die Form (16) an Stelle von (22) verwendet werden. Aus (21) und (16) folgt dann

$$E = W_u + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} R_{\alpha}^2 \quad (27)$$

$$\cdot \left\{ \frac{1}{6} \varrho_{0,0}^{u,u} - \sum_{M=-2}^{+2} \frac{(2-|M|)!}{(2+|M|)!} R_2^M P_2^{|M|}(\cos \Theta_a) e^{-iM\varphi_a} \right\} + \frac{1}{12} \left. \frac{d\varrho_{0,0}^{u,u}}{dr} \right|_{r=0} \cdot Z_{\alpha} R_{\alpha}^3 + O(R_{\alpha}^4).$$

Je nach der vorliegenden Molekülsymmetriegruppe  $\mathcal{G}$  läßt sich dieser Ausdruck noch durch zweckmäßige Wahl der Orientierung der Polarachse  $Z$  vereinfachen.

Ist die ursprüngliche Wellenfunktion  $\Phi_u$  bereits die richtige Linearkombination zur Symmetrie  $\Gamma^{(a)}$ , so kann an Stelle von (27) wieder die einfachere Form (22) benutzt werden. In beiden Fällen gilt Gl. (17), die die Lage des vereinigten Atoms im Molekül festlegt.

Der jetzt noch zu diskutierende Fall, wo die irreduzible Darstellung  $\Gamma^{(a)}$  bei der Ausreduktion der Darstellung  $\mathfrak{D}_{Lu,p}$  des zugehörigen UA-Zustandes  $u$  mehrmals vorkommt ( $n_a > 1$ ), ist der einzige, bei dem auch Nichtdiagonalelemente der Störung berücksichtigt werden müssen. Man verwendet hier zweckmäßig die modifizierte Störungsrechnung von PRICE<sup>4</sup>, die die Wechselwirkung ( $V_{uu'}$ ) der miteinander entarteten UA-Zustände untereinander und den Einfluß der anderen UA-Zustände auf die ersten ( $V_{uv}$ ) gleichzeitig berücksichtigt. PRICES Formel zeigt, daß der zweite Anteil  $V_{uv}$  wieder mindestens quadratisch in die Molekülenergie eingeht, also nach Gl. (16) und (18) nur Beiträge von mindestens vierter Ordnung in den  $R_a$  liefert. Bei Beschränkung auf Terme bis  $R_a^3$  einschließlich kann dieser Anteil daher unberücksichtigt bleiben. PRICES Energieausdruck reduziert sich dann auf die bekannte Säkulardeterminante

$$|V_{uu'} - \delta_{uu'}(E - W_u)| = 0 \quad (28)$$

von Grad  $n_a$ , wo in den  $V_{uu'}$  sinngemäß auch nur Glieder bis zu  $R_a^3$  mitzunehmen sind. Da die in (28) auftretenden Funktionen alle die gleiche Parität haben – da sie alle einem UA-Term angehören –, ist für  $V_{uu'}$  Gl. (16) zuständig. Auch diese müssen sich in der Form (27) – d. h. als eine Potenzreihe in den  $R_a$  mit fehlenden linearen Gliedern – darstellen lassen. Die zur Berechnung der Koeffizienten benutzte Funktion ist dabei eine von den Linearkombinationen der  $\Phi_u'$ , die (28) diagonal macht.

Zum Schluß sei noch ein Beispiel für diesen recht selten auftretenden Fall angegeben. Aus dem angeregten UA-Term von  $\text{Ne } 1s^2 2s^2 2p^5 3s^1 P_u$  entstehen beim Auseinanderziehen der Atome die drei Terme  $^1A_1$ ,  $^1B_1$  und  $^1B_2$  des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls, wenn dieses  $C_{2v}$ -Symmetrie hat (zwei gleiche OH-Abstände). Da jede Darstellung nur einmal vorkommt, lassen sich nach der obigen Diskussion die drei Molekülenergien

<sup>4</sup> H. L. PRICE, Proc. Phys. Soc., Lond. A 63, 25 [1950].

in der Form (27) darstellen. Die richtigen Linearkombinationen sind dabei die reellen  $P$ -Funktionen  $P_x$ ,  $P_y$  und  $P_z$  ( $z$  = Winkelhalbierende von  $\angle$  HOH,  $zx$  = Molekülebene). Macht man jetzt einen OH-Abstand länger als den anderen, so verringert sich die Molekülsymmetrie von  $C_{2v}$  auf  $C_s$ . Dabei gehen die beiden Terme  ${}^1A_1$  und  ${}^1B_1$  in zwei  ${}^1A'$ -Terme über, die eine  $2 \times 2$ -Säkular determinante (28) aufspannen. Der  ${}^1B_2$ -Term wird  ${}^1A''$  und kann nach Gl. (27) für sich behandelt werden.

Man kann die Ergebnisse der Abschnitte 2 bis 5 über den Gültigkeitsbereich der Energieformeln von Teil I und II bei bahnentartetem UA-Zustand wie folgt zusammenfassen.

Für zweiatomige Moleküle (Teil I) gilt Gl. (I, 19) unbeschränkt für alle UA-Zustände.

Für vielatomige Moleküle (Teil II) gelten die Gl. (II, 12, 13) für lineare Anordnung der Atome unbeschränkt.

Für nichtlineare vielatomige Moleküle gelten sie zunächst nur für S-Zustände des vereinigten Atoms ( $L_u = 0$ ). Für UA-Terme mit  $L_u \neq 0$  und daraus entspringenden Molekültermen, deren Symmetrierasse bei der Ausreduktion des UA-Terms  $u$  nur einmal vorkommt, gilt der Energieausdruck von Teil II dann, wenn die diesem Molekülterm entsprechende UA-Funktion  $\Phi_u$  dieser Symmetrierasse angepaßt ist. Ist dies nicht der Fall, so hat man eine „richtige“ Linearkombination aus den  $\Phi_u$  zum gleichen UA-Term  $u$  zu bilden, für die dann Gl. (27) dieser Arbeit die Molekülenergie ergibt. Kommt schließlich die Symmetrierasse des betrachteten Molekülzustandes bei der Ausreduktion des entarteten UA-Zustandes  $n_a$ -mal vor ( $n_a > 1$ ), so ergibt sich die Molekülenergie aus der Säkular determinante (28) vom Grade  $n_a$ .

## 6. Unabhängigkeit der Energieentwicklung von der Lage des vereinigten Atoms

Die Ausdrücke für die Molekülenergie in Gl. (22) und (27) enthalten die Abhängigkeit von der Kernkonfiguration  $X$  durch die auf das vereinigte Atom als Ursprung bezogenen Variablen  $R_\alpha$ ,  $\Theta_\alpha$ ,  $\varphi_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, N$ ). Man kann an ihrer Stelle  $3N - 6$  bzw.  $3N - 5$  der gegenseitigen Kernabstände  $R_{\alpha\beta}$  einführen. In diesen Variablen enthält die Molekülenergie  $E(X)$  die Lage des vereinigten Atoms im Molekül nicht mehr explizit. Bei den zweiatomigen Molekülen entspricht dies dem Übergang von Gl. (23) zu Gl. (25 a).

Wenn nun die hier abgeleiteten Ausdrücke mit den ersten Gliedern der Entwicklung der exakten Molekülenergie nach den Kernabständen  $R_{\alpha\beta}$  identisch sein sollen, so muß das berechnete  $E(X)$  unabhängig von der bei der Berechnung benutzten Lage des vereinigten Atoms sein. Um das zu zeigen, ist es notwendig, die in den vorhergehenden Abschnitten durchgeführte Berechnung unter Aufgabe der Bedingung (17) für beliebige Lage des UA zu wiederholen. Das läßt sich in voller Allgemeinheit jedoch kaum durchführen, da die jetzt zu berücksichtigenden Beiträge der Nichtdiagonalelemente  $V_{uv}$  gemäß Gl. (20) die Form unendlicher Summen haben, erstreckt über alle diskreten UA-Zustände ausschließlich  $u$  sowie über alle Kontinuumszustände. Hinzu kommt, daß die Matrixelemente  $V_{uv}$  gemäß der Herleitung im 1. Abschnitt mit den exakten Eigenfunktionen des UA zu bilden sind, die für Mehrelektronensysteme ja gar nicht bekannt sind.

Wie im Anhang gezeigt wird, läßt sich jedoch die Invarianz bezüglich der Lage des vereinigten Atoms für die quadratischen Glieder der Elektronenenergie zweiatomiger [Gl. (25 a)] und linearer vielatomiger Moleküle [Gl. (23)] beweisen, und zwar mit Hilfe eines für die exakten Atomfunktionen gültigen Summensatzes. Das macht es zumindest wahrscheinlich, daß diese Invarianz ganz allgemein für das berechnete  $E(X)$  erfüllt ist.

## Anhang

Der Ausdruck (25 b) für den Koeffizienten  $E_2$  in der  $R$ -Entwicklung (25 a) der Elektronenenergie zweiatomiger Moleküle wurde unter der Voraussetzung abgeleitet, daß das vereinigte Atom in den Ladungsschwerpunkt der beiden Atome fällt. Um zu zeigen, daß der so erhaltene Ausdruck (25 b) unabhängig von der Lage des UA ist, wird hier die Berechnung von  $E_2$  für eine beliebige Lage wiederholt, bei Beschränkung auf Punkte der Kernverbindungslinie. Es sei also jetzt  $R_a = \lambda R$  und  $R_b = (1 - \lambda) R$ , so daß immer noch  $R_a + R_b = R$  gilt, der freie Parameter  $\lambda$  jedoch beliebige reelle Werte annehmen kann [für den Ladungsschwerpunkt ist  $\lambda = Z_b / (Z_a + Z_b)$ ]. Nach Gl. (15) ist der Beitrag des Diagonalelements  $V_{uu}$  zu  $E_2 R^2$  gleich

$$\alpha (Z_a R_a^2 + Z_b R_b^2) = \alpha R^2 [Z_a - 2 Z_a \lambda + (Z_a + Z_b) \lambda^2]$$

mit der Abkürzung

$$\alpha = \frac{1}{6} \varrho_{0,u}^{u,u}(0) - (R_2^0)_{u,u}. \quad (29)$$

Nach Gl. (15) und der darauf folgenden Diskussion geben jetzt auch die Nichtdiagonalelemente  $V_{uv}$  gemäß Gl. (20) einen Beitrag zu  $E_2$ , da gewisse  $V_{uv}$  einen Anteil linear in den  $R_\alpha$  besitzen. Ihr Beitrag zu  $E_2 R^2$  ist

nach (15) und (20) mit  $\Theta_a = 0$ ,  $\Theta_b = \pi$

$$\beta (Z_a R_a - Z_b R_b)^2 = \beta R^2 [Z_a^2 - 2 Z_a (Z_a + Z_b) \lambda + (Z_a + Z_b)^2 \lambda^2],$$

$$\text{wo} \quad \beta = \sum_v' \frac{1}{W_u - W_v} |(\mathcal{R}_1^0)_{u,v}|^2. \quad (30)$$

Zusammen hat man dann

$$E_2 = Z_a (\alpha + \beta Z_a) - 2 Z_a [\alpha + \beta (Z_a + Z_b)] \lambda + (Z_a + Z_b) [\alpha + \beta (Z_a + Z_b)] \lambda^2. \quad (31)$$

Die Glieder mit  $\lambda$  und  $\lambda^2$  verschwinden *beide*, wenn die eine Bedingung  $\alpha = -\beta (Z_a + Z_b)$  erfüllt ist. Das  $\lambda$ -freie Glied wird dann  $\alpha Z_a Z_b / (Z_a + Z_b)$ , mit (29) gibt das den alten Ausdruck (25 b) für  $E_2$ . Es bleibt noch zu zeigen, daß  $\alpha = -\beta (Z_a + Z_b)$ , oder mit (29) und (30)

$$(Z_a + Z_b) \sum_v' \frac{|(\mathcal{R}_1^0)_{u,v}|^2}{W_v - W_u} = \frac{1}{6} \varrho_{0,0}^{u,u}(0) - (\mathcal{R}_2^0)_{u,u} \quad (32)$$

tatsächlich für beliebige UA-Zustände  $u$  erfüllt ist.

Diese Beziehung verknüpft verschiedene Eigenschaften des vereinigten Atoms mit der Kernladung  $Z = Z_a + Z_b$  miteinander und läßt sich mit dem folgenden, von VINTI<sup>5</sup> angegebenen Summensatz beweisen:

$$\sum_v' (W_v - W_u)^3 \cdot \left| \left( u \left| \sum_i^n z_i \right| v \right) \right|^2 = - \sum_i \sum_j \left( u \left| \frac{\partial V}{\partial z_i} \frac{\partial}{\partial z_j} \right| u \right). \quad (33)$$

Hierzu wird die linke Seite unter Benutzung der für beliebige Zustände  $u$  und  $v$  gültigen Relation<sup>6</sup>

$$\left( u \left| \sum_i^n z_i \right| v \right) = (W_v - W_u)^{-2} \left( u \left| \sum_i^n \frac{\partial V}{\partial z_i} \right| v \right)$$

umgeformt in

$$\sum_v' (W_v - W_u)^{-1} \left| \left( u \left| \sum_i^n \frac{\partial V}{\partial z_i} \right| v \right) \right|^2. \quad (34)$$

Aus dem Ausdruck für die potentielle Energie  $V$  des Atoms

$$V = -Z \sum_i \frac{1}{r_i} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \quad (35)$$

$$\text{folgt} \quad \sum_{i=1}^n \frac{\partial V}{\partial z_i} = Z \cdot \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{r_i^3} = Z \sum_{i=1}^n \frac{\cos \vartheta_i}{r_i^2}.$$

Damit wird [siehe Gl. (12) und (14)]

$$\begin{aligned} \left( u \left| \sum_{i=1}^n z_i \right| v \right) &= \frac{Z}{(W_v - W_u)^2} \left( u \left| \sum_{i=1}^n \frac{\cos \vartheta_i}{r_i^2} \right| v \right) \\ &= \frac{Z}{(W_v - W_u)^2} \int \frac{\varrho_{u,v}(\mathbf{r}) \cdot P_1}{r^2} d\tau \\ &= \frac{Z}{(W_v - W_u)^2} \int_0^\infty r \varrho_{1,0}^{u,v} dr = \frac{Z}{(W_v - W_u)^2} (\mathcal{R}_1^0)_{u,v} \end{aligned} \quad (36)$$

und die linke Seite des Summensatzes (33) wird nach (34), (35) und (36) bis auf den Faktor  $Z = Z_a + Z_b$

mit der linken Seite der zu beweisenden Relation (32) identisch.

Die rechte Seite des Summensatzes (33) wird wie folgt umgeformt

$$\begin{aligned} - \sum_i \sum_j \left( u \left| \frac{\partial V}{\partial z_i} \frac{\partial}{\partial z_j} \right| u \right) &= -Z \sum_i \left( u \left| \frac{z_i}{r_i^3} \frac{\partial}{\partial z_i} \right| u \right) \\ &\quad - 2Z \sum_{i>j} \left( u \left| \frac{z_i}{r_i^3} \frac{\partial}{\partial z_j} \right| u \right) \\ &= -\frac{Z}{2} \int \frac{z_1}{r_1^3} \frac{\partial}{\partial z_1} \varrho_{u,u}^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\tau_1 \\ &\quad - Z \int \int \frac{z_1}{r_1^3} \frac{\partial}{\partial z_2} \varrho_{u,u}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2. \end{aligned} \quad (37)$$

Hierbei ist die Größe  $\varrho_{u,u}^{(1)}(\mathbf{r})$  im ersten Integral die durch Gl. (9) und anschließenden Text definierte Einteilchendichte des UA-Zustandes  $u$ . Die im zweiten Integral auftretende Zweiteilchendichte  $\varrho_{u,u}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  ist analog zu Gl. (9) definiert durch

$$\varrho_{u,u}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \binom{n}{2} \int \Phi_u^*(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_n) \Phi_u(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_n) \cdot d\mathbf{s}_1 d\mathbf{s}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_n. \quad (38)$$

Sie ist symmetrisch in den beiden Teilchenkoordinaten  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$ .

Das erste Integral in (37) läßt sich mittels der Gradientenformel<sup>7</sup> auswerten, wenn man es mit (12) in die folgende Form bringt

$$\begin{aligned} -\frac{Z}{2} \int \frac{\cos \vartheta}{r^2} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{1}{4\pi} \varrho_{0,0}^{u,u}(\mathbf{r}) \right. \\ \left. + \frac{5}{4\pi} P_2(\cos \vartheta) \cdot r^2 \varrho_{2,0}^{u,u}(\mathbf{r}) \right) d\tau. \end{aligned} \quad (39)$$

Hierbei sind nur die beiden Glieder mit  $L=0$  und  $2$  in der Kugelfunktionsentwicklung (12) der Einteilchendichte des UA-Zustandes  $u$  berücksichtigt, da die Terme mit  $L=4, 6$  usw. offenbar keinen Beitrag zu dem betrachteten Integral geben. Durch Anwendung der zitierten Formel erhält man so für das erste Integral in (37) nach kurzer Rechnung

$$Z \left( \frac{1}{6} \varrho_{0,0}^{u,u}(0) - (\mathcal{R}_2^0)_{u,u} \right). \quad (40)$$

In ähnlicher Weise kann man zeigen, daß das die Zweiteilchendichte  $\varrho_{u,u}^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  enthaltende Integral in (37) verschwindet. Damit wird die rechte Seite des Summensatzes (33) bis auf den Faktor  $Z$  identisch mit Gl. (40). Gleichsetzen beider Seiten von (33) ergibt dann die zu beweisende Beziehung (32).

Man sieht leicht, daß diese Relation auch die Invarianz der quadratischen Glieder in der Elektronenenergie linearer vielatomiger Moleküle gegenüber beliebiger Verschiebung der UA-Lage auf der Molekülachse gewährleistet.

<sup>5</sup> J. P. VINTI, Phys. Rev. **41**, 432 [1932].

<sup>6</sup> H. A. BETHE u. E. E. SALPETER, Handbuch der Physik Bd. 35, Teil 1, S. 337, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957.

<sup>7</sup> A. R. EDMONDS, Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press 1957, p. 79.