

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

## IV. Spezielle $p$ - und $pq$ -Näherungen

H. PREUSS

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

Eingegangen am 10. August 1966

Es wird gezeigt, daß zwischen der  $p$ - und  $pq$ -Näherung von Teil I dieser Arbeit und der Approximation für Potentialflächen mehratomiger Systeme, die in den Fortsetzungen II und III behandelt wurde, ein Zusammenhang besteht. Dieser erlaubt, die  $p$ - und  $pq$ -Darstellungen zu verbessern und gewisse Parameter in der Approximation zu bestimmen. Auf diese Weise ist es möglich, weitere Forderungen an den Verlauf der Molekülenergie zu erfüllen, die bisher noch unvollständig befriedigt wurden. Die aufgezeigten Zusammenhänge weisen auf eine Möglichkeit hin, den Aufbau der Approximationen bezüglich der Zentrenanzahl nach einem allgemeinen Schema durchführen zu können.

It is pointed out, that there is a connection between the  $p$ - and  $pq$ -approximation of part I and the approximation for polyatomic systems discussed in part II and III. So the  $p$ - and  $pq$ -approximation can be revised and certain parameter be estimated. In this way more conditions can be satisfied which the molecular energy has to fulfill and which have not been taken into account so far. The connection discussed are pointing out a general scheme for building up approximations of polyatomic systems.

On montrera qu'il existe un lien entre l'approximation  $p$  et  $pq$  de la première partie de ce travail et l'approximation pour les hypersurfaces d'énergie des systèmes polyatomiques utilisée dans les parties II et III. Ceci permet une amélioration de la représentation  $p$  et  $pq$ , ainsi qu'une estimation de certains paramètres dans cette approximation. De cette manière il est possible de remplir des conditions supplémentaires sur l'évolution de l'énergie moléculaire, qui n'étaient pas jusqu'alors satisfaisantes. Ces rapports indiquent la possibilité de construire les approximations selon le nombre de centres d'après un schéma général.

### 1. Allgemeine Zusammenhänge

Wir hatten im Teil I [I] dieser Arbeit mit Hilfe der Atomassoziationen Näherungen für die Energiehyperflächen mehratomiger Systeme gefunden, deren allgemeine Form nach [I, (15)] sich zu

$$\tilde{E} = \sum_{K=1}^{AN} \mathcal{E}(K) B_K(\mathfrak{R}_\lambda) \quad (1)$$

ergeben hatten. Dabei war gefordert worden [I, (20)]

$$\sum_{K=1}^{AN} B_K(\mathfrak{R}_\lambda) = 1. \quad (1a)$$

Die  $B_K$  sind Funktionen der Kernlagen  $\mathfrak{R}_\lambda$  im Raum. Im zweiten Teil der Arbeit [2] hatten wir Ansätze für die gleichen Energiefunktionen von der Form

$$\tilde{E} = \frac{\sum_{f_1 \dots f_F}^{(M)} \alpha_{f_1 \dots f_F} R_1^{f_1} \dots R_F^{f_F}}{\sum_{f_1 \dots f_F}^{(M)} \alpha'_{f_1 \dots f_F} R_1^{f_1} \dots R_F^{f_F}} \quad ; \text{ im folgenden } (\alpha_{f_1 \dots f_F} \equiv \alpha_f, \text{ entsprechend für } \alpha') \quad (2)$$

diskutiert. Die Erläuterungen der einzelnen Berechnungsweisen waren schon früher gegeben und sollen hier nicht wiederholt werden.  $E$  stellte im Gegensatz zu  $\tilde{E}$  die exakte Gesamtelektronenenergie des Systems dar, so daß sich die Gesamtenergie  $\mathcal{E}$  zu

$$\mathcal{E} \equiv E + W = E + \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=\lambda+1}^N \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_{\lambda\mu}} \quad (3)$$

ergibt.

Wir wollen nun auf Zusammenhänge zwischen den beiden Darstellungen (1), (1a) und (2) eingehen:

Aus der Forderung

$$\lim_{[K]} \tilde{E} = \mathcal{E}(K) \quad (4)$$

ergibt sich, wie früher schon gezeigt, aus (1) und (1a)

$$\lim_{[K]} B_L = \delta_{KL} \quad (5)$$

Wenden wir (4) auf (2) an, so erhalten wir

$$\frac{\alpha_{[K]}}{\alpha'_{[K]}} = \mathcal{E}(K), \quad (6)$$

wenn  $\alpha_{[K]}$  (entsprechend  $\alpha'_{[K]}$ ) dasjenige  $\alpha_{f_1 \dots f_F}$  ist, bei dem alle  $f_j$  Null sind, die zu denjenigen  $R_j$  gehören, die beim Übergang zu  $\mathcal{E}(K)$  Null werden, und alle übrigen  $f_j$  die Maximalwerte  $M_j$  besitzen. Als Beispiel betrachten wir etwa ein dreiatomiges System [3] (Abb. 1),

so folgt aus

$$\lim_{[K]} \tilde{E} = \mathcal{E}(a | bc), \quad (7)$$

also  $[K] = [a | bc]$ , nach (2) und (6)

$$\frac{\alpha_{M_1 0 M_3}}{\alpha'_{M_1 0 M_3}} = \mathcal{E}(a | bc). \quad (7a)$$

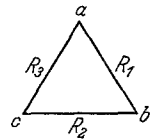


Abb. 1

Gehen wir mit (6) in (2) hinein, so können wir (2) wie folgt schreiben

$$\tilde{E} = \sum_{K_1}^{AN} \mathcal{E}(K) B'_K + C, \quad (8)$$

wobei

$$B'_K = \frac{\alpha'_{[K]} R_1^{M_1} \dots}{\sum_j \alpha'_j R_1^{f_1} \dots R_F^{f_F}} \quad (8a)$$

und

$$C = \frac{\sum_j^{[M]} \alpha_j R_1^{j_1} \cdots R_F^{j_F}}{\sum_j^{[M]} \alpha'_j R_1^{j_1} \cdots R_F^{j_F}} . \quad (8b)$$

Die Abkürzung  $R_1^{M_1} \dots$  in (8a) bedeutet, daß nur diejenigen  $R_j$  auftreten, die in  $[K]$  zu denjenigen Kernabständen gehören, die nicht zu Null geworden sind. Es treten also nicht die  $R_j$  in Teilvereinigungen auf. Der Strich an der Summe in (8b) weist auf den Ausschluß aller  $\alpha_{[K]}$  hin.

Wie man in (8a) und (8b) leicht erkennt, gilt auch hier

$$\lim_{[K]} B'_L = \delta_{KL} , \quad (9)$$

indem

$$\lim_{[K]} C = 0 . \quad (10)$$

Es gilt aber, im Gegensatz zu (10)

$$\sum_{K=1}^{AN} B'_K \neq 1 . \quad (11)$$

Wir haben auf diese Weise mit (8) eine Verallgemeinerung von (1) gefunden, die sich aus (2) ergab. Ebenfalls ist

$$\sum_{K=1}^{AN} B'_K + C \neq 1 , \quad (12)$$

da im Zähler von  $B_K$  und  $C$   $\alpha_j$  und  $\alpha'_j$  auftreten.

## 2. Der Zusammenhang zur p-Näherung

Man kann nun (1) und (8) in Übereinstimmung bringen, wenn man über die  $\alpha_j$  und  $\alpha'_j$  wie folgt verfügt:

$$\alpha'_j = \begin{cases} 0 & \text{wenn } \alpha'_j \neq \alpha_{[K]} \\ 1 & \text{wenn } \alpha'_j = \alpha_{[K]} \end{cases} \quad (13a)$$

$$\alpha_j = 0 \quad \text{wenn } \alpha_j \neq \alpha_{[K]} . \quad (13b)$$

In diesem Falle ist

$$C \equiv 0 , \quad (14)$$

und es gilt

$$\sum_{K=1}^{AN} B'_K = 1 . \quad (15)$$

Die Beziehung (9) bleibt erhalten.

Mit den Beziehungen (13a), (13b) haben wir nicht nur (1) und (8) in Übereinstimmung gebracht, sondern sogleich eine spezielle Darstellung von (1) erhalten, die wir hier die primitive  $p$ -Näherung nennen wollen. Unter einer  $p$ -Näherung verstanden wir nach Teil I die Form

$$B_K = \frac{\prod_{\lambda\mu}^{[K]} p_{\lambda\mu}(R_{\lambda\mu})}{\sum_{K=1}^{AN} \prod_{\lambda\mu}^{[K]} p_{\lambda\mu}(R_{\lambda\mu})} \quad (16)$$

für  $B_K$ , wobei die  $p_{\lambda\mu}$  den folgenden Forderungen genügen

$$p_{\lambda\mu}(0) = 0 \quad (17a)$$

$$p_{\lambda\mu}(R) \rightarrow \infty, \quad \text{wenn} \quad R \rightarrow \infty, \quad (17b)$$

müssen, sonst aber prinzipiell frei sind. Wegen (13a), (13b) gilt, jetzt

$$B'_K = B_K, \quad (18)$$

wenn

$$p_{\lambda\mu}(R_{\lambda\mu}) \cong p_j(R_j) = R_j^{M_j}. \quad (19)$$

Dabei ist bemerkenswert, daß dieser Zusammenhang nur für die Zentrenzahlen  $N = 2, 3$  und 4 gilt, da soweit ( $F = \text{Anzahl der freien Kernabstände}$ )

$$\binom{N}{2} = 3N - 6 = F \quad (20)$$

gilt. Für  $N > 4$  gibt es mehr  $p_{\lambda\mu}$  als  $p_j$  ( $j = 1 \dots F$ ), wenn  $p_j$  eine Funktion von  $R_j$  ist, von denen sich nur  $F$  im System definieren lassen. Wir beschränken uns vorerst auf die Fälle  $N \leq 4$  und werden später noch einmal auf  $N > 4$  zurückkommen.

Man kann aber die Übereinstimmung zwischen (1) und (8) auch noch beibehalten, wenn die  $p_j(R_j)$  in Erweiterung von (19) die Form haben

$$p_j(R_j) = \sum_{k=1}^{M_j} \beta_k^{(j)} R_j^k. \quad (21)$$

In diesem Falle nämlich kann (14) so interpretiert werden, daß alle  $\alpha$  und  $\alpha'$  in  $C$  in die  $B_K$  hinübergenommen worden sind. Wir müssen also setzen

$$\alpha_f = \mathcal{E}(K) \alpha'_f \quad \text{wenn} \quad f \cong [\tilde{K}] \quad (22a)$$

und

$$\alpha'_f = \beta_{f_1}^{(1)} \dots = \alpha_{[\tilde{K}]} \quad (22b)$$

sowie

$$\alpha'_{000\dots 0} = 1, \quad (22c)$$

was in der Darstellung (2) in der Regel schon gesetzt wurde. Unter  $[\tilde{K}]$  verstehen wir eine sogenannte unvollständige Atomassoziation, indem in Richtung auf den Übergang  $\lim$  nach  $[K]$  nur die entsprechenden Kernabstände schon Null geworden sind, während die übrigen, die beim vollständigen Übergang unendlich werden, endlich bleiben.

Im Falle  $[K] = [a | bc]$  z. B. wäre in  $[\tilde{K}]$  nur  $R_{bc}$  gegen Null gegangen, während  $R_{ab}$  und  $R_{ac}$  noch endlich sind. In diesem Falle gilt (vgl. Abb. 1) nach (22b)

$$\alpha'_{[\tilde{K}]} = \alpha'_{f_1 0 f_3} = \beta_{f_1}^{(1)} \beta_{f_3}^{(3)}. \quad (23)$$

Mit (22) bleibt somit (16) erhalten, wobei die  $p$ -Funktionen die Polynome nach (21) darstellen.

Wir wollen die bisherigen Überlegungen an einigen Beispielen erläutern, indem wir im Falle  $N = 3$  (Abb. 1)  $M_1 = M_2 = M_3 = 1$  setzen. Hier haben wir nach (2)

$$E = \frac{\alpha_{000} + \alpha_{100} R_1 + \alpha_{010} R_2 + \alpha_{001} R_3 + \alpha_{110} R_1 R_2 + \alpha_{011} R_2 R_3 + \alpha_{101} R_1 R_3 + \alpha_{111} R_1 R_2 R_3}{1 + \alpha'_{100} R_1 + \alpha'_{010} R_2 + \alpha'_{001} R_3 + \alpha'_{110} R_1 R_2 + \alpha_{011} R_2 R_3 + \alpha_{101} R_1 R_3 + \alpha_{111} R_1 R_2 R_3}. \quad (24)$$

Nach der primitiven  $p$ -Approximation (13) geht (24) über in

$$E = \frac{\mathcal{E}(abc) + \mathcal{E}(b|ac)\alpha'_{110}R_1R_2 + \mathcal{E}(c|ab)\alpha'_{011}R_2R_3 + \mathcal{E}(a|bc)\alpha'_{101}R_1R_3 + \mathcal{E}(a|b|c)\alpha'_{111}R_1R_2R_3}{1 + \alpha'_{110}R_1R_2 + \alpha'_{011}R_2R_3 + \alpha'_{101}R_1R_3 + \alpha'_{111}R_1R_2R_3}, \quad (25)$$

wobei wir noch nicht nach (13a)  $\alpha'_f = 1$  gesetzt haben, wenn  $f \in [K]$ . Hier wäre noch, als unwesentliche Erweiterung von (19)

$$p_j(R_j) = \beta_{M_j}^{(j)} R_j^{M_j} \quad (26)$$

zu setzen, und es gilt dann

$$\alpha'_{110} = \beta_1^{(1)} \beta_1^{(2)}; \quad \alpha'_{011} = \beta_1^{(2)} \beta_1^{(3)}; \quad \alpha'_{101} = \beta_1^{(1)} \beta_1^{(3)}; \quad \alpha'_{111} = \beta_1^{(1)} \beta_1^{(2)} \beta_1^{(3)}. \quad (27)$$

Sind alle  $\beta = 1$ , so sind, wie in (13a) verlangt, alle  $\alpha'_{[K]} = 1$ . Im Rahmen der allgemeinen  $p$ -Näherung brauchen nicht so viele  $\alpha'_f$  Null gesetzt werden. Hier haben wir jetzt, wobei wir  $M_1 = M_2 = 1$  und  $M_3 = 2$  setzen

$$p_1(R_1) = \beta_1^{(1)} R_1; \quad p_2(R_2) = \beta_1^{(2)} R_1; \quad p_3(R_3) = \beta_1^{(3)} R_3 + \beta_2^{(3)} R_3^{(2)} \quad (28)$$

und daraus folgt weiter für die  $\alpha_f$  und  $\alpha'_f$ :

Tabelle 1. Zusammenhang zwischen  $p$ -Näherung und  $\alpha\alpha'$ -Ansatz für  $\mathcal{E}$

$k$	$l$	$m$	$\alpha_{klm}$	$\alpha'_{klm}$
0	0	0	$\mathcal{E}(abc)$	1
1	0	0	0	0
0	1	0	0	0
0	0	1	0	0
0	1	1	$\mathcal{E}(c ab)\beta_1^{(2)}\beta_1^{(3)}$	$\beta_1^{(2)}\beta_1^{(3)}$
1	0	1	$\mathcal{E}(a bc)\beta_1^{(1)}\beta_1^{(3)}$	$\beta_1^{(1)}\beta_1^{(3)}$
1	1	0	$\mathcal{E}(b ac)\beta_1^{(1)}\beta_1^{(2)}$	$\beta_1^{(1)}\beta_1^{(2)}$
0	1	2	$\mathcal{E}(c ab)\beta_1^{(2)}\beta_2^{(3)}$	$\beta_1^{(2)}\beta_2^{(3)}$
1	0	2	$\mathcal{E}(a bc)\beta_1^{(1)}\beta_2^{(3)}$	$\beta_1^{(1)}\beta_2^{(3)}$
0	0	2	0	0
1	1	1	$\mathcal{E}(a b c)\beta_1^{(1)}\beta_1^{(2)}\beta_1^{(3)}$	$\beta_1^{(1)}\beta_1^{(2)}\beta_1^{(3)}$
1	1	2	$\mathcal{E}(a b c)\beta_1^{(1)}\beta_1^{(2)}\beta_2^{(3)}$	$\beta_1^{(1)}\beta_1^{(2)}\beta_2^{(3)}$

Wir können jetzt noch einmal den Fall  $N > 4$  aufwerfen. Betrachten wir etwa ein System von fünf Atomen [2] (Abb. 2)

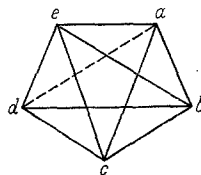


Abb. 2

so muß z. B. der Abstand  $R_{aa}$  (gestrichelt) durch die anderen gegeben sein, die wie wieder mit  $R_1 \dots R_9$  bezeichnen wollen. Es muß also gelten

$$R_{aa} = \sum_{g_j}^{\infty} \gamma_{g_1 \dots g_9} R_1^{g_1} \dots R_9^{g_9}, \quad (29)$$

mit bekannten  $\gamma_{g_j}$ , wenn wir  $R_{ad}$  nach Taylor entwickeln. Wird (29) in die  $p$ -Darstellung hineingeschrieben, so sehen wir, daß (2) auch diese Form einschließt, wobei allerdings einige  $M_j$  gegen unendlich gehen müssen. Anderenfalls kann (2) die Entwicklung (29) nur näherungsweise berücksichtigen. Wir können also feststellen, daß auch für  $N > 4$  die beiden Darstellungen (1) und (2) [bzw. (1) mit (8)] prinzipiell in Übereinstimmung gebracht werden können. Es ist noch zu bedenken, daß sich  $R_{ad}$  mit Hilfe des Cosinus- und Sinussatzes aus den übrigen  $R_{ad}$  berechnen läßt und daß sich daher auf diese Weise Ausdrücke ergeben, die keine geschlossene Form nach (29) liefern. Das Gleiche gilt dann auch für  $N > 5$ .

### 3. Die $p$ -Funktion

Ein möglicher Näherungsstandpunkt in der  $p$ -Näherung besteht darin, die  $p$ -Funktion für  $N > 2$  aus den zweiatomigen Systemen ( $N = 2$ ) zu entnehmen. Aus

$$E = \frac{\mathcal{E}(ab) + \mathcal{E}(a|b)R}{1+p} = \mathcal{E}(a|b) + \frac{\mathcal{E}(ab) - \mathcal{E}(a|b)}{1+p} \quad (30)$$

ergibt sich

$$p = \frac{\mathcal{E}(ab) - E}{E - \mathcal{E}(a|b)}. \quad (30a)$$

Wir sind auf diesen Sachverhalt schon einmal im Teil I zu sprechen gekommen. Hier wollen wir nun das Aussehen von  $p$  besprechen, wenn  $E$  nach (2) vorliegt. Für  $N = 2$  ist

$$E = \frac{\sum_{k=0}^M \alpha_k R^k}{\sum_{k=0}^M \alpha'_k R^k} \quad (31)$$

so daß sich aus (30a) nach Erweiterung ergibt

$$p(R) = \frac{\sum_{k=1}^M [\mathcal{E}(ab) \alpha'_k - \alpha_k] R^k}{\sum_{k=0}^M [\alpha_k - \mathcal{E}(a|b) \alpha'_k] R^k} = \sum_{j=0}^{\infty} \beta_j R^j. \quad (32)$$

Setzen wir

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(a|b) \alpha'_k - \alpha_k &= \bar{\alpha}_k \\ \alpha_k - \mathcal{E}(a|b) \alpha'_k &= \bar{\alpha}'_k \end{aligned} \quad (33a)$$

so ist der Zusammenhang von den  $\beta_j$  und den  $\bar{\alpha}_k$  und  $\bar{\alpha}'_k$  nach

$$\sum_{j=M}^{m-(N-1)} \bar{\alpha}_{m-j} \beta_j = \begin{cases} \alpha_m & m \leq M \\ 0 & m > M \end{cases} \quad (34)$$

gegeben. Es sind lineare Gleichungen in den  $p_j$ . Die ersten vier haben, wenn  $M = 2$ , die folgende Form

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_0 &= \bar{\alpha}'_0 \beta_0 \\ \bar{\alpha}_1 &= \bar{\alpha}'_0 \beta_1 + \bar{\alpha}'_1 \beta_0 \\ \bar{\alpha}_2 &= \bar{\alpha}'_0 \beta_2 + \bar{\alpha}'_1 \beta_1 \\ 0 &= \bar{\alpha}_0 \beta_3 + \bar{\alpha}'_1 \beta_2. \end{aligned} \quad (35)$$

Wegen der Forderung (4) ist immer  $\bar{\alpha}_0 \equiv 0$  und daher auch  $\beta_0 \equiv 0$ . Gehen wir von der exakten Entwicklung von  $E$  für kleine  $R$  aus [4], so haben wir

$$E = \mathcal{E}(ab) + E_2 R^2 + E_3 R^3 + \dots \quad (36)$$

Bestimmen wir einige  $\alpha_k$  und  $\alpha'_k$  in (31) in der Weise, daß (36) erfüllt ist, so bedeutet dies für die  $\beta_j$ , daß

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 0 \\ \beta_2 &= \frac{E_2}{\Delta} \\ \beta_3 &= \frac{E_3}{\Delta} \quad \text{usw.} \end{aligned} \quad (37)$$

gelten muß, wobei

$$\Delta = \mathcal{E}(a | b) - \mathcal{E}(ab) > 0. \quad (38)$$

Der Zusammenhang (34) erlaubt nun auch im Falle der Darstellung (2) nach (30) zu verfahren, in dem die  $\beta_j$  aus (34) auch im Falle  $N > 2$  nach (22) Verwendung finden. Der am Anfang dieses Abschnitts erwähnte Näherungsstandpunkt in der  $p$ -Näherung läßt sich auch im Rahmen von (2) durchführen, wobei einige  $\alpha$  und  $\alpha'$  an den zweiatomigen Systemen justiert werden. Die Darstellung (2) erlaubt aber jetzt eine neue Möglichkeit. Sind für ein System mit  $N > 2$  nach den Formeln in den Teilen II und III die  $\alpha$ - und  $\alpha'$ -Parameter bestimmt worden, so kann diese Bestimmung derart vorgenommen werden, daß (2) eine  $p$ -Form annimmt. Man erhält also  $\beta$ -Werte, die für gewisse  $R_{\mu}$ -Bereiche besonders gute Näherungen liefern. Sie werden in der Regel, und die Beispiele im Teil I zeigten das schon, nur näherungsweise mit den  $\beta_j$  aus (34) übereinstimmen. Man kann aber jetzt mit diesen  $\beta_j$ , die aus einem System mit  $N > 2$  erhalten wurden und zu je zwei Atomen im Molekül zugeordnet werden können, die  $p$ -Darstellung auch bei anderen Systemen mit  $N > 2$  beibehalten und wieder mit diesen  $\beta_j$  rechnen. Auf diese Weise sind von vornherein schon wieder einige  $\alpha$  und  $\alpha'$  festgelegt. Andererseits wird man mit diesen  $\beta_j$  nicht mehr die exakte Energie des Systems erhalten, wenn zu getrennten zweiatomigen Systemen im Grenzfall übergegangen wird. Man darf aber hoffen, auf diese Weise zu einer besseren Näherung zu gelangen, da man die Störung der Bindungen untereinander erfaßt. Weitere  $\alpha$  und  $\alpha'$  können dann gegebenenfalls noch herangezogen werden, um die eben erwähnten Grenzübergänge zu korrigieren.

Wir denken bei diesem Vorgehen etwa an die C-H- und C-C-Bindungen in den Kohlenwasserstoffen oder überhaupt an Bindungen, die in einer Reihe von Molekülen fast immer in der gleichen Struktur vorkommen. In den Fortsetzungen dieser Arbeit soll auf diesen Punkt näher eingegangen werden.

#### 4. Die $pq$ -Approximation

Wir wollen jetzt die Verhältnisse bei der  $pq$ -Näherung (die wir im Teil I besprachen), diskutieren, wenn die Darstellung (2) zugrunde gelegt wird. Hier traten die  $q$ -Funktionen auf, die jeweils von einem Abstand  $R'$  zwischen einem Atom und einem Ladungsschwerpunkt oder zwischen Ladungsschwerpunkten abhängen.

Auch hier können wir, entsprechend (29), die  $q$ -Funktionen als Reihenentwicklungen nach den  $R_j(j = 1 \dots F)$  auffassen

$$q(R') = \sum_{[K]}^{\infty} \delta_{h_1 \dots h_F}^{[K]} R_1^{h_1} \dots R_F^{h_F}, \tag{39}$$

und den gleichen Schluß daraus ziehen, daß in (2) nur dann mit dem der  $pq$ -Näherung Übereinstimmung erzielt werden kann, wenn die  $M_j$  nach unendlich gehen; anderenfalls ist (39) nur näherungsweise zu berücksichtigen.

Betrachten wir wieder den Fall  $N = 3$  (Abb. 1), so ergibt sich  $E$  im Rahmen der  $pq$ -Näherung, wenn wir nur bezüglich  $\mathcal{E}(a | bc)$  die  $q$ -Funktion einführen nach I[(54)], zu

$$E = \frac{\mathcal{E}(abc)[1 + q_{abc} + p_1 p_3] + \mathcal{E}(a|bc)p_1 p_3 q_{a,bc} + [\mathcal{E}(b|ac)p_1 p_2 + \mathcal{E}(c|ab)p_2 p_3 + \mathcal{E}(a|b|c)p_1 p_2 p_3](1 + q_{a,bc}}{(1 + p_1 p_2 + p_2 p_3 + p_1 p_3 + p_1 p_2 p_3) (1 + q_{a,bc})}. \tag{40}$$

Setzen wir weiter

$$p_1 = \beta_1^{(1)} R_1; \quad p_2 = \beta_1^{(2)} R_2; \quad p_3 = \beta_1^{(3)} R_3 \tag{41}$$

sowie in grober Näherung

$$q_{a,bc} \approx \delta_{101}^{[abc]} \quad R_1 R_3 = \delta R_1 R_3, \tag{42}$$

um an diesem Beispiel das Prinzip zu demonstrieren, so erhalten wir für die  $\alpha$  und  $\alpha'$  in (2), wenn wir noch setzen

$$M_1 = M_3 = 2; \quad M_2 = 1, \tag{43}$$

Tabelle 2. Zusammenhang zwischen  $p$ -Näherung und  $\alpha\alpha'$ -Ansatz für  $\mathcal{E}$

$k$	$l$	$m$	$\alpha_{klm}$	$\alpha'_{klm}$
0	0	0	$\mathcal{E}(abc)$	1
1	0	0	0	0
0	1	0	0	0
0	0	1	0	0
2	0	0	0	0
0	0	2	0	0
1	1	1	$\mathcal{E}(a   b   c) \alpha'_{111}$	$\beta_1^{(1)} \beta_1^{(2)} \beta_1^{(3)}$
0	1	1	$\mathcal{E}(c   ab) \alpha'_{011}$	$\beta_1^{(1)} \beta_1^{(3)}$
1	0	1	$\mathcal{E}(abc) \alpha'_{101}$	$\delta + \beta_1^{(1)} \beta_1^{(3)}$
1	1	0	$\mathcal{E}(b   ac) \alpha'_{110}$	$\beta_1^{(1)} \beta_1^{(2)}$
2	0	2	$\mathcal{E}(a   bc) \alpha'_{202}$	$\beta_1^{(1)} \beta_1^{(3)} \delta$
0	1	2	0	0
2	1	0	0	0
2	0	1	0	0
1	0	2	0	0
2	1	2	$\mathcal{E}(a   b   c) \alpha'_{212}$	$\beta_1^{(1)} \beta_1^{(2)} \beta_1^{(3)} \delta$
2	1	1	$\mathcal{E}(b   ac) \alpha'_{211}$	$\beta_1^{(1)} \beta_1^{(2)} \delta$
1	1	2	$\mathcal{E}(c   ab) \alpha'_{211}$	$\beta_1^{(2)} \beta_1^{(3)} \delta$



die folgenden Beziehungen der Tab. 2. Wir sehen, daß hier noch viele  $\alpha$  und  $\alpha'$  Null gesetzt werden müssen. Dieser Sachverhalt ändert sich allerdings, wenn (41) erweitert und auch  $q$  besser berücksichtigt wird.

Im Teil I hatten wir im ersten Schritt die  $q$ -Funktion in ganz grober Weise berücksichtigt, indem wir setzten

$$q(R) = \begin{cases} \infty & R > 0 \\ 0 & R = 0. \end{cases} \quad (44)$$

Dies lieferte im linearen  $H_3$  schon eine Verbesserung gegenüber der reinen  $p$ -Darstellung. Im nächsten Schritt justierten wir  $q$  dadurch, daß im Dreizentrensystem beim Übergang  $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$  ( $\lambda\mu = a, b, c$ ) der richtige  $E$ -Verlauf des so erhaltenen Zweizentrensystems resultierte. Diese Näherung für  $q$  war nur für bestimmte Raumbereiche der Energiehyperfläche brauchbar und erfüllte nicht die Forderung 1 des Teil I.

Auf Grund der Darstellung (2) können wir jetzt den Einbau der  $q$ -Funktion auch so vornehmen, indem wir in (39) einige der noch freien  $\delta_{h_j}$  durch Erfüllung der Forderung 1 festlegen und die übrigen, nach Fixierung der Form (39) mit endlichen Gliedern

$$q_{[K]}(R') = \sum_{h_j}^{\hbar} \delta_{h_1 \dots h_F}^{[K]} R_1^{h_1} \dots R_F^{h_F} \quad (45)$$

wie die  $\beta_j$  der  $p$ -Funktionen bestimmen, wo ebenfalls die Form (32) festgelegt werden kann

$$p_i(R) = \sum_{j=1}^{\hbar} \beta_j^{(i)} R.$$

Da wir jetzt bei endlichen Kernabständen die  $\delta$  und  $\beta$  berechnen, sind die Forderungen 2 an  $q$  und die entsprechende an  $p$ , die darauf hinauslaufen, daß bei bestimmten Grenzübergängen die Energie richtig erhalten wird, nicht mehr notwendig. Diese Forderungen könnten gegebenenfalls durch Einführung eines  $C \neq 0$  nach (8) und setzen von  $B_K = B'_K$ , wie bisher, noch nachträglich erfüllt werden. In der  $p$ - und  $pq$ -Näherung gilt bekanntlich (15).  $C$  ist also eine Korrekturgröße, die wegen (10), was beibehalten werden muß, in den Grenzfällen der Atomassoziationen verschwindet, also nicht im Falle unvollständiger Assoziationen, wo sie gerade die restlichen Forderungen befriedigen kann.

So haben uns die Zusammenhänge zwischen den Darstellungen (1) und (2) zu neuen Aspekten in der Approximation von Energiehyperflächen geführt. Die Untersuchungen sollen in weiteren Fortsetzungen dieser Arbeit näher ausgeführt werden.

### Literatur

- [1] PREUSS, H.: Theoret. Chim. Acta **2**, 344 (1964).  
 [2] — Theoret. Chim. Acta **2**, 362 (1964).  
 [3] — Theoret. Chim. Acta **6**, 413 (1966).  
 [4] BINGEL, W. A.: J. chem. Physics **30**, 1250, 1254 (1959); Z. Naturforschung **16c**, 668 (1961).

Priv.-Doz. Dr. H. PREUSS  
 Max-Planck-Institut  
 für Physik und Astrophysik  
 8 München, Föhringer Ring 6