

zu setzen. Damit ergibt sich

$$E_K = \left( \sum_j b_j \varepsilon_j, \text{HÜCKEL} \right)_{\text{Neutralmolekül}} + (M-1) \frac{1}{M} \omega \beta_0, \quad (\text{C } 4)$$

und mit (34) erhält man (37).

(37) wurde auf Grund einer Störungsrechnung auch von EHRENSON<sup>12</sup> erhalten.

## Anhang D

Im obersten besetzten Zustand  $i$  (Energie  $\varepsilon_i$ , Wellenfunktion  $\psi_i$ ) befinden sich die Elektronen  $k$  und  $l$ ; in der HARTREE-Methode<sup>32</sup> gilt für die Anregung eines

<sup>32</sup> W. HUBER, G. SIMON u. H. KUHN, Z. Naturforschg. **17 a**, 99 [1962].

Elektrons aus dem Zustand  $i$  in den Zustand  $j$  (Energie  $\varepsilon_j$ , Wellenfunktion  $\psi_j$ )

$$\Delta E_{i \rightarrow j} = \sqrt{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)^2 + 2(\varepsilon_j - \varepsilon_i) K_{ij}} \quad (\text{D } 1)$$

mit  $K_{ij} = \int \psi_i(k) \psi_j(k) u \psi_i(l) \psi_j(l) d\tau_k d\tau_l$ .  $(\text{D } 2)$

Die Indizes  $k$  bzw.  $l$  gelten für Elektron  $k$  bzw.  $l$ .

(D 1) gilt für den Fall, daß der Zustand  $i$  von 2 Elektronen besetzt und der Zustand  $j$  unbesetzt ist; ferner wird vorausgesetzt, daß der betrachtete Elektronenübergang nicht mit anderen Elektronenübergängen gekoppelt ist.

Mit der LCAO-Approximation für  $\psi$  und den vereinfachenden Annahmen zur Auswertung der Elektronenabstoßungsintegrale (siehe Abschnitt I, 3) erhält man (41).

## Neue VB+CI-Berechnungen am LiH-Molekül\*

J. THORHALSSON

Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1222–1228 [1967]; eingegangen am 23. März 1967)

Der Grundzustand des Moleküls wird mit einem aus 13 bzw. 7 Konfigurationen bestehenden Satz berechnet. Die Konfigurationen sind aus SLATER-Funktionen der vollen K- und L-Schale beider Atome aufgebaut. Die Abschirmzahlen werden variiert, und die Potentialkurve wird berechnet. Es wird festgestellt, daß, wie zu erwarten ist, ein 2s,z-Hybrid an der Bindung maßgeblich beteiligt ist. Die Potentialkurve wird mit einer Funktion vom MORSE-Typ approximiert und daraus die spektroskopischen Daten gewonnen. Die Ergebnisse werden an Hand des HELLMANN-FEYNMAN- und des VIRAL-Theorems diskutiert. Das Dipolmoment wird unter Berücksichtigung der Kernschwingungen berechnet.

### 1.1 Ansätze

Den bisher veröffentlichten VB+CI-Berechnungen des LiH-Moleküls bei festgehaltenen Kernen<sup>1</sup> ist allen gemeinsam, daß nur ein Teil der Einelektronenfunktionen der L-Schalen verwendet wurde. In Tab. 1 sind einige solche Berechnungen zusammengestellt, und zwar in zeitlicher Reihenfolge. Außer der Gesamtenergie und dem Dipolmoment sind auch die verwendeten Einelektronenfunktionen angegeben. Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten wurden hier die Einelektronenfunktionen von SLA-

TER-Typ der vollen K- und L-Schale beider Atome verwendet, und zwar (siehe hierzu Abb. 1):

$$\begin{aligned} H: & \quad 1s = \sqrt{k^3/\pi} \cdot e^{-kr}, \\ & \quad 2s = \sqrt{l^5/3} \cdot \pi \cdot e^{-lr} \cdot r, \\ & \quad x = \sqrt{l^5/\pi} \cdot e^{-lr} \cdot r \sin \vartheta \cos \varphi, \\ & \quad y = \sqrt{l^5/\pi} \cdot e^{-lr} \cdot r \sin \vartheta \sin \varphi, \\ & \quad z = \sqrt{l^5/\pi} \cdot e^{-lr} \cdot r \cos \vartheta, \\ & \quad 1s' = \sqrt{k'^3/\pi} \cdot e^{-k'r'}, \\ & \quad 2s' = \sqrt{l'^5/3} \cdot \pi \cdot e^{-l'r'} \cdot r', \\ Li: & \quad x' = \sqrt{l'^5/\pi} \cdot e^{-l'r'} \cdot r' \sin \vartheta' \cos \varphi', \\ & \quad y' = \sqrt{l'^5/\pi} \cdot e^{-l'r'} \cdot r' \sin \vartheta' \sin \varphi', \\ & \quad z' = \sqrt{l'^5/\pi} \cdot e^{-l'r'} \cdot r' \cos \vartheta'. \end{aligned}$$

Aus diesen wurden nach der VB-Methode alle SLATER-Determinanten der drei Strukturen Li–H, Li<sup>+</sup>H<sup>-</sup>, Li<sup>-</sup>H<sup>+</sup> aufgebaut. Dabei wurde an der geschlossenen

Verfasser	$E$ (at. E.)	$\mu$ (at. E.)	Funktionen
MILLER et al. <sup>2</sup>	– 7,975	–	1s, 2s, z, 1s'
KARO, OLSON <sup>3</sup>	– 7,994	– 2,38	1s, 2s, z, 1s'
PLATAS, MATSEN <sup>4</sup>	– 7,982	– 2,07	1s, 2s, z, 1s', z'

Tab. 1. Einige VB+CI-Berechnungen des LiH-Moleküls.

\* Auszug aus D 26.

<sup>1</sup> M. BORN u. J. R. OPPENHEIMER, Ann. Phys. Leipzig **84**, 457 [1927].

<sup>2</sup> J. MILLER, R. H. FRIEDMAN, R. P. HURST u. F. A. MATSEN,

J. Chem. Phys. **27**, 1385 [1957].

<sup>3</sup> A. M. KARO u. A. R. OLSON, J. Chem. Phys. **30**, 1232 [1959].

<sup>4</sup> O. PLATAS u. F. A. MATSEN, J. Chem. Phys. **29**, 965 [1958].



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.

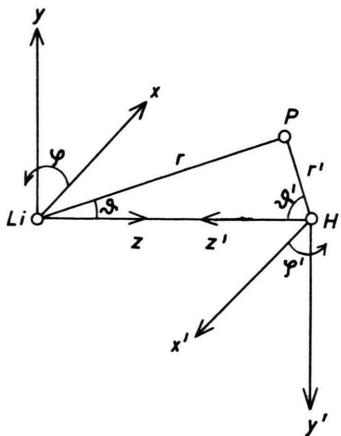


Abb. 1. Die verwendeten Koordinaten.

Helium-ähnlichen K-Schale des Li-Atoms festgehalten. Unter den danach noch möglichen Zuständen gibt es 18  $^1\Sigma^+$ -Zustände. Die Energieberechnung läuft nach dem Variationsverfahren auf die Lösung der Eigenwertaufgabe

$$(\dots c_i^* \dots) (H_{ik}) = E^* (\dots c_i^* \dots) (S_{ik})$$

hinaus. Das \*-Zeichen deutet den Näherungscharakter an.

Die Berechnung wurde mit der Funktion  $\psi_1$  der folgenden Aufstellung begonnen, dann  $\psi_2$  hinzugenommen und beibehalten, weil  $\psi_2$  zu mehr als 0,0001 at. E. Energieverbesserung führte, dann  $\psi_3$  zu  $\psi_1$  und  $\psi_2$  hinzugenommen und aus dem gleichen Grunde beibehalten usw. Weggelassen wurden 5 Konfigurationen, die bei diesem Verfahren weniger als 0,0001 at. E. Energieverbesserung ergaben.

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= |2s, 1s'| + |1s', 2s| \\ \psi_2 &= |z, 1s'| + |1s', z| \\ \psi_3 &= |2s, 2s'| + |2s', 2s| \\ \psi_4 &= |2s, z'| + |z', 2s| \\ \psi_5 &= |z, 2s'| + |2s', z| \\ \psi_6 &= |z, z'| + |z', z| \end{aligned} \right\} \text{Li - H-Typ}$$
  

$$\left. \begin{aligned} \psi_7 &= |1s', 1s'| + |1s', 1s'| \\ \psi_8 &= |1s', 2s'| + |2s', 1s'| \\ \psi_9 &= |1s', z'| + |z', 1s'| \\ \psi_{10} &= |2s', 2s'| + |2s', 2s'| \\ \psi_{11} &= |z', z'| + |z', z'| \\ \psi_{12} &= |2s', z'| + |z', 2s'| \\ \psi_{13} &= |x', x'| + |y', y'| \end{aligned} \right\} \text{Li}^+ \text{H}^- \text{-Typ}$$

Die 1s-Funktionen wurden zur besseren Übersicht weggelassen:

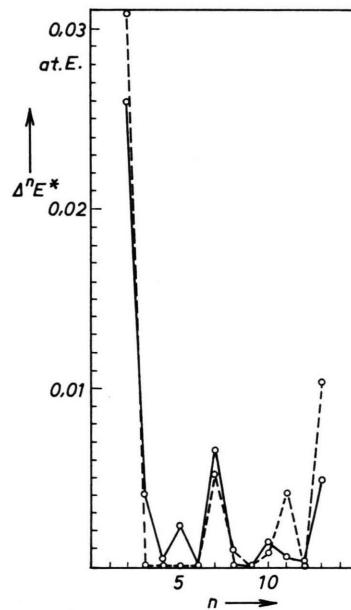
$$\psi_i = |a, b| + |c, d| \equiv |1s a, b 1s| + |1s c, d 1s|.$$

Für diese Berechnung wurden die in Tab. 2 angegebenen Ausgangsparameter verwendet. Als Abschirmzahlen für das Li-Atom wurden die für dieses Atom optimalen verwendet<sup>5</sup>. Das gleiche gilt für die

	$k$ (at. E. $^{-1}$ )	$l$ (at. E. $^{-1}$ )	$k'$ (at. E. $^{-1}$ )	$l'$ (at. E. $^{-1}$ )
a)	2,6864	0,6375	1,0000	0,6739
b)	2,6864	0,6875	1,1200	1,1100

Tab. 2. Die verwendeten Abschirmzahlen. a) Ausgangswerte, b) Verbesserte Abschirmzahlen. Kernabstand:  $R = 3,0535$  at. E.

Abschirmzahl der K-Schale des H-Atoms, während diejenige der L-Schale etwas größer als die optimale ist. Der Kernabstand ist fast der experimentelle. Die mit diesen Parametern berechnete Energie beträgt 99,01% des experimentellen Wertes. Die Ergiebigkeit der 13 Konfigurationen ist in Abb. 2 aufgetragen. Auffallend ist, daß nur 4 Konfigurationen ( $\psi_2$ ,  $\psi_3$ ,  $\psi_7$ ,  $\psi_{13}$ ) besonders ergiebig sind.

Abb. 2. Aufgetragen ist die Ergiebigkeit der 13 wichtigsten Konfigurationen  $\psi_n$ , d. h. die Verbesserung der Energie durch die Hinzunahme der Funktion  $\psi_n$ , über  $n$ , und zwar ausgezogen vor ( $^1E^* = -7,944$  at. E.) und gestrichelt nach der Optimalisierung der Parameter ( $^1E^* = -7,948$  at. E.).<sup>5</sup> B. KOCKEL, Z. Naturforsch. **16a**, 1021 [1961].

Um den durch den Aufbau des Moleküls aus den Atomen hervorgerufenen Änderungen der Elektronenbahnen Rechnung zu tragen, wurden die Abschirmzahlen einzeln nacheinander variiert, und zwar in der Reihenfolge  $l'$ ,  $k'$ ,  $l$ ,  $k$ . Die so verbesserten Abschirmzahlen sind auch in Tab. 2 angegeben. Auffallend ist, daß diese alle größer als ihre Vorgänger sind, d. h. durch die Molekülbildung sind die Schalen näher an die Kerne gerückt. Die Energie ist um 0,13% auf  $-8,0008$  at. E. (vorher  $-7,9905$  at. E.) gefallen. Auf die einzelnen Schritte der Variation fallen 0,12%, 0,001%, 0,008% und 0,000%. Danach sind die optimalen Abschirmzahlen des Li-Atoms für die Molekülberechnung gut geeignet. Das gleiche gilt für die Abschirmzahl der K-Schale des H-Atoms, während die der L-Schale wesentlich zu klein ist. Bei der weiteren Berechnung wurden die verbesserten Abschirmzahlen benutzt. Dabei wird freilich auf ihre Abhängigkeit von Kernabstand verzichtet. Mit diesen Abschirmzahlen beträgt die Energie 99,14% des experimentellen Wertes. Die fehlenden 0,86% röhren natürlich davon her, daß der Elektronenkorrelation durch die Überlagerung von  $\psi_1$  bis  $\psi_{13}$  nicht voll Rechnung getragen worden ist. Auch die radiale Korrelation allein ist nicht voll berücksichtigt worden. Dazu wäre die Wahl verschiedener Abschirmzahlen für verschiedene Einelektronenfunktionen aus der gleichen Schale bzw. verschiedener Abschirmzahlen für gleiche, aber zu Konfigurationen verschiedener Strukturen gehörenden Einelektronenfunktionen, wie es von ROBINSON, STUART und MATSEN<sup>6</sup> diskutiert wurde, notwendig gewesen. Im vorliegenden Falle kam es aber darauf an, die durch die volle L-Schale beider Atome hinzugekommenen ergiebigsten Konfigurationen zu ermitteln.

## 1.2 Berechnung der Potentialkurve

Mit einem aus den 13 ergiebigsten Konfigurationen (mit verbesserten Abschirmzahlen) bestehenden Satz wurde die Potentialkurve berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 3 aufgetragen. Unten ist zum Vergleich die mit Hilfe experimenteller Ergebnisse<sup>7</sup> gewonnene MORSE-Kurve aufgetragen. Beide Kurven haben die gleiche Form. Wären die Abschirmzahlen in jedem Punkte der Kurve variiert worden, hätten

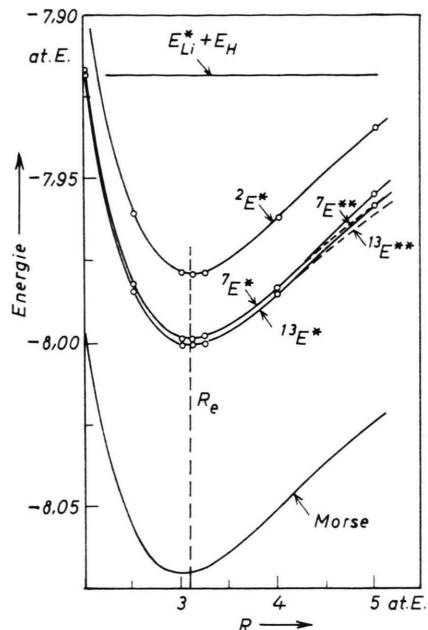


Abb. 3. Potentialkurve des Grundzustandes.  $^{13}E^*$  wurde mit einem Satz von 13 Konfigurationen (mit Abschirmzahlen optimiert bei  $R=3,053468$  at. E.) berechnet,  $^7E^*$  mit einem Satz der wichtigsten 7 Konfigurationen daraus,  $^2E^*$  mit einer einzigen, für das Zustandekommen der Bindung aber entscheidenden Hybrid-Konfiguration. Gestrichelte Kurven sind Funktionen vom MORSE-Typ, die die berechneten jeweils optimal approximieren. Unten ist die mit experimentellen Daten gewonnene MORSE-Funktion, ganz oben die Energie der getrennten Atome eingezzeichnet.

sich sicher kleine Verschiebungen ergeben. Die wichtigsten Daten der Kurve sind in Tab. 3 zusammengestellt. Der Gleichgewichtsabstand  $^{13}R_e$  ist 2,5% größer, der Betrag der Energie  $^{13}E^*(^{13}R_e)$  nur 0,86% kleiner als der experimentelle Wert.

$$\begin{aligned} {}^{13}\psi(R=3,125 \text{ at. E.} \approx {}^{13}R_e) \\ = & 0,7522 \psi_1 + 0,4550 \psi_2 + 0,0887 \psi_3 \\ & + 0,0797 \psi_4 + 0,0722 \psi_5 + 0,0371 \psi_6 \\ & + 0,1003 \psi_7 + 0,3902 \psi_8 + 0,0040 \psi_9 \\ & - 0,1095 \psi_{10} - 0,0832 \psi_{11} - 0,0165 \psi_{12} \\ & - 0,1574 \psi_{13} \text{ (normiert).} \end{aligned}$$

	$E$ (at. E.)	$R_e$ (at. E.)	$D_e$ (at. E.)	$\alpha$ (at. E. $^{-1}$ )
${}^{13}\psi$	$-8,0009$	$3,095$	$0,0830$	$0,6356$
${}^7\psi$	$-7,9988$	$3,090$	$0,0809$	$0,6427$
${}^2\psi$	$-7,9790$	$3,092$	$0,0611$	—
Exp. <sup>8,7,9</sup>	$-8,0703$	$3,015$	$0,0924$	—

Tab. 3. Die wichtigsten Daten der Potentialkurve.

<sup>6</sup> M. ROBINSON, J. D. STUART u. F. A. MATSEN, J. Chem. Phys. **32**, 988 [1960].

<sup>7</sup> G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand, 2. Aufl., Princeton, N.J. 1961.

<sup>8</sup> D. D. EBBING, J. Chem. Phys. **36**, 1361 [1962].

<sup>9</sup> J. C. BROWNE u. F. A. MATSEN, Phys. Rev. **135**, A 1227 [1964].

Damit sind alle Parameter variiert worden. Die Energie ist dabei um 0,13% gefallen. Die Ergiebigkeit der 13 Konfigurationen nach dieser Variation ist auch in Abb. 2 aufgetragen. Die 0,13% fallen fast ausschließlich auf die Li-H-Funktionen  $\psi_1$  (fast die Hälfte),  $\psi_2$  und die  $\text{Li}^+\text{H}^-$ -Funktionen  $\psi_{11}$  und  $\psi_{13}$  und es können nur 7 Funktionen als ergiebig bezeichnet werden, und zwar  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ,  $\psi_7$ ,  $\psi_8$ ,  $\psi_{10}$ ,  $\psi_{11}$  und  $\psi_{13}$ . Mit einem aus diesen 7 bestehenden Satz wurde ebenfalls die Potentialkurve berechnet. Diese ist in Abb. 3 aufgetragen und die wichtigsten Daten in Tab. 3 zusammengestellt. Der Gleichgewichtsabstand  ${}^7R_e$  ist um 0,16% kleiner geworden, während die Energie  ${}^7E^*({}^7R_e)$  nur um 0,03% gestiegen ist, d. h. an dieser hat sich praktisch nichts geändert. Aus der Potentialkurve folgt die Bindungsenergie als die Differenz  $D_e = E^*(R = \infty) - E^*(R_e)$ . Die Bindungsenergien sind auch in Tab. 3 aufgeführt und betragen 89,82% bzw. 87,55% des experimentellen Wertes.

Der Ausfall der  $\text{Li}^-\text{H}^+$ -Konfigurationen deutet darauf hin, daß diese Struktur an der Molekülbildung wenig beteiligt ist. Von den anderen Strukturen sind die Li-H-Konfigurationen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  und die  $\text{Li}^+\text{H}^-$ -Konfiguration  $\psi_{13}$  weit die ergiebigsten. Die mit einem Satz aus  $\psi_1$  und  $\psi_2$  berechnete Potentialkurve ist ebenfalls in Abb. 3 aufgetragen und die Daten in Tab. 3 zusammengestellt. Der Gleichgewichtsabstand  ${}^2R_e$  hat sich kaum geändert, während die Energie auf 98,87% gefallen ist, aber damit doch die relativ große Bindungsenergie von 66,13% des experimentellen Wertes liefert.

$${}^2\psi(R=3,125 \text{ at. E.} \approx {}^2R_e) = 0,8433 \psi_1 + 0,5374 \psi_2 \\ \sim |(2s + \gamma z), 1s' | + |1s', (2s + \gamma z)|, \quad \gamma = 0,6372.$$

In dieser Schreibweise ist die Bildung eines  $2s, z$ -Hybrids erkennbar. Die Abhängigkeit des Hybridisierungskoeffizienten  $\gamma$  von Kernabstand geht aus Tab. 4 hervor. Durch die Hybridbildung wird mehr Ladung in den Raum zwischen den Kernen geschoben, und die erzielte Bindungsenergie läßt diese Hybridisierung als entscheidend für das Zustandekommen der Bindung erscheinen. In die gleiche Richtung deutet das negative Vorzeichen des Dipolmomentes und der Abfall von  $\gamma(R)$  bei größer wer-

dendem Kernabstand. Daß außerdem die Struktur  $\text{Li}^+\text{H}^-$  beteiligt ist, zeigt die große Ergiebigkeit von  $\psi_{13}$ , deren Energie allein allerdings nur  $-6,8851$  at. E. beträgt und damit keine Bindung liefert. Die Bindung wird daher ein Zwischenfall zwischen den Strukturen Li-H und  $\text{Li}^+\text{H}^-$  sein, und zwar wird die erste die dominierende sein. Dies stimmt qualitativ mit Überlegungen von PAULING<sup>10</sup> überein.

Für die Diskussion der Funktionen  ${}^{13}\psi$  und  ${}^7\psi$  werden Funktionen gebraucht, die die Potentialkurven so gut wie möglich approximieren. Es liegt nahe diese unter den Funktionen von MORSE-Typ

$$E^{**}(R) = E^*(R_e) + D_e [1 - \exp\{-a(R - R_e)\}]^2$$

zu suchen. Die ermittelten optimalen Exponenten,  ${}^{13}a$  und  ${}^7a$ , sind ebenfalls in Tab. 3 aufgeführt und die damit entstandenen Kurven,  ${}^{13}E^{**}(R)$  und  ${}^7E^{**}(R)$ , sind in Abb. 3 aufgetragen. Trotz des großen Maßstabes fallen diese im Bereich des Gleichgewichtsabstandes mit  ${}^{13}E^*(R)$  und  ${}^7E^*(R)$  zusammen. Bei größeren Kernabständen bleiben beide kleiner.

Die absolute Differenz  $(E^{**}(R) - E^*(R))$  ist von der Größenordnung  $5 \cdot 10^{-4}$  at. E. oder ungefähr 0,005% von  $E^*(R)$ . Die Ableitung dieser Differenz nach  $R$  ist von der Größenordnung  $10^{-3}$  at. E.

### 1.3 Das Hellmann-Feynman- und das Viral-Theorem

Die Rechnung hat bisher keine Auskunft darüber gegeben, wie gut die Funktionen  ${}^{13}\psi$  und  ${}^7\psi$  die exakte Zustandsfunktion  $\psi$  approximieren, da zwischen einer guten Approximation der Energie und einer solchen der Zustandsfunktion kein direkter Zusammenhang besteht. Wie gut die Approximation der Zustandsfunktion ist, läßt sich nur indirekt durch Berechnung von Mittelwerten ermitteln. Je besser die Funktionen  ${}^{13}\psi$  und  ${}^7\psi$  diese Moleküleigenschaften wiedergeben, je wahrscheinlicher sind sie eine gute Approximation.

#### a) Das HELLMANN-FEYNMAN-Theorem

Nach diesem Theorem sind die Beträge der Mittelwerte der elektrostatischen Kräfte der übrigen Ladungsträger auf den Li-Kern bzw. auf den H-Kern gleich. Der Gleichgewichtsabstand ist durch das Ver-

$R(\text{at. E.})$	$\gamma$
2,0	0,7398
3,125	0,6372
5,0	0,3271

Tab. 4. Die Abhängigkeit des Hybridisierungskoeffizienten vom Kernabstand.

<sup>10</sup> L. PAULING, The Nature of Chemical Bond, Cornell University Press, 3. Aufl., Ithaca 1959.

schwinden dieser Kräfte gekennzeichnet. Wegen der Rotationssymmetrie ist nur eine  $z$ -Komponente  $K_{\text{Li}}(R)$  bzw.  $K_{\text{H}}(R)$  vorhanden, und das Theorem lautet:

$$K_{\text{Li}}(R) = -K_{\text{H}}(R), \quad K_{\text{Li}}(R_e) = -K_{\text{H}}(R_e) = 0.$$

Die Kräfte sind in Abb. 4 aufgetragen. Der fast gemeinsame Nullpunkt der  $K_{\text{Li}}$  wird bei wesentlich zu kleinen Kernabständen erreicht, während der Nullpunkt von  $^{18}\text{K}_{\text{H}}$  in der Gegend des Gleichgewichtsabstandes, der von  $^7\text{K}_{\text{H}}$  bei wesentlich zu großem Kernabstand erreicht wird. Sowohl der qualitative

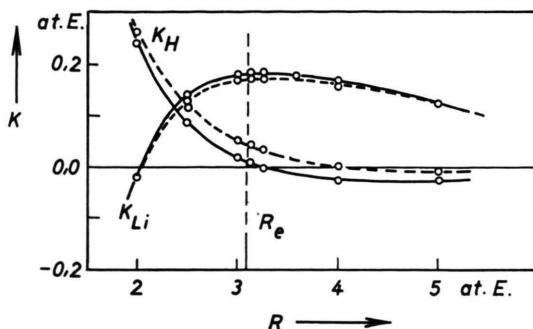


Abb. 4. Zum HELLMANN-FEYNMAN-Theorem. Aufgetragen sind die  $z$ -Komponenten der Kräfte auf den Lithium- bzw. den Wasserstoff-Kern über Kernabstand,  $K_{\text{Li}}$  bzw.  $K_{\text{H}}$ , und zwar ausgezogen die mit 13 Konfigurationen, gestrichelt die mit den 7 wichtigsten daraus berechneten.

als auch der quantitative Verlauf deuten auf eine zu starke Verlagerung der Elektronen auf den Li-Kern zu. Dadurch üben diese zu starke Anziehung auf den Li-Kern bzw. zu schwache auf den H-Kern aus. Daß  $^7\text{K}_{\text{H}}$  so wesentlich schlechter als  $^{18}\text{K}_{\text{H}}$  abschneidet, deutet darauf hin, daß durch das Weglassen der sechs für die Energieberechnung belanglosen Konfigurationen die Verlagerung der Elektronen zum Li-Kern vergrößert wird. Ähnliches Verhalten haben KERN und KARPLUS<sup>11</sup> bei Funktionen, die fast die gleiche Energie liefern, festgestellt.

### b) Das VIRAL-Theorem

Nach diesem Theorem verschwindet der Mittelwert der Summe der doppelten kinetischen und der potentiellen Energie:

$$2T(R) + V(R) + R \frac{dE(R)}{dR} = 0.$$

b.1)  $R = R_e$ :

<sup>11</sup> C. KERN u. M. KARPLUS, J. Chem. Phys. **40**, 1374 [1964].

Hier verschwindet der dritte Term und es bleibt übrig

$$2T(R_e) + V(R_e) = 0.$$

Sowohl die Mittelwertbildung mit  $^{18}\psi$  als auch mit  $^7\psi$  ergab 0,01 at. E. statt den Wert Null. Der Nullpunkt wurde erst bei etwas größerem Kernabstand erreicht.

b.2)  $R \neq R_e$ :

In dem dritten Term des VIRAL-Theorems wurde statt  $dE^*(R)/dR$  ersatzweise  $dE^{**}(R)/dR$  genommen. Dabei entsteht ein Fehler in der Summe, der berücksichtigt werden muß.

Dieser ist

$$\frac{dE^{**}(R)}{dR} - \frac{dR^*(R)}{dR} = \frac{d}{dR} (E^{**}(R) - E^*(R))$$

und ergab sich von der Größenordnung  $10^{-3}$  at. E. Die Summe

$$g(R) = 2T(R) + V(R) + R \frac{dE^{**}}{dR}$$

ist in Abb. 5 aufgetragen. Der schraffierte Streifen ist die durch die Ableitung bedingte Unsicherheit der Kurven. Die Abbildung zeigt, daß ab  $R = 3,0$

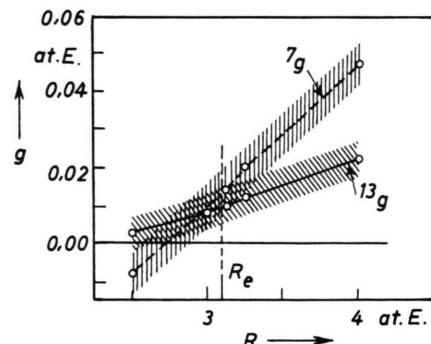


Abb. 5. Zum VIRAL-Theorem. Aufgetragen ist der Ausdruck  $g = (2T + V + R \cdot dE^{**}/dR)$  über Kernabstand, der nach dem VIRAL-Theorem verschwinden sollte, und zwar ausgezogen der mit 13 Konfigurationen, gestrichelt der mit den 7 wichtigsten daraus berechnete. Der schraffierte Streifen ist die Unsicherheit des Ausdrucks.

at. E.  $g(R)$  Werte erreicht, die außerhalb der Unsicherheit der Kurven liegen.  $g(R)$  ist monoton wachsend, und zwar wächst  $^7g(R)$  wesentlich schneller als  $^{13}g(R)$ . Die Differenz fällt verhältnismäßig groß aus. Daher scheint dieses Theorem, auch wenn es keine so plausible Erklärung der Abweichung wie im Falle des HELLMANN-FEYNMAN-Theorems zuläßt, dazu geeignet, Funktionen bzw. solche Funktionen, die fast die gleiche Energie liefern, zu untersuchen.

Zusammengefaßt läßt sich sagen, daß nach bei den Theoremen die Funktionen  $^{13}\psi$  und  $^7\psi$  nur eine grobe Approximation der Zustandsfunktion  $\psi$  sind.

## 2. Die Schwingungsfrequenzen

Die Schwingungsgleichung der Kerne lautet:

$$(T_{\text{kin}}(\mathbf{R}_i) + E(R)) \chi(\mathbf{R}_i) = \mathcal{E} \chi(\mathbf{R}_i).$$

Bei der Lösung wurde  $E(R)$  durch  $E^{**}(R)$  ersetzt. Weiter wurde nur die eindimensionale Bewegung entlang der Kernverbindungsgeraden betrachtet. Damit entstehen die Schwingungsterme erster und zweiter Ordnung. Die wichtigsten Schwingungsdaten sind in Tab. 5 zusammengestellt. Sowohl die  $\omega_e$  als auch

	$\omega_e (\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e (\text{cm}^{-1})$
$^{13}\psi$	1418,01	27,5955
$^7\psi$	1415,49	28,2115
Exp. <sup>7</sup>	1405,65	23,2000

Tab. 5.  
Die wichtigsten  
Schwingungsdaten.

die  $\omega_e x_e$  fallen gegenüber dem Experiment zu groß aus, besonders die letzteren. Der Fehler steckt in den Exponenten  $^{13}a$  und  $^7a$  (siehe Tab. 3). Diese sind zu groß, d. h. die Potentialkurven verlaufen zu steil. Bei der Berechnung der  $\omega_e x_e$  geht der Fehler quadratisch ein und bedingt damit deren große Abweichung (16%) vom Experiment.

## 3. Das Dipolmoment

Die Gesamtladung des Moleküls ist Null und das Dipolmoment vom Bezugspunkt daher unabhängig. Für die Berechnung wurde der schwere Li-Kern als ruhend angesehen und als Bezugspunkt gewählt. Weiter wurden nur kleine Kernschwingungen betrachtet. Daher konnte das Potential um den Gleichgewichtsabstand entwickelt und die Entwicklung nach dem Term zweiter Ordnung abgebrochen werden,

$$E^{**}(R) = E^*(R_e) + \frac{1}{2} k(R - R_e)^2, \quad k = 2 D_e a^2.$$

Der Mittelwert des Dipolmomentes  $\bar{\mu}$  ist in dieser Näherung:

$$\bar{\mu} = \langle \varphi | - \sum_{i=1}^4 z_i + R | \varphi \rangle = \langle \chi_n | \mu | \chi_n \rangle$$

$$\text{mit } \mu = \langle \psi | - \sum_{i=1}^4 z_i + R | \psi \rangle.$$

$\mu$  ist in Abb. 6 aufgetragen, darunter das Schwingungspotential der Kerne in der parabolischen Näherung mit den ersten Schwingungsniveaus.  $\mu$  läßt sich im Bereich der niedrigsten Schwingungen recht gut durch eine Gerade  $\mu = \alpha R + \beta$  darstellen, und zwar

$$^{13}\mu = -0,298 R - 1,418 \text{ at. E.},$$

$$^7\mu = -0,325 R - 1,426 \text{ at. E.}$$

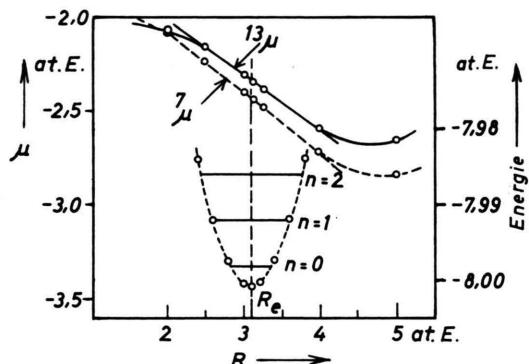


Abb. 6. Aufgetragen ist das Dipolmoment über Kernabstand, und zwar ausgezogen das mit 13 Konfigurationen, gestrichelt das mit den 7 wichtigsten daraus berechnete; darunter die Potentiale in der parabolischen Näherung.

Da außerhalb des Schwingungsbereiches die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kerne  $|\chi_n(R)|^2$  außerordentlich gering ist, wurde  $\mu$  durch  $\mu(R) = \alpha R + \beta$  für alle  $R$  ersetzt. Folglich liefert die zweite Mittelwertbildung [wegen der Symmetrie von  $\chi_n(R)$ ]  $\bar{\mu} = \alpha R_e + \beta$ , und zwar unabhängig vom Schwingungsniveau. Die Berücksichtigung der Kernschwingungen bringt also in dieser Näherung keine Korrektur.

Die Dipolmomente sind in Tab. 6 zusammengefaßt.  $^{13}\bar{\mu}$  beträgt 101,1%,  $^7\bar{\mu}$  105,0% des experimentellen Wertes, d. h. eine relative Differenz von 3,9%, während diejenige der Energien nur 0,03% betrug. Dies bedeutet eine große Empfindlichkeit des Dipolmomentes gegenüber Änderungen der Zustandsfunktion, die die Energie praktisch unverändert lassen.

	$\mu$ (at. E.)
$^{13}\psi$	-2,341
$^7\psi$	-2,430
Exp. <sup>12</sup>	-2,314

Tab. 6. Das Dipolmoment.

<sup>12</sup> L. WHARTON, L. GOLD u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **33**, 1255 [1960] bzw. **37**, 2149 [1962].

#### 4. Zusammenfassung

In Tab. 7 sind die Ergebnisse der in Tab. 1 erwähnten Arbeiten und der vorliegenden zusammengefaßt, und zwar diesmal in Prozenten der experimentellen Ergebnisse. Aus dieser geht deutlich hervor, wie wichtig die Hinzunahme der vollen L-Schale beider Atome war, auch wenn die Ergebnisse mit denjenigen der beiden anschließenden Arbeiten nicht zu konkurrieren vermögen. Diese verwenden Ein-Elektronenfunktionen von JAMES und COOLIDGE-Typ (ohne  $r_{12}$ ). Allerdings fallen bei der ersten die Schwingungsdaten nicht so günstig aus wie hier.

Sämtliche numerischen Berechnungen wurden im Deutschen Rechenzentrum in Darmstadt mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

<sup>13</sup> F. E. HARRIS u. H. S. TAYLOR, Physica **30**, 105 [1964].

Verfasser	Gesamtenergie	Dipolmoment
MILLER et al. <sup>2</sup>	99,82%	—
KARO, OLSON <sup>3</sup>	99,05%	102,85%
PLATAS, MATSEN <sup>4</sup>	98,91%	89,46%
Vorliegende Arbeit	99,14%	101,1 %
BROWNE, MATSEN <sup>9</sup>	99,82%	100,83%
HARRIS, TAYLOR <sup>13</sup>	99,61%	—

Tab. 7. Zum Vergleich mit anderen Autoren.

Teile der Programme konnten der Programmbibliothek des Rechenzentrums entnommen werden, andere wurden vom Verfasser geschrieben.

Herrn Professor Dr. B. KOCKEL danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Außerdem sei dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Isländischen Wissenschaftsfond für finanzielle Unterstützung gedankt.

### Eine VB-Berechnung des CH-Moleküls

N. GRÜN

Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1228–1234 [1967]; eingegangen am 11. April 1967)

Der Grundzustand und die tiefsten angeregten Zustände des CH-Moleküls werden mit der VB-Methode+CI berechnet. Als Einelektronenfunktionen werden SLATER-Funktionen benutzt, und zwar die Funktionen der K- und L-Schale von C und die Funktion der K-Schale von H. Der Abfallparameter der 1s-Funktion vom Wasserstoffatom wird bei den Berechnungen zum Grundzustand variiert. Potentialkurven zum Grundzustand und zu den höheren Zuständen werden gezeichnet und daraus mit Hilfe eines Polynoms vierten Grades spektroskopische Daten gewonnen. Das Dipolmoment zum Grundzustand wird berechnet.

Es sind bisher nur wenige Versuche unternommen worden, die leichteren Hydride mit der VB+CI-Methode zu berechnen<sup>1–3</sup>, obwohl diese Methode in chemischer Hinsicht – Beteiligung der verschiedenen Strukturen an der Bindung – anschaulicher ist als die MO-Methode. Will man aber für die Gesamtenergie ein ähnlich gutes Resultat erreichen wie mit LCAO-MO-Berechnungen, so steigt, schon bei so einfachen Molekülen wie CH, die Zahl der im CI-Ansatz zu berücksichtigenden Strukturen stark an und die Anschaulichkeit geht wieder verloren. Eine VB-Berechnung sollte sich daher bei der Auswahl der AO-Basisfunktionen auf die tiefsten Schalen der am Molekül beteiligten Atome beschränken. Bei einer früheren Berechnung der Moleküle NH und OH<sup>3</sup> wur-

den bei O und N die K- und L-Schalen benutzt, beim Wasserstoff nur die K-Schale. Die Ergebnisse waren zumindest qualitativ zufriedenstellend. Das ermutigte dazu, dieselbe Methode zur Berechnung von CH zu verwenden.

Als AO's werden SLATER-Funktionen benutzt. Für das C-Atom sind das die Funktionen:  $s$  mit einem Exponentialparameter  $k$  für ein Elektron der K-Schale.  $s' = [s, \bar{s}]$ ,  $x, y$  und  $z$  für die Elektronen der L-Schale.  $\bar{s}$   $x, y$  und  $z$  hängen von einem Parameter  $j$  ab.  $x, y$  und  $z$  sind die Funktionen für 2p-Elektronen in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung eines Koordinatenystems, dessen Ursprung im C-Kern sitzt und dessen  $z$ -Richtung auf den H-Kern zeigt. Zusätzlich werden noch die von einem Parameter  $\gamma$  ( $\gamma < j$ ) abhän-

<sup>1</sup> A. J. FREEMAN, J. Chem. Phys. **28**, 230 [1958].

<sup>2</sup> J. HIGUCHI, J. Chem. Phys. **22**, 1339 [1954].

<sup>3</sup> N. GRÜN, Z. Naturforschg. **21 a**, 1869 [1966].