

Max Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

Eine neue Näherung für die Energiekurven zweiatomiger Systeme

Von

H. PREUSS

Es wird eine Näherungsfunktion für die Potentialkurven zweiatomiger Moleküle vorgeschlagen und diskutiert, die mit ihren freien Parametern alle bisher bekannten Forderungen an solche Ansätze in Form von nicht homogenen linearen Gleichungen für die Parameter zu erfüllen gestattet. Im Gegensatz zu den bisherigen Ansätzen, von denen keiner alle Forderungen erfüllt, gibt darüber hinaus der hier diskutierte Ansatz die Zerlegung der Gesamtmolekülenergie in Elektronenenergie und Kernabstoßungsenergie exakt wieder. Damit werden das erste Mal auch die Kernladungen zur Bestimmung der Approximation herangezogen. Die Verhältnisse bleiben erhalten, wenn die Anzahl der freien Parameter im Ansatz erhöht wird. Testrechnungen am H_2 -Molekül zeigen, daß die bisher bekannte beste Potentialkurve des Grundzustandes mit diesem Ansatz für alle Kernabstände vorzüglich approximiert wird.

A new approximation of the potential energy $\mathcal{E}(R)$ of diatomic molecules containing a sufficient number of parameters to fulfill all hitherto known conditions is given. The parameters are determined by solving a non homogeneous system of linear equations. This approximation will further yield the energy of the electrons and the one of the repulsion of the nuclei separately, thus making it possible to use the charge of the nuclei for the determination of the approximation parameters. The number of the parameters may be increased without changing the essential features of the formalism. A computation for the H_2 molecule as a test shows that the hitherto known best curve of the ground state of H_2 is very well approximated for all distances of the nuclei.

Nous proposons une fonction d'approximation pour les courbes de potentiel des molécules diatomiques, qui permet l'introduction, sous forme d'équations inhomogènes entre les paramètres, de toutes les conditions imposées jusqu'ici à de telles fonctions. En plus, cette fonction est la première à reproduire exactement la division de l'énergie totale en énergie électronique et répulsion nucléaire. Ceci permet l'usage direct des charges nucléaires. L'introduction de paramètres additionnels ne change pas le principe du procédé. Des calculs de test sur l'état fondamental du H_2 montrent que notre fonction s'approche excellemment de la meilleure courbe de potentiel connue.

1. Einleitung

Die Kenntnis der Energie \mathcal{E} von einer Reihe von Atomen als Funktion ihrer Abstände ist von fundamentaler Wichtigkeit für die Spektroskopie und für die Theoretische Chemie. Aus den Energiefunktionen lassen sich die stabilen geometrischen Anordnungen der Atome bestimmen, sowie die verschiedenen Schwingungs- und Rotationszustände des Gesamtsystems, oder von Teilen davon. Sind neben dem Grundzustand auch die Energiefunktionen der höheren Zustände bekannt, so können auch die optischen Übergänge behandelt werden. Schließlich setzt die Behandlung der Reaktionsvorgänge eine gewisse Kenntnis über ihre Energiefunktionen voraus.

Es ist daher erstaunlich, daß wir heute immer noch sehr wenig über den Verlauf der Energiehyperflächen wissen, wenn die Anzahl der Zentren (Atome)

größer als zwei ist. In diesen Fällen sind sogar noch nicht einmal halbempirische Ansätze bekannt, wenn man von einem sehr groben Interpolationsverfahren absieht [10]. Bei zweiatomigen Gebilden, wo die Energie allein eine Funktion des Atomstandes R ist, stößt die wellenmechanische Berechnung der Energiekurve, wenn diese für einen größeren R -Bereich bekannt sein soll, schon auf beträchtliche Schwierigkeiten. Erst in den letzten Jahren sind einige \mathcal{E}_0 -Kurven mit ausreichender Genauigkeit berechnet worden (vgl. Zusammenfassung [8]), doch sind bei diesen Rechnungen fast ausschließlich zweiatomige Moleküle mit relativ kleinen Elektronenzahlen behandelt worden.

Aus diesem Grunde ist schon früh versucht worden, die Energiekurven zu approximieren, indem diese durch einen analytischen Ansatz $\tilde{\mathcal{E}}$, der zuerst noch freie Parameter enthielt, welche dann auf halbempirische Weise mittels gewisser gemessener Werte bestimmt waren, angenähert wurden.

2. Das Approximationsverfahren

So einfach das halbempirische Vorgehen erscheinen mag, bei einer allgemeinen Anwendung treten einige Schwierigkeiten auf, die einmal dadurch bedingt sind, daß in der Praxis eine Reihe verschieden geformter Energiekurven auftreten (Fig. 1 bis 5), zum anderen weichen die einzelnen Kurventypen auch innerhalb einer Verbindungsklasse zuweilen noch beträchtlich voneinander ab. Obwohl die Kurven der Fig. 2, 3 und 5 als Überlagerungen der Energiekurven der Fig. 1 und 4 aufgefaßt werden können, ist es bisher praktisch nicht möglich gewesen,

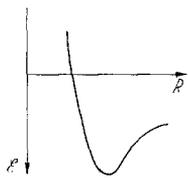


Fig. 1

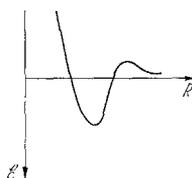


Fig. 2

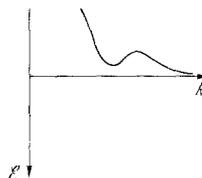


Fig. 3

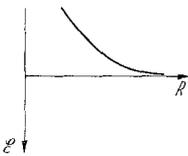


Fig. 4

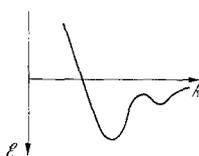


Fig. 5

für den einfachen Bindungsfall (Fig. 1) und für die Abstoßung zweier Atome (Fig. 4) einigermaßen brauchbare analytische Ansätze zu finden, wobei bisher der Bindungsfall besonders im Mittelpunkt des Interesses stand. Hier ist eine große Anzahl von Ansätzen verwendet worden [1]. Bezüglich des Kurventyps der Fig. 1 erschien es günstig zu unterscheiden, ob es sich um eine mehr kovalente Bindung oder um eine Ionenbindung (vgl. Zusammenfassung [11]) handelt.

Im Abstoßungsfall sind die bisherigen Resultate noch weniger befriedigend, als im Falle der Bindung; die erhaltenen Kurven stimmen fast nur für kleine Kernabstände mit den gemessenen Kurvenverläufen überein (vgl. Zusammenfassung [3]). Dies mag zum Teil daran liegen, daß uns im Bindungsfalle mehr

experimentelle Konstanten zur Verfügung stehen, die wir bei der Justierung des jeweils gewählten Ansatzes verwenden können.

Es sind dies die Größen

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\infty) &= \text{Energie der getrennten Atome} \\ R_0 &= \text{Bindungsabstand (Gleichgewichtsabstand)} \\ B &= \text{Bindungsenergie; } \mathcal{E}(R_0) = B + \mathcal{E}(\infty) \\ k &= \text{Kraftkonstante; } \left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial R^2} \right|_{R_0} = k \end{aligned} \quad (1)$$

und

$$R_c = \text{sog. kritischer Abstand, } \mathcal{E}(R_c) = \mathcal{E}(\infty), \quad (1a)$$

sowie einige Y_{nm} aus der Spektroskopie der Rotations- und Schwingungsspektren, die sich aus der Darstellung der Molekülenergie \mathcal{E}' als Funktion der Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen v und J ergeben

$$\mathcal{E}'_{vJ} = \sum_{n,m} Y_{nm} \left(v + \frac{1}{2} \right)^n \left[J(J+1) \right]^m, \quad (2)$$

wobei die Y_{nm} üblicherweise mit

$$\begin{aligned} Y_{10} &= \omega_e; \quad Y_{02} = D_e; \quad Y_{20} = -\omega_e x_e; \quad Y_{12} = \beta_e; \quad Y_{30} = \omega_e y_e; \quad Y_{40} = \omega_e z_e; \\ Y_{01} &= B_e; \quad Y_{03} = F_e; \quad Y_{11} = -\alpha_e; \quad Y_{04} = H_e; \quad Y_{21} = \gamma_e \end{aligned} \quad (3)$$

bezeichnet werden [6]. Für die meisten Moleküle sind allerdings bestenfalls α_e und $\omega_e x_e$ bekannt, und nur in wenigen Fällen kennen wir noch $\omega_e y_e$. Diese Größen sind zumeist auch noch ziemlich ungenau bestimmt worden. R_c dürfte wohl bisher nur beim H_2^+ gut bekannt sein.

Die Verwendung der Y_{nm} zur Justierung der $\tilde{\mathcal{E}}$ -Ansätze enthält noch eine weitere Schwierigkeit, die darin besteht, daß sich nach Festlegung der Approximation $\tilde{\mathcal{E}}$ von \mathcal{E} die \mathcal{E}'_{vJ} -Werte aus der Schrödingergleichung

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\mu \partial R^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} + \tilde{\mathcal{E}}(R) \right] \Phi_{vJ} = \mathcal{E}'_{vJ} \Phi_{vJ}; \quad \mu = \text{reduzierte Maße} \quad (4)$$

ergeben. Das ist nur für wenige Ansatztypen geschlossen möglich, was die Freiheit in der Wahl der Näherungen stark einschränkt. In allen anderen Fällen ist bisher eine Lösung von (4) nur dann gelungen, wenn $\tilde{\mathcal{E}}(R)$ als Reihenentwicklung

$$\tilde{\mathcal{E}}(R) = \sum_{j=0} a_j (R - R_0)^j \quad (5)$$

angesetzt wird. Die Angabe der Zusammenhänge zwischen a_j und den Y_{nm} ist dann explizite möglich [6]. Aus alledem folgt, daß praktisch nur die Größen nach (1) in der halbempirischen Methode Verwendung finden können, zumal man der Meinung ist, daß eine so erhaltene $\tilde{\mathcal{E}}$ -Kurve bezüglich der damit erhaltenen Y_{nm} -Werte auf ihre Güte hin geprüft werden sollte, was wiederum auf einen Vergleich mit den gemessenen Werten α_e und $\omega_e x_e$ hinausläuft.

Die Forderungen, die aus (1) an $\tilde{\mathcal{E}}$ gestellt werden müssen und auch für \mathcal{E} gelten, lauten

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \tilde{\mathcal{E}}(R) = \mathcal{E}(\infty) \quad (6a)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{\mathcal{E}}}{\partial R} \right|_{R_0} = 0 \quad (6b)$$

$$\tilde{\mathcal{E}}(R_0) = B + \mathcal{E}(\infty) \quad (6c)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \tilde{\mathcal{E}}}{\partial R^2} \right|_{R_0} = k \quad (6d)$$

Aus Fig. 1 ersieht man noch, daß auch

$$\lim_{R \rightarrow 0} \tilde{\mathcal{E}}(R) = \infty \quad (6e)$$

erfüllt sein sollte, da sich für kleine R die positiven Atomkerne abstoßen. Betrachtet man die bisher vorgeschlagenen $\tilde{\mathcal{E}}$ -Ansätze, so erfüllen sie fast ausnahmslos die Bedingungen (6a) (6b) (6c). Die meisten von ihnen befriedigen auch noch (6d), doch gibt es schon vergleichsweise wenig Ansätze, die für $R \rightarrow 0$ unendlich werden. Die Forderung (6e) ist freilich von geringer Bedeutung gewesen, da man bisher besonders an einer guten Approximation in R_0 -Nähe interessiert war. Will man aber auch höhere Schwingungs- und Rotationszustände ausreichend genau erhalten, so wird auch der Verlauf von $\tilde{\mathcal{E}}$ für kleine R wichtig. Ganz abgesehen davon, daß für Berechnungen von Streuvorgängen die Energiekurve für sehr kleine R notwendig ist. Die oben erwähnte Interpolationsmethode [10] verlangt ebenfalls eine gute Näherung für $\tilde{\mathcal{E}}$ im Bereich $R \ll 1$.

3. Weitere Forderungen an \mathcal{E}

Von seiten der Theorie lassen sich, neben denen von (6), noch weitere Bedingungen an $\tilde{\mathcal{E}}$ aufstellen. Spaltet man von der Gesamtenergie \mathcal{E} des Moleküls die Elektronenenergie E ab, was exakt möglich ist,

$$\mathcal{E}(R) = E(R) + \frac{Z_a Z_b}{R}, \quad (7)$$

so hat man in E eine Funktion gefunden, die für alle R -Werte endlich bleibt. Gleichzeitig ist damit die Bedingung (6e) erfüllt. Als neue Größen sind auf diese Weise die Kernladungen Z_a und Z_b eingeführt. Mit Hilfe der Methode des „vereinigten Atoms“ kann für $E(R)$ die allgemein gültige Entwicklung

$$E(R) = E(0) + E_2 R^2 + E_3 R^3 + E_4 R^4 + \dots \quad (R \ll 1) \quad (8)$$

für kleine R angegeben werden. Dabei ist $E(0)$ die Energie des „vereinigten Atoms“, also des Atoms mit der Kernladung $Z_a + Z_b$. Die Größen E_2, E_3, \dots , die nur Funktionen von Z_a und Z_b sind (sowie der Elektronenanzahl), können zur Zeit in einigen Fällen berechnet werden oder folgen aus bestimmten Experimenten [2]. Die Darstellung (8) erfüllt dann von sich aus die folgenden Forderungen an \tilde{E} , die auch von E erfüllt werden

$$\lim_{R \rightarrow 0} \tilde{E}(R) = E(0) \quad (9a)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{E}}{\partial R} \right|_{R=0} = 0, \quad (9b)$$

und die schon früher aufgestellt worden sind [5]. Neben den Größen in (4) haben wir jetzt noch $Z_a, Z_b, E(0), E_2, E_3, \dots$ gefunden, die zur Justierung eines $\tilde{\mathcal{E}}$ -Ansatzes herangezogen werden können.

Für große R -Werte bleibt zwischen den beiden Atomen nur noch die Van der Waalsche Wechselwirkung übrig, wenn die Atome keine Ladung tragen. Dissoziiert das Molekül in Ionen, dann resultiert für $R \gg 1$ eine Ionenwechselwirkung (gegebenenfalls Dipolwechselwirkung).

Wir können allgemein schreiben

$$\mathcal{E}(R) = \sum_{m=m'}^{\infty} \frac{e_m}{R^m}; \quad (R \gg 1) \quad (m' > 0) \quad (10)$$

oder, wenn $m' > 1$,

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \tilde{E} = O\left(-\frac{Z_a Z_b}{R}\right), \quad \star \quad (10a)$$

weil für große R in (7) der Coulombterm zuerst verschwinden muß. Die Größen e_m lassen sich teilweise theoretisch bestimmen [4]. In e_1 gehen die Ladungen der sich entfernenden Atome ein. Die weiteren e_m enthalten die Multipolwechselwirkungen. Mit Hilfe der Störungsrechnung ergab sich zum Beispiel beim H_2 -Molekül [9]

$$\begin{aligned} e_m &= 0, \quad m = 1 \dots 5; & (11) \\ e_6 &= -6,4903 \text{ at.E.}; \quad e_7 = 0; \quad e_8 = -124,399 \text{ at.E.}; \quad e_9 = 0; \quad e_{10} = -1135,21 \text{ at.E.} \end{aligned}$$

Die E_j -Werte erhält man näherungsweise zu [2]:

$$E_2 = 3,792 \quad E_3 = -E_2. \quad (12)$$

Die Erfahrung hat bisher gezeigt, daß es immer noch bequemer ist, die Energiekurve für große oder kleine R -Werte näherungsweise zu berechnen, als mit *einer* Methode im *ganzen* R -Bereich. Die Aufgabe besteht nunmehr darin, bei Kenntnis der Größen E_j , e_m , $E(0)$, $\mathcal{E}(\infty)$, Z_a , Z_b , R_0 , B , k und gegebenenfalls R_c (wie natürlich auch der Y_{nm} , wenn diese vorhanden sind) mit einer geschickt gewählten $\tilde{\mathcal{E}}$ -Funktion die Bedingungen (6) (8) (10) zu erfüllen, wobei unter Umständen auch, wenn einige Y_{nm} vorliegen, nach (4) in (2) die richtigen (gemessenen) Y_{nm} -Werte verifiziert werden müßten.

4. Die Wahl der $\tilde{\mathcal{E}}$ -Ansätze

Beim Ansetzen einer analytischen $\tilde{\mathcal{E}}$ -Funktion sind noch eine Reihe von weiteren Forderungen zu berücksichtigen, die zwar nicht mehr so unbedingt notwendig sind, wie die nach (6), (8) und (10), aber auch nicht vernachlässigt werden dürfen, wenn der $\tilde{\mathcal{E}}$ -Ansatz nicht in seiner Handhabung unbrauchbar oder zumindest schwierig werden soll. Wir meinen damit besonders drei Forderungen:

a) Die in der $\tilde{\mathcal{E}}$ -Funktion enthaltenen Parameter müssen durch die Forderungen (6) (8) und (10) (oder einem Teil davon) leicht zu bestimmen sein.

b) Ein Ansatz für $\tilde{\mathcal{E}}$ sollte für möglichst viele der zu erwartenden Funktionentypen (vgl. Fig. 1 bis 5) anwendbar bleiben.

c) Mit dem gewählten $\tilde{\mathcal{E}}$ -Ansatz sollte, wenn möglich, die Schrödingergleichung (4) geschlossen oder in sehr guter Approximation lösbar sein.

* O bedeutet, daß E mit der größten Ordnung, wie in der Klammer angegeben, verschwindet.

Betrachtet man den größten Teil der bisher vorgeschlagenen Ansätze [1], so erkennt man, was hier nicht näher aufgeführt werden soll, daß bisher noch kein Ansatz existiert, der erwiesenermaßen genau genug für mehr als einen Funktionstyp (Fig. 1 bis 5) gültig bleibt. Am häufigsten ist der einfache Bindungsfall (Fig. 1) diskutiert worden. Für die Abstoßungskurven (Fig. 4) dürfte wohl der Ansatz von BUCKINGHAM [3] der bekannteste (und beste) sein

$$\tilde{\mathcal{E}} = \frac{1}{R} [p_0 + p_1 R + p_2 R^2 + p_3 R^3 + p_4 R^4] e^{-cR} + \mathcal{E}(\infty), \quad (13)$$

wenn man von den einfachen Ansätzen etwa von der Form

$$\tilde{\mathcal{E}} = \frac{\alpha}{R^5} + \mathcal{E}(\infty) \quad (14)$$

absieht, oder von (FROST [1])

$$\tilde{\mathcal{E}} = \left(\frac{\alpha}{R} + \beta \right) e^{-\gamma R} + \mathcal{E}(\infty), \quad (15)$$

wo für verschiedene Vorzeichen von α und β sogar noch eine Kurve nach Fig. 1 erhalten werden könnte. Auf eine Reihe von Näherungen zwischenmolekularer Energiekurven, die in ähnlicher und verwandter Weise aufgebaut wurden [3], wollen wir hier nicht eingehen. Die Verhältnisse liegen aber dort sehr ähnlich, so daß in den Fig. 1 bis 5 auch diese Kurven gefunden werden können. Die Bestimmung der p_k in (13) läßt sich mit Hilfe der Entwicklung (8) und (7) finden [3] und man erhält:

$$\begin{aligned} p_0 &= Z_a Z_b \\ p_1 &= E(0) + c p_0 \\ p_2 &= c E(0) + \frac{1}{2} c^2 p_0 \\ p_3 &= E_2 + \frac{1}{2} c^2 E(0) + \frac{1}{6} c^3 p_0 \\ p_4 &= E_3 + c E_2 + \frac{1}{6} c^2 E(0) + \frac{1}{24} c^4 p_0. \end{aligned} \quad (14)$$

Damit sind die p_k festgelegt und der Parameter c wird in der Regel so bestimmt, daß $\tilde{\mathcal{E}}$ nach (13) für kleine Kernabstände möglichst gut mit den Ergebnissen von Streuexperimenten übereinstimmt.

Bezüglich der Ansätze, die zu geschlossenen Lösungen von (4) führen, sind ebenfalls nur wenige vorgeschlagen worden. Der bekannteste dürfte der Morse-Ansatz [1] sein

$$\tilde{\mathcal{E}} = -B [e^{-2a(R-R_0)} - 2e^{-a(R-R_0)}] + \mathcal{E}(\infty), \quad (15)$$

wo a durch

$$\left. \frac{\partial^2 \tilde{\mathcal{E}}}{\partial R^2} \right|_{R=R_0} = -2B a^2 = k \quad (15a)$$

mit k verbunden ist.

5. Die neue Approximation

Der hier vorgeschlagene Ansatz für $\mathcal{E}(R)$ hat die Form

$$\tilde{\mathcal{E}}(R) = \mathcal{E}(\infty) + \Delta S(R) + \frac{Z_a Z_b}{R} = \tilde{E}(R) + \frac{Z_a Z_b}{R} \quad (16)$$

mit

$$\Delta = E(0) - \mathcal{E}(\infty). \quad (16a)$$

Für $S(R)$ müssen die Beziehungen gelten

$$S(0) = 1 \quad (17a)$$

$$S(\infty) = 0, \quad (17b)$$

die unter anderem durch den Ansatz

$$S(R) = \frac{1 + c_1 R + c_2 R^2 + \dots + c_{m-1} R^{m-1}}{1 + d_1 R + d_2 R^2 + \dots + d_{m-1} R^{m-1} + d_m R^m + \dots + d_{m+m'} R^{m+m'}} \quad (18)$$

erfüllt werden können. Die noch offenen Parameter c_1, c_2, \dots, c_{m-1} und $d_1, \dots, d_{m+m'}$, können nun herangezogen werden, um die Forderungen (6) (8) und (10) zu befriedigen. Aus (16) folgt zuerst einmal, daß (7) erfüllt ist, was bisher bei allen bekannten Ansätzen nicht der Fall war. Damit ist (6e) berücksichtigt worden, denn nach (17a) und (16) bleibt \tilde{E} endlich. Die Bestimmung von m'' , welches bisher noch frei war, geschieht mit Hilfe von (10a), was zu $m'' = 0$ führt, damit \tilde{E} für große R den Abstoßungsterm der beiden Atomkerne kompensieren kann:

$$S(R) = \frac{1 + c_1 R + c_2 R^2 + \dots + c_{m-1} R^{m-1}}{1 + d_1 R + d_2 R^2 + \dots + d_{m-1} R^{m-1} + d_m R^m}. \quad (18a)$$

Die Forderung a) im Abschnitt 4 wird von (18a) in der Form erfüllt, indem sich die $2m - 1$ Parameter $c_1, \dots, c_{m-1}, d_1, \dots, d_m$ durch die Forderungen (6a) (6b) (6c) (6d) (8) und (10) aus linearen Gleichungen bestimmen lassen. Es ist bisher noch kein Ansatz bekannt gewesen, der alle diese Forderungen erfüllt und gleichzeitig noch in der Form (7) dargestellt werden kann [1]. Man darf daher erwarten, daß (16) nicht nur, wie die bisherigen Ansätze, die wirkliche Energiekurve um R_0 gut approximiert, sondern auch für große und kleine R eine ausreichende Näherung der Potentialkurven zweiatomiger Moleküle darstellt.

6. Die Bestimmungsgleichungen

Um die Gleichungen sehr allgemein zu erhalten, nehmen wir an, daß neben B, R_0 und k (aus den Forderungen (6a) und (6d)) nach E_1, E_2, E_3 , sowie e_1, e_2, \dots, e_{11} gegeben seien. Es handelt sich also um 17 Bestimmungsgleichungen, so daß in (18a) $m = 9$ sein muß,

$$S(R) = \frac{\sum_{j=0}^8 c_j R^j}{\sum_{j=0}^9 d_j R^j}, \quad (19)$$

wobei

$$c_0 = d_0 \quad (20)$$

wegen (17). Der Vereinfachung wegen setzen wir noch, wie schon in (18) und (18a)

$$c_0 = d_0 = 1. \quad (20a)$$

Um die Forderungen, die in (8) stecken, zu erfüllen, schreiben wir

$$S(R) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k R^k \quad (21)$$

und erhalten daraus weiter, wenn wir (19) einsetzen,

$$\sum_{j=0}^8 c_j R^j = \sum_{j=0}^9 \sum_{k=0}^{\infty} d_j A_k R^{j+k}. \quad (21a)$$

Nach Setzen von $j+k=n$ kann der Koeffizientenvergleich durchgeführt werden, und liefert, bei Beachtung von (20a),

$$A_n = c_n - \sum_{j=1}^{\min(9, n)} d_j A_{n-j} \quad (22)$$

Im einzelnen erhält man, zumal $A_0 = 1$ sein muß:

$$\begin{aligned} A_1 &= c_1 - d_1 \\ A_2 &= c_2 - d_1 A_1 - d_2 \\ A_3 &= c_3 - d_1 A_2 - d_2 A_1 - d_3 \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned} \quad (23)$$

In ähnlicher Weise kann man auch für $R \gg 1$ vorgehen, wenn die Forderungen nach (10) erfüllt werden sollen. Hier setzt man

$$\frac{c_n}{c_8} = \bar{c}_n; \quad \frac{d_n}{d_9} = \bar{d}_n; \quad \frac{1}{R} = Y, \quad (24)$$

und (19) geht über in

$$S(R) = \frac{c_8}{d_9} Y \frac{\sum_{j=0}^8 \bar{c}_j Y^{8-j}}{\sum_{j=0}^9 \bar{d}_j Y^{9-j}}. \quad (25)$$

wobei nach (24)

$$\bar{c}_8 = \bar{d}_9 = 1 \quad (25a)$$

sein muß. Die Form von (25) erlaubt somit wieder ein gleiches Vorgehen wie im Falle $R \ll 1$. Man erhält jetzt, wenn man wieder zu c_n und d_n übergeht, und die A_k in der zu (21) analogen Entwicklung in Y mit \bar{A}_k bezeichnet

$$\begin{aligned} d_9 \bar{A}_0 &= c_8 \\ d_9 \bar{A}_1 &= c_7 - d_8 \bar{A}_0 \\ d_9 \bar{A}_2 &= c_6 - d_8 \bar{A}_1 - d_7 \bar{A}_0 \\ d_9 \bar{A}_3 &= c_5 - d_8 \bar{A}_2 - d_7 \bar{A}_1 - d_6 \bar{A}_0 \\ d_9 \bar{A}_4 &= c_4 - d_8 \bar{A}_3 - d_7 \bar{A}_2 - d_6 \bar{A}_1 - d_5 \bar{A}_0 \\ d_9 \bar{A}_5 &= c_3 - d_8 \bar{A}_4 - d_7 \bar{A}_3 - d_6 \bar{A}_2 - d_5 \bar{A}_1 - d_4 \bar{A}_0 \\ d_9 \bar{A}_6 &= c_2 - d_8 \bar{A}_5 - d_7 \bar{A}_4 - d_6 \bar{A}_3 - d_5 \bar{A}_2 - d_4 \bar{A}_1 - d_3 \bar{A}_0 \\ d_9 \bar{A}_7 &= c_1 - d_8 \bar{A}_6 - d_7 \bar{A}_5 - d_6 \bar{A}_4 - d_5 \bar{A}_3 - d_4 \bar{A}_2 - d_3 \bar{A}_1 - d_2 \bar{A}_0 \\ d_9 \bar{A}_8 &= c_0 - d_8 \bar{A}_7 - d_7 \bar{A}_6 - d_6 \bar{A}_5 - d_5 \bar{A}_4 - d_4 \bar{A}_3 - d_3 \bar{A}_2 - d_2 \bar{A}_1 - d_1 \bar{A}_0 \\ d_9 \bar{A}_9 &= -d_8 \bar{A}_8 - d_7 \bar{A}_7 - d_6 \bar{A}_6 - d_5 \bar{A}_5 - d_4 \bar{A}_4 - d_3 \bar{A}_3 - d_2 \bar{A}_2 - d_1 \bar{A}_1 - d_0 \bar{A}_0 \\ d_9 \bar{A}_{10} &= -d_8 \bar{A}_9 - d_7 \bar{A}_8 - d_6 \bar{A}_7 - d_5 \bar{A}_6 - d_4 \bar{A}_5 - d_3 \bar{A}_4 - d_2 \bar{A}_3 - d_1 \bar{A}_2 - d_0 \bar{A}_1. \end{aligned}$$

Wir haben also in beiden Fällen ($R \gg 1$, $R \ll 1$) lineare Gleichungen für die c_n und d_n erhalten. Das gleiche gilt auch für die Gleichungen, die aus den Forderungen (6b) (6c) und (6d) folgen. Hier ist es günstig, den Übergang

$$c'_n = c_n R^n; \quad d'_n = d_n R^n \quad (27)$$

vorzunehmen. Man erhält dann die drei Bestimmungsgleichungen in der Form

$$c'_0 + c'_1 + c'_2 + c'_3 + c'_4 + c'_5 + c'_6 + c'_7 + c'_8 = \alpha_1 (d'_0 + d'_1 + \dots + d'_8 + d'_9) \quad (28a)$$

$$c'_1 + 2c'_2 + 3c'_3 + \dots + 8c'_8 = \alpha_1 (d'_1 + 2d'_2 + \dots + 9d'_9) + \alpha_4 (d'_0 + d'_1 + \dots + d'_9) \quad (28b)$$

$$1 \cdot 2 c'_2 + 2 \cdot 3 c'_3 + \dots + 7 \cdot 8 c'_8 = \alpha_1 (1 \cdot 2 d'_2 + 2 \cdot 3 d'_3 + \dots + 8 \cdot 9 d'_9) + 2 \alpha_4 (d'_1 + 2 d'_2 + \dots + 9 d'_9) + \alpha_5 (d'_0 + d'_1 + \dots + d'_9), \quad (28c)$$

Tabelle

$\begin{matrix} j \\ i \end{matrix}$	c'_1	c'_2	c'_3	c'_4	c'_5	c'_6	c'_7	c'_8	d'_1	d'_2	d'_3	
1	1								-1			
2		1								-1		
3			1						$-\alpha_2$		-1	
4								1				
5							1					
6						1						
7				1								
8					1							
9			1									
10		1									β_1	
11	1									β_1	β_2	
12									β_1	β_2	β_3	
13									β_2	β_3	β_4	
14									β_3	β_4	β_5	
15	1	1	1	1	1	1	1	1	α_1	α_1	α_1	
16	1	2	3	4	5	6	7	8	$\alpha_1 + \alpha_4$	$2\alpha_1 + \alpha_4$	$3\alpha_1 + \alpha_4$	
17	0	2	6	12	20	30	42	56	$2\alpha_4 + \alpha_5$	$2\alpha_1 + 4\alpha_4 + \alpha_5$	$6\alpha_1 + 6\alpha_4 + \alpha_5$	
	C_{ij}								D_{ij}			

wobei die folgenden Abkürzungen eingeführt wurden

$$\alpha_1 = -\frac{Z_a Z_b}{\Delta R_0} + \frac{B}{\Delta}; \quad \alpha_2 = -\frac{E_2}{\Delta} R_0^2; \quad \alpha_3 = -\frac{E_3}{\Delta} R_0^3; \quad \alpha_4 = +\frac{Z_a Z_b}{\Delta R_0};$$

$$\alpha_5 = -\frac{2Z_a Z_b}{\Delta R_0} + \frac{k R_0^2}{\Delta}. \quad (29)$$

Dabei haben wir schon α_2 und α_3 mit aufgeschrieben, die in (29) nicht vorkommen, aber in (23) eingeführt werden können, wenn man (16 (19)) und (8) berücksichtigt. Dann gehen die A_1 , A_2 und A_3 über in

$$A_1 = \alpha_0 = 0; \quad A_2 = -\alpha_2; \quad A_3 = -\alpha_3. \quad (30)$$

Desgleichen ist es, wegen (27), günstiger, an Stelle der \bar{A}_k die β_k einzuführen, die in folgender Weise definiert sind:

$$\beta_k = \frac{e_k}{\Delta R_0^k}. \quad (31)$$

Bei vorgegebenen $\alpha_0, \alpha_1 \dots \alpha_5, \beta_1 \dots \beta_{11}$ liegen somit 17 nicht homogene lineare Gleichungen für die 17 Parameter $c'_1 \dots c'_5, d'_1 \dots d'_9$ vor.

$$\sum_{j=1}^8 C_{ij} c'_j + \sum_{j=1}^9 D_{ij} d'_j = F_i; \quad (i=1 \dots 17). \quad (32)$$

In der Tabelle sind die einzelnen C_{ij} und D_{ij} als Funktionen von α_k und β_k angegeben worden, sowie die F_i , die ebenfalls nur von α_k und β_k abhängen.

Tabelle (Fortsetzung)

d'_4	d'_5	d'_6	d'_7	d'_8	d'_9	F_i
						0
						α_2
						α_3
					β_1	0
				β_1	β_2	0
			β_1	β_2	β_3	0
		β_1	β_2	β_3	β_4	0
	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	0
β_1	β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	0
β_2	β_3	β_4	β_5	β_6	β_7	0
β_3	β_4	β_5	β_6	β_7	β_8	0
β_4	β_5	β_6	β_7	β_8	β_9	-1
β_5	β_6	β_7	β_8	β_9	β_{10}	$-\beta_1$
β_6	β_7	β_8	β_9	β_{10}	β_{11}	$-\beta_2$
α_1	α_1	α_1	α_1	α_1	α_1	$-\alpha_1 - 1$
$4\alpha_1 + \alpha_4$	$5\alpha_1 + \alpha_4$	$6\alpha_1 + \alpha_4$	$7\alpha_1 + \alpha_4$	$8\alpha_1 + \alpha_4$	$9\alpha_1 + \alpha_4$	$-\alpha_4$
$12\alpha_1 + 8\alpha_4 + \alpha_5$	$20\alpha_1 + 10\alpha_4 + \alpha_5$	$30\alpha_1 + 12\alpha_4 + \alpha_5$	$42\alpha_1 + 14\alpha_4 + \alpha_5$	$56\alpha_1 + 16\alpha_4 + \alpha_5$	$72\alpha_1 + 18\alpha_4 + \alpha_5$	$-\alpha_5$

 D_{ij}

7. Testrechnung am H_2 -Molekül

Die Potentialkurve des H_2 -Molekül-Grundzustandes ist bisher am genauesten bekannt [7]. Aus diesem Grunde wurde die erste Anwendung der Approximation an diesem Molekül vorgenommen. Hier betragen die Werte nach (1) in atomaren Einheiten

$$E(\infty) = \mathcal{E}(\infty) = -1,00; \quad R_0 = 1,40$$

$$B = -0,1744; \quad k = 0,277 \quad (33)$$

Ferner ist

$$E(0) = -2,9037; \quad Z_a = Z_b = 1 \quad (34)$$

Die E_2 - und E_3 -Werte waren in (12) gegeben. Bezüglich der e_m -Werte wurden die Rechnungen in vereinfachter Form vorgenommen, da bisher keine Erfahrungen mit den Forderungen nach (10) vorlagen und somit erst der Einfluß solcher

Bedingungen an einem solchen Näherungsansatz geprüft werden sollte. Es wurde daher einmal mit dem asymptotischen Abfall

$$\mathcal{E}(R) \approx -\frac{6,4903}{R^6}; \quad (R \geq 1) \quad (e_1 = -Z_a Z_b, e_2 = e_3 = e_4 = e_5 = 0) \quad (35)$$

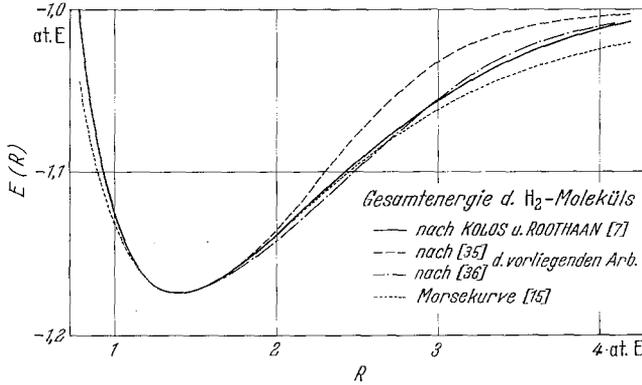


Fig. 6

gerechnet, wobei der Wert von e_6 [(vgl. (11)] den theoretischen Berechnungen [9] entnommen wurde und die weiteren e_m ($m > 6$) offengelassen blieben, so daß in (18) der m -Wert nur 5 zu betragen brauchte. In diesem Falle werden die e_m

($m > 6$) nicht mehr bestimmt und nahmen Werte an, die sich nach (18a) mit $m = 5$ aus allen c_n und d_n ergeben. Um diesen Einfluß zu reduzieren, wurde wieder mit $m = 5$, der e_6 -Wert verkleinert, da sich nach (11) für e_8 und e_{10} (e_7 und e_9 sind Null) große negative Zahlen ergeben haben. Representativ für die weiteren e_m ($m > 6$) wurde daher wieder die Form (35) gewählt, doch $|e_m|$ vergrößert.

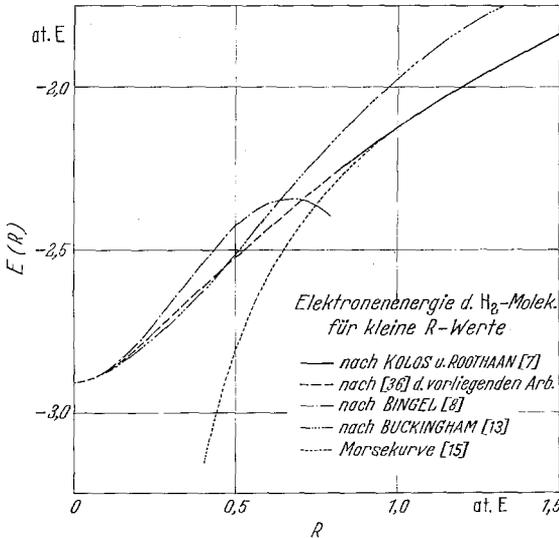


Fig. 7

$$\mathcal{E}(R) \approx -\frac{11}{R^6}; \quad (R \geq 1). \quad (36)$$

In den Fig. 6 und 7 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Es zeigte sich, daß wie erwartet nach (36) eine wesentlich bessere Näherung erhalten wurde. Es ist daher mit einer gewissen Berechtigung zu hoffen, daß die Berücksichtigung aller e_m bis $m = 11$ weitere Verbesserung der Angleichung an die Potentialkurve ergeben würde.

Die Approximation für $R < 1,6$ ist vorzüglich. Die Kurve stimmt für sehr kleine Kernabstände praktisch mit den bisher bekannten besten Kurvenverläufen

[vgl. (13)] überein. Diese Güte ist, wie zu erwarten, von der Wahl des e_g -Wertes unabhängig.

Zum Vergleich wurden die Morsekurve und die Kurve nach (8) ebenfalls in den Fig. 6 und 7 aufgenommen. Im Bereich $1,8 \leq R \leq 2,7$ stellt die Morsekurve noch eine geringe bessere Approximation an die Potentialkurve [7] dar, doch dürfte gerade in diesem Bereich die Wahl der höheren e_m von Bedeutung sein. Für $R \geq 4,4$ beginnen die Kurven nach (35) und (36) sehr ähnlich zu werden, was darauf hinweist, daß hier die höheren e_m weniger von Bedeutung sind, obwohl diese nach (11) mit steigendem m absolut anwachsen. Leider kennen wir zur Zeit nicht die e_m -Werte für $m > 11$.

Es ist beabsichtigt, die Untersuchungen auf andere zweiatomige Moleküle auszudehnen, besonders unter Berücksichtigung der Punkte b) und c) des 4. Abschnitts*.

Frau I. FUNKE sei herzlich für die hierzu durchgeführten Rechnungen gedankt, sowie für die Hilfe bei den notwendigen analytischen Untersuchungen.

Literatur

- [1] BECKEL, C. L.: J. chem. Physics **27**, 998 (1957).
 CLINTON, W. L.: J. chem. Physics **36**, 555 (1962); **36**, 556 (1962).
 COOLIDGE, A. S., H. M. JAMES and E. L. VERNON: Physic. Rev. **54**, 726 (1938).
 FALLON, R. J., and E. A. MASON: J. T. Vanderslice; Astrophys. J. **131**, 12 (1960).
 FROST, A. H.: B. MUSULIN: J. chem. Physics **22**, 1017 (1954).
 FROST, A. H., and J. W. WODSON: J. Americ. chem. Soc. **80**, 2615 (1958).
 FUES, E.: Ann. d. Physik **80**, 367 (1926).
 HULBERT, A. M., and J. O. HIRSCHFELDER: J. chem. Physics **9**, 61 (1943).
 HUZINAGA, S.: Progr. theor. Physics **18**, 139 (1957).
 HYLLERAAS, E. A.: Z. f. Physik **96**, 643 (1935); — Phys. Z. **36**, 599 (1936). — J. chem. Physics **3**, 545 (1935).
 LINNET, J. W.: Trans. Farad. Soc. **36**, 1123 (1940).
 LIPPINCOTT, E. R., D. STEELE and P. CALDWELL: J. chem. Physics **35**, 123 (1961).
 MORSE, P. M.: Physic. Rev. **34**, 37 (1929).
 POESCHEL, G., u. E. TELLER: Z. f. Physik **83**, 143 (1933).
 SHIH-KAN-CHERA, P., N. GELLER, and A. H. FROST: J. phys. Chem. **61**, 828 (1937).
 SOMAJAJULU, G. R.: J. chem. Physics **34**, 1449 (1963).
 VARSHNI, Y. P.: Rev. mod. Physics **29**, 664 (1957).
 [2] BINGEL, W. A.: J. chem. Physics **30**, 1250, 1254 (1959). — Z. f. Naturforschung **169**, 668 (1961).
 [3] BUCKINGHAM, R. W.: Phys. Chem. Aerod. Space Flight **000**, 205—216 (1960).
 [4] COULSON, C. A.: Proc. Roy. Soc. (Edinburgh) **61**, 20 (1943).
 [5] DAVIDSON, P. M., and W. C. PRICE: Proc. Roy. Soc. (London) **130**, 105 (1930).
 NEWING, R. A.: Phil. Mag. **19**, 759 (1935).
 [6] Bezüglich einer korrekten Definition der Größen vergleiche man DUNHAM, J. L.: Physic. Rev. **41**, 713 (1932).
 [7] KOLOS, W., and C. C. J. Roothaan: Rev. mod. Physics **32**, 219 (1960).
 [8] KOTANI, M., K. OHNO und K. KAYAMA: Handbuch der Physik, Band 37/2 (1962).
 RANSIL, B. J.: Rev. mod. Physics **32**, 245 (1960).
 [9] MORGENAU, H.: Physic. Rev. **38**, 747 (1931).
 PAULING, L., and J. Y. BEACH: Physic. Rev. **47**, 686 (1935).
 [10] PREUSS, H.: Z. f. Naturforschung **12a**, 599 (1937); **13a**, 364 (1958). — Naturwiss. **11**, 243 (1960). — Z. f. Naturforschung **18a**, 489 (1963). — Rev. mod. Physics (Im Druck).
 [11] VARSHNI, Y. P., and R. C. SHUKLA: Rev. mod. Physics **35**, 130 (1963).

(Eingegangen am 16. Dezember 1963)

* Der Ansatz (16) (18) läßt sich auf alle Mehrzentrensysteme erweitern, worauf in einer anderen Arbeit eingegangen werden soll.