Theoret. chim. Acta (Berl.) 7, 167—170 (1967)

Perimeterkoordinaten für Vierteilchensysteme

KARL JUG

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/M.

Eingegangen am 20. Dezember 1966

Es wird bewiesen, daß Perimeterkoordinaten für Vierteilchensysteme nicht existieren.

It is shown that perimetric coordinates for four particles do not exist.

On montre que les coordonnées périmétriques n'existent pas pour un système à 4 particules.

Einleitung

Perimeterkoordinaten für Dreiteilchensysteme sind seit langem bekannt. Die erste Verwendung geht auf JAMES und COOLIDGE [1] zurück. Interessant wurde die Einführung jedoch erst, als PEKERIS [2] mit ihrer Hilfe die Korrelation der beiden Heliumelektronen relativ einfach erfassen konnte. Die Idee basiert darauf, daß die Abstände r_1, r_2, r_{12} dreier Teilchen nicht unabhängig voneinander sind, sondern die sogenannten „Dreiecksungleichungen" erfüllen müssen. Für den Fall dreier Teilchen kann man diese Relationen zur Definition von drei unabhängigen Koordinaten verwenden, deren Wertebereich von Null bis Unendlich geht:

$$\begin{aligned} u_1 &= r_1 + r_2 - r_{12} & \qquad r_1 &= \tfrac{1}{2}(u_1 + u_2) \\ u_2 &= r_1 - r_2 + r_{12} & r_2 &= \tfrac{1}{2}(u_1 + u_3) \\ u_3 &= -r_1 + r_2 + r_{12} & r_{12} &= \tfrac{1}{2}(u_2 + u_3)\,. \end{aligned} \tag{1}$$

RASIEL und KARL [3] haben sich kürzlich mit dem Problem befaßt, Perimeterkoordinaten für Vierteilchensysteme zu finden. Sie stellten an die Transformationsmatrix $\boldsymbol{B}$, die durch

$$\{r\} = \boldsymbol{B}\,\{u\} \tag{2}$$

definiert ist, gewisse, für die Existenz von Perimeterkoordinaten notwendige Bedingungen. Da sie keine entsprechende Matrix fanden, glaubten sie vermuten zu dürfen, daß Perimeterkoordinaten für Vierteilchensysteme nicht existieren.

Daß dieser Schluß auf einer falschen Voraussetzung beruht, hat R. J. WHITE [4] gezeigt. Er konnte nämlich eine Matrix $\boldsymbol{B}$ angeben, die die Bedingungen aus [3] erfüllt. Gleichzeitig stellte er aber durch Übergang zur inversen Matrix $\boldsymbol{A}$, die durch

$$\{u\} = \boldsymbol{A}\,\{r\} \tag{3}$$

gegeben ist, fest, daß die angegebene Matrix $\boldsymbol{B}$ gegen die Voraussetzung verstößt, daß die $\{u\}$ nicht negativ sein dürfen. Damit war gezeigt, daß die Bedingungen aus [3] nicht hinreichend sind, um die Transformation zu bestimmen.

Versuch zur Konstruktion von Perimeterkoordinaten

Während in [*3*, *4*] die Eigenschaften der Matrix $\boldsymbol{B}$ betrachtet wurden, scheint es uns zur Lösung des Problems zweckmäßiger, Aussagen über die Matrix $\boldsymbol{A}$ zu machen.

Wenn man von der bereits in [*3*] erwähnten notwendigen Voraussetzung ausgeht, daß $\boldsymbol{B}$ nur Elemente b_{ij} größer oder gleich Null enthält, so läßt sich leicht zeigen, daß die inverse Matrix $\boldsymbol{A}$ auch negative Elemente enthalten muß. Aus Orthogonalitätsgründen gilt nämlich:

$$\sum_j b_{ij} a_{jk} = 0 \qquad \text{für } i \neq k\,. \tag{4}$$

Das bedeutet, daß die Linearkombinationen von r-Größen, die die $\{u\}$ definieren, auch negative Koeffizienten enthalten. Da die $\{u\}$ aber positiv definite Größen sein sollen, müssen sie sich in positiv definite Größen zerlegen lassen. Die einzigen positiv definiten Linearkombinationen der $\{r\}$, die negative Koeffizienten enthalten, sind aber durch die 12 Dreiecksungleichungen des Tetraeders oder deren Linearkombinationen gegeben.

Dies sei anhand eines Beispiels veranschaulicht. Sei etwa

$$u_1 = a r_1 + b r_2 + c r_3 + d r_{12} + e r_{13} + f r_{23}$$

mit $d < 0$, so kann man die Zerlegung folgendermaßen vornehmen:

$$u_1 = a'(r_1 + r_2 - r_{12}) + b'(r_{13} + r_{23} - r_{12}) + c' r_1 + d' r_2 + e' r_3 + f' r_{13} + g' r_{23}$$

mit $a', b' > 0$.

Falls einer der Koeffizienten $c' \ldots g'$ kleiner als Null ist, muß sich der Rest der $\{r\}$ nach dem gleichen Prinzip weiter nach Dreiecksungleichungen zerlegen lassen, damit sichergestellt ist, daß stets $u_1 \geq 0$ ist.

Damit haben wir den Ansatzpunkt zur Konstruktion der $\{u\}$ gewonnen. Wir definieren mit den 12 Dreiecksungleichungen 12 Größen:

$$\begin{array}{lll}
R_1 = r_1 + r_2 - r_{12} & R_2 = r_1 - r_2 + r_{12} & R_3 = -r_1 + r_2 + r_{12} \\
R_4 = r_1 + r_3 - r_{13} & R_5 = r_1 - r_3 + r_{13} & R_6 = -r_1 + r_3 + r_{13} \\
R_7 = r_2 + r_3 - r_{23} & R_8 = r_2 - r_3 + r_{23} & R_9 = -r_2 + r_3 + r_{23} \\
R_{10} = r_{12} + r_{13} - r_{23} & R_{11} = r_{12} - r_{13} + r_{23} & R_{12} = -r_{12} + r_{13} + r_{23}
\end{array} \tag{5}$$

und suchen aus diesem Satz 6 linear unabhängige.

Am einfachsten geht man dabei so vor, daß man je zwei R-Größen, die zum gleichen Dreieck gehören, addiert. Man erhält dadurch jeweils *eine* r-Größe. Da wegen der 12 Dreiecksungleichungen alle r-Größen doppelt auftreten, ergeben sich folgende 6 Gleichungen:

$$\begin{aligned}
R_1 + R_2 &= R_4 + R_5 \\
R_1 + R_3 &= R_7 + R_8 \\
R_4 + R_6 &= R_7 + R_9 \\
R_2 + R_3 &= R_{10} + R_{11} \\
R_5 + R_6 &= R_{10} + R_{12} \\
R_8 + R_9 &= R_{11} + R_{12}\,.
\end{aligned} \tag{6}$$

Aus (6) kann man 6 R-Größen eliminieren:

$$\begin{aligned}
R_1 &= \quad R_5 + R_7 - R_{10} \\
R_2 &= -R_3 + R_{10} + R_{11} \\
R_4 &= -R_3 + R_7 + R_{11} \\
R_6 &= \quad R_3 + R_9 - R_{11} \\
R_8 &= \quad R_3 + R_5 - R_{10} \\
R_{12} &= \quad R_3 + R_5 + R_9 - R_{10} - R_{11}\,.
\end{aligned} \tag{7}$$

Der Satz der übrigen Größen

$$R_3,\ R_5,\ R_7,\ R_9,\ R_{10},\ R_{11} \tag{8}$$

ist zwar linear unabhängig, aber nicht völlig unabhängig. Wegen (7) gelten nämlich 6 Ungleichungen:

$$\begin{aligned}
R_5 + R_7 - R_{10} &\geq 0 & \qquad R_3 + R_9 - R_{11} &\geq 0 \\
-R_3 + R_{10} + R_{11} &\geq 0 & R_3 + R_5 - R_{10} &\geq 0 \\
-R_3 + R_7 + R_{11} &\geq 0 & R_3 + R_5 + R_9 - R_{10} - R_{11} &\geq 0\,.
\end{aligned} \tag{9}$$

Die Abhängigkeit der Größen aus (8) äußert sich auch in folgendem: Würde man mit (8) die sechs u-Größen definieren, $u_1 = R_3$, $u_2 = R_5$ usw., so erhielte man eine Matrix $\boldsymbol{B}$, die negative Elemente enthält, was gegen die Voraussetzung verstößt:

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix}. \tag{10}$$

Aus (9) läßt sich leicht festellen, daß es nur *vier* unabhängige R-Größen gibt. Aus (8) kann man ohne Beschränkung der Allgemeinheit die Größen R_7, R_9, R_{10}, R_{11} zur Definition von vier u-Größen verwenden.

$$\begin{aligned}
u_1 = R_7 &= \quad r_2 + r_3 - r_{23} \\
u_2 = R_9 &= -r_2 + r_3 + r_{23} \\
u_3 = R_{10} &= \quad r_{12} + r_{13} - r_{23} \\
u_4 = R_{11} &= \quad r_{12} - r_{13} + r_{23}\,.
\end{aligned} \tag{11}$$

Die beiden fehlenden Größen u_5, u_6 können keine Linearkombinationen der $\{r\}$ mit negativen Koeffizienten sein, da negative Anteile sich auf die $\{R\}$ und damit auf eine Abhängigkeit von $u_1 \ldots u_4$ zurückführen lassen. Also muß

$$\begin{aligned}
u_5 &= a_5 r_1 + b_5 r_2 + c_5 r_3 + d_5 r_{12} + e_5 r_{13} + f_5 r_{23} \\
u_6 &= a_6 r_1 + b_6 r_2 + c_6 r_3 + d_6 r_{12} + e_6 r_{13} + f_6 r_{23}
\end{aligned} \tag{12}$$

mit $a_i \ldots f_i \geq 0$ $(i = 5{,}6)$ sein.

In u_5 und u_6 muß mindestens je ein Koeffizient von Null verschieden sein, darunter wegen der Wahl von $u_1 \ldots u_4$ a_5 oder a_6. Wenn u_5 und u_6 verschwinden, müssen alle in u_5 und u_6 enthaltenen r-Größen verschwinden, insgesamt mindestens zwei. Wir nehmen an, daß u_5 und u_6 nur je eine r-Größe enthalten, da in diesem Falle die Entartung des Tetraeders für $u_5 = u_6 = 0$ am geringsten ist, d. h. die Zahl der Variablen $\{r\}$ sich am wenigsten vermindert. Wir können zwei Fälle unterscheiden:

1. u_5 und u_6 bilden zwei nicht-anliegende Seiten des Tetraeders

$$u_5 = r_1 \qquad u_6 = r_{23} . \tag{13}$$

Dann folgt aus $u_5 = u_6 = 0$:

$$r_{12} = r_{13} = r_2 = r_3$$

und damit nach (11):

$$u_1 = u_3 = 2r_2 , \qquad u_2 = u_4 = 0 .$$

2. u_5 und u_6 bilden zwei anliegende Seiten des Tetraeders

$$u_5 = r_1 \qquad u_6 = r_2 . \tag{14}$$

Dann folgt aus $u_5 = u_6 = 0$:

$$r_{12} = 0 , \qquad r_{13} = r_{23} = r_3$$

und damit nach (11):

$$u_2 = 2r_3 , \qquad u_1 = u_3 = u_4 = 0 .$$

Für $u_6 = r_3$, r_{12} oder r_{13} sind die Folgerungen qualitativ die gleichen.

Damit ist bewiesen, daß es sechs unabhängige Variable $\{u\}$, die Linearkombinationen der Abstandsgrößen $\{r\}$ sind und deren Wertebereich von Null bis Unendlich geht, nicht gibt. Das Verschwinden *einer* der Größen $\{r\}$ vermindert nämlich die Zahl der Variablen um drei, weil jede Tetraederseite zu zwei Dreiecken gehört. Das Verschwinden von Größen aus dem Satz $\{u\}$ führt nur dann nicht unmittelbar auf das Verschwinden von Größen aus dem Satz $\{r\}$, wenn auch in u_5 und u_6 negative Anteile auftreten. Das ist aber wegen (7) bzw. (9) nicht möglich.

Der tiefere Grund für die Nicht-Existenz von Perimeterkoordinaten ist somit darin zu suchen, daß es nur vier unabhängige Dreiecksungleichungen gibt, entsprechend der Zahl der Flächen des Tetraeders.

Herrn Professor H. HARTMANN danke ich für das Interesse an dieser Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Literatur

[1] JAMES, H. M., and A. S. COOLIDGE: Physic. Rev. **51**, 855 (1937).
[2] PEKERIS, C. L.: Physic. Rev. **112**, 1649 (1958).
[3] RASIEL, Y., and J. KARL: Theoret. chim. Acta **5**, 179 (1966).
[4] WHITE, R. J.: Theoret. chim. Acta **6**, 450 (1966).

Dr. K. JUG
Institut für physikalische Chemie
der Universität
6000 Frankfurt/M.