

Aus der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt

Die Bestimmung von Energiehyperflächen mehratomiger Systeme nach einer Interpolationsmethode mit Hilfe der Vorstellung der Atomassoziationen

I. Grundgleichungen

Von

H. PREUSS*

Nach einer Darstellung der Methode der Atomassoziationen werden Interpolationsformeln für die Energiefunktionen mehratomiger Systeme angegeben, die für eine beliebige Anzahl von Atomen anwendbar bleiben. Auch die Lage der Atome im Raum kann dabei beliebig sein. Die Ergebnisse des Verfahrens werden am H_3 -System geprüft und zeigen im Vergleich zu der bisher teilweise bekannten Energiefunktion (Grundzustand) eine gute Übereinstimmung.

The method of associated atoms is presented and formulas for the interpolation of the function of energy applicable to any number and orientation of atoms are given. The results are critically examined in the case of H_3 . They agree fairly well with those parts of the function of energy which are known up to now.

Nous reprenons la méthode des associations d'atomes et présentons des formules d'interpolation pour les énergies des systèmes à plusieurs atomes situés à n'importe quels endroits. Ce procédé est examiné au cas du système H_3 ; l'accord avec la fonction d'énergie partiellement connue pour l'état fondamental est bon.

1. Einleitung

Das Verfahren der Atomassoziationen ist schon in einer Reihe von Arbeiten dargelegt worden [10, 11, 12], so daß hier nur diejenigen Aspekte diskutiert werden sollen, die für das Folgende notwendig sind.

Der Ausgangspunkt dieses Verfahrens besteht darin, das jeweils vorliegende Atomsystem durch die Gesamtheit bestimmter Atomkernkonstellationen darzustellen, wobei gewisse Elektronenwechselwirkungen, die durch die Kernlage bestimmt sind, in nullter Näherung vernachlässigt werden.

Diese Kernkonstellationen werden *Atomassoziationen* [K] genannt und gehen aus dem ursprünglichen Atomverband dadurch hervor, indem gewisse Kernabstände gegen Null gehen und daß die auf diese Weise erhaltenen neuen fiktiven Atome (Teilvereinigungen) wechselwirkungsfrei in nullter Näherung angenommen werden.

Liegen N Atome vor ($a, b, c, \dots N$), so kann zum Beispiel durch den Übergang $R_{ab} \rightarrow 0$ (Kernabstand R_{ab}) die Assoziation $[ab | c | d | \dots | N]$ erhalten werden. Für zwei Atome ($N = 2$) existieren zwei Atomassoziationen, nämlich $[ab]$ und $[a | b]$. Es handelt sich dabei um Darstellungen, die dem sogenannten

* Anschrift: Max Planck-Institut für Physik und Astrophysik, 8 München, Föhringer Ring 6.

„vereinigten Atom“ $[I]$ und den „getrennten Atomen“ $[9]$ entsprechen. Diese beiden Assoziationen stellen die Ausgangspunkte für zwei bekannte Näherungsverfahren dar $[I, 9]$. Für $N > 2$ sind sie allgemein durch die Abkürzungen $[K] = [abc \cdots N]$ und $[L] = [a | b | c | \cdots | N]$ gegeben. Für $N > 2$ existieren aber noch eine Reihe anderer Atomassoziationen, die sich, wenn $N = 3$ ist, wie folgt schreiben lassen:

$$\begin{array}{ll} 1. [abc] & 4. [c | ab] \\ 2. [a | bc] & 5. [a | b | c] . \\ 3. [b | ac] & \end{array} \quad (1)$$

Es gibt also insgesamt fünf Assoziationen. Für $N = 4$ lassen sich schon 15 Assoziationen aufschreiben!

$$\begin{array}{lll} 1. [abcd] & 6. [ab | cd] & 11. [c | ba | d] \\ 2. [a | bcd] & 7. [ac | bd] & 12. [b | ad | c] \\ 3. [b | acd] & 8. [ad | bc] & 13. [a | bd | c] \\ 4. [c | abd] & 9. [a | bc | d] & 14. [a | cd | b] \\ 5. [d | abc] & 10. [b | ac | d] & 15. [a | b | c | d] . \end{array} \quad (2)$$

Die Darstellung $[b | acd]$ wird zum Beispiel durch den Übergang $R_{ac} \rightarrow 0$, $R_{ca} \rightarrow 0$ und $R_{ad} \rightarrow 0^*$ erhalten. Entsprechendes gilt für die anderen Atomassoziationen.

Allgemein schreiben wir

$$[K] = [K_1 | K_2 | \cdots | K_{\bar{A}_K}] , \quad (3)$$

wobei es sich bei den K_j ($j = 1 \cdots \bar{A}_K$) um die obengenannten *Teilvereinigungen* handelt. Ihre Anzahl bei einer bestimmten Assoziation $[K]$ sei \bar{A}_K . Die Zahl der möglichen Assoziationen bei einem fixierten N soll mit A_N bezeichnet werden. Wir wollen auch dann von einer Teilvereinigung sprechen, wenn es sich um ein ursprüngliches Atom handelt.

2. Einige Begriffsbildungen und Sätze

Die Anzahl \bar{A}_K der Teilvereinigungen in der Assoziation $[K]$ soll als der *Grad der Assoziation* bezeichnet werden. Wie leicht zu sehen, gilt für \bar{A}_K

$$1 \leq \bar{A}_K \leq N. \quad (4)$$

Die Assoziationen zum „vereinigten Atom“ und zu den „getrennten Atomen“ haben somit den Grad 1 und N .

Die Teilvereinigungen denken wir uns in den Schwerpunkten der Kernladungen, aus denen sie hervorgegangen sind. Wird daher die Lage jedes Atoms λ im Raum durch den Vektor \mathfrak{R}_λ angegeben, so gilt also für die Teilvereinigungen (K_j)

$$\sum_{\lambda=1}^{(K_j)} \mathfrak{R}_\lambda Z_\lambda = \mathfrak{R}_{K_j} \sum_{\lambda=1}^{(K_j)} Z_\lambda , \quad (5)$$

wobei die Z_λ die Kernladungen darstellen und in den Summen nur über die jeweiligen Atome der Teilvereinigung aufsummiert wird. \mathfrak{R}_{K_j} ist nach (5) der Vektor zur Teilvereinigung (K_j).

* Es genügt schon, wenn z. B. $R_{ac} \rightarrow 0$ und $R_{ad} \rightarrow 0$; $R_{aa} \rightarrow 0$, $R_{ca} \rightarrow 0$ oder $R_{cd} \rightarrow 0$, $R_{ae} \rightarrow 0$,

Neben den Atomabständen

$$R_{\lambda\mu} = |\mathfrak{R}_\lambda - \mathfrak{R}_\mu|, \quad (6)$$

haben wir somit noch Abstände zwischen Teilvereinigungen

$$R_{K_i K_j} = |\mathfrak{R}_{K_i} - \mathfrak{R}_{K_j}|, \quad (7a)$$

oder zwischen Teilvereinigungen und Atomen

$$R_{\lambda, K_j} = |\mathfrak{R}_\lambda - \mathfrak{R}_{K_j}|. \quad (7b)$$

Wir wollen diese mit R_{ij} und $R_{\lambda j}$ abkürzen, wenn eine bestimmte Assoziation vorliegt.

Der Übergang zu bestimmten Assoziationen von denjenigen N -ten Grades aus wird dadurch erreicht, daß einige $R_{\lambda\mu}$ nach Null gehen. Unter den Kernkonstellationen gibt es aber auch solche, bei denen nach der Vorschrift (5) bestimmte Teilvereinigungen räumlich mit bestimmten Atomen oder anderen Teilvereinigungen zusammenfallen. Dieser Fall tritt nur dann auf, wenn eines (oder mehrere) der $|\mathfrak{R}_{\lambda K_j}|$ oder $|\mathfrak{R}_{K_i K_j}|$ verschwinden. Alle möglichen Atomassoziationen sollen das Molekül beschreiben; wir müssen daher diese Fälle ausschließen, da bei einem bestimmten Übergang $R_{\lambda j} \rightarrow 0$ (oder $R_{ij} \rightarrow 0$) eine eindeutige Darstellung des Atomsystems durch seine Assoziationen resultieren muß. Diese Eindeutigkeit der Teilvereinigungen bezüglich der Raumpunkte führt dazu, daß bei dem Übergang $R_{ij} \rightarrow 0$ die entsprechende Ausgangsassoziation für $R_{ij} \neq 0$ in der Assoziationendarstellung verschwinden muß. Sei etwa

$$[K] = [K_1 | K_2 | \cdots | K_{\bar{A}_K}] \quad (8)$$

die Ausgangsassoziation, so erhält man für $R_{K_1 K_2} \rightarrow 0$

$$[K] \rightarrow [K'] = [K_1 K_2 | K_3 | \cdots | K_{\bar{A}_K}] \equiv [K'_1 | K'_2 | \cdots | K'_{\bar{A}'_K}]. \quad (9)$$

Von den zur Diskussion stehenden Assoziationen $[K]$ und $[K']$ ist immer diejenige mit dem höheren Grad in der Darstellung zu streichen. Wir wollen $[K']$ als die *Übergangsassoziation* zu $[K]$ bezeichnen und schreiben dafür als Abkürzung K' / K .

Daß die Ausgangsassoziation weggelassen werden muß, kann man noch von einer anderen Seite her verständlich machen. Hätten wir erst den Übergang $R_{ij} \rightarrow 0$ vorgenommen und dann das Schema der Atomassoziationen nach obiger Vorschrift aufgeschrieben, so wäre automatisch die Ausgangsassoziation für $R_{ij} \neq 0$ nicht aufgetreten.

Diese Begriffe führen zu neuen Verhältnissen zwischen den Assoziationen, die zu einem bestimmten N gehören. So ist zum Beispiel in (2) die Assoziation [3] Übergangsassoziation zu [12], indem in [12] $R_{c, ad}$ gegen Null geht. Auch [4] ist eine Übergangsassoziation von [12], dagegen sind [2] oder [5] durch keinen Grenzübergang $R_{ij} \rightarrow 0$ aus [12] zu erhalten.

Wir wollen diese Zusammenhänge durch eine Reihe einfacher Sätze zusammenfassen. Wie leicht zu sehen, gilt für ein festes N :

α) Die Assoziation des „vereinigten Atoms“ (Grad 1) ist Übergangsassoziation zu allen Assoziationen vom Grade 2 bis $N - 1$.

$$[abc \cdots N] / K; \quad \bar{A}_K = 2 \cdots N - 1. \quad (10)$$

β) Die Assoziationen vom Grade N und $N - 1$ sind keine Übergangsassoziationen und besitzen daher keine Ausgangsassoziationen.

γ) Assoziationen vom Grade $N - 1$ sind nur Ausgangsassoziationen, dagegen kann die Assoziation mit $\bar{A}_K = N$ (getrennte Atome) nie als Ausgangsassoziation auftreten.

Aus (9) folgt allgemein:

δ) Ist $K \neq L$, so gilt

$$\bar{A}_K < \bar{A}_L . \quad (11)$$

Diese Aussage ist nicht umgekehrt gültig, wie man zum Beispiel an den Assoziationen [10] und [4] in (2) erkennt, obwohl $\bar{A}_4 < \bar{A}_{10}$.

Zu jeder Assoziation $[L]$ kann somit eine bestimmte Anzahl von Übergangsassoziationen $[K]$ angegeben werden. Wird zu dieser Menge noch $[L]$ dazugerechnet, so wollen wir dies mit $K \neq L$ bezeichnen.

3. Die Energiehyperflächen

Die Energie \mathcal{E} eines Atomsystems als Funktion der Kernabstände $R_{\lambda\mu}$ ($\lambda, \mu = 1 \cdots N$) wird als Energiehyperfläche bezeichnet, da sich diese, in einem Raum mit einer Dimension mehr, als Hyperfläche behandeln läßt. Die Bewegungen der Atome können daher wellenmechanisch auf diesen „Flächen“ betrachtet werden (adiabatische Näherung), wobei die Eigenschaften dieser Energiefunktionen das chemische und physikalische Verhalten des jeweils vorliegenden Atomsystems bestimmen.

Die Berechnung der Energiehyperflächen $\mathcal{E}(\mathfrak{R}_\lambda)$ ist daher eine der Hauptaufgaben der quantentheoretischen Chemie!

Im allgemeinen reicht die Kenntnis über gewisse Raumbereiche aus, um über Struktur und spektroskopisches Verhalten der Verbindungen Auskunft zu erhalten. Bei der Diskussion von Reaktionsvorgängen ist es dagegen notwendig, daß die Energiehyperflächen über größere Koordinatenbereiche bekannt sind. Besonders der Energieverlauf in Bereichen nichtstabiler Kernkonstellationen gibt Aufschluß über die zu erwartenden Größenordnungen der Aktivierungsenergien und somit über die Möglichkeiten bestimmter Reaktionsvorgänge [6].

Zur Zeit liegen nur die Energiekurven einiger zweiatomiger Systeme für größere Kernabstandsbereiche vor [8]. Für $N > 2$ sind bisher nur bei einigen Verbindungen die Energiewerte ausgerechnet oder bestimmt worden und dann nur um die stabile Lage des Systems herum.

Die Schwierigkeiten, die einer weitreichenden Berechnung oder Messung von Energiehyperflächen entgegenstehen, sind einmal im Vielteilchenproblem der Wellenmechanik zu sehen, zum anderen in der Tatsache, daß sich das System nur in den Energieminima eine längere Zeit aufhält und somit erst dort gut meßbar wird. Es sind aber gerade die Energieverläufe zwischen zwei Minima, von denen entscheidend die Einstellung von Gleichgewichten abhängt [4]. Der Einfluß von Katalysatoren, wenn sie nicht mittelbar an der Reaktion teilnehmen, kann daher so gesehen werden, daß ihre Einbeziehung in das betrachtete System den Charakter der „Energiegebirge“ verändert und somit eine Veränderung der Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts herbeiführt.

Für das Folgende ist es notwendig, von der Tatsache Gebrauch zu machen, daß sich die Energie eines Atomsystems exakt als Summe von zwei Termen darstellen läßt

$$\mathcal{E}(\mathfrak{R}_\lambda) = E(\mathfrak{R}_\lambda) + \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=\lambda+1}^N \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_{\lambda\mu}} = E(\mathfrak{R}_\lambda) + W(\mathfrak{R}_\lambda) \quad (12)$$

von denen der letzte die Coulombwechselwirkung der N Atomkerne mit den Ladungen Z_λ ($\lambda = 1 \cdots N$) darstellt. $E(\mathfrak{R}_\lambda)$ ist daher als die reine Elektronenenergie des Systems zu bezeichnen. Sie läßt sich nur wellenmechanisch berechnen. Für unsere Betrachtungen hier ist es von großem Nutzen, daß E im Gegensatz zu \mathcal{E} im ganzen \mathfrak{R} -Raum beschränkt bleibt; die Tatsache aber, daß sich quantentheoretisch in der Regel eine abzählbare Schar von Energiehyperflächen ergibt (durch n unterschieden)

$$\mathcal{E}_n = E_n + W \quad (n = 0, 1, \dots) \quad (12a)$$

bleibt auch in E erhalten, während W für alle Energiezustände des Systems den gleichen Ausdruck darstellt. Wir wollen hier nicht auf die Einzelheiten der quantentheoretischen Rechnung eingehen, die sich u. a. in der Zählung in n zeigt, sondern, von E ausgehend, einen Zusammenhang zur Vorstellung der Atomassoziationen aufzeigen, der uns dann zu einer Reihe von Interpolationsformeln für E führen wird. Bezüglich eines wellenmechanischen Verfahrens mit Hilfe dieser Atomassoziationen sei auf die Literatur verwiesen [10, 11, 12].

Lassen wir in $E(\mathfrak{R}_\lambda)$ einige $R_{\lambda\mu}$ nach Null gehen, so geht das System in ein solches mit einer geringeren Anzahl von Atomen über und E stellt dessen Elektronenenergie dar. Werden dann die übrigen Kernabstände unendlich groß angenommen, so geht $E(\mathfrak{R}_\lambda)$ in einen Energiewert über, der der Summe der Energien der durch $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ erhaltenen Atome entspricht. Im Sinne unserer Definition der Atomassoziationen handelt es sich hier um die Energien der Teilvereinigungen (Atome) in der durch $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ festgelegten Assoziation. Wir wollen diesen Grenzübergang durch

$$\lim_{[K]} E = \mathcal{E}(K) \quad (13)$$

bezeichnen, wobei $\mathcal{E}(K)$ die Energie der freien Teilvereinigungen der Assoziation $[K]$ ist.

$$\mathcal{E}(K) = \sum_{j=1}^{\bar{A}_K} \mathcal{E}(K_j) \quad (13a)$$

Als Beispiel für (13) betrachten wir die Assoziation $[6] = [ab | cd]$ in (2). Hier muß dann geschrieben werden

$$\lim_{[6]} E = \mathcal{E}(ab | cd) = \mathcal{E}(ab) + \mathcal{E}(cd) \quad (14)$$

wobei $\lim_{[6]}$ der Übergang

$$\begin{array}{lll} R_{ab} \rightarrow 0 & R_{ac} \rightarrow \infty & R_{bc} \rightarrow \infty \\ R_{cd} \rightarrow 0 & R_{ad} \rightarrow \infty & R_{bd} \rightarrow \infty \end{array} \quad (14a)$$

bedeutet.

Auf diese Weise haben wir auf den Hyperflächen Punkte ausgezeichnet, deren dazugehörige Energiewerte sich als Summen von Atomenergien (Energien der Teilvereinigungen) darstellen lassen. Wir haben damit diejenigen Kernkonstellationen gefunden, bei denen die Elektronenenergie der Moleküle (Atom-

systeme) allein durch die Kenntnis der Energien von freien Atomen berechnet werden kann. Dabei ist zu beachten, daß wir bei den Übergängen nach (13) jeweils eine Energiehyperfläche betrachten und deswegen die dazugehörigen Atomenergien nach (13a) zusammenfassen müssen. Bei einer anderen Energiefläche müssen in der Regel andere $\mathcal{E}(K_j)$ -Werte berücksichtigt werden. Wir erinnern in diesem Zusammenhang zum Beispiel an das H_2O -Molekül [13], bei dem je nach Energiehyperfläche in der Assoziation $[\text{O} | \text{He}]$ ein Triplett- oder Singulett-Zustand des Heliums hineingeschrieben werden muß. Im ersten Falle befindet sich der Sauerstoff in $[\text{O} | \text{He}]$ ebenfalls in einem Triplett-Zustand (3P). Wie wir wissen [5], sind beide Zustände (Energiehyperflächen) bei der Stabilisierung des Systems O, H, H zum H_2O -Molekül beteiligt.

Entsprechend ihrer Herleitung sind die Übergänge (13) auf sogenannten Adiabatenflächen vorzunehmen [6]. Da sich Flächen gleicher Rasse nicht schneiden dürfen (Überkreuzungsverbot), so muß eine Überschneidung dadurch beseitigt werden, indem in einem weiteren Rechenschritt die betreffenden beiden Energieflächen zusammengefaßt betrachtet werden. Wir wollen auf diese Möglichkeiten in einer späteren Arbeit eingehen. Hier sei vorerst nur verlangt, daß beim Übergang (13) zur Energie einer Atomkonstellation die jeweilige Hyperfläche nicht verlassen wird, wobei im Falle von „Schnittpunkten“ die Stetigkeit der Ableitungen an dieser Stelle vorausgesetzt sei. Wie oben schon bemerkt, erhalten wir (bis auf das Überkreuzungsverbot) auf diese Weise die Schar der Energiehyperflächen in adiabatischer Näherung,

Wir wollen noch daraufhinweisen, daß der Übergang hier in zwei Schritten vorgenommen werden kann, indem zuerst die entsprechenden $R_{\lambda\mu}$ gegen Null gehen und zu den Teilvereinigungen (fiktive Atome) führen, danach dann die restlichen $R_{\lambda\mu}$ gegen unendlich gehen und auf diese Weise die Elektronenwechselwirkungen zwischen den Teilvereinigungen zum Verschwinden bringen. Nach dem ersten Schritt liegt in E eine Energiefunktion vor, die von geringerer Zentrigkeit (Grad der Assoziation) ist, als diejenige, von der ausgegangen wurde. Durch $R_{ab} \rightarrow 0$ zum Beispiel geht in (2) die Assoziation $[a | b | c | d]$ in $[ab | c | d]$ über.

4. Eine einfache Interpolationsformel (p -Näherung)

Wir wollen mit einer einfachen Interpolationsformel für E beginnen, die uns als Ausgangspunkt für spätere Verbesserungen dienen soll. Die Güte einer Interpolation hängt im wesentlichen davon ab, wieviel Informationen über die zu approximierende exakte Funktion verwendet worden sind und wie geschickt der Näherungsansatz gewählt worden ist. Das Letztere kann nicht so ohne weiteres genauer definiert werden und ist sehr davon abhängig, was über den analytischen Charakter der wirklichen Funktion bekannt ist. In der Regel gibt das Ergebnis im Vergleich zu den exakten Werten erst die Rechtfertigung für einen bestimmten Ansatz. Wir wollen hier versuchen den Ansatz einfach zu halten, wobei wir verlangen, daß seine analytische Form in der Grundstruktur von der Anzahl der Zentren (Atome) unabhängig ist. Als Beispiel sei etwa auf Integraltransformationen verwiesen, die bezüglich der verschiedenen Variablen von gleicher mathematischer Gestalt sind. Physikalisch bedeutet unsere Forderung der mathematischen Strukturinvarianz gegenüber N , daß die Ursachen der atomaren Wechselwirkungen immer von den Elektronen herrühren, die sich bevorzugt um die

Atomkerne herum aufhalten und daß somit das Phänomen der chemischen Bindung zwar graduell verschieden sein kann, aber in seiner analytischen Darstellung immer im wesentlichen die gleichen Elemente enthält. Nicht nur, daß etwa eine O-H-Bindung oder eine CH₃-Gruppe in allen Verbindungen die wesentlichsten Eigenschaften beibehält, sondern auch zwischen der O-H- und C-H-Bindung bestehen gewisse Gemeinsamkeiten, die sich etwa in dem gleichen Morse-Ansatz für die Energiekurve und verschiedenen Parametern darin zeigen. Mit anderen Worten: eine Interpolationsformel muß bezüglich ihres mathematischen Aufbaues für alle N -Werte konstruiert werden können.

Verlangen wir, daß für eine solche Beziehung die Bedingung (13) erfüllt ist, so läßt sich dies in folgender Weise durchführen: Als einfachsten Ansatz setzen wir

$$E \approx \tilde{E} = \sum_{K=1}^{A_N} \mathcal{E}(K) B_K, \quad (15)$$

wobei, wegen (13), die B_K die folgenden Relationen

$$\lim_{[L]} B_K = \delta_{KL} \quad (15a)$$

erfüllen müssen. Diese B_K sind Funktionen der $R_{\lambda\mu}$. Setzen wir weiter

$$\Pi_K = \prod_{\lambda, \mu}^{[K]} p_{\lambda\mu}(R_{\lambda\mu}) \quad (16)$$

mit vorerst beliebigen Funktionen $p_{\lambda\mu}(R_{\lambda\mu})$ mit den folgenden Eigenschaften

$$\lim_{R \rightarrow 0} p(R) = 0 \quad (17a)$$

$$p(R) \geq 0 \quad (17b)$$

$$\lim_{R \rightarrow 0} p(R) = \infty, \quad (17c)$$

so erfüllt \tilde{E} in (15) die Beziehung (13), wenn

$$B_K = \frac{\Pi_K}{\sum_{L=1}^{A_N} \Pi_L} \quad (18)$$

gesetzt wird und das Produkt der $p_{\lambda\mu}$ in (16) nur mit denjenigen $p_{\lambda\mu}$ gebildet wird, die sich in der Atomassoziation $[K]$ zwischen Atomen λ und μ von verschiedenen Teilvereinigungen ergeben. Für $N = 3$ haben die Π_K nach (1) und (16) die folgenden Formen

$$\begin{array}{ll} 1. [abc]: \Pi_1 = 1 & 4. [c | ab]: \Pi_4 = p_{ac} p_{bc} \\ 2. [a | bc]: \Pi_2 = p_{ab} p_{ac} & 5. [a | b | c]: \Pi_5 = p_{ab} p_{ac} p_{bc} \\ 3. [b | ac]: \Pi_3 = p_{ab} p_{bc} & \end{array} \quad (19)$$

Daneben treffen wir noch die Verabredung, daß in jedem Falle $\Pi_L = 1$ ist, wenn $[L]$ die Assoziation vom Grade 1 ist. Wegen (18) folgt noch allgemein

$$\sum_{K=1}^{A_N} B_K = 1. \quad (20)$$

Die Relationen (15) mit (15a) und (20) lassen sich im Rahmen der Störungsrechnung interpretieren [12], worauf wir hier aber nicht eingehen wollen. Wegen (20)

stellt (15) eine $R_{\lambda\mu}$ -abhängige Mittelwertbildung der Atomassoziationsenergien $\mathcal{E}(K)$ dar, für die noch zusätzlich (15a) erfüllt ist. Wie man leicht erkennt, erfüllt die Gl. (15) die Forderung (13), wenn die B_K nach (18) und (16) aufgebaut werden, und die $p_{\lambda\mu}$ -Funktionen (17) befriedigen.

Darüber hinaus ist auch die obige Forderung an den mathematischen Aufbau erfüllt, denn lassen wir zum Beispiel das Atom c im Falle $N = 3$ nach Unendlich gehen, so geht \tilde{E} in diesem Falle (15) über in

$$\tilde{E} = \frac{\mathcal{E}(c|ab) + p_{ab} \mathcal{E}(a|b|c)}{1 + p_{ab}}, \quad (21)$$

was sich wegen (13) in der folgenden Form schreiben läßt

$$\tilde{E} = \mathcal{E}(c) + \frac{\mathcal{E}(ab) + p_{ab} \mathcal{E}(a|b)}{1 + p_{ab}}. \quad (21a)$$

So wie es sein muß, tritt die Energie $\mathcal{E}(c)$ des freien Atoms c additiv auf und das zweite Glied der rechten Seite ist genau der Ausdruck, der für $N = 2$ nach den Vorschriften (16) und (18) erhalten wird. Ganz allgemein gilt

$$\lim_{c \rightarrow \infty} \tilde{E}^{(N)} = \mathcal{E}(c) + \tilde{E}^{(N-1)} \quad (22)$$

wenn $\tilde{E}^{(N)}$ der Ausdruck für die Elektronenenergie nach (15) bedeutet, und N Atome vorliegen, wobei die B_K nach obiger Vorschrift gebildet werden.

Der Ansatz (15) besitzt aber noch eine andere richtige Eigenschaft. Liegen vier Atome a, b, c und d vor und entfernt man a, b bzw. c, d voneinander, wobei die Abstände $a-b$ und $c-d$ endlich bleiben, also

$$\begin{aligned} R_{ab} &= \text{endlich} & R_{ac} &\rightarrow \infty & R_{bc} &\rightarrow \infty \\ R_{cd} &= \text{endlich} & R_{ad} &\rightarrow \infty & R_{bd} &\rightarrow \infty, \end{aligned} \quad (23)$$

so nimmt $\tilde{E}^{(4)}$ die Form an

$$\lim \tilde{E}^{(4)} = \frac{\mathcal{E}(ab|cd) + p_{cb} \mathcal{E}(a|b|cd) + p_{ca} \mathcal{E}(ab|c|d) + p_{ab} p_{ca} \mathcal{E}(a|b|c|d)}{1 + p_{ab} + p_{ca} + p_{ab} p_{ca}}, \quad (24)$$

die sich auch wie folgt schreiben läßt

$$\lim \tilde{E}^{(4)} = \frac{\mathcal{E}(ab) + p_{ab} \mathcal{E}(a|b)}{1 + p_{ab}} + \frac{\mathcal{E}(cd) + p_{ca} \mathcal{E}(c|d)}{1 + p_{ca}}, \quad (24a)$$

wenn man wieder (13a) beachtet. In Übereinstimmung mit dem Übergang (23) läßt sich (24a) auch schreiben

$$\lim \tilde{E}^{(4)} = \tilde{E}^{(2)}(ab) + \tilde{E}^{(2)}(cd). \quad (25)$$

Auch hier kann man zeigen, daß wieder allgemein gilt

$$\lim \tilde{E}^{(N)} = \tilde{E}^{(N-\sigma)} + \tilde{E}^{(\sigma)}, \quad (26)$$

wenn von den N Atomen σ Atome entfernt werden, wobei diese, sowie der Rest unter sich, in endlichen Abständen verbleiben. Aus (26) folgt weiter

$$\lim \tilde{E}^{(N)} = \tilde{E}^{(\sigma_1)} + \tilde{E}^{(\sigma_2)} + \dots + \tilde{E}^{(\sigma_j)}, \quad (26a)$$

wenn

$$\sum_{i=1}^j \sigma_i = N. \quad (26b)$$

Wird nun ein Atom in (26) entfernt, so geht (26) in (22) über.

Da bei dieser Darstellung (15) mit den B_K nach (18) und (16) das Verhalten der $p_{\lambda\mu}$ -Funktionen die entscheidende Rolle spielt, haben wir diese Form der Interpolation als p -Näherung bezeichnet, um sie gegenüber anderen Fassungen zu unterscheiden, die wir später diskutieren werden.

Eine Bestimmung von $p_{\lambda\mu}$ ist hier ebenfalls möglich, indem wir setzen

$$\tilde{E}^{(2)} \equiv E^{(2)} . \quad (27)$$

Daraus folgt, wegen (21) und (21a)

$$E^{(2)} = E = \frac{\mathcal{E}(ab) + p_{ab} \mathcal{E}(a|b)}{1 + p_{ab}} \quad (27a)$$

und daraus weiter, nach p_{ab} aufgelöst,

$$p_{ab}(R_{ab}) = \frac{E - \mathcal{E}(ab)}{\mathcal{E}(a|b) - E} . \quad (27b)$$

Auf diese Weise haben wir erreicht, daß nicht nur Punkte auf der Energiehyperfläche, sondern auch Kurven zur Interpolation herangezogen worden sind. Es handelt sich um Energiekurven zweiatomiger Systeme, die mit der Energiefläche der gesamten Elektronenenergie bei bestimmten Kernkonstellationen zusammenfallen.

Da bei fast allen Energiekurven die Ungleichungen

$$E < \mathcal{E}(a|b); \quad E > \mathcal{E}(ab) \quad (28)$$

erfüllt sind, so befriedigt p_{ab} nach (27b) alle Bedingungen (17).

5. Eine verbesserte p -Näherung (pq -Approximation)

Die im vorigen Abschnitt angegebene Interpolationsformel berücksichtigt noch nicht alle Informationen, die wir, ausgehend von den Atomassoziationen und den bekannten Energien $E^{(2)}$, besitzen. Es sind besonders noch zwei Punkte, die mit dem Ansatz (15) und den Beziehungen (16), (17) und (18) nicht erfaßt werden:

I. Gehen einige $R_{\lambda\mu}$ gegen Null, während die anderen Kernabstände endlich bleiben, so sollte gefordert werden, daß das durch diesen Grenzübergang erhaltene System mit einer Energie \tilde{E} approximiert wird, deren analytische Form sich auch ergeben hätte, wenn \tilde{E} sogleich nach der allgemeinen Vorschrift aufgebaut worden wäre.

II. Im Einklang mit der im Abschnitt 2 geforderten eindeutigen Darstellung der Energie durch die Atomassoziationen ist zu verlangen, daß in \tilde{E} beim Übergang $R_{ij} \rightarrow 0$ oder $R_{\lambda j} \rightarrow 0$ die entsprechende Ausgangsassoziation verschwindet.

Wir wollen die Situation durch einige Beispiele erläutern. Betrachten wir etwa drei Atome a , b und c , so geht die Energie nach (15), (16), (17) und (18) beim Übergang $R_{ac} \rightarrow 0$ in die Form über

$$\lim_{R_{ac} \rightarrow 0} \tilde{E}^{(3)} = \frac{\mathcal{E}(abc) + p_{ab}(R_{b,ac}) p_{bc}(R_{b,ac}) \mathcal{E}(b|ac)}{1 + p_{ab}/R_{b,ac} p_{bc}(R_{b,ac})} . \quad (29)$$

Durch diesen Übergang ist $R_{ab} = R_{bc}$ geworden. Andererseits ist nach I zu verlangen, daß

$$\lim_{R_{ac} \rightarrow 0} \tilde{E}^{(3)} = \tilde{E}^{(2)}(b,ac) = \frac{\mathcal{E}(abc) + p_{b,ac}(R_{b,ac}) \mathcal{E}(b|ac)}{1 + p_{b,ac}(R_{b,ac})} \quad (30)$$

gilt, wobei sich, wegen (27b), die $p_{b,ac}$ -Funktion aus

$$p_{b,ac}(R_{b,ac}) = \frac{E^{(2)} - \mathcal{E}(abc)}{\mathcal{E}(b|ac) - E^{(2)}} \quad (31)$$

berechnet. Setzen wir als Abkürzung die Teilvereinigung $ac = a'$, so ist $E^{(2)}$ in (31) die Energie des zweiatomigen Systems $b - a'$ als Funktion des Abstandes $R_{b,a'}$. Durch Vergleich von (30) und (29) erhält man aber die Gleichung

$$p_{ab}(R_{b,ac}) p_{bc}(R_{b,ac}) = (R_{b,ac}) \quad (32)$$

die bestenfalls näherungsweise erfüllt sein könnte. Stellen wir uns also auf den Standpunkt, daß zum Aufbau der Interpolationsformel neben den Energien der Atomassoziationen alle Energiekurven zweiatomiger Systeme herangezogen werden sollen, die aus dem ursprünglichen System durch Grenzübergänge $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ erhalten werden können, so zeigt (32), daß diese Konzeption noch nicht vollständig durchgeführt worden ist.

Lassen wir etwa bei vier Atomen a, b, c und d den Abstand R_{ca} gegen Null gehen, so treten neben der schon bekannten p -Funktion p_{ab} noch die Funktionen $p_{a,ca}$ und $p_{b,ca}$ auf, die nach (15) bis (18) nicht definiert sind.

Zum Punkt II lassen wir im System a, b und c das Atom b in den Schwerpunkt von a und c übergehen ($R_{b,ac} \rightarrow 0$). Wie man aus (19) ersieht, verschwindet in (15) nicht die Assoziation $[b | ac]$. Würde man dagegen gleich von Anfang an das Atom b in dieser Lage zu den anderen beiden Atomen a und c vorfinden, und die verschiedenen Assoziationen zu dieser Kernkonstellation bilden, so würde man bemerken, daß $[abc]$ und $[b | ac]$ am gleichen Punkt im Raum definiert sind und die Bildungsvorschrift (Abschnitt 1) für $[b | ac]$ automatisch zu $[abc]$ führt. Aus diesem Grunde wird in Punkt II verlangt, daß in der Assoziationendarstellung $[b | ac]$ verschwindet, oder, wie man auch sagen kann, $[b | ac]$ durch $[abc]$ ersetzt wird. Diese Ersetzung findet freilich nur für $R_{b,ac} \rightarrow 0$ statt; für $R_{b,ac} \neq 0$ ist selbstverständlich auch die Assoziation $[b | ac]$ in $\tilde{E}^{(3)}$ vertreten, denn für $R_{ac} \rightarrow 0$, $R_{ab} \rightarrow \infty$ und $R_{bc} \rightarrow \infty$ geht ja $\tilde{E}^{(3)}$ in $\mathcal{E}(b | ac)$ über. Der Übergang $R_{b,ac} \rightarrow 0$ aber dagegen ist mit dem obigen Grenzübergang nicht verträglich.

Die Ersetzung von $[b | ac]$ durch $[abc]$ kann so verstanden werden, daß für $R_{b,ac} \rightarrow 0$ die Assoziation $[b | ac]$ durch ihre Übergangsassoziation $[abc]$ vertreten wird, welche gerade durch den Übergang $R_{b,ac} \rightarrow 0$ definiert ist (man vgl. Abschnitt 2). Wie man aus (8) und (9) ersieht, zusammen mit Punkt II, gilt diese Aussage allgemein. Eine Verbesserung der p -Interpolation könnte daher auf einfachste Weise so vorgenommen werden, daß in (15) und (16) im Zähler eine Linearkombination der Π_K eingeführt wird, die das Gewünschte leistet, indem je nach Übergang $R_{ij} \rightarrow 0$ die entsprechende Übergangsassoziation für ihre Ausgangsassoziation eintritt. Wir setzen also

$$\Gamma_K = \sum_L \Pi_L \sigma_L^K ; \quad K [L] \quad (33)$$

und haben als neues B_K

$$\hat{B}_K = \frac{\Gamma_K}{\sum_{M=1}^{AN} \Gamma_M} \quad (34)$$

Damit ist, wegen (34), wieder (20) erfüllt.

$$\sum_{K=1}^{A_N} \hat{B}_K = 1 . \quad (35)$$

Um die gewünschte Linearkombination der Π_K nur im Zähler von

$$\tilde{E}^{(N)} = \sum_{K=1}^{A_N} \mathcal{E}(K) \hat{B}_K = \frac{\sum_{K=1}^{A_N} \mathcal{E}(K) \Gamma_K}{\sum_{K=1}^{A_N} \Gamma_K} \quad (36)$$

zu erreichen, setzen wir

$$\sum_{K=1}^{A_N} \Gamma_K = \sum_{K=1}^{A_N} \Pi_K , \quad (37)$$

und können diese Beziehung durch die Forderung

$$\sum_K \sigma_L^K = 1 ; \quad K [' L \quad (38)$$

erfüllen, wie man aus (33) erkennt. Diese Formeln stellen eine sinnvolle Erweiterung der p -Interpolation dar, denn wenn z. B.

$$\sigma_L^K = \delta_{KL} \quad (39)$$

ist, so geht (36) wieder in die ursprüngliche Form (15) über, die sich wegen (18) auch wie folgt schreiben läßt

$$\tilde{E}^{(N)} = \frac{\sum_K \mathcal{E}(K) \Pi_K}{\sum_K \Pi_K} . \quad (p\text{-Näherung}) \quad (40)$$

Wir haben also jetzt mit (36), (33) und (37) für $\tilde{E}^{(N)}$ eine erweiterte Darstellung gefunden:

$$\tilde{E}^{(N)} = \frac{\sum_L \sum_{K=1}^{A_N} \mathcal{E}(K) \Pi_L \sigma_L^K}{\sum_K \Pi_K} ; \quad K [' L . \quad (41)$$

Setzen wir noch als Abkürzung

$$\hat{\mathcal{E}}(L) = \sum_{K=1}^{A_N} \mathcal{E}(K) \sigma_L^K , \quad (42)$$

so nimmt (41) die Form an

$$\tilde{E}^{(N)} = \frac{\sum_L \hat{\mathcal{E}}(L) \Pi_L}{\sum_{K=1}^{A_N} \Pi_K} , \quad (43)$$

die, im Vergleich zu (40), an Stelle der $\mathcal{E}(K)$ die $\hat{\mathcal{E}}(K)$ nach (42) stehen hat, welche wegen (42) eine Mittelwertbildung aller $\mathcal{E}(K)$ darstellen, wobei die σ_L^K die Rolle von Gewichtsfunktionen spielen. Ein Spezialfall davon stellt dann (39) dar.

Wegen (33), (37) und (38) ergibt sich \hat{B}_K von (34) zu

$$\hat{B}_K = \frac{\sum_L \Pi_L \sigma_L^K}{\sum_L \Pi_L} ; \quad K [' L . \quad (44)$$

Damit für dieses \hat{B}_K ebenfalls die Beziehung (15a) erfüllt ist, also der Zusammenhang

$$\lim_{[M]} B_K = \delta_{KM} , \quad (45)$$

muß für die σ_L^K gelten

$$\lim_{[M]} \sigma_L^K = \begin{cases} 1 & \text{wenn } L = K = M \\ 0 & \text{wenn } M = L \neq K \\ \text{endlich in allen anderen Fällen.} \end{cases} \quad (46)$$

Wenn man die Form der Π_K nach (16) beachtet und berücksichtigt, daß noch folgende Beziehungen für die Π_K existieren

$$\lim_{[K]} \Pi_L = \begin{cases} \lim_{[K]} \Pi_K = \infty & K = L \\ 0 & K \neq L \end{cases} , \quad (47)$$

wobei der Übergang $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ zuerst vorgenommen werden soll.

Um nun eine Form von σ_L^K zu finden, erfüllen wir zuerst einmal die Beziehung (38) und schreiben

$$\sigma_L^K = \frac{\gamma_K}{\sum_M \gamma_M} ; \quad M \not\equiv L ; \quad K \not\equiv L . \quad (48)$$

Als nächstes soll (46) gelten. Verlangen wir von den γ_K , daß

$$\lim_{[K]} \gamma_K = \begin{cases} \lim_{[K]} \gamma_K = \infty & K = L \\ 0 & K \neq L \end{cases} , \quad (49)$$

wobei wieder der Übergang $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ zuerst stattfinden soll, so erhalten wir für σ_L^K nach (48)

$$\lim_{[M]} \sigma_L^K = \begin{cases} 1 ; M = K = L \\ 0 ; \text{ in allen anderen Fällen} \end{cases} ; \quad K \not\equiv L ; \quad M \not\equiv L , \quad (50)$$

was mit (46) übereinstimmt, wenn dort der endliche Wert ebenfalls Null ist. Da $\sigma_L^K = 0$ sein soll, wenn $K \not\equiv L$ nicht erfüllt ist, so ist auch die Definition (48) dementsprechend zu erweitern. Damit entfällt wiederum die Erweiterung der Beziehungen (46) und (50) auf Fälle, bei denen nicht $M \not\equiv L$ ist, denn im Zähler von Gl. (44) fallen alle Γ_L weg, für die $K \not\equiv L$ nicht erfüllt ist, so daß wegen (47) die Beziehung (45) für alle M gültig bleibt und somit im σ_L^K -Verhalten nur die Fälle $M \not\equiv L$ betrachtet zu werden brauchen.

γ_K und Π_K genügen also den gleichen Funktionalgleichungen. Während aber die Π_K nach (6) aus Funktionen aufgebaut wurden, die nur von den Kernabständen $R_{\lambda\mu}$ abhängen, müssen die γ_K Funktionen der Abstände R_{ij} [vgl. (7)] sein, wenn wir die Forderung II erfüllen wollen.

Ein einfacher Ansatz für γ_K , der mit (48), (49) und (50) im Einklang steht, kann mit bestimmten Funktionen q_{ij} (R_{ij}) gebildet werden und lautet:

$$\gamma_K = \begin{cases} \prod_{i,j}^{[K]} q_{ij} & (1 < \bar{A}_K < N) \\ 1 & (\text{wenn } \bar{A}_K = 1 \text{ bzw. } N) \end{cases} . \quad (51)$$

Die Bildung von γ_K im ersten Falle hat große Ähnlichkeit mit der Vorschrift (16) und besagt, daß alle diejenigen $q_{K_i K_j}$ im Produkt auftreten sollen, die sich in der Assoziation $[K]$ zwischen Teilvereinigungen (oder zwischen Atomen und Teilvereinigungen) bilden lassen. So hat zum Beispiel das γ_K von $[a | bc | d]$ die Form $\gamma_K = q_{a,bc} q_{a,bc}$, dagegen ist $\gamma_L = 1$, wenn $[L] = [a | b | c | d]$, oder $[abcd]$.

Damit (49) und somit auch (45) erfüllt wird, muß für die q -Funktionen gelten

$$\lim_{R \rightarrow \infty} |q(R)| = \infty. \quad (52a)$$

Verlangen wir darüber hinaus noch die Befriedigung der Forderung II, so müssen die q -Funktionen für $R_{ij} \rightarrow 0$ verschwinden

$$\lim_{R_{ij} \rightarrow 0} q_{ij}(R_{ij}) = 0. \quad (52b)$$

Wie man aus (41), zusammen mit (48) und (51), erkennt, verschwindet dann auch für $R_{ij} \rightarrow 0$ die entsprechende Ausgangsassoziation, wie in Punkt II verlangt, und wird wegen (38) und (48) durch ihre Übergangsassoziationen ersetzt.

Wir wollen noch feststellen, daß

$$\sigma_K^K = 1 \text{ (wenn } [K] = [a | b | c | \dots | N |]) \quad (53)$$

gilt, wenn $[K]$ die Assoziation der getrennten Atome ($\bar{A}_K = N$) bedeutet. Dies folgt unter Berücksichtigung von (48) und (51), sowie unter Beachtung der Sätze β) und γ) in Abschnitt 2. Die Gl. (53) ist im Einklang mit (38) und (50).

Bemerkenswert ist noch, daß man in (51) auch $\gamma_K = \text{const}$ für $\bar{A}_K = 1$; N verlangen kann, da dies keinen Einfluß auf die Erfüllung der Forderungen an γ_K und σ_L^K hat. Bildet man σ_L^K für $[K] = [abc \dots N]$, so sieht man, unter Beachtung des Satzes α) (Abschnitt 2), daß sich diese Konstante im Zähler und Nenner von σ_L^K weghebt und wieder die alte Form für σ_L^K resultiert, wobei die q_{ij} nur bis auf eine beliebige Konstante, die auf das Verhalten von γ_K in (49) keinen Einfluß hat, verschieden sind. Auf die gleiche Weise ergibt sich ebenfalls die Gl. (53), da für $[K] = [a | b | c | \dots | N]$ Zähler und Nenner in (48) gleich werden, unabhängig davon ob $\gamma_K = 1$ oder const .

Wir wollen die bisher diskutierten Formeln an zwei Beispielen näher erläutern. Da die Darstellungen als Basis die p - und q -Funktionen enthalten, wollen wir von einer pq -Interpolation sprechen.

Für $N = 3$ (Atome a, b, c) ergeben sich die folgenden Ausdrücke für die Γ_K , wenn wir die Atomassoziationen nach (1) numerieren.

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= 1 + \frac{p_{ab} p_{ac}}{1 + q_{a, bc}} + \frac{p_{bc} p_{ba}}{1 + q_{b, ac}} + \frac{p_{ac} p_{cb}}{1 + q_{c, ab}} \\ \Gamma_2 &= \frac{p_{ab} p_{ac} q_{a, bc}}{1 + q_{a, bc}} \\ \Gamma_3 &= \frac{p_{bc} p_{ba} q_{b, ac}}{1 + q_{b, ac}} \\ \Gamma_4 &= \frac{p_{ac} p_{cb} q_{c, ab}}{1 + q_{c, ab}} \\ \Gamma_5 &= p_{ab} p_{ac} p_{bc}. \end{aligned} \quad (54)$$

Wir schreiben noch die Γ_K nach (2) auf ($N = 4$). Hier erhält man die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= 1 + \frac{p_{ab} p_{ac} p_{ad}}{1 + q_{a, bcd}} + \frac{p_{ab} p_{bc} p_{bd}}{1 + q_{b, acd}} + \frac{p_{ac} p_{bc} p_{cd}}{1 + q_{c, abd}} + \frac{p_{ad} p_{bd} p_{dc}}{1 + q_{d, abc}} + \\ &+ \frac{p_{ac} p_{ad} p_{bc} p_{bd}}{1 + q_{ab, cd}} + \frac{p_{ab} p_{ad} p_{cb} p_{cd}}{1 + q_{ac, bd}} + \frac{p_{ab} p_{ac} p_{bd} p_{dc}}{1 + q_{ad, bc}} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{p_{cb} p_{ac} p_{ad} p_{bd} p_{cd}}{1 + q_a, bcd + q_d, abc + q_a, bc q_d, bc} + \frac{p_{ab} p_{bc} p_{bd} p_{ad} p_{cd}}{1 + q_b, acd + q_d, abc + q_b, ac q_d, ac} + \\
& + \frac{p_{bc} p_{ac} p_{cd} p_{bd} p_{ad}}{1 + q_c, abd + q_d, abc + q_c, ab q_d, ab} + \frac{p_{ab} p_{bd} p_{bc} p_{ac} p_{cd}}{1 + q_b, acd + q_c, abd + q_b, ad q_c, ad} + \\
& + \frac{p_{ab} p_{ad} p_{ac} p_{bc} p_{cd}}{1 + q_a, bcd + q_c, abd + q_a, bd q_c, bd} + \frac{p_{ac} p_{ad} p_{ab} p_{bc} p_{bd}}{1 + q_a, bcd + q_b, acd + q_a, cd q_b, cd} \\
\Gamma_2 = & \frac{p_{ab} p_{ac} p_{ad} q_a, bcd}{1 + q_a, bcd} + \frac{p_{ab} p_{ac} p_{ad} p_{bd} p_{cd} q_a, bcd}{1 + q_a, bcd + q_d, abc + q_a, bc q_d, bc} + \\
& + \frac{p_{ab} p_{ad} p_{ac} p_{bc} p_{cd} q_a, bcd}{1 + q_a, bcd + q_c, abd + q_a, bd q_c, bd} + \frac{p_{ac} p_{ad} p_{ab} p_{bc} p_{bd} q_a, bcd}{1 + q_a, bcd + q_b, acd + q_a, cd q_b, cd} \\
\Gamma_3 = & \frac{p_{ab} p_{bc} p_{bd} q_b, acd}{1 + q_b, acd} + \frac{p_{ab} p_{bc} p_{bd} p_{ad} p_{cd} q_b, acd}{1 + q_b, acd + q_d, abc + q_b, ac q_d, ac} + \\
& + \frac{p_{ab} p_{bd} p_{bc} p_{ac} p_{cd} q_b, acd}{1 + q_b, acd + q_c, abd + q_b, ad q_c, ad} + \frac{p_{ac} p_{ad} p_{ab} p_{bc} p_{bd} q_b, acd}{1 + q_b, acd + q_a, bcd + q_a, cd q_b, cd} \\
\Gamma_4 = & \frac{p_{ac} p_{bc} p_{dc} q_c, abd}{1 + q_c, abd} + \frac{p_{bc} p_{ac} p_{cd} p_{bd} p_{ad} q_c, abd}{1 + q_c, abd + q_d, abc + q_c, ba q_d, ba} + \\
& + \frac{p_{ab} p_{bd} p_{bc} p_{ac} p_{cd} q_c, abd}{1 + q_b, acd + q_c, abd + q_b, ad q_c, ad} + \frac{p_{ab} p_{ad} p_{ac} p_{bc} p_{cd} q_c, abd}{1 + q_a, bcd + q_c, abd + q_a, bd q_c, bd} \\
\Gamma_5 = & \frac{p_{ad} p_{bd} p_{cd} q_d, abc}{1 + q_d, abc} + \frac{p_{ab} p_{ac} p_{ad} p_{bd} p_{cd} q_d, abc}{1 + q_a, bcd + q_d, abc + q_a, bc q_d, bc} + \\
& + \frac{p_{ab} p_{bc} p_{bd} p_{ad} p_{cd} q_d, abc}{1 + q_b, acd + q_d, abc + q_b, ac q_d, ac} + \frac{p_{bc} p_{ac} p_{cd} p_{bd} p_{ad} q_d, abc}{1 + q_c, abd + q_d, abc + q_c, ab q_d, ab} \\
\Gamma_6 = & \frac{p_{ac} p_{cd} p_{bc} p_{bd} q_{ab}, cd}{1 + q_{ab}, cd} \\
\Gamma_7 = & \frac{p_{ab} p_{ad} p_{bc} p_{cd} q_{ac}, bd}{1 + q_{ac}, bd} ; \quad \Gamma_8 = \frac{p_{ab} p_{ac} p_{bd} p_{cd} q_{ad}, bc}{1 + q_{ad}, bc} \\
\Gamma_9 = & \frac{p_{ab} p_{ac} p_{ad} p_{bd} p_{cd} q_a, bc q_d, bc}{1 + q_a, bcd + q_d, abc + q_a, bc q_d, bc} ; \quad \Gamma_{10} = \frac{p_{ab} p_{bc} p_{bd} p_{ad} p_{cd} q_b, ac q_d, ac}{1 + q_b, acd + q_d, abc + q_b, ac q_d, ac} \\
\Gamma_{11} = & \frac{p_{bc} p_{ac} p_{cd} p_{bd} p_{ad} q_c, ab q_d, ab}{1 + q_c, abd + q_d, abc + q_c, ab q_d, ab} \\
\Gamma_{12} = & \frac{p_{ab} p_{bd} p_{bc} p_{ac} p_{cd} q_b, ad q_c, ad}{1 + q_b, acd + q_c, abd + q_b, ad q_c, ad} \\
\Gamma_{13} = & \frac{p_{ab} p_{ad} p_{ac} p_{bc} p_{cd} q_a, bd q_c, bd}{1 + q_a, bcd + q_c, abd + q_a, bd q_c, bd} \\
\Gamma_{14} = & \frac{p_{ac} p_{ad} p_{ab} p_{bc} p_{bd} q_a, cd q_b, cd}{1 + q_a, bcd + q_b, acd + q_a, cd q_b, cd} \\
\Gamma_{15} = & p_{ab} p_{ac} p_{ad} p_{bc} p_{bd} p_{cd} .
\end{aligned} \tag{55}$$

Für $N \geq 5$ empfiehlt sich, beim Aufschreiben der Γ_K -Ausdrücke nach (33) von der Matrixschreibweise Gebrauch zu machen

$$\Gamma = \Pi \sigma , \tag{56}$$

wobei σ die Matrix der Elemente σ_L^K darstellt, von denen einige, wegen $\sigma_L^K = 0$ bei Nichterfüllung von $K \Gamma' L$, von vornherein verschwinden. Γ und Π sind Zeilenvektoren der Komponenten Γ_K und Π_L .

Bei den angegebenen Beispielen für $N = 3$ und 4 sieht man, daß wegen (52b) die Forderung II erfüllt wird. Offen bleibt dabei allerdings noch die Bestimmung von q , die offensichtlich nicht so leicht wie die der p -Funktionen nach (31) möglich ist. Um aber den Einfluß der q auf die Interpolation in irgendeiner sinnvollen Weise zu studieren, wurde in einer früheren Arbeit [12] in krasser Übertreibung von (52a) und (52b) gesetzt

$$q(0) = 0; \quad q(R) = \infty; \quad (R > 0), \quad (57)$$

was allerdings, wegen der nun vorliegenden Unstetigkeit der q -Funktion, nur dann möglich ist, wenn die Atome bestimmte Raumlagen einnehmen, die nur einen der beiden Fälle in (57) verwenden, ohne einen Übergang des R von Null nach endlichen Werten notwendig zu machen. Dies ist z. B. bei der Betrachtung des H_3 -Systems möglich, wenn nur die lineare Konstellation



betrachtet wird, bei der $R_{ab} = R_{bc}$ gilt. Für bestimmte R_{ab} -Werte wird dann damit auch der Übergangszustand erfaßt. Nach den bisherigen Erfahrungen [7] scheint dieser bei 1,80 – 1,90 at. E. zu liegen. Bei diesem Wert hat das lineare Gebilde ein Energieminimum, welches um etwa $80 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$ * tiefer liegt als die

Energie der getrennten Atome, welche $-941,565 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}} = -1,5$ at. E. beträgt.

Die oben erwähnten Rechnungen zeigten, daß nach der p -Näherung noch kein Minimum des linearen Systems erhalten wird, obwohl für größere Kernabstände die Energiefunktion schon recht gut angenähert wird, soweit ein Vergleich mit den bisher bekannten Rechnungen [14] möglich (und erlaubt) ist. Die pq -Approximation [12] liefert dagegen schon bei etwa 1,9 at. E. ein Minimum von -94 bis $-100 \frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}$ gegenüber den getrennten Atomen. Da die Potentialkurve der H_2 -Moleküle für größere Kernabstände nicht sehr genau bekannt ist, sind auch die hier angegebenen Rechnungen, die die Potentialkurve auch an diesen Stellen benötigen [Bestimmung von p nach (31)], mit undurchsichtigen Fehlern behaftet. Dennoch darf wohl daraus geschlossen werden, daß die Einführung von q prinzipiell eine Verbesserung der Interpolationsformeln darstellt.

Man könnte nun daran denken, eine Bestimmung von q in der Weise vorzunehmen, daß man auch noch die Forderung I erfüllt. Ein solcher Weg, der prinzipiell gangbar ist, führt auf Schwierigkeiten, die mit der Definition von p nach (31) zusammenhängen. Um dies zu zeigen, betrachten wir den Fall dreier Zentren ($N = 3$). Nach (34) und (56) erhalten wir

$$H = [H_1 H_2 H_3 H_4 H_5]; \quad \sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1^1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sigma_2^1 & \sigma_2^2 & 0 & 0 & 0 \\ \sigma_3^1 & 0 & \sigma_3^3 & 0 & 0 \\ \sigma_4^1 & 0 & 0 & \sigma_4^4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \sigma_5^5 \end{bmatrix} \quad (59)$$

* Es handelt sich dabei um eine obere Grenze.

mit

$$\begin{aligned}
 \sigma_1^1 &= 1 \\
 \sigma_2^1 &= \frac{1}{1 + q_{a,bc}} & \sigma_2^2 &= \frac{q_{a,bc}}{1 + q_{a,bc}} \\
 \sigma_3^1 &= \frac{1}{1 + q_{b,ac}} & \sigma_3^3 &= \frac{q_{b,ac}}{1 + q_{b,ac}} \\
 \sigma_4^1 &= \frac{1}{1 + q_{c,ab}} & \sigma_4^4 &= \frac{q_{c,ab}}{1 + q_{c,ab}} & \sigma_5^5 &= 1 \quad .
 \end{aligned} \tag{59a}$$

Lassen wir jetzt $R_{bc} \rightarrow 0$ gehen, so gehen auch nach (19) die Π_3 , Π_4 und Π_5 nach Null und die Energie des so resultierenden zweizentrierten Systems ergibt sich in der Form

$$E^{(2)}(a, bc) = \frac{\mathcal{E}(abc) \Gamma_1 + \mathcal{E}(a|bc) \Gamma_2}{1 + p_{ab}(R_{a,bc}) p_{c,c}(R_{a,bc})} . \tag{60}$$

Wir haben also einen analogen Übergang wie in (29) (30) vorgenommen. Da wir aber jetzt noch die q -Funktionen eingebaut haben, so unterscheidet sich (60) von (29), denn die Γ_1 und Γ_2 ergeben sich nach (59) und (59a) zu

$$\Gamma_1 = \Pi_1 \sigma_1^1 + \Pi_2 \sigma_2^1 = 1 + \frac{p_{ab}(R_{a,bc}) p_{ac}(R_{a,bc})}{1 + q_{a,bc}(R_{a,bc})} \tag{61}$$

$$\Gamma_2 = \Pi_2 \sigma_2^2 \equiv (\Gamma_1 - 1) q_{a,bc}(R_{a,bc}) = \frac{p_{ab}(R_{a,bc}) p_{ac}(R_{a,bc}) q_{a,bc}(R_{a,bc})}{1 + q_{a,bc}(R_{a,bc})} ,$$

wenn R_{bc} Null geworden ist. Wir können diesen Vorgang bildlich durch



darstellen. Das resultierende Gebilde ist das Zweizentrensysteem



Entsprechend (62) können die in der Forderung II vorliegenden Übergänge etwa durch



beschrieben werden ($R_{a,bc} \rightarrow 0$). Analoge Übergänge sind $R_{b,ac} \rightarrow 0$ oder $R_{c,ab} \rightarrow 0$. Genauso wie in (30) muß nach Forderung I die Form (60) mit

$$\tilde{E}^{(2)} = \frac{\mathcal{E}(abc) + p_{a,bc}(R_{a,bc}) \mathcal{E}(a|bc)}{1 + p_{a,bc}(R_{a,bc})} \tag{65}$$

übereinstimmen, was in der p -Näherung zu (32) führte. In der pq -Approximation erhalten wir durch Vergleich von (60) und (65) zwei Gleichungen

$$\frac{1 + \frac{pp}{1+q}}{1 + pp} = \frac{1}{1 + \hat{p}} \tag{66a}$$

$$\frac{ppq}{(1+q)(1+pp)} = \frac{\hat{p}}{1+\hat{p}} \quad (66b)$$

mit den Abkürzungen

$$\hat{p} = p_{a,bc}(R_{a,bc}); q = q_{a,bc}(R_{a,bc}); pp = p_{ab}(R_{a,bc}) p_{ac}(R_{a,bc}). \quad (66c)$$

Da die beiden Seiten von (66a) jeweils zu den entsprechenden Seiten in (66b) zu Eins komplementär sind, so genügt es, zur Bestimmung von q eine der beiden Gleichungen zu verwenden. Man erhält durch eine einfache Rechnung

$$q = \frac{\hat{p}(1+pp)}{pp-\hat{p}}, \quad (67)$$

wobei die p nach (31) bzw. (27b) festgelegt sind.

Gerade diese letzte Tatsache führt zu den erwähnten Schwierigkeiten, die (67) nicht für alle Kernkonstellationen brauchbar werden läßt. Grundsätzlich könnte jetzt auch q nach (67) mit Hilfe der p aus den Meßdaten (Potentialkurven) entnommen werden.

Leider ist (67) mit der Forderung (52c) nicht vereinbar, wie man aus folgender Überlegung sieht:

Die Energie eines zweiatomigen Systems ergibt sich für kleine Kernabstände nach der Vorstellung des vereinigten Atoms exakt [2] zu

$$E^{(2)} = \mathcal{E}(ab) + E_2 R_{ab}^2 + E_3 R_{ab}^3 + \dots, \quad (68)$$

wobei wir heute die analytischen Ausdrücke für $E_2 E_3 \dots$ kennen [3]. Setzen wir diese Darstellung in (27b) ein, so erhalten wir für $p(R)$

$$p(R) = \frac{E_2}{\mathcal{E}(a|b) - \mathcal{E}(ab)} R^2 + \frac{E_3}{\mathcal{E}(a|b) - \mathcal{E}(ab)} R^3 + \dots \quad (69)$$

$p(R)$ verschwindet also in jedem Falle quadratisch mit dem Kernabstand R . Wir haben damit, unter Zuhilfenahme von (27b) eine Verschärfung des Verhaltens von $p(R)$ nach (17a) gewonnen.

Betrachten wir jetzt die Form (67) von q bei Berücksichtigung von (69), so erhalten wir

$$\lim_{R \rightarrow 0} q(R) = -1, \quad (70)$$

was im Widerspruch zu (52b) steht. Mit anderen Worten: Für $R \rightarrow 0$ werden einige der σ_L^K unendlich groß. Die pq -Näherung erlaubt nicht, mit (67) die beiden Forderungen I und II gleichzeitig zu erfüllen.

Ein Kompromiß bietet sich dadurch an, daß nach (12) noch zur Elektronenenergie, die hier interpoliert wird, die Kernwechselwirkungsenergie tritt, die für jeden Übergang $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ unendlich wird, so daß diese Bereiche der Energiefläche (einschließlich Kernabstoßung), in denen sich die Atomkerne sehr nahe kommen, in der Praxis selten erreicht werden. Daher könnte man daran denken, die Beziehung (67) für kleine R durch eine andere zu ersetzen, die sich stetig anschließt und den Übergang (52b) gewährleistet. Freilich ist dabei zu bedenken, daß nicht mehr im ganzen R -Bereich die Beziehung (65) beim Übergang von einem drei- zu einem zweizentrierten System gültig bleibt.

Lassen wir in (67) $R \rightarrow \infty$ gehen, so bleibt dagegen (52a) erfüllt, denn nach einer ähnlichen Überlegung wie in (68) und (69) folgt, daß q wie p in R unendlich wird. Aus (67) gibt sich noch, im Einklang mit (39), (48) und (51), daß für $q \rightarrow \infty$

wieder die p -Interpolation erhalten wird, was man speziell für $N = 3$ und 4 aus (54) und (55) ersehen kann. In diesem Falle muß allgemein nach (67) $pp = \hat{p}$ sein; dies stimmt mit (32) überein.

Eine Verbesserung der pq -Näherung soll in den folgenden Teilen dieser Arbeit erfolgen, besonders im Hinblick auf die gleichzeitige Erfüllung der Forderungen I und II. Die pq -Approximation stellt aber schon in ihrer jetzigen Form eine brauchbare Näherung dar, wie das Beispiel am H_3 -System gezeigt hat. Daneben werden wir von den Grundgleichungen der Vorstellung der Atomassoziationen, wie sie jetzt vorliegen, in den Fortsetzungen Gebrauch machen können.

Literatur

- [1] BINGEL, W.: Z. f. Naturforschg., **12a**, 59 (1956); SCHERR, H.: J. chem. Phys. **22**, 149 (1953).
 [2] — J. chem. Phys. **30**, 1250 (1959).
 [3] — J. chem. Phys. **30**, 1254 (1959); Z. f. Naturforschg. **16a**, 668 (1961); J. chem. Phys. **38**, 274 (1963).
 [4] man vgl. etwa: EYRING, H., and E. M. EYRING: „modern chemical kinetics“ Reinhold 1963, chap. 2, 3.
 [5] HEITLER, H.: „Elementare Wellenmechanik“, Vieweg 1961.
 [6] man vgl. HELLMANN, H.: „Einführung in die Quantenchemie“ Deuticke 1937, Kap. VIII.
 [7] KIMBALL, C. E., and J. G. TRULIO: J. chem. Phys. **28**, 493 (1958); MEADOR W. E.: J. chem. Phys. **29**, 1339 (1958); RANSIL B. J.: J. chem. Phys. **26**, 971 (1957); BOYS S. F., B. COOK, C. REYES and I. SHARITT: Nature **178**, 1207 (1956).
 [8] man vgl. die Zusammenfassung: KOTANI, M., K. OHNO und K. KAYAMA: Handbuch der Physik, Band 37/2, Moleküle II. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1961.
 [9] MOFFITT, W.: Proc. Roy. Soc. London A **210**, 245 (1953); MATSEN, F. A.: J. chem. Phys. **21**, 928 (1951).
 [10] PREUSS, H.: Z. f. Naturforschg. **12a**, 599 (1957); **13a**, 364 (1958); **18a**, 489 (1963).
 [11] — Theoret. chim. Acta **1**, 42 (1962); Naturwissenschaften **47**, 241 (1960). „Drei Vorträge über Quantenchemie“, Preprint 1961. Report, April 20, 1959, Quantum Chemistry Group Uppsala/Sweden.
 [12] — Rev. mod. Phys. **35**, 646 (1963).
 [13] — Z. f. Naturforschg. **18a**, S. 495 (1963).
 [14] WALSH, J. W., and F. A. MATSEN: J. chem. Phys. **19**, 526 (1951); HIRSCHFELDER, J. O.: J. chem. Phys. **6**, 795 (1938); HIRSCHFELDER, J. O., H. EYRING, and N. ROSEN: J. chem. Phys. **4**, 121, 130 (1936); **5**, 933 (1937); LAFORGUE, A.: Ext. du cahier d. Phys. **79**, 93 (1957); GORDADSE, G.: Z. f. Phys. **96**, 542 (1935); **99**, 287 (1936).

(Eingegangen am 6. März 1964)