

Aus der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt

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

II. Die Methode

Von

H. PREUSS*

Es wird ein Ansatz für die Energiehyperflächen \mathcal{E} von mehratomigen Systemen angegeben, wobei die Anzahl der Zentren beliebig sein kann. Die im Ansatz stehenden Parameter können durch Forderungen an \mathcal{E} bestimmt werden. Es wird dabei gezeigt, daß alle sich aus der Vorstellung der Atomassoziationen ergebenden, sowie aus anderen physikalischen Gegebenheiten (Bindungsabstände, Bindungsenergien, Kraftkonstanten und Energieverlauf bei sehr kleinen und großen Kernabständen) folgenden Forderungen an \mathcal{E} bei diesem Ansatz nur zu linearen Gleichungen in den Parametern führen.

Es werden die entsprechenden Gleichungen angegeben und die Möglichkeiten diskutiert, die sich aus diesem neuen Ansatz für die theoretische Chemie ergeben.

A formalism is given for the potential energy surfaces \mathcal{E} of systems of many atoms. The number of centers is unrestricted. The parameters in this formalism can be determined by imposing certain conditions on \mathcal{E} . It is shown that all conditions which arise from the theory of associated atoms as well as from physical facts (as bond lengths, binding energies, force constants and the energy function for very small and very large nuclear distances) lead only to linear equations for these parameters in this formalism.

The equations are given here and the possibilities which arise in theoretical chemistry by this new formalism are discussed.

Une formule est donnée pour la surface énergétique \mathcal{E} de systèmes à n'importe quel nombre d'atomes, dont les paramètres peuvent être déterminés par des prescriptions sur \mathcal{E} . Nous montrons que toutes les conditions dérivant d'une part de la théorie des associations d'atomes, d'autre part des données physiques (distances et énergies de liaison, constantes de force et courbes d'énergie à très petites ou très grandes distances internucléaires) ne conduisent qu'à des équations linéaires pour les paramètres. Ces équations sont données, et les possibilités que ce formalisme prête à la chimie théorique, sont discutées.

1. Die allgemeinen Formeln

Vor einiger Zeit wurde vom Verfasser ein Ansatz für die Potentialkurven \mathcal{E} zweiatomiger Systeme a, b angegeben [2], der eine große Anzahl von Forderungen zu erfüllen gestattet, wobei die dadurch auftretenden Bedingungsgleichungen für die in \mathcal{E} befindlichen Parameter in linearer Form erhalten wurden. Der Ansatz hatte im einzelnen die Form

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(\infty) + [E(0) - \mathcal{E}(\infty)] S(R_{ab}) + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} = E(R_{ab}) + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (1)$$

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

mit

$$S(R_{ab}) = \frac{1 + \sum_{j=1}^{m-1} c_j R_{ab}^j}{1 + \sum_{j=1}^m d_j R_{ab}^j} . \quad (1a)$$

Die Forderungen an \mathcal{E} lassen sich in folgender Weise angeben:

$$\mathcal{E}(R_{ab}^{(0)}) = B_{ab} + \mathcal{E}(\infty) \quad (2a)$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial R_{ab}} \right|_{R_{ab}^{(0)}} = 0 \quad (2b)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial \cdot R_{ab}^2} \right|_{R_{ab}^{(0)}} = k_{ab} \quad (2c)$$

$$\mathcal{E}(R_{ab}) = \sum_{j=j'}^{\infty} \frac{e_j}{R_{ab}^j} + \mathcal{E}(\infty) ; \quad (R_{ab} \geq 1 ; \quad j' > 0) \quad (2d)$$

$$E(R_{ab}) = E(0) + E_2 R_{ab}^2 + E_3 R_{ab}^3 + \dots ; \quad (R_{ab} \leq 1) . \quad (2e)$$

Dabei bedeuten: R_{ab} = Kernabstand der Atome a, b ; (Gleichgewicht bei $R_{ab}^{(0)}$)

Z_a, Z_b = Kernladungszahlen der beiden Atome

$\mathcal{E}(\infty)$ = Energie der getrennten Atome

$E(0)$ = Energie des „vereinigten Atoms“ (Atom mit der Kernladg. $Z_a + Z_b$)

B_{ab} = Bindungsenergie

k_{ab} = Kraftkonstante der Bindung } wenn Bindung vorhanden

Nach Vorgabe der Größen $E(0)$, $\mathcal{E}(\infty)$, Z_a , Z_b , B_{ab} , k_{ab} , e_j ($j = j', j' + 1, \dots$) und E_p ($p = 2, 3, \dots$) können die c_j und d_j in (1a) aus linearen Gleichungen erhalten werden, wobei m in (1a) so groß gewählt werden soll, daß die Auflösung dieser Gleichungen eindeutig ist. Liegt keine Bindung vor, so entfallen natürlich die Größen B_{ab} und k_{ab} . In diesem Falle könnten noch einige Parameter in (1a) offengehalten werden, die an Streuexperimenten justiert werden könnten.

$E(R_{ab})$ in (1) stellt die reine Elektronenenergie dar. Die Darstellung der Gesamtenergie \mathcal{E} auf der rechten Seite von (1) folgt exakt aus der Schrödingergleichung. Die Darstellungen (1) und (1a) erlauben eine Verallgemeinerung auf eine beliebige Anzahl von Zentren. Um das zu zeigen, schreiben wir zuerst den Ansatz (1) (1a) in der Form

$$\mathcal{E} = E + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (3)$$

mit

$$E = \frac{\sum_{j=0}^M \alpha_j R^j}{\sum_{j=0}^M \alpha'_j R^j} ; \quad (\alpha'_0 = 1) . \quad (3a)$$

Der Übergang zu (1) (1a) läßt sich leicht mit Hilfe der im Teil I dieser Arbeit dargelegten Vorstellungen der Atomassoziationen vornehmen. Danach ist

$$E(0) = \mathcal{E}(ab); \quad E(\infty) = \mathcal{E}(\infty) = \mathcal{E}(a | b) , \quad (4)$$

und wir erhalten aus (3a)

$$\alpha_0 = \mathcal{E}(ab) \quad (5a)$$

$$\frac{\alpha_M}{\alpha'_M} = \mathcal{E}(a|b) . \tag{5b}$$

Ziehen wir (5b) von (3a) ab, so erhalten wir

$$E = \mathcal{E}(a|b) + \frac{\sum_{j=0}^M [\alpha_j - \mathcal{E}(a|b)\alpha'_j] R^j}{1 + \sum_{j=1}^M \alpha'_j R^j} . \tag{6}$$

Gl. (6) geht in (1) (1a) über, wenn in (6) der erste Koeffizient im Zähler vor die Summe gezogen wird. Der Zusammenhang zwischen den c_j und d_j und den α_j und α'_j ergibt sich dann in folgender Weise:

$$\alpha'_j = d_j ; \quad \frac{\alpha_j - \mathcal{E}(a|b)\alpha'_j}{\mathcal{E}(ab) - \mathcal{E}(a|b)} = c_j ; \quad (j > 0) . \tag{7}$$

Liegen N Atome (Zentren) vor, so gilt an Stelle von (3) exakt

$$\mathcal{E} = E + \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=\lambda+1}^N \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_{\lambda\mu}} = E + W \tag{8}$$

mit E als Elektronenenergie des Systems. Da die Translations- und die Rotationsbewegung des gesamten Kerngerüsts keine Änderung von \mathcal{E} und E hervorrufen kann, hängt \mathcal{E} (und auch E) nur von $3N - 6 = F$ Koordinaten ab. Die Wahl dieser Koordinaten ist noch frei. Wir wollen hier von den $\binom{N}{2}$ Kernabständen $R_{\lambda\mu}$ F herausgreifen (bei linearer Anordnung der Zentren beträgt $F = N - 1$). Für $N = 2, 3$ und 4 ist somit F mit der Anzahl aller Kernabstände identisch, wie die folgende Figur zeigt.

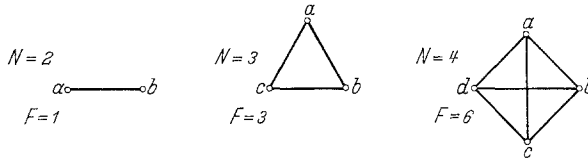


Fig. 1

Ist $N > 4$, so können $\binom{N}{2} - F$ Kernabstände durch die anderen ausgedrückt werden, wie in Fig. 2 angedeutet, wenn $N = 5$ [$F = 3N - 6 = 9$; $\binom{N}{2} = 10$].

Für noch größere Anzahlen von Zentren wird man versuchen, die F Kernabstände möglichst symmetrisch bezüglich der Kernkonstellation des Grundzustandes im Molekül zu verteilen. Ein Beispiel in Fig. 3

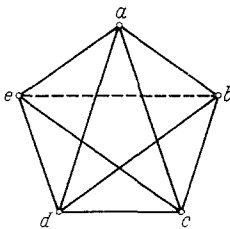


Fig. 2

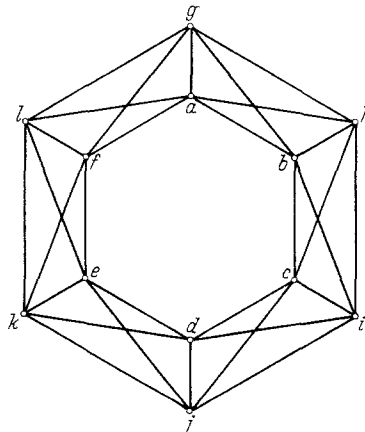


Fig. 3

zeigt den Fall $N = 12$ mit $F = 30$, $[\binom{N}{2}] = 66$, der auch das Benzol und ähnliche Verbindungen einschließt. Die übrigen 33 Abstände können durch die in Fig. 3 verwendeten ausgedrückt werden. Einige Beispiele, die Verbindungsgerüsten aus der organischen Chemie entlehnt sind, enthält Fig. 4.

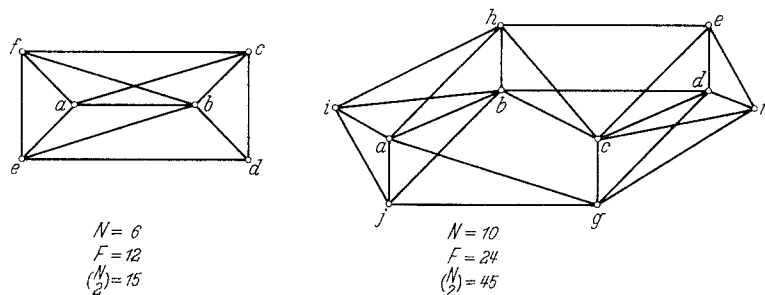


Fig. 4

Die Verallgemeinerung von (8a) mit (3a) nehmen wir in der Form ($\alpha'_{000\dots} = 1$)

$$\mathcal{E} = \frac{\sum_{f_1 \dots f_F}^{[M]} \alpha_{f_1 \dots f_F} R_1^{f_1} \dots R_F^{f_F}}{\sum_{f_1 \dots f_F}^{[M]} \alpha'_{f_1 \dots f_F} R_1^{f_1} \dots R_F^{f_F}} + \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=\lambda+1}^N \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_{\lambda\mu}} = E + W \quad (9)$$

vor, wobei die Summe bedeutet, daß f_j von 0 bis M_j läuft ($j = 1 \dots F$). Dieser Ansatz besitzt nach wie vor alle Vorteile von (3a), d. h. alle entsprechenden Forderungen, die man aus (2) durch Verallgemeinerung auf $N > 2$ erhält, führen bei der Bestimmung der α und α' auf lineare Gleichungen!

Die R_j stellen die F Kernabstände dar, die man aus den $\binom{N}{2} R_{\lambda\mu}$ ($\lambda, \mu = 1 \dots N$) ausgewählt hat, wie wir in den Figuren erläuterten. Daß bei den Forderungen lineare Gleichungen in den α und α' auftreten, kann man auf folgende Weise einsehen: Handelt es sich um ein stabiles Gebilde mit N Zentren, wobei die Gleichgewichtsabstände mit $R_1^{(0)} \dots R_F^{(0)}$ bezeichnet sind, so treten an Stelle von (2a) (2b) und (2c) die Forderungen

$$\mathcal{E}(\mathfrak{R}^{(0)}) = B + \mathcal{E}(a | b | c | \dots | N) \quad (10a)$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial R_i} \right|_{\mathfrak{R}^{(0)}} = 0 ; \quad (i = 1 \dots F) \quad (10b)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial R_i^2} \right|_{\mathfrak{R}^{(0)}} = k_i \quad (i = 1 \dots F) . \quad (10c)$$

$\mathfrak{R}^{(0)}$ steht für die Gesamtheit aller $R_i^{(0)}$ ($i = 1 \dots F$). Die Kraftkonstante k_i ist bezüglich der Koordinate R_i definiert. In (10a) haben wir für die Energie der getrennten Atome die Bezeichnungsweise für die entsprechenden Atomassoziationen verwendet, wobei B diejenige Energie bedeutet, die das System gegenüber $\mathcal{E}(a | b | c | \dots | N)$ gewinnt, wenn es in die Gleichgewichtskonstellation übergeht. Die Bildungswärme wird aus B erhalten, wenn dieses durch die Energie der Nullpunktsschwingungen korrigiert wird.

Aus (10b) erhält man

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} = \frac{\partial P}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} \frac{1}{Q(\mathfrak{R}^{(0)})} - \frac{\partial Q}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} \frac{E(\mathfrak{R}^{(0)})}{Q(\mathfrak{R}^{(0)})} + \frac{\partial W}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} = 0 \quad (11)$$

wenn man abkürzt

$$\mathcal{E} = \frac{P}{Q} + W = E + W ; \quad (Q > 0) . \quad (12)$$

Aus (11) folgt weiter

$$\frac{\partial P}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} - \frac{\partial Q}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} E(\mathfrak{R}^{(0)}) + \frac{\partial W}{\partial R_i} Q(\mathfrak{R}^{(0)}) = 0 , \quad (13)$$

woraus folgt, daß sich die Bestimmungsgleichungen für die α und α' linear ergeben, wenn $\mathfrak{R}^{(0)}$ und $E(\mathfrak{R}^{(0)})$ vorgegeben sind; dabei ist

$$\mathcal{E}(\mathfrak{R}^{(0)}) = E(\mathfrak{R}^{(0)}) + W(\mathfrak{R}^{(0)}) = B + \mathcal{E}(a | b | c | \dots | N) . \quad (14)$$

Die Forderung (10c) ergibt

$$\frac{\partial}{\partial R_i} \left\{ \frac{\partial P}{\partial R_i} \frac{1}{Q} - \frac{\partial Q}{\partial R_i} \frac{E}{Q} + \frac{\partial W}{\partial R_i} \right\} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} = k_i , \quad (15)$$

und es folgt weiter daraus

$$\begin{aligned} \frac{1}{Q} \frac{\partial^2 P}{\partial R_i^2} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} - \frac{\partial P}{\partial R_i} \frac{1}{Q^2} \frac{\partial Q}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} - \frac{\partial^2 Q}{\partial R_i^2} \frac{E}{Q} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} + \frac{\partial Q}{\partial R_i} \frac{E}{Q^2} \frac{\partial Q}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} - \\ - \frac{\partial Q}{\partial R_i} \frac{1}{Q} \frac{\partial E}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} + \frac{\partial^2 W}{\partial R_i^2} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} = k_i . \end{aligned} \quad (15a)$$

Nach Einsetzen der Beziehung (11) und wegen

$$\frac{\partial E}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} = - \frac{\partial W}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} , \quad (16)$$

geht (15a) über in

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 P}{\partial R_i^2} \frac{1}{Q} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} - \frac{\partial^2 Q}{\partial R_i^2} \frac{E}{Q} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} + \frac{\partial W}{\partial R_i} \frac{\partial Q}{\partial R_i} \frac{1}{Q} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} + \frac{\partial^2 W}{\partial R_i^2} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} + \\ + \frac{\partial Q}{\partial R_i} \frac{1}{Q} \frac{\partial W}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} = k_i , \end{aligned} \quad (17)$$

so daß wieder, nach Multiplikation mit $Q(\mathfrak{R}^{(0)})$, lineare Gleichungen in α und α' erhalten werden:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial R_i^2} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} - \frac{\partial^2 Q}{\partial R_i^2} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} + 2 \frac{\partial Q}{\partial R_i} \frac{\partial W}{\partial R_i} \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} + \frac{\partial^2 W}{\partial R_i^2} Q \Big|_{\mathfrak{R}^{(0)}} = k_i Q(\mathfrak{R}^{(0)}) . \quad (18)$$

2. Die Bestimmungen der Parameter α und α'

Nachdem wir gezeigt haben, daß sich im Bindungsfalle nach (13) und (18) lineare Gleichungen für die α und α' in (9) ergeben, wollen wir weitere Forderungen an (9) diskutieren.

In (1) war der Ansatz für E schon so gewählt, daß für $R \rightarrow 0$ und $R \rightarrow \infty$ die richtigen Energien für das vereinigte Atom und für die getrennten Atome resultierten. Für den allgemeinen Ansatz ergeben sich daraus weitere Forderungen an die α und α' , indem sich für die Grenzübergänge zu den Atomassoziationen die entsprechenden Energien ergeben sollen. Wir können jetzt an die Überlegungen

im I. Teil dieser Arbeit anknüpfen. Danach muß gelten

$$\lim_{[K]} E = \mathcal{E}(K) ; \quad (K = 1 \cdots \bar{A}_N). \quad (19)$$

Aus (9) folgt nach Anwendung von (19), daß der Zusammenhang

$$\frac{\alpha_{[K]}}{\alpha'_{[K]}} = \mathcal{E}(K) \quad (20)$$

vorliegt, wobei $\alpha_{[K]}$ dasjenige $\alpha_{f_1 \dots f_F}$ bedeutet, bei dem die f_j die folgenden Werte haben:

$$f_j = \left\{ \begin{array}{ll} 0 & \text{wenn } R_j \rightarrow 0 \\ M_j & \text{wenn } R_j \rightarrow \infty \end{array} \right\} \text{ beim Übergang nach } [K] . \quad (21)$$

Auf diese Weise sind \bar{A}_N Parameter in (9) linear mit den Energien der Atomassoziationen verbunden.

Jeder Ansatz nach (9) für N -Atome ist charakterisiert (neben N) durch die Angabe der $M_1 \cdots M_F$. Die mathematische Form von (9) ist von der Anzahl der Atome unabhängig. Wenn wir im folgenden die Verallgemeinerungen der Forderungen (2d) und (2e) besprechen wollen, so genügt es, die Gleichungen für einen Satz der M_j ($j = 1 \cdots F$) herzuleiten. Bezüglich dieses Satzes teilen wir die F Kernabstände in zwei Gruppen von je $F_K^{(0)}$ und $F_K^{(\infty)}$ $R_{\lambda\mu}$ ein, wobei jeweils diejenigen Kernabstände zusammengefaßt werden, die beim Übergang zur Atomassoziation $[K]$ verschwinden ($F_K^{(0)}$) oder nach unendlich gehen ($F_K^{(\infty)}$).

$$\underbrace{\underbrace{R_1 \cdots R_{F_K^{(0)}}}_{R_j \rightarrow 0} \quad \underbrace{R_{F_K^{(0)}+1} \cdots R_{F_K^{(0)} + F_K^{(\infty)}}}_{R_j \rightarrow \infty}}_{F \text{ Kernabstände}} ; \quad (F_K^{(0)} + F_K^{(\infty)} = F) . \quad (22)$$

Im Sinne der Gln. (2d) und (2e) stellen wir daher jetzt verallgemeinert die Energie wie folgt dar

$$E = \sum_{g_1 \cdots g_{F_K^{(0)}}} E_{g_1 \cdots g_{F_K^{(0)}}}^{(K)} R_1^{g_1} \cdots R_{F_K^{(0)}}^{g_{F_K^{(0)}}} + \sum_{g_{F_K^{(0)}+1} \cdots g_F} e_{g_{F_K^{(0)}+1} \cdots g_F}^{(K)} R_{F_K^{(0)}+1}^{-g_{F_K^{(0)}+1}} \cdots R_F^{-g_F} , \quad (23)$$

wenn die Kernabstände schon hinreichend klein bzw. groß sind. Die letzte Voraussetzung ist wichtig, da andererseits die Wechselwirkungsglieder zwischen den sich entfernenden und zusammengehenden Systemen (Atomen) nicht vernachlässigt werden dürfen, wie das in (23) der Fall ist.

Die g_j sind ganzzahlig und laufen von Null ab nach positiven Werten. Es muß sein

$$E_{00 \cdots 0}^{(K)} + e_{00 \cdots 0}^{(K)} = \mathcal{E}(K) . \quad (23a)$$

Ohne Einschränkung ihrer Bedeutung kann Gl. (23) erst nach dem Übergang $R_j \rightarrow 0$ ($j = 1 \cdots F_K^{(0)}$) oder nach $R_j \rightarrow \infty$ ($j = F_K^{(0)} + 1, \dots, F$) verwendet werden. Wir haben dann jeweils nur eine der beiden Summen zu betrachten, wobei die andere in (23a) Null gesetzt werden muß!

Nach einem der beiden Übergänge tritt in (9) $F_K^{(0)}$ oder $F_K^{(\infty)}$ an Stelle von F , und wenn die Indizes der α und α' nach (22) geordnet werden, so treten in (9) danach nur noch die Parameter

$$\alpha_{00 \dots 0 f_{F_K^{(0)}+1} \dots f_F} = \beta_{f_1 \dots f_{F_K^{(\infty)}}}^{(0)} ; \quad (R_j \rightarrow 0) \quad (24a)$$

$$(j = 1 \dots F_K^{(0)})$$

oder

$$\alpha_{f_1 \dots f_{F_K^{(0)}} M_{F_K^{(0)}+1} \dots M_F} = \beta_{f_1 \dots f_{F_K^{(0)}}}^{(\infty)} ; \quad (R_j \rightarrow \infty)$$

$$(j = F_K^{(0)} + 1, \dots F) \quad (24b)$$

auf. Entsprechend sind die $\beta^{(0)'}$ und $\beta^{(\infty)'}$ zu bilden. Wir haben also nach den Übergängen, die jeweils an der Seite angegeben sind,

$$E = \frac{\sum_{f_1 \dots f_{F_K^{(\infty)}}}^{[M]} \beta_{f_1 \dots f_{F_K^{(\infty)}}}^{(0)} R_1^{f_1} \dots R_{F_K^{(\infty)}}^{f_{F_K^{(\infty)}}}}{\sum_{f_1 \dots f_{F_K^{(\infty)}}}^{[M]} \beta_{f_1 \dots f_{F_K^{(\infty)}}}^{(0)'} R_1^{f_1} \dots R_{F_K^{(\infty)}}^{f_{F_K^{(\infty)}}}} ; \quad (R_j \rightarrow 0) \quad (25a)$$

$$(j = 1 \dots F_K^{(0)})$$

$$E = \frac{\sum_{f_1 \dots f_{F_K^{(0)}}}^{[M]} \beta_{f_1 \dots f_{F_K^{(0)}}}^{(\infty)} R_1^{f_1} \dots R_{F_K^{(0)}}^{f_{F_K^{(0)}}}}{\sum_{f_1 \dots f_{F_K^{(0)}}}^{[M]} \beta_{f_1 \dots f_{F_K^{(0)}}}^{(\infty)'} R_1^{f_1} \dots R_{F_K^{(0)}}^{f_{F_K^{(0)}}}} ; \quad (R_j \rightarrow \infty) \quad (25b)$$

$$(j = F_K^{(0)} + 1 \dots F)$$

Wir beziehen uns im folgenden auf eine der Darstellungen, wobei die Anzahl der Kernabstände F' beträgt, und wollen zuerst den Zusammenhang zwischen E in (23) und den Parametern β und β' besprechen.

Durch Koeffizientenvergleich erhält man aus (25b) die folgenden linearen Gleichungen in $\beta^{(\infty)}$ und $\beta^{(\infty)'}$

$$\beta_{f_1 \dots f_{F'}}^{(\infty)} = \sum_{h_1 \dots h_{F'}} E_{f_1-h_1, f_2-h_2, \dots, f_{F'}-h_{F'}} \beta_{h_1 h_2 \dots f_{F'}}^{(\infty)'} \quad (26)$$

wobei in der Summe

$$h_j = 0 \dots f_j ; \quad (j = 1 \dots F') . \quad (26a)$$

Für den Verlauf von E für $R_j \rightarrow \infty$ ($j = F_K^{(0)} + 1 \dots F$) dividieren wir in

$$E = \frac{\sum_{f_1 \dots f_{F'}}^{[M]} \beta_{f_1 \dots f_{F'}}^{(0)} R_1^{f_1} \dots R_{F'}^{f_{F'}}}{\sum_{f_1 \dots f_{F'}}^{[M]} \beta_{f_1 \dots f_{F'}}^{(0)'} R_1^{f_1} \dots R_{F'}^{f_{F'}}} ; \quad (R_j \rightarrow 0) \quad (27)$$

$$(j = 1 \dots F_K^{(0)})$$

Zähler und Nenner durch $R_1^{M_1} \dots R_{F'}^{M_{F'}}$ und erhalten, nach Setzen von

$$\frac{1}{R_j} = Y_j , \quad (28)$$

die Gl. (27) in der Form

$$E = \frac{\sum_{f_1 \dots f_{F'}}^{[M]} \beta_{f_1 \dots f_{F'}}^{(0)} Y_1^{M_1-f_1} \dots Y_{F'}^{M_{F'}-f_{F'}}}{\sum_{f_1 \dots f_{F'}}^{[M]} \beta_{f_1 \dots f_{F'}}^{(0)'} Y_1^{M_1-f_1} \dots Y_{F'}^{M_{F'}-f_{F'}}} . \quad (29)$$

Wir können jetzt wieder wie im E -Verlauf für $R_j \rightarrow 0$ vorgehen und erhalten die

Bedingungsgleichungen

$$\beta_{f_1 \cdots f_{F'}}^{(0)} = \sum_{h_1 \cdots h_{F'}} e_{h_1 - f_1, h_2 - f_2, \cdots, h_{F'} - f_{F'}} \beta_{h_1 \cdots h_{F'}}^{(0)'} \quad (30)$$

mit

$$h_j = f_j \cdots M_j ; \quad (j = 1 \cdots F') . \quad (30a)$$

3. Die Bedeutung des Ansatzes

Bei der Bestimmung der α und α' in (9) können neben den Bindungsabständen, der Bindungsenergie und den Kraftkonstanten alle Energien $\mathcal{E}(K)$ der im System möglichen Atomassoziationen verwendet werden. Daneben ist in den Größen E und e der Energieverlauf für große und kleine Kernabstände erfaßt. Der hier vorgeschlagene Ansatz erlaubt somit eine bisher noch nicht verwendete große Anzahl von Informationen über die Energiehyperflächen zu berücksichtigen. Der Einbau der $\mathcal{E}(K)$ bedeutet, daß die so justierte Energiefunktion \mathcal{E} für alle Grenzfälle $R_j \rightarrow 0$ und $R_j \rightarrow \infty$ die richtigen Werte liefert. Sollte kein stabiles System aus N Atomen existieren, so sind zusammen mit den Größen E und e nach (26) und (30) schon eine große Anzahl von Forderungen an \mathcal{E} zu erhalten, die zum Studium der Stoßvorgänge im System von Nutzen sein können, indem auf diese Weise Näherungen für die Abstoßungskurven erhalten werden. Auch eine Abschätzung der adiabatischen Aktivierungsenergie (Potentialberg) ist auf diesem Wege möglich.

Die Größen E und e können (soweit schon berechnet) der Theorie entnommen werden. Dabei werden die E aus dem Verfahren des vereinigten Atoms erhalten [1], [5], während die e bei der Störungsrechnung der getrennten Atome auftreten.

Es ist wichtig darauf hinzuweisen, daß beim Übergang eines Kernabstandes nach Null, also beim Übergang $N \rightarrow N - 1$, in jedem Falle die schon beim Ansatz für $N - 1$ erhaltenen Relationen zwischen den α und α' und den Justierungsgrößen verwendet werden können. Es sind also für $N + 1$ nicht wieder von vorn alle Relationen zwischen α und α' und diesen Größen zu berechnen, wenn der Fall mit N Zentren (Atomen) schon behandelt wurde. Nur für die α und α' , die beim Übergang $N \rightarrow N + 1$ neu auftreten, sind neue Gleichungen aufzustellen. Es liegt hier somit ein gewisses Baukastenprinzip vor, nach welchem die α und α' bestimmt werden.

Schließlich sei noch auf Verwendungsmöglichkeiten hingewiesen, die sich bei Anwendung der theoretischen Verfahren (SCF-LCAO; CI; SCF-LCGO [3]; KGO [4]) anbieten. Bekanntlich steigt der Rechenaufwand beträchtlich, wenn nach diesen Methoden die Energiewerte für eine große Anzahl von Kernkonstellationen berechnet werden. Hier wäre daran zu denken, nur einige \mathcal{E} -Werte zu bestimmen und diese zur Justierung der α und α' heranzuziehen, was ebenfalls zu linearen Gleichungen für die α und α' führt. Daneben könnten einige α und α' noch mit Hilfe der hier angegebenen Möglichkeiten berechnet werden. Mit dem Ansatz (9) ist zu hoffen, daß auch die Schwingungen und Rotationen von Systemen mit mehr als zwei Atomen der wellenmechanischen Behandlung zugänglicher werden. Da bei der Bestimmung von α und α' sehr wenig spektroskopisches Material Verwendung gefunden hat, ist damit eine weitere Verbindung zwischen den konventionellen Verfahren der Quantenchemie und der Molekülspektroskopie angedeutet, die besonders für $N > 2$ wirkungsvoll werden könnte.

Die ausführliche Behandlung dieser Fragen soll in den Fortsetzungen dieser Arbeit durchgeführt werden. Im folgenden Teil III wird zuerst der Fall dreier Atome behandelt.

Herrn Professor S. BRODERSEN (Universität Århus) danke ich herzlich für Diskussionen und wertvolle Hinweise anlässlich meines Aufenthaltes in Dänemark.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE möchte ich an dieser Stelle für die Bereitstellung von Mitteln für die wissenschaftlichen Untersuchungen meinen Dank sagen.

Literatur

- [1] BINGEL, W. A.: J. chem. Phys. **30**, 1250 (1959); **38**, 274 (1963).
- [2] PREUSS, H.: Theoret. chim. Acta **2**, 102 (1964).
- [3] — Z. f. Naturforschung, 1964 (im Druck).
- [4] — Mol. phys., 1964 (im Druck).
- [5] STEINER, E.: Ph. D. Thesis (Manchester, England, 1961); WIS-TCI-33 (1963).

(Eingegangen am 4. Juni 1964)