

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

III. Dreizentrensysteme

H. PREUSS

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

Eingegangen am 10. August 1966

Es werden die Approximationsformeln für den Fall von drei Atomen in quadratischer Näherung angegeben und diskutiert. Im einzelnen wird der Berechnungsweg der Koeffizienten aufgezeigt. Nachdem die in diesem Zusammenhang notwendigen Teilsysteme an einigen Beispielen erläutert werden (H_2 , H_2^+ , He_2^+ , HeH^+), wobei verschiedene Approximationsstufen Verwertung finden, werden vorerst grobe Näherungen für die Energiehyperflächen der Systeme H_3^+ und He, H, H in linearer Approximation angegeben. In Anbetracht der primitiven Näherung ist die Güte der Approximation zufriedenstellend.

For threeatomic systems the quadratic approximation formulas are discussed. A method for estimating the coefficients is pointed out. Rough linear approximations for the energy hypersurfaces of the systems H_3^+ and He, H, H are given. In this connection the necessary partial systems (H_2 , H_2^+ , He_2^+ , HeH^+) are investigated, using approximations of different degree. Taking into account the simple form of approximation the results are good.

Etablissement et discussion des formules d'approximation dans le cas de trois atomes à l'approximation quadratique. La manière de calculer les coefficients est indiquée. Après avoir à titre d'exemples calculé dans ce contexte quelques systèmes partiels nécessaires (H_2 , H_2^+ , He_2^+ , HeH^+), ce qui permet de trouver la validité de différentes approximations, nous donnerons les hypersurfaces d'énergie des systèmes H_3^+ et He, H, H dans une approximation linéaire. Quoique l'approximation soit primitive elle est satisfaisante.

1. Die Ausgangsgleichungen

Der Ansatz für die Energiehyperflächen von Systemen beliebiger Atomanzahlen, den wir im Teil II [1] dieser Arbeit in Gl. (9) angegeben haben, nimmt für drei Atome ($N = 3$) die folgende Form an

$$\mathcal{E} = E + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} + \frac{Z_a Z_c}{R_{ac}} + \frac{Z_b Z_c}{R_{bc}} = E + W \quad (1)$$

wobei

$$E = \frac{\sum_{k=0}^{M_1} \sum_{l=0}^{M_2} \sum_{m=0}^{M_3} \alpha_{klm} R_{ab}^k R_{ac}^l R_{bc}^m}{\sum_{k=0}^{M_1} \sum_{l=0}^{M_2} \sum_{m=0}^{M_3} \alpha'_{klm} R_{ab}^k R_{ac}^l R_{bc}^m}; \quad (\alpha'_{000} = 1). \quad (1a)$$

In der Bezeichnungweise des Teils II ist

$$\begin{aligned} R_{ab} &= R_1 \\ R_{ac} &= R_2 \\ R_{bc} &= R_3 \end{aligned} \quad \begin{array}{c} a \\ \triangle \\ c \quad b \\ R_3 \end{array} \quad (1b)$$

dementsprechend sind die $M_j (j = 1, 2, 3)$ zu verstehen. Diese können an sich beliebig gewählt sein. In der Regel wird man

$$M_1 = M_2 = M_3 = M \quad (2)$$

setzen, wenn kein Bindungsabstand bevorzugt werden soll. Wir wollen hier zur Diskussion $M = 2$ setzen und haben damit 53 Parameter in (1a) frei, die wir durch Forderungen an E und \mathcal{E} bestimmen können. Dies dürfte für praktisch alle Fälle ausreichen, doch ändern sich die mathematischen Probleme nicht, wenn M größer wird, oder die M_j verschieden sind. Nach Teil I [2] existieren für $N = 3$ fünf Atomassoziationen [K]

$$[abc], \quad [a | b | c] \quad (3a)$$

$$[a | bc], \quad [c | ab], \quad [b | ac], \quad (3b)$$

deren dazugehörige Energien wir mit $\mathcal{E}(K)$ bezeichnen. Wie man leicht sieht, liefert der Übergang zu den ersten beiden Atomassoziationen, die dem vereinigten Atom und den getrennten Atomen entsprechen nach (1a) mit (2) die Zusammenhänge

$$\alpha_{000} = \mathcal{E}(abc) \quad ; \quad \frac{\alpha_{222}}{\alpha'_{222}} = \mathcal{E}(a|b|c). \quad (4)$$

Bezüglich der Assoziationen $[\lambda|\mu\nu]$ in (3b) können wir unterscheiden, ob wir zuerst λ gegen unendlich gehen, oder zuerst die beiden Atome μ und ν zusammenfallen lassen. In jedem Falle geht (1a) mit (2) in eine Form für $N = 2$ mit anderen Parameter über. Wir wollen die sechs Möglichkeiten angeben:

$$\mathcal{E}(R_{bc}) = \frac{\alpha_{220} + \alpha_{221} R_{bc} + \alpha_{222} R_{bc}^2}{\alpha'_{220} + \alpha'_{221} R_{bc} + \alpha'_{222} R_{bc}^2} + \frac{Z_b Z_c}{R_{bc}} ; a \rightarrow \infty \quad (5a)$$

$$\mathcal{E}(R_{ac}) = \frac{\alpha_{202} + \alpha_{212} R_{ac} + \alpha_{222} R_{ac}^2}{\alpha'_{202} + \alpha'_{212} R_{ac} + \alpha'_{222} R_{ac}^2} + \frac{Z_a Z_c}{R_{ac}} ; b \rightarrow \infty \quad (5b)$$

$$\mathcal{E}(R_{ab}) = \frac{\alpha_{022} + \alpha_{122} R_{ab} + \alpha_{222} R_{ab}^2}{\alpha'_{022} + \alpha'_{122} R_{ab} + \alpha'_{222} R_{ab}^2} + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} ; c \rightarrow \infty \quad (5c)$$

$$E(R_{bc}) = \frac{\alpha_{000} + (\alpha_{010} + \alpha_{001}) R_{bc} + (\alpha_{020} + \alpha_{011} + \alpha_{002}) R_{bc}^2 + (\alpha_{021} + \alpha_{012}) R_{bc}^3 + \alpha_{022} R_{bc}^4}{1 + (\alpha'_{010} + \alpha'_{001}) R_{bc} + (\alpha'_{020} + \alpha'_{011} + \alpha'_{002}) R_{bc}^2 + (\alpha'_{021} + \alpha'_{012}) R_{bc}^3 + \alpha'_{022} R_{bc}^4} \\ R_{ab} \rightarrow 0 \quad (5d)$$

$$E(R_{ac}) = \frac{\alpha_{000} + (\alpha_{010} + \alpha_{100}) R_{ac} + (\alpha_{110} + \alpha_{200} + \alpha_{020}) R_{ac}^2 + (\alpha_{210} + \alpha_{120}) R_{ac}^3 + \alpha_{220} R_{ac}^4}{1 + (\alpha'_{010} + \alpha'_{100}) R_{ac} + (\alpha'_{110} + \alpha'_{200} + \alpha'_{020}) R_{ac}^2 + (\alpha'_{210} + \alpha'_{120}) R_{ac}^3 + \alpha'_{220} R_{ac}^4} \\ R_{bc} \rightarrow 0 \quad (5e)$$

$$E(R_{ab}) = \frac{\alpha_{000} + (\alpha_{001} + \alpha_{100}) R_{ab} + (\alpha_{101} + \alpha_{200} + \alpha_{002}) R_{ab}^2 + (\alpha_{201} + \alpha_{102}) R_{ab}^3 + \alpha_{202} R_{ab}^4}{1 + (\alpha'_{001} + \alpha'_{100}) R_{ab} + (\alpha'_{101} + \alpha'_{200} + \alpha'_{002}) R_{ab}^2 + (\alpha'_{201} + \alpha'_{102}) R_{ab}^3 + \alpha'_{202} R_{ab}^4} \\ R_{ac} \rightarrow 0. \quad (5f)$$

Dabei ist zu beachten, daß bei drei Atomen λ, μ, ν im Übergang $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ die beiden Abstände $R_{\lambda\nu}$ und $R_{\mu\nu}$ gleich werden. Die Elektronenenergien nach (5d) bis (5f) entsprechen den Systemen

$$c-(ab); \quad a-(bc); \quad b-(ac). \quad (6)$$

Dagegen liegen in (5a) bis (5c) die zweiatomigen Systeme

$$b-c; \quad a-c; \quad a-b \quad (7)$$

vor, wobei wir in (6) und (7) nicht anzunehmen brauchen, daß es sich um Moleküle handelt.

Wir haben uns also nur teilweise den Atomassoziationen in (3b) genähert. Der vollständige Übergang ist in (5a) bis (5c) dadurch zu vollziehen, indem die übrigen bleibenden Kernabstände in den jeweiligen Darstellungen nach Null gehen. In (5d) bis (5f) müssen die Kernabstände unendlich groß werden.

Bezeichnen wir die Näherung (1a) für die Gesamtenergie als eine $\{3 | M_1 M_2 M_3\}$ -Approximation (allgemein $\{N | M_1 \dots M_N\}$), so haben wir oben das Ergebnis erhalten, daß sich aus $\{3 | 222\}$ die Darstellungen $\{2 | 2\}$ und $\{2 | 4\}$ ergeben, wenn entweder durch Entfernen eines Atoms, oder durch Vereinigen von zwei Atomen zu einem System von zwei Atomen übergegangen wird.

Das hier zu demonstrierende Verfahren besteht darin, die Behandlung eines Systems von drei Atomen a, b und c auf die schon durchgeführten Berechnungen von zweiatomigen Systemen zurückzuführen. Entsprechend ist dann für $N > 3$ zu verfahren, wobei durch die teilweisen Übergänge zu den Atomassoziationen die dadurch entstehenden kleineren Gebilde durch Näherungen beschrieben werden können, deren Maximalwerte M_j größer sind, als in der Darstellung des Ausgangssystems, welches dem wirklich vorliegenden entspricht. Diesem Ansteigen der Parameter bei den Übergängen $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ kann allerdings notfalls entgegengetreten werden, indem einige dieser Parameter Null gesetzt werden. Auch hier in unserem Beispiel werden wir einige der α und α' in (1a) Null setzen. Sollen mehr Informationen über ein System zur Justierung der Parameter verwendet werden, so kann dieses Nullsetzen jederzeit rückgängig gemacht werden. An Parametern, die bestimmte Forderungen an E oder \mathcal{E} erfüllen sollen, wird nach Fixierung der M_j wohl nie Mangel sein, *in jedem Falle sind die Bedingungsgleichungen für die α und α' linear, worin wir den besonderen Vorteil des Ansatzes (1a) und seiner Verallgemeinerung im Teil II sehen.*

Wir nehmen also an, daß die Darstellungen für $N = 2$ schon behandelt sind. Für die Beziehungen (5a) bis (5f) setzen wir

$$\mathcal{E}(R_{bc}) = \frac{\mathcal{E}(a | bc) + a_1 R_{bc} + a_2 \mathcal{E}(a | b | c) R_{bc}^2}{1 + a'_1 R_{bc} + a_2 R_{bc}^2} + \frac{Z_b Z_c}{R_{bc}} \quad (8a)$$

$$\mathcal{E}(R_{ac}) = \frac{\mathcal{E}(b | ac) + b_1 R_{ac} + b_2 \mathcal{E}(a | b | c) R_{ac}^2}{1 + b'_1 R_{ac} + b_2 R_{ac}^2} + \frac{Z_a Z_c}{R_{ac}} \quad (8b)$$

$$\mathcal{E}(R_{ab}) = \frac{\mathcal{E}(c | ab) + c_1 R_{ab} + c_2 \mathcal{E}(a | b | c) R_{ab}^2}{1 + c'_1 R_{ab} + c_2 R_{ab}^2} + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (8c)$$

$$\mathcal{E}(R_{bc}) = \frac{\mathcal{E}(abc) + u_1 R_{bc} + u_2 R_{bc}^2 + u_2 R_{bc}^3 + u_4 \mathcal{E}(c | ab) R_{bc}^4}{1 + u'_1 R_{bc} + u'_2 R_{bc}^2 + u'_3 R_{bc}^3 + u_4 R_{bc}^4} + \frac{(Z_a + Z_b) Z_c}{R_{bc}} \quad (8d)$$

$$\mathcal{E}(R_{ac}) = \frac{\mathcal{E}(abc) + v_1 R_{ac} + v_2 R_{ac}^2 + v_3 R_{ac}^3 + v_4 \mathcal{E}(a|bc) R_{ac}^4}{1 + v'_1 R_{ac} + v'_2 R_{ac}^2 + v'_3 R_{ac}^3 + v'_4 R_{ac}^4} + \frac{(Z_b + Z_c) Z_a}{R_{ac}} \quad (8e)$$

$$\mathcal{E}(R_{ab}) = \frac{\mathcal{E}(abc) + w_1 R_{ab} + w_2 R_{ab}^2 + w_3 R_{ab}^3 + w_4 \mathcal{E}(b|ac) R_{ab}^4}{1 + w'_1 R_{ab} + w'_2 R_{ab}^2 + w'_3 R_{ab}^3 + w'_4 R_{ab}^4} + \frac{(Z_a + Z_c) Z_b}{R_{ab}}. \quad (8f)$$

Neben der Beziehung (4), die erfüllt ist, haben wir weiter die folgenden Zusammenhänge

$$\frac{\alpha_{220}}{\alpha'_{220}} = \mathcal{E}(a|bc); \quad \frac{\alpha_{202}}{\alpha'_{202}} = \mathcal{E}(b|ac); \quad \frac{\alpha_{022}}{\alpha'_{022}} = \mathcal{E}(c|ab) \quad (9)$$

zwischen α und α' und den Energien $\mathcal{E}(K)$. Im Einklang mit (8a) bis (8c) setzen wir darüber hinaus

$$\alpha'_{220} = \alpha'_{202} = \alpha'_{022} = 1. \quad (9a)$$

Um (8d) bis (8f) mit (5d) bis (5f) in Übereinstimmung zu bringen, müssen wir daher noch schreiben

$$\alpha'_{022} = u_4 = 1; \quad \alpha'_{220} = v_4 = 1; \quad \alpha'_{202} = w_4 = 1 \quad (10)$$

sowie weiter

$$\begin{aligned} \alpha_{010} + \alpha_{001} &= u_1 & \alpha'_{010} + \alpha'_{001} &= u'_1 \\ \alpha_{001} + \alpha_{100} &= v_1 & \alpha'_{001} + \alpha'_{100} &= v'_1 \\ \alpha_{010} + \alpha_{100} &= w_1 & \alpha'_{010} + \alpha'_{100} &= w'_1 \end{aligned} \quad (11a)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{020} + \alpha_{002} + \alpha_{011} &= u_2 & \alpha'_{020} + \alpha'_{002} + \alpha'_{011} &= u'_2 \\ \alpha_{200} + \alpha_{002} + \alpha_{101} &= v_2 & \alpha'_{200} + \alpha'_{002} + \alpha'_{101} &= v'_2 \end{aligned} \quad (11b)$$

$$\begin{aligned} \alpha_{020} + \alpha_{200} + \alpha_{110} &= w_2 & \alpha'_{020} + \alpha'_{200} + \alpha'_{110} &= w'_2 \\ \alpha_{021} + \alpha_{012} &= u_3 & \alpha'_{021} + \alpha'_{012} &= u'_3 \\ \alpha_{201} + \alpha_{102} &= v_3 & \alpha'_{201} + \alpha'_{102} &= v'_3 \\ \alpha_{210} + \alpha_{120} &= w_3 & \alpha'_{210} + \alpha'_{120} &= w'_3. \end{aligned} \quad (11c)$$

Ferner liefert der Vergleich von (5a) bis (5c) mit (8a) bis (8c) die Gleichungen

$$\begin{aligned} \alpha_{221} &= a_1 & \alpha_{212} &= b_1 & \alpha_{122} &= c_1 \\ \alpha'_{221} &= a'_1 & \alpha'_{212} &= b'_1 & \alpha'_{122} &= c'_1 \end{aligned} \quad (12a)$$

und

$$a_2 = b_2 = c_3 = \alpha'_{222}. \quad (12b)$$

2. Die Auflösungen

In den Gl. (11a) bis (11c) liegen mehr unbekanntes α und α' vor, als bekannte Größen u_1, u_2, \dots, w'_3 . Da wir immer noch $\alpha_{211}, \alpha_{211}, \alpha_{121}, \alpha'_{121}, \alpha_{112}$ und α'_{112} sowie α_{111} und α'_{111} frei haben, die wir noch durch andere Bedingungen festlegen können, dürfen wir einige der α und α' in (11a) bis (11c) gleich Null setzen, um zu eindeutigen Lösungen zu gelangen. Wir tun dies, indem wir setzen

$$\begin{aligned} \alpha_{201} = \alpha'_{201} &= 0; & \alpha_{021} = \alpha'_{021} &= 0; & \alpha_{020} = \alpha'_{020} &= 0 \\ \alpha_{210} = \alpha'_{210} &= 0; & \alpha_{200} = \alpha'_{200} &= 0; & \alpha_{002} = \alpha'_{002} &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Zur weiteren Vereinfachung schreiben wir noch

$$\alpha'_{222} = 1. \quad (12c)$$

Wir wollen aber dabei nochmals betonen, daß wir auf diese Weise durch (13) und (12c) auf 13 Forderungsmöglichkeiten an \mathcal{E} oder E verzichtet haben, die wir gegebenenfalls aber, wenn der Verlauf der Energie für sehr kleine und große Kernabstände bekannt sein sollte, mit Hilfe der Gl. (26, 30) im Teil II wieder heranziehen können. Vorerst aber benutzen wir (13) und (12c) und erhalten, wenn wir alle bisher gewonnenen Beziehungen zusammenfassen, die folgende Tab. 1 der α und α' :

Tabelle 1

k	l	m	$\alpha_{k\ell m}$	$\alpha'_{k\ell m}$
0	0	0	$\mathcal{E}(abc)$	1
1	0	0	$\frac{1}{2}(-u_1 + v_1 + w_1)$	$\frac{1}{2}(-u'_1 + v'_1 + w'_1)$
0	1	0	$\frac{1}{2}(u_1 - v_1 + w_1)$	$\frac{1}{2}(u'_1 - v'_1 + w'_1)$
0	0	1	$\frac{1}{2}(u_1 + v_1 - w_1)$	$\frac{1}{2}(u'_1 + v'_1 - w'_1)$
1	1	0	w_2	w'_2
1	0	1	v_2	v'_2
0	1	1	u_2	u'_2
2	0	1	0	0
2	1	0	0	0
0	1	2	u_3	u'_3
1	0	2	v_3	v'_3
1	2	0	w_3	w'_3
0	2	1	0	0
2	2	1	a_1	a'_1
2	1	2	b_1	b'_1
1	2	2	c_1	c'_1
2	0	0	0	0
0	2	0	0	0
0	0	2	0	0
2	2	2	$\mathcal{E}(a b c)$	1
2	2	0	$\mathcal{E}(a bc)$	1
2	0	2	$\mathcal{E}(b ac)$	1
0	2	2	$\mathcal{E}(c ab)$	1

Offen bleiben noch die α und α' , die wir am Anfang dieses Abschnitts erwähnten. Es sind acht Parameter, die noch frei sind. Liegt ein stabiles Molekül vor, so treten noch vier weitere Forderungen auf, die verlangen, daß das Molekül für eine bestimmte Kernkonstellation $R_{ab}^{(0)}$, $R_{bc}^{(0)}$ und $R_{ac}^{(0)}$ (abgekürzt mit $\mathfrak{R}^{(0)}$) eine tiefste Energie $B + \mathcal{E}(a | b | c)$ annimmt [man vgl. (II, 10a)]. Wir haben also noch die Forderungen

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial R_{ab}} \right|_{\mathfrak{R}^{(0)}} = 0 & \quad \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial R_{ac}} \right|_{\mathfrak{R}^{(0)}} = 0 \\
 \left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial R_{bc}} \right|_{\mathfrak{R}^{(0)}} = 0 & \quad \mathcal{E}(\mathfrak{R}^{(0)}) = B + \mathcal{E}(a | b | c)
 \end{aligned} \tag{14}$$

und können von den übrigen 8 α - und α' -Parameter vier Null setzen. Wir tun das auf folgende Weise:

Tabelle 2

k	l	m	α'_{klm}
2	1	1	0
1	1	2	0
1	2	1	0
1	1	1	0

und haben jetzt α_{211} , α_{112} , α_{121} und α_{111} frei, die nach (14) bestimmt werden müssen, wenn ein Molekül der Struktur



vorliegt. Die Gl. (14) führen zu

$$\begin{aligned}
 2\bar{\alpha}_{211} + \bar{\alpha}_{121} + \bar{\alpha}_{112} + \bar{\alpha}_{111} &= A \\
 \bar{\alpha}_{211} + 2\bar{\alpha}_{121} + \bar{\alpha}_{112} + \bar{\alpha}_{111} &= B \\
 \bar{\alpha}_{211} + \bar{\alpha}_{121} + 2\bar{\alpha}_{112} + \bar{\alpha}_{111} &= C \\
 \bar{\alpha}_{211} + \bar{\alpha}_{121} + \bar{\alpha}_{112} + \bar{\alpha}_{111} &= U,
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

wobei wir die Abkürzungen

$$\bar{\alpha}_{klm} = \alpha_{klm} R_{ab}^{(0)k} R_{ac}^{(0)l} R_{bc}^{(0)m}; \quad \bar{\alpha}'_{klm} = \alpha'_{klm} R_{ab}^{(0)k} R_{ac}^{(0)l} R_{bc}^{(0)m}
 \tag{17}$$

eingeführt haben. Aus (16) ergeben sich die Auflösungen leicht in der Form

$$\begin{aligned}
 \bar{\alpha}_{211} &= A - U; & \bar{\alpha}_{111} &= 4U - (A + B + C) \\
 \bar{\alpha}_{121} &= B - U; \\
 \bar{\alpha}_{112} &= C - U.
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

Die Tab. 2 ist daher im Bindungsfalle zu erweitern wie in Tab. 3 angegeben:

Tabelle 3

k	l	m	α_{klm}
2	1	1	$\frac{A - U}{R_{ab}^{(0)2} R_{ac}^{(0)} R_{bc}^{(0)}}$
1	2	1	$\frac{B - U}{R_{ab}^{(0)} R_{ac}^{(0)2} R_{bc}^{(0)}}$
1	1	2	$\frac{C - U}{R_{ab}^{(0)} R_{ac}^{(0)} R_{bc}^{(0)2}}$
1	1	1	$\frac{4U - (A + B + C)}{R_{ab}^{(0)} R_{ac}^{(0)} R_{bc}^{(0)}}$

Die Größen A , B , C und U ergeben sich allgemein zu

$$A = \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}^{(0)}} \sum_k^2 \sum_l^2 \sum_m^2 \bar{\alpha}'_{klm} + E_0 \sum_k^2 \sum_l^2 \sum_m^2 k \bar{\alpha}'_{klm} - \sum_k^2 \sum_l^2 \sum_m^2 k \bar{\alpha}_{klm} \quad (19a)$$

$$B = \frac{Z_a Z_c}{R_{ac}^{(0)}} \sum_k^2 \sum_l^2 \sum_m^2 \bar{\alpha}'_{klm} + E_0 \sum_k^2 \sum_l^2 \sum_m^2 l \bar{\alpha}'_{klm} - \sum_k^2 \sum_l^2 \sum_m^2 l \bar{\alpha}_{klm} \quad (19b)$$

$$C = \frac{Z_b Z_c}{R_{bc}^{(0)}} \sum_k^2 \sum_l^2 \sum_m^2 \bar{\alpha}'_{klm} + E_0 \sum_k^2 \sum_l^2 \sum_m^2 m \bar{\alpha}'_{klm} - \sum_k^2 \sum_l^2 \sum_m^2 m \bar{\alpha}_{klm} \quad (19c)$$

$$U = E_0 \sum_k^2 \sum_l^2 \sum_m^2 \bar{\alpha}'_{klm} - \sum_k^2 \sum_l^2 \sum_m^2 \bar{\alpha}_{klm} \quad (19d)$$

wobei die Striche an den Summenzeichen darauf hinweisen, daß die $\bar{\alpha}_{211}$, $\bar{\alpha}_{121}$, $\bar{\alpha}_{112}$ und $\bar{\alpha}_{111}$ nicht in der Summe auftreten. Die Werte der anderen $\bar{\alpha}_{klm}$ und $\bar{\alpha}'_{klm}$ werden den Tab. 1 und 2 entnommen. Es ist nach (1) und (14)

$$E_0 = E(\mathfrak{R}^{(0)}) = \mathcal{E}(\mathfrak{R}^{(0)}) - W(\mathfrak{R}^{(0)}) = B + \mathcal{E}(a | b | c) - W(\mathfrak{R}^{(0)}) \quad (20)$$

Eine Herleitung der Gleichungen für beliebige M_j in (1a) läßt sich leicht durchführen. In diesem Falle treten dann auch andere Darstellungen in (5) [bzw. (8)] und (9) auf. Entsprechend sind dann (10) bis (19) zu erweitern.

Sollte noch ein zweites Minimum der Energie vorliegen, so sind die α' der Tab. 2 heranzuziehen. Anstelle von (16) treten dann acht lineare Gleichungen in den α und α' auf.

Liegt dagegen überhaupt kein Minimum der Energie für endliche Kernabstände vor, wie es bei den Reaktionen



der Fall sein kann, so können auch die den α' in Tab. 2 entsprechenden α Null gesetzt werden, wenn man nicht andere Forderungen (kleine oder große $R_{\lambda\mu}$) finden kann. Tab. 3 geht dann über in:

Tabelle 4

k	l	m	α_{klm}
2	1	1	0
1	2	1	0
1	1	2	0
1	1	1	0

3. Die Darstellungen $\{2 | 2\}$ und $\{2 | 4\}$

Wir wollen jetzt die Approximation (8) näher betrachten. Dazu gehen wir von den allgemeinen Darstellungen aus

$$\mathcal{E}(R) = \frac{E(0) + \kappa_1 R + \mathcal{E}(\infty) R^2}{1 + \kappa'_1 R + R^2} + \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R} \quad (22)$$

$(R_{\lambda\mu} \equiv R)$

$$\mathcal{E}(R) = \frac{E(0) + \kappa_1 R + \kappa_2 R^2 + \kappa_3 R^3 + \mathcal{E}(\infty) R^4}{1 + \kappa'_1 R + \kappa'_2 R^2 + \kappa'_3 R^3 + R^4} + \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R}, \quad (23)$$

wobei in den $\{2 | 2\}$ -Darstellungen in (8a) bis (8c) für κ_j entweder a_j , b_j oder c_j zu setzen ist. Für die $\{2 | 4\}$ -Approximation gilt κ_j gleich u_j , v_j oder w_j . Die Energien der Atomassoziationen in (8) werden hier durch $E(0)$ oder $\mathcal{E}(\infty)$ ersetzt. Schließlich stellt R den jeweiligen Kernabstand dar; der Gleichgewichtsabstand sei R_0 .

Liegt eine Bindung vor, so können die κ_1 und κ'_1 in (22) so bestimmt werden, daß gilt

$$\left. \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial R} \right|_{R_0} = 0; \quad \mathcal{E}(R_0) = B + \mathcal{E}(\infty). \quad (24)$$

Wir erhalten daraus

$$\kappa_1 = E_0 R_0 - \frac{E(0)}{R_0} - E(\infty) R_0 - \frac{B E_0 R_0^2}{Z_\lambda Z_\mu} + \frac{E_0(E_0 - E(0))}{Z_\lambda Z_\mu} \quad (25a)$$

$$\kappa'_1 = -\frac{1}{R_0} - \frac{B R_0^2}{Z_\lambda Z_\mu} + \frac{E_0 - E(0)}{Z_\lambda Z_\mu} \quad (25b)$$

mit

$$E_0 = \mathcal{E}(R_0) - \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_0} = B + \mathcal{E}(\infty) - \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_0}. \quad (26)$$

Abb. 1 gibt die Verhältnisse graphisch wieder:

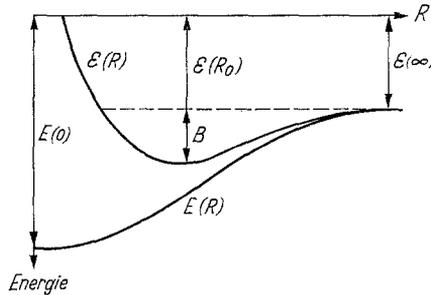


Abb. 1

Stoßen sich die beiden Atome für alle Kernabstände ab, so könnte z. B. κ_1 so bestimmt werden, daß die Elektronenenergie E für kleine R mit der richtigen Potenz anfängt, denn es gilt

$$E(R) = E(0) + E_2 R^2 + E_3 R^3 + \dots \quad (R \ll 1). \quad (27)$$

Mit

$$\left. \frac{\partial E}{\partial R} \right|_{R=0} = 0 \quad (28)$$

folgt aus (22)

$$\kappa_1 = \kappa'_1 E(0), \quad (28a)$$

so daß (22) jetzt die Form annimmt

$$\mathcal{E}(R) = \frac{E(0) \{1 + R \kappa'_1\} + \mathcal{E}(\infty) R^2}{1 + \kappa'_1 R + R^2} + \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R}. \quad (29)$$

Bei bekanntem E_2 in (27) läßt sich allerdings κ'_1 nicht mehr festlegen, denn man erhält mit (28a)

$$\frac{1}{2} \frac{\partial' \mathcal{E}}{\partial R^2} \Big|_{R=0} = \mathcal{E}(\infty) - E(0) > 0, \quad (30)$$

was unabhängig von κ'_1 ist. Beim H_2 -Molekül ist E_2 näherungsweise bekannt und beträgt ungefähr 3,8. Aus (30) erhält man 1,903, so daß in diesem Fall das Vorzeichen und auch die Größenordnung richtig erhalten wird. κ'_1 könnte so bestimmt werden, daß die aus Streuexperimenten erhaltenen Potentialkurven $\mathcal{E}(R)$ durch (29) für kleine R -Werte möglichst gut approximiert werden.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, den Abfall für große R möglichst richtig zu erfassen, indem die κ_1 und κ'_1 entsprechend gewählt werden. Wir erhalten aus (22) die Entwicklung

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(R) = \mathcal{E}(\infty) + \frac{1}{R} \{ -\mathcal{E}(\infty) \kappa'_1 + \kappa_1 + Z_\lambda Z_\mu \} + \\ + \frac{1}{R} \{ -\mathcal{E}(\infty) + \mathcal{E}(\infty) \kappa_1'^2 - \kappa_1 \kappa_1 + E(0) \} + \dots, \end{aligned} \quad (31)$$

und sehen, daß gelten muß

$$Z_\lambda Z_\mu + \kappa_1 - \mathcal{E}(\infty) \kappa'_1 = e_1 \quad (32a)$$

$$E(0) - \kappa_1 \kappa_1 - \mathcal{E}(\infty) + \mathcal{E}(\infty) \kappa_1'^2 = e_2, \quad (32b)$$

wenn wir ansetzen

$$\mathcal{E}(R) = \mathcal{E}(\infty) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e_m}{R^m}; \quad (R \gg 1). \quad (33)$$

Gl. (32a) in (32b) eingesetzt liefert

$$[E(0) - \mathcal{E}(\infty)] + \kappa_1'(Z_\lambda Z_\mu - e_1) = e_2 \quad (32c)$$

und wir erkennen, daß wir bei bekannten e_1 und e_2 die Parameter κ_1 und κ'_1 berechnen können. Handelt es sich um ein System, welches für $R \rightarrow \infty$ nicht in Ionen zerfällt, so muß $e_1 = e_2 = 0$ sein und wir erhalten

$$\kappa'_1 = \frac{\mathcal{E}(\infty) - E(0)}{Z_\lambda Z_\mu} > 0 \quad (33a)$$

$$\kappa_1 = \frac{\mathcal{E}(\infty) [\mathcal{E}(\infty) - E(0)]}{Z_\lambda Z_\mu} - Z_\lambda Z_\mu < 0. \quad (33b)$$

Wir hatten in diesem Falle versucht, die Näherung besonders für $R \gg 1$ gut anzusetzen. Als Kompromiß könnte man (28a) beibehalten und erhielte damit aus (32a)

$$\kappa'_1 = \frac{e_1 - Z_\lambda Z_\mu}{E(0) - \mathcal{E}(\infty)}; \quad (\kappa'_1 > 0, \text{ wenn } e_1 = 0) \quad (34a)$$

sowie aus (28a) mit (34a)

$$\kappa_1 = \frac{E(0) (e_1 - Z_\lambda Z_\mu)}{E(0) - \mathcal{E}(\infty)}; \quad (\kappa_1 < 0, \text{ wenn } e_1 = 0). \quad (34b)$$

Bei allen diesen Rechnungen ist darauf zu achten, daß kein Minimum in der Potentialkurve auftritt.

Wesentlich mehr Bedingungen an \mathcal{E} und E können mit dem Ansatz (23) erfüllt werden.

Für kleine R erhalten wir mit (27) die Gleichungen

$$\begin{aligned}\kappa_1 &= E(0) \kappa'_1 \\ \kappa_2 &= E_2 + E(0) \kappa'_2 \\ \kappa_3 &= E_3 + E_2 \kappa'_1 + E(0) \kappa'_3 \\ \mathcal{E}(\infty) &= E_4 + E_3 \kappa'_1 + E_2 \kappa'_3 + E(0).\end{aligned}\quad (35)$$

Sind noch die E_k für $k > 4$ bekannt, was zur Zeit noch bei keinem System der Fall ist, so treten neben (35) noch die Gleichungen

$$\sum_{j=0}^k E_{k-j} \kappa'_j = 0; \quad [\kappa'_0 = \kappa'_4 = 1, E_0 = E(0), \kappa'_j \equiv 0 \text{ wenn } j > 4]. \quad (35a)$$

Ist R sehr groß gegen 1, so ergeben sich unter Verwendung der Entwicklung (33) die folgenden Beziehungen zwischen den κ_j und κ'_j .

$$\begin{aligned}\kappa_3 &= e_1 - Z_\lambda Z_\mu + \mathcal{E}(\infty) \kappa'_3 \\ \kappa_2 &= e_2 + (e_1 - Z_\lambda Z_\mu) \kappa'_3 + \mathcal{E}(\infty) \kappa'_2 \\ \kappa_1 &= e_3 + e_2 \kappa'_3 + (e_1 - Z_\lambda Z_\mu) \kappa'_2 + \mathcal{E}(\infty) \kappa'_1 \\ E(0) &= e_4 + e_3 \kappa'_3 + e_2 \kappa'_2 + (e_1 - Z_\lambda Z_\mu) \kappa'_1 + \mathcal{E}(\infty).\end{aligned}\quad (36)$$

Die weiteren Beziehungen lauten

$$\sum_{j=0}^{Min[k,A]} e_{k-j} \kappa'_{4-j} = 0; \quad (\kappa'_0 = \kappa'_4 = 1; \kappa'_l \equiv 0, \text{ wenn } l < 0). \quad (36a)$$

Die Forderungen (24) an (23) liefern, wenn wieder (26) eingeführt wird

$$\begin{aligned}\bar{\kappa}_1 + 2\bar{\kappa}_2 + 3\bar{\kappa}_3 + 4\mathcal{E}(\infty) R_0^4 &= \kappa'_1 \left(\frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_0} + E_0 \right) + \bar{\kappa}'_2 \left(\frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_0} + 2E_0 \right) + \\ &+ \bar{\kappa}'_3 \left(\frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_0} + 3E_0 \right) + \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_0} + Z_\lambda Z_\mu R_0^3 + 4E_0 R_0^4\end{aligned}\quad (37a)$$

$$E(0) + \bar{\kappa}_1 + \bar{\kappa}_2 + \bar{\kappa}_3 + \mathcal{E}(\infty) R_0^4 = E_0(1 + \bar{\kappa}'_1 + \bar{\kappa}'_2 + \bar{\kappa}'_3 + R_0^4) \quad (37b)$$

wobei

$$\bar{\kappa}_j = \kappa_j R_0^j \quad \bar{\kappa}'_j = \kappa'_j R_0^j. \quad (38)$$

Je nachdem, ob eine Bindung vorliegt oder sich die beiden Atome abstoßen, können aus den Gleichungen in (35), (36) und (37) die jeweiligen Beziehungen zwischen den κ_j und κ'_j herausgegriffen werden. Nach (23) können maximal sechs lineare Gleichungen zwischen den Parametern auftreten. Ihre Auswahl wird auch davon abhängen, welche der Größen R_0 , B , $E(0)$, $\mathcal{E}(\infty)$, e_m ($m = 1, 2, 3, \dots$) und E_m ($m = 2, 3, 4, \dots$) bekannt sind.

4. Beispiele für {2 | 1}-, {2 | 2}- und {2 | 4}-Approximationen

Für $M = 1$, was sicher noch eine sehr grobe Näherung sein wird, erhält man für

$$\mathcal{E}(R) = \frac{\kappa_0 + \kappa'_1 \mathcal{E}(\infty) R}{1 + \kappa'_1 R} + \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R} \quad (39)$$

die Gleichungen

$$\kappa_0 = B + \mathcal{E}(\infty) - 2 \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_0} + \frac{(Z_\lambda Z_\mu)^2}{R_0^3 B} \quad (40a)$$

$$\kappa'_1 = - \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_0^2 B}, \quad (40b)$$

wenn verlangt wird, daß (24) erfüllt sein soll.

Im Falle $M = 2$ ergaben sich die Gl. (25a), (25c) und (26). Man kann aber (22) noch erweitern, indem man noch ein κ'_2 einführt

$$\mathcal{E}(R) = \frac{E(0) + \kappa_1 R + \kappa'_2 \mathcal{E}(\infty) R^2}{1 + \kappa'_1 R + \kappa'_2 R^2} + \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R}, \quad (41)$$

wobei für $\kappa'_2 = 1$ (41) in (22) übergeht. Mit (41) erhält man die drei Gleichungen

$$\begin{aligned} \kappa'_1 \mathcal{E}_0 + \kappa'_2 (2 B R_0 - Z_\lambda Z_\mu) - \kappa_1 &= - \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_0} \\ \kappa'_1 R_0 E_0 + \kappa'_2 (B R_0^2 - R_0 Z_\lambda Z_\mu) - \kappa_1 R_0 &= E(0) - E_0 \\ \kappa'_1 \mathcal{E}(\infty) - \kappa'_2 Z_\lambda Z_\mu - \kappa_1 &= 0, \end{aligned} \quad (42)$$

wenn man (24) und $e_1 = 0$ in (32a) fordert. Schließlich kann man mit Hilfe des Ansatzes (23), wenn man über die obigen Forderungen hinaus, entweder einige $e_j = 0$ setzt, oder noch (35) vorgeht, wenn $E_1 = 0$ gesetzt wird (was immer gilt), die Approximation vornehmen.

In Tab. 5 und 6 sind die Ergebnisse, wenn $M = 1, 2$ und 4 ist, für die beiden Moleküle H_2 (ohne $M = 4$) und H_2^+ zusammengestellt worden. Zum weiteren Vergleich ist noch ein früheres Ergebnis mit $M = 7$ beim H_2 aufgenommen worden [3], um die fortschreitenden Approximationen aufzuzeigen.

Tabelle 5. *Approximationen beim H_2^+*

$M =$	1	2	4	(∞)
R	$\tilde{\mathcal{E}}$	$\tilde{\mathcal{E}}$	$\tilde{\mathcal{E}}$	\mathcal{E} [4]
0,5	- 0,100	+ 0,218	+ 0,298	+ 0,245
1,0	- 0,528	- 0,475	- 0,442	- 0,452
1,5	- 0,591	- 0,585	- 0,579	- 0,580
2,0	- 0,600	- 0,600	- 0,600	- 0,600
2,5	- 0,596	- 0,596	- 0,592	- 0,593
3,0	- 0,590	- 0,585	- 0,577	- 0,578
4,0	- 0,577	- 0,567	- 0,520	- 0,546

Tabelle 6. *Approximationen beim H_2*

$M =$	1	2	7	(∞)
R	$\tilde{\mathcal{E}}$	$\tilde{\mathcal{E}}$	$\tilde{\mathcal{E}}$	\mathcal{E} [5]
0,5	- 0,839	- 0,558	- 0,520	—
1,0	- 1,154	- 1,133	- 1,124	- 1,124
1,5	- 1,174	- 1,173	- 1,173	- 1,173
2,0	- 1,161	- 1,150	- 1,138	- 1,138
2,5	- 1,145	- 1,123	- 1,092	- 1,094
3,0	- 1,130	- 1,100	- 1,049	- 1,054
4,0	- 1,106	- 1,070	- 1,010	- 1,013

In Tab. 7 schließlich sind die Approximationen für He_3^+ und HeH^+ für $M = 4$ aufgenommen worden. Da für He_2^+ noch keine befriedigende Vergleichskurve vorliegt, ist mit dieser hier vorgelegten die erste, wenn auch grobe, Näherung vorhanden.

Tabelle 7. Approximationen für HeH^+ und He_2^+

$M =$	HeH^+		He_2^+
	$\tilde{\mathcal{E}}$	(∞) $\mathcal{E} [6]$	$\tilde{\mathcal{E}}$
0,5	- 2,010	—	- 2,785
1,0	- 2,895	- 2,877	- 4,666
1,5	- 2,950	- 2,949	- 4,964
2,0	- 2,935	- 2,923	- 5,014
2,5	- 2,921	- 2,902	- 5,000
3,0	- 2,913	- 2,888	- 4,975
4,0	- 2,907	- 2,879	- 4,939

5. Einfache Näherungen für \mathcal{E} mit $M = 1$, für H_3^+ und He , H , H

Um das Prinzip zu zeigen, sind für $M = 1$ in (2) mit der Form (1) (1a) die Systeme H_3^+ und He , H , H behandelt worden. Die Näherungen sind noch vergleichsweise grob, doch werden schon die wesentlichsten Züge der Energienhyperflächen erfaßt. Mit diesen Rechnungen liegen zum ersten Male analytische Darstellungen für dreiatomige Systeme vor, die den ganzen Raum der Atomanlagen umfassen. In einer späteren Arbeit sollen dann die Rechnungen mit $M_1 = M_2 = M_3 = M = 2$ durchgeführt werden, wie sie schon in den Abschnitten 1 und 2 dargelegt worden sind. Das Prinzipielle freilich ist schon mit $M = 1$ zu erkennen, daher soll mit diesem Beispiel angefangen werden.

Im Falle des H_3^+ gelten aus Symmetriegründen für die α_{klm} die folgenden Relationen

$$\alpha_{klm} \equiv \alpha_{lkm} \equiv \alpha_{kml} \equiv \alpha_{mlk} . \quad (43)$$

Das gleiche ist auch für α'_{klm} erfüllt. Man erhält dann:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{E}} = & \frac{\alpha_{000} + \alpha_{100}(R_1 + R_2 + R_3) + \alpha_{110}(R_1 R_2 + R_1 R_3 + R_2 R_3) + \alpha_{111} R_1 R_2 R_3}{1 + \alpha'_{100}(R_1 + R_2 + R_3) + \alpha'_{110}(R_1 R_2 + R_1 R_3 + R_2 R_3) + \alpha'_{111} R_1 R_2 R_3} + \\ & + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} . \end{aligned} \quad (44)$$

Da nur wenige Parameter vorliegen, können hier nicht alle existierenden Forderungen an $\tilde{\mathcal{E}}$ erfüllt werden.

Lassen wir ein H^+ nach Unendlich gehen

$$\text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^+ , \quad (45)$$

so läßt sich dieser Übergang durch $R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow \infty$ und $R_3 = R$ beschreiben und (44) geht über in

$$\tilde{\mathcal{E}} = \frac{\alpha_{110} + \alpha_{111} R}{\alpha'_{110} + \alpha'_{111} R} + \frac{1}{R} . \quad (44a)$$

Daraus folgt einmal, daß $\alpha'_{110} = 1$ sein muß, zum anderen wurden die Parameter so bestimmt, daß im H_2

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{E}}(R_0) &= \mathcal{E}(\infty) + B \\ \tilde{\mathcal{E}}(\infty) &= \mathcal{E}(\infty) \\ \left. \frac{d \tilde{\mathcal{E}}}{d R} \right|_{R_0} &= 0\end{aligned}\quad (46)$$

erfüllt ist. Man erhält dann

$$\begin{aligned}\alpha_{110} &= -5,528 & \alpha_{111} &= -2,925 \\ \alpha'_{110} &= 1,000 & \alpha'_{111} &= +2,925.\end{aligned}\quad (47)$$

Die übrigen α , α' wurden am H_3^+ selbst bestimmt, indem die Gleichungen

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{E}}(\overset{\Delta}{R}_0) &= \mathcal{E}(\infty) + \overset{\Delta}{B} \\ \left. \frac{d \tilde{\mathcal{E}}}{d R} \right|_{\overset{\Delta}{R}_0} &= 0 \\ \tilde{\mathcal{E}}(\bar{R}_0) &= \mathcal{E}(\infty) + \bar{B}\end{aligned}\quad (48)$$

von $\tilde{\mathcal{E}}$ befriedigt werden. Dabei bedeuten $\overset{\Delta}{B}$ und \bar{B} die Bildungsenergien der dreieckigen und gestreckten Form, mit den entsprechenden H-H-Abständen $\overset{\Delta}{R}_0$ und \bar{R}_0 .

Das Endergebnis lautet:

$$\begin{aligned}\tilde{\mathcal{E}} &= \frac{-22,648 - 3,619 (R_1 + R_2 + R_3) - 5,528(R_1 R_2 + R_1 R_3 + R_2 R_3) - 2,925 R_1 R_2 R_3}{1 + 1,817(R_1 + R_2 + R_3) + (R_1 R_2 + R_1 R_3 + R_2 R_3) + 2,925 R_1 R_2 R_3} + \\ &+ \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3}.\end{aligned}\quad (49)$$

Da die Hyperfläche punktweise schon sehr genau berechnet vorliegt [7], kann ein Vergleich von (49) mit diesen Ergebnissen vorgenommen werden, wie in den Tab. 8 und 9 geschehen.

Die Näherungen sind noch grob. Sie übersteigen aber in den hier betrachteten Bereichen nicht die 12% Fehlergrenze. Zu beachten ist noch, daß die \mathcal{E} -Werte aus einer angegebenen graphischen Darstellung [5] (Höhenschichtlinien) extra- und interpoliert werden mußten.

Tabelle 8
*Approximationen für H_3^+ in
Dreiecksform (gleichseitig)*

$\overset{\Delta}{R}$	$\tilde{\mathcal{E}}$	\mathcal{E} [7]
1,0	-1,284	-1,17
1,5	-1,338	-1,33
1,6	-1,340	-1,34
2,0	-1,335	-1,33
3,0	-1,298	-1,23
4,0	-1,261	-1,13

Tabelle 9
*Approximation für H_3^+ in ge-
streckter (symmetrischer) Form*

\tilde{R}	$\tilde{\mathcal{E}}$	\mathcal{E} [7]
1,0	-1,194	-1,17
1,5	-1,278	-1,28
1,54	-1,280	-1,28
2,0	-1,288	-1,26
3,0	-1,261	-1,18
4,0	-1,227	-1,10

Beim System He, H, H mit den Abständen



gilt

$$\alpha_{klm} \equiv \alpha'_{ikm} \quad \alpha'_{klm} \equiv \alpha'_{ikm}, \quad (51)$$

so daß wir die Form

$$\tilde{\mathcal{E}} = \frac{\alpha_{000} + \alpha_{100}(R_1 + R_2) + \alpha_{001}R_3 + \alpha_{110}R_1R_2 + \alpha_{101}R_3(R_1 + R_2) + \alpha_{111}R_1R_2R_3}{1 + \alpha'_{100}(R_1 + R_2) + \alpha'_{001}R_3 + \alpha'_{100}R_1R_2 + \alpha'_{101}R_3(R_1 + R_2) + \alpha'_{111}R_1R_2R_3} + W \quad (52)$$

für $M_1 = M_2 = M_3 = 1$ erhalten. W ergibt sich zu

$$W = \frac{1}{R_3} + \frac{2}{R_1} + \frac{2}{R_2}. \quad (52a)$$

Es existieren hier insgesamt vier Grenzfälle im Sinne der Vorstellung der Atomassoziationen, nämlich

$$\begin{array}{ll}
 1. R_1 \rightarrow R_2 \rightarrow \infty, R_3 = R & \tilde{\mathcal{E}} = \frac{\alpha_{110} + \alpha_{111}R}{\alpha'_{111} + \alpha'_{111}R} + \frac{1}{R} \\
 \quad \text{He} \dots \text{H}_2 & \\
 2. R_1 \rightarrow R_3 \rightarrow \infty, R_2 = R & \tilde{\mathcal{E}} = \frac{\alpha_{101} + \alpha_{111}R}{\alpha'_{101} + \alpha'_{111}R} + \frac{2}{R} \\
 \quad \text{H} \dots \text{He H} & \\
 3. R_3 \rightarrow 0, R_1 = R_2 = R & \tilde{\mathcal{E}} = \frac{\alpha_{000} + 2\alpha_{100}R + \alpha_{110}R^2}{1 + 2\alpha'_{100}R + \alpha'_{110}R^2} + \frac{4}{R} \\
 \quad \text{He-He} &
 \end{array} \quad (53)$$

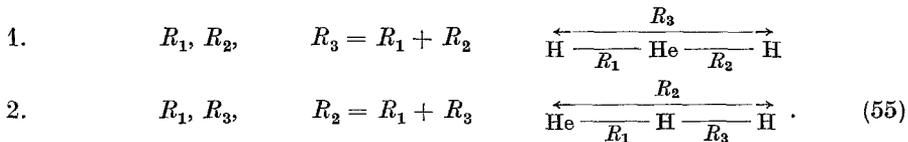
und

$$4. R_2 \rightarrow 0, R_1 = R_3 = R \quad \tilde{\mathcal{E}} = \frac{\alpha_{000} + (\alpha_{100} + \alpha_{001})R + \alpha_{101}R^2}{1 + (\alpha'_{100} + \alpha'_{001})R + \alpha'_{101}R^2} + \frac{3}{R}.$$

Die Erfüllung aller dieser Forderungen, soweit es mit den vorliegenden Parametern möglich ist, lieferte die Approximation

$$\tilde{\mathcal{E}} = \frac{-14,670 - 7,500(R_1 + R_2) - 10,754R_3 - 5,807R_1R_2 - 5,904R_3(R_1 + R_2) - 3,123R_1R_2R_3}{1 + R_1 + R_2 + 1,507R_3 + R_1R_2 + R_3(R_1 + R_2) + 0,800R_1R_2R_3} + W. \quad (54)$$

Um graphische Darstellungen zu erhalten, können zwei lineare Anordnungen der drei Atome diskutiert werden:



In den Abb. 2 und 3 sind die Ergebnisse qualitativ wiedergegeben worden. Auch hier sind nur grobe Näherungen zu erwarten. Leider liegt in der Literatur keine zum Vergleich geeignete Rechnung vor. Es wäre daher wünschenswert, wenn Rechnungen mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden könnten. Besonders könnte in diesem Zusammenhang geklärt werden, ob das sich in Abb. 2

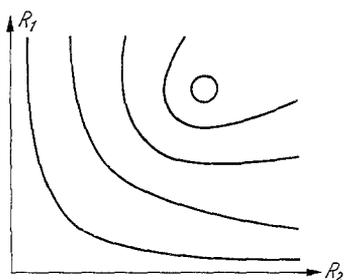


Abb. 2

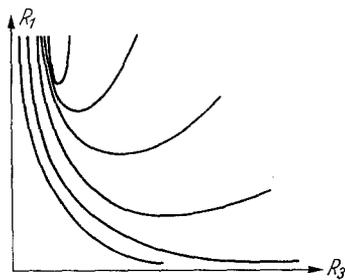


Abb. 3

nach (54) ergebende schwache Minimum reell ist, welches man sich vielleicht als eine schwache H_2 -Bindung vorstellen könnte, die durch ein dazwischen liegendes He-Atom gestört ist.

Literatur

- [1] PREUSS, H.: Theoret. chim. Acta **2**, 362 (1964).
- [2] — Theoret. chim. Acta **2**, 344 (1964).
- [3] — Theoret. chim. Acta **2**, 102 (1964).
- [4] z. B. BATES, D. R., and T. R. CARSON: Proc. Cambridge philos. Soc. **234**, 207 (1956).
- [5] KOLOS, W., and C. C. J. ROOTHAAN: Rev. mod. Physics **32**, 219 (1960).
- [6] PREUSS, H.: Molecular Physics **8**, 233 (1964).
- [7] CONROY, H.: J. chem. Physics **40**, 603 (1964).

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