

zung dadurch verwirklicht werden, daß die elektrische Leitfähigkeit nicht nur von der Temperatur, sondern auch mit einer Vorzugsrichtung vom Ort abhängt. Ähnlich kann man eine unsymmetrische Kühlung durch eine ortsabhängige Wärmeleitfähigkeit erzielen. Auch eine unsymmetrische Verteilung der Wandtemperatur wirkt als Kühlung in Vorzugsrichtung. Die bei den Experimenten unvermeidlichen Ausgleichsströmungen, Konvektionsströmungen und Gasströmungen zur Erzeugung einer Mischzone spie-

len nur die Rolle einer Störung der reinen Bogenverschiebung.

Herrn Prof. Dr. H. MAECKER danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützung bei ihrer Durchführung. Ebenfalls bedanke ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch ein Stipendium diese Arbeit ermöglichte. Außerdem danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung aller numerischen Rechnungen auf der elektronischen Rechenanlage der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München.

## Die Wechselwirkungsenergie eines Systems von drei H-Atomen <sup>\*</sup>, <sup>\*\*</sup>

RUDOLF WRZESINSKY

Institut für Theoretische Physik (I) der Philipps-Universität, Marburg (Lahn)

(Z. Naturforsch. 23 a, 432—445 [1968]; eingegangen am 17. Juli 1967)

Unter Benutzung der Valenzstrukturmethode werden die beiden tiefsten Terme und die entsprechenden Eigenfunktionen eines  $H_3$ -Systems ermittelt in Abhängigkeit von der Lage der drei Kerne. Ziel dieser Arbeit ist es, vermöge eines einfach zu handhabenden Rechenverfahrens einen allgemeinen Überblick über die globale Struktur der Energieflächen zu geben.

### 1. Einleitung

Eine theoretische Behandlung von Fragen der chemischen Reaktionskinetik bzw. von Streuproblemen zwischen Molekülen setzt zunächst die Kenntnis der chemischen Kraftwirkungen voraus, die die einzelnen Reaktionspartner aufeinander ausüben. Im Prinzip sind diese Kräfte durch die Quantenmechanik gegeben, bei der expliziten Berechnung stößt man jedoch auf Schwierigkeiten. Als relativ einfaches Beispiel ist die Streuung von H-Atomen an  $H_2$ -Molekülen von Interesse, wobei neben der rein elastischen Streuung noch Umordnungsstöße sowie Anregung der Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade des  $H_2$ -Moleküls und Dissoziation auftreten können. Ferner besteht die Möglichkeit elektronischer Anregung.

Ganz allgemein haben wir es zu tun mit dem dynamischen Problem der Bewegung von drei Proto-

nen und drei Elektronen, wobei es im allgemeinen ausreichend ist, nur die elektrostatischen Kräfte zwischen diesen Teilchen zu betrachten. Infolge des großen Unterschiedes zwischen Protonenmasse und Elektronenmasse ist es sinnvoll, nach der Methode von BORN <sup>2,3</sup> ein Gleichungssystem zu betrachten, nach dem sich die drei Kerne in einem System von Potentialen bewegen, das durch die der jeweiligen Kernkonstellation entsprechende elektronische Energie gegeben ist. Durch Zusatzterme sind die Bewegungen in den einzelnen Energieflächen miteinander verknüpft. Voraussetzung für eine Untersuchung des Stoßproblems ist dann die Kenntnis dieser Energieflächen und Kopplungskoeffizienten. Zur Bestimmung der Kopplungskoeffizienten ist es nötig, die elektronischen Eigenfunktionen zu kennen.

In der Literatur liegen lediglich für einige wenige spezielle Kernkonfigurationen Werte für die niedrigsten beiden Terme des  $H_3$ -Systems vor, HIRSCHFEL-

<sup>\*</sup> Auszug aus der Dissertation des Verfassers <sup>1</sup>.

<sup>\*\*</sup> Mit finanzieller Unterstützung durch European Office of Aero Space Research, United States Air Force, Grant AF EOAR 61-22.

<sup>1</sup> R. WRZESINSKY, Dissertation Philipps-Universität Marburg 1964, Final Technical Report AF EOAR 61-22 (1965); European Office, Aerospace Research, US Air Force.

<sup>2</sup> M. BORN, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Mat.-Phys. Kl. IIa (1951), Nr. 6.

<sup>3</sup> M. BORN u. K. HUANG, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford Univ. Press, London 1956, p. 402.

<sup>4</sup> J. O. HIRSCHFELDER, Ph. D. Thesis, Princeton Univ. 1935.



DER und Mitarbeiter<sup>4-9</sup>, AROESTE, JAMESON<sup>10</sup>, KIMBALL, TRULIO<sup>11</sup>, MARGENAU<sup>12</sup>, BOYS, SHAVITT<sup>13</sup>, RANSIL<sup>14</sup>, HIRSCHFELDER, CURTISS, BIRD<sup>15</sup>. Alle Autoren berechnen die Energie nach dem Variationsverfahren. Die besten Werte, d. h. die am tiefsten liegenden, sind jene von BOYS, SHAVITT. Sie wurden mit ziemlichem Rechenaufwand gewonnen. Ein weiteres Verfahren ist in der Literatur als „halbempirische Methode“ bekannt, EYRING, POLANYI<sup>16</sup>. Auf relativ einfache Weise gewinnt man die gesamte Energiefläche für den tiefsten Term. Es werden jedoch undurchsichtige Annahmen gemacht, und auch die Ergebnisse widersprechen schon qualitativ jenen, die man nach dem Variationsverfahren bekommt. Das Verfahren ist umstritten, wird jedoch noch immer in Ermangelung eines besseren Bildes der Energiefläche für Fragen der chemischen Reaktionskinetik verwendet, WALL, HILLER, MAZUR<sup>17</sup>.

Bei adiabatischer Behandlung des  $H_2$ -H-Stoßproblems (Vernachlässigung der Kopplung) genügt die Kenntnis der tiefsten Energiefläche für den Fall, daß sich die Reaktionspartner elektronisch im Grundzustand befinden. Solche Rechnungen wurden von PETZOLD<sup>18</sup>, GROSSMANN<sup>19</sup> und anderen (siehe hierzu in<sup>18</sup> und<sup>19</sup> angegebene Literatur) durchgeführt, teilweise unter Verwendung ad hoc angenommener Potentiale, teilweise unter Verwendung der wenigen in der Literatur vorhandenen Angaben. Für solche Rechnungen ist es wünschenswert, mehr über den gesamten Potentialverlauf zu wissen. Im Hinblick auf eine nichtadiabatische Behandlung ist eine Kenntnis der nächsthöheren Energiefläche sowie der zu beiden Termen gehörenden Eigenfunktionen von Interesse.

## 2. Das Rechenverfahren

### 2.1. Aufgabenstellung

Im Sinne einer adiabatischen Behandlung des dynamischen Problems der Bewegung dreier Protonen und dreier Elektronen ist es möglich, von einem System von Potentialen zu reden, in dem sich die drei Protonen bewegen, definiert als die Menge der Eigenwerte  $E(\mathfrak{R}_a, \mathfrak{R}_b, \mathfrak{R}_c)$  des Operators \*\*\*

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \Delta_{r_j} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{1}{|r_j - r_{j'}|} - \sum_{\substack{j=1,2,3 \\ k=a,b,c}} \frac{1}{|r_j - \mathfrak{R}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'} \frac{1}{|\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_{k'}|}; \quad (1)$$

$r_j$  sind hierbei die Ortskoordinaten der Elektronen,  $\mathfrak{R}_k$  die der Kerne, letztere sind als Parameter aufzufassen. In (1) sind nur die elektrostatischen Kräfte zwischen den Teilchen berücksichtigt, insbesondere kommen Spinoperatoren nicht vor. Jede Eigenfunktion von  $H$   $\Psi_n(\mathfrak{R}_a, \mathfrak{R}_b, \mathfrak{R}_c; r_1 \sigma_1, r_2 \sigma_2, r_3 \sigma_3)$  ( $\sigma$  = Spinvariable) bestimmt eine elektronische Ladungsverteilung im Felde der drei Zentren  $\mathfrak{R}_k$  und gibt Anlaß zu einer chemischen Kraftwirkung der Zentren aufeinander.

Die Eigenfunktionen  $\Psi_n$  lassen sich nach dem elektronischen Gesamtspinbetrag und der  $z$ -Komponente klassifizieren. Wir stellen uns die Aufgabe, für den Spin  $(S, S_z) = (1/2, 1/2)$  die beiden tiefsten Terme  $E_1, E_2$  sowie die zugehörigen Eigenfunktionen  $\Psi_1, \Psi_2$  näherungsweise zu bestimmen. Der tiefere Term werde  $E_1$  genannt, der höhere  $E_2$ . In unserer Fragestellung ist dann der Fall der Wechselwirkung eines H-Atoms im Grundzustand mit einem  $H_2$ -Molekül im Grundzustand ( $1^1\Sigma_g^+$ ) sowie einem (nicht stabilen)  $H_2$ -Molekül im  $3^1\Sigma_u^+$ -Zustand enthalten.

<sup>5</sup> J. O. HIRSCHFELDER, H. DIAMOND u. H. EYRING, J. Chem. Phys. **5**, 695 [1937].

<sup>6</sup> J. O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys. **6**, 795 [1938].

<sup>7</sup> J. O. HIRSCHFELDER u. C. N. WEYGANDT, J. Chem. Phys. **6**, 806 [1938].

<sup>8</sup> D. STEVENSON u. J. O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys. **5**, 933 [1937].

<sup>9</sup> J. O. HIRSCHFELDER, H. EYRING u. N. ROSEN, J. Chem. Phys. **4**, 121 [1936].

<sup>10</sup> H. AROESTE u. W. J. JAMESON, J. Chem. Phys. **30**, 372 [1959]; **32**, 374 [1960].

<sup>11</sup> G. E. KIMBALL u. J. G. TRULIO, J. Chem. Phys. **28**, 494 [1958].

<sup>12</sup> A. MARGENAU, Phys. Rev. **66**, 303 [1944].

<sup>13</sup> S. F. BOYS u. I. SHAVITT, Univ. Wisconsin Naval Research Lab. Dpt. of Chemistry, Technical Report WIS-AF-13 (1959). — S. F. BOYS, G. B. COOK, C. M. REEVES u. I. SHAVITT, Nature **178**, 1207 [1956].

<sup>14</sup> B. J. RANSIL, J. Chem. Phys. **26**, 971 [1957].

<sup>15</sup> J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley, New York 1954.

<sup>16</sup> H. EYRING u. M. POLANYI, Z. Phys. Chem. B **12**, 279 [1931].

<sup>17</sup> F. T. WALL, L. A. HILLER u. J. MAZUR, J. Chem. Phys. **29**, 255 [1958].

<sup>18</sup> J. PETZOLD, Z. Phys. Chem. N.F. **12**, 77 [1957].

<sup>19</sup> S. GROSSMANN, Z. Phys. Chem. N.F. **28**, 344 [1961]; **29**, 83 [1961].

\*\*\* Wir verwenden atomare Einheiten, falls nicht ausdrücklich anders vermerkt. Dann gilt insbesondere: Elektronenladung  $e=1$ , Elektronenmasse  $m=1$ ,  $\hbar=1$ , Gleichgewichtsabstand des  $H_2$ -Moleküls 1,4.

Als Rechenverfahren verwenden wir die Valenzstrukturmethode. Es ist weniger geeignet, extrem genaue Ergebnisse zu bekommen, aber unser Ziel ist es, einen globalen Überblick über die Verhältnisse zu gewinnen, d. h. für möglichst viele Werte im Parameterraum der Kernkoordinaten das Potential näherungsweise zu ermitteln. Insbesondere interessiert uns bei der Wechselwirkung zwischen einem  $H_2$ -Molekül und einem H-Atom das Gebiet kleiner Abstände (d. h.  $< 1$  a. E.), Abweichung von der Kugelsymmetrie, sowie das Verhalten bei Veränderung des Moleküldurchmessers. Eine Untersuchung der Verkopplung der in  $E_1$  und  $E_2$  stattfindenden Kernbewegung soll in einer folgenden Arbeit geschehen.

Mit einem Ansatz unter Verwendung von acht Valenzstrukturen  $\Psi^L$

$$\Psi = \sum_{L=1}^8 c^L \Psi^L \quad (2)$$

machen wir  $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$  zum Minimum unter der Nebenbedingung  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . Es folgt das Eigenwertproblem

$$\sum_{L=1}^8 \{H_{KL} - E S_{KL}\} c^L = 0 \quad (3)$$

$$\text{mit } H_{KL} = \langle \Psi^K | H | \Psi^L \rangle, \quad S_{KL} = \langle \Psi^K | \Psi^L \rangle. \quad (4)$$

Wir bestimmen die beiden tiefsten Eigenwerte von (3)  $E_1, E_2$  und die zugehörigen Eigenlösungen  $\{c_1^L\}, \{c_2^L\}$ .  $E_1, E_2$  sind obere Schranken der entsprechenden exakten Eigenwerte von (1).

Aus der Invarianz des Hamilton-Operators (1) gegenüber räumlichen Translationen und Drehspiegelungen des Gesamtsystems der Kern- und Elektronenkoordinaten folgt trivialerweise, daß die Eigenwerte  $E$  nur von den Abständen der drei Kerne voneinander abhängen können. Wir führen die Bezeichnungen ein

$$|\mathfrak{R}_b - \mathfrak{R}_c| = \alpha, |\mathfrak{R}_c - \mathfrak{R}_a| = \beta, |\mathfrak{R}_a - \mathfrak{R}_b| = \gamma. \quad (5)$$

Die Invarianz von  $H$  gegenüber Permutation der Kernkoordinaten zieht die Invarianz von  $E$  gegenüber Vertauschung von  $\alpha, \beta, \gamma$  nach sich. Diese Feststellungen gelten auch für die nach dem Variationsverfahren näherungsweise bestimmten Eigenwerte.

Im Sonderfall  $\alpha = \beta = \gamma$  (gleichseitiges Dreieck) sind die exakten Eigenwerte  $E_1, E_2$  miteinander entartet. Das folgt aus der Invarianz von  $H$  gegenüber der Punktgruppe  $C_{3v}$ , bestehend aus den drei Spiegelungen der Elektronenkoordinaten an jeweils einer

Ebene, die durch eine Höhenlinie und die Normale des durch die drei Kerne bestimmten Dreiecks aufgespannt wird, sowie den drei Drehungen der Elektronenkoordinaten in der Dreiecksebene um die Winkel  $2\pi/3, 4\pi/3, 2\pi$ . Die exakten Eigenfunktionen von  $H$  gehören im Falle  $\alpha = \beta = \gamma$  zu einer irreduziblen Darstellung von  $C_{3v}$  (oder lassen sich so wählen). Im Falle  $\alpha = \beta = \gamma = \infty$  kennen wir die uns interessierenden exakten Eigenfunktionen, es sind die weiter unten mit  $\Psi^1, \Psi^2$  bezeichneten Valenzstrukturen. Sie spannen einen zweidimensionalen irreduziblen Darstellungsraum auf. Bei stetiger Änderung der Parameter  $\alpha, \beta, \gamma$  (immer  $\alpha = \beta = \gamma$ ) ändert sich die Darstellung nicht. Folglich gehören auch für  $\alpha = \beta = \gamma$  beliebig die entsprechenden exakten Eigenfunktionen zu einer zweidimensionalen irreduziblen Darstellung, d. h., es liegt Entartung vor.

## 2.2. Die Valenzstrukturen

Der Hamilton-Operator  $H$  enthält keine Spinoperatoren. Wir betrachten deshalb das 3-Elektronen-Problem zuerst allein im Spinraum. Ausreduktion der Darstellung der Drehgruppe und der Permutationsgruppe im 8-dimensionalen Spinraum dreier Elektronen ergibt ein Spin-Quadrublett (Gesamtspin  $3/2$ ) und zwei äquivalente Spin-Doubletts (Gesamtspin  $1/2$ ). Als orthonormierte Basis des zum Gesamtspin  $1/2$  und der Gesamt- $z$ -Komponente  $+1/2$  gehörenden Spinraumes wählen wir

$$U_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \{u v u + v u u - 2u u v\}; \quad (6)$$

$$U_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{u v u - v u u\}.$$

Dabei sind  $u, v$  orthonormierte Einelektronen-Spin-eigenfunktionen zur  $z$ -Komponente  $+1/2, -1/2$ .  $u v u$  steht abkürzend für  $u(1) v(2) u(3)$  etc.

Mit den normierten, modifizierten Wasserstoffgrundzustandsfunktionen

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{z^3}{\pi}} e^{-z|\mathbf{r}-\mathfrak{R}_k|} \equiv |k\rangle \quad (k=a, b, c) \quad (7)$$

( $z$  ist ein zusätzlicher Variationsparameter,  $\mathfrak{R}_k$  sind die Kernorte) bilden wir eine homöopolare und sechs heteropolare Bahnfunktionen unseres  $H_3$ -Systems:

$$\text{a) } |a b c\rangle, \quad (8)$$

b)  $|a a b\rangle, |a a c\rangle, |b b a\rangle, |b b c\rangle, |c c a\rangle, |c c b\rangle$ , wobei  $|a b c\rangle = \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) \varphi_c(\mathbf{r}_3)$  bedeutet, etc. Durch Antisymmetrisieren mit jeweils einer Spin-

funktion gewinnen wir aus (8a) zwei verwandte homöopolare Valenzstrukturen  $\Psi^1$ ,  $\Psi^2$ . Die Funktionen (8b) liefern nur beim Antisymmetrisieren mit  $U_2$  von Null verschiedene Ergebnisse. Wir erhalten sechs heteropolare Valenzstrukturen  $\Psi^3$ ,  $\Psi^4$ , ...,  $\Psi^8$ .

Mit der Normierung  $\|\Psi^K\| = 1$  für drei wechselseitig unendlich weit voneinander entfernte Kerne haben wir

$$\begin{aligned}\Psi^1 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{l=1}^6 (-1)^{S_e} S_e[|a b c\rangle U_1]; \\ \Psi^2 &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sum_{l=1}^6 (-1)^{S_e} S_e[|a b c\rangle U_2]; \\ \Psi^3 &= \frac{1}{\sqrt{12}} \sum_{l=1}^6 (-1)^{S_e} S_e[|a a b\rangle U_2]; \\ &\vdots \\ \Psi^8 &= \frac{1}{\sqrt{12}} \sum_{l=1}^6 (-1)^{S_e} S_e[|c c b\rangle U_2],\end{aligned}\quad (9)$$

wobei die  $S_e$  Elektronenpermutationsoperatoren sind.

Für drei wechselseitig unendlich weit voneinander entfernte Zentren und mit  $z=1$  sind  $\Psi^1$  und  $\Psi^2$  exakte Eigenfunktionen von  $H$  zum Eigenwert  $E_1 = E_2 = -3/2$ . Wir haben drei voneinander isolierte H-Atome im Grundzustand vorliegen. Indem wir die Funktionen  $\Psi^1$  und  $\Psi^2$  auch für endliche Abstände der Zentren benutzen, lediglich mit den entsprechenden Werten  $\mathfrak{R}_k$ , gehen wir von der Näherung dreier wechselwirkungsfreier H-Atome aus. Mit kleiner werdenden Abständen wird unsere Näherung schlechter. Zur Verbesserung der Ergebnisse ziehen wir noch die Ionenfunktionen  $\Psi^3$  ...  $\Psi^8$  heran. Der zusätzliche Variationsparameter  $z$  ( $\mathfrak{R}_a, \mathfrak{R}_b, \mathfrak{R}_c$ ) soll der Tatsache Rechnung tragen, daß bei gegenseitiger Annäherung der Zentren die Eielektronenfunktionen  $\varphi_k(\mathbf{r})$  deformiert werden.

$\Psi^1$  bzw.  $\Psi^2$  sind so konstruiert, daß sie gegenüber Vertauschung  $\mathfrak{R}_a \longleftrightarrow \mathfrak{R}_b$  antisymmetrisch bzw. symmetrisch sind.  $\Psi^1$  bzw.  $\Psi^2$  beschreibt eine Situation, wo die Spins der beiden bei  $\mathfrak{R}_a$ ,  $\mathfrak{R}_b$  befindlichen Elektronen parallel bzw. antiparallel sind.  $\Psi^2$  enthält also die Möglichkeit einer chemischen Bindung der bei  $\mathfrak{R}_a$  und  $\mathfrak{R}_b$  befindlichen H-Atome. Eine Gegenüberstellung der Kernkonstellation dreier unendlich weit voneinander entfernter Zentren und der Konstellation, wo die Kerne  $a, b$  den Abstand 1,4 haben, der Kern  $c$  unendlich weit davon entfernt ist, zeigt, daß die beiden miteinander entarteten Terme  $E_1 = E_2 = -3/2$  der ersten Konstellation den beiden Termen  $^1\Sigma_g^+$ ; 1s und  $^3\Sigma_u^+$ ; 1s des Systems  $H_2 + H$

zuzuordnen sind, also einem H-Atom im Grundzustand und einem  $H_2$ -Molekül im Grundzustand bzw. ersten elektronisch angeregten Zustand. Diese Überlegungen lassen sich für die exakten Terme durchführen unter Ausnutzung der Symmetrieeigenschaften und der Non-Crossing-Regel<sup>20</sup>.

### 2.3. Reduktion der Matricelemente $H_{KL}$ und $S_{KL}$

Wir müssen die Matricelemente  $H_{KL}$  und  $S_{KL}$  in ihrer Abhängigkeit von  $\alpha, \beta, \gamma; z$  explizit aufschreiben. Wegen  $\Psi^K$  reell und  $H$  hermitesch ist  $H_{KL} = H_{LK}$ ;  $S_{KL} = S_{LK}$ . Die Invarianz von  $H$  gegenüber der symmetrischen Gruppe der Kernpermutation gestattet eine Reduktion auf je acht Grundfunktionen  $h_j$  bzw.  $s_j$ . Wir können schreiben

$$\begin{aligned}H_{88} &= h_1(\alpha, \beta, \gamma; z), & H_{55} &= h_1(\gamma, \alpha, \beta; z), \\ H_{77} &= h_1(\beta, \alpha, \gamma; z), & H_{44} &= h_1(\beta, \gamma, \alpha; z), \\ H_{66} &= h_1(\alpha, \gamma, \beta; z), & H_{33} &= h_1(\gamma, \beta, \alpha; z);\end{aligned}\quad (10)$$

$$\begin{aligned}H_{34} &= H_{43} = h_2(\alpha, \beta, \gamma; z), & H_{68} &= H_{86} = h_3(\alpha, \beta, \gamma; z), \\ H_{56} &= H_{65} = h_2(\beta, \alpha, \gamma; z), & H_{47} &= H_{74} = h_3(\beta, \alpha, \gamma; z), \\ H_{78} &= H_{87} = h_2(\gamma, \alpha, \beta; z); & H_{35} &= H_{53} = h_2(\gamma, \alpha, \beta; z);\end{aligned}\quad (11, 12)$$

$$\begin{aligned}H_{37} &= H_{73} = h_4(\alpha, \beta, \gamma; z), & H_{45} &= H_{54} = h_4(\alpha, \beta, \gamma; z), \\ H_{58} &= H_{85} = h_4(\beta, \alpha, \gamma; z), & H_{36} &= H_{63} = h_4(\beta, \gamma, \alpha; z), \\ H_{48} &= H_{84} = h_4(\gamma, \beta, \alpha; z), & H_{67} &= H_{76} = h_4(\gamma, \alpha, \beta; z);\end{aligned}\quad (13)$$

$$\begin{aligned}H_{57} &= H_{75} = h_5(\alpha, \beta, \gamma; z), \\ H_{38} &= H_{83} = h_5(\beta, \alpha, \gamma; z), \\ H_{46} &= H_{64} = h_5(\gamma, \beta, \alpha; z);\end{aligned}\quad (14)$$

$$\begin{aligned}H_{13} &= H_{31} = h_6(\alpha, \beta, \gamma; z), \\ H_{15} &= H_{51} = -h_6(\beta, \alpha, \gamma; z), \\ H_{14} &= H_{41} = h_7(\alpha, \beta, \gamma; z), \\ H_{16} &= H_{61} = -h_7(\beta, \alpha, \gamma; z), \\ H_{17} &= H_{71} = -h_6(\gamma, \alpha, \beta; z) + h_7(\gamma, \beta, \alpha; z), \\ H_{18} &= H_{81} = h_6(\gamma, \beta, \alpha; z) - h_7(\gamma, \alpha, \beta; z), \\ H_{23} &= H_{32} = -\frac{1}{\sqrt{3}} h_6(\alpha, \beta, \gamma; z) + \frac{2}{\sqrt{3}} h_7(\alpha, \gamma, \beta; z), \\ H_{24} &= H_{42} = \frac{2}{\sqrt{3}} h_6(\alpha, \gamma, \beta; z) - \frac{1}{\sqrt{3}} h_7(\alpha, \beta, \gamma; z), \\ H_{25} &= H_{52} = -\frac{1}{\sqrt{3}} h_6(\beta, \alpha, \gamma; z) + \frac{2}{\sqrt{3}} h_7(\beta, \gamma, \alpha; z), \\ H_{26} &= H_{62} = \frac{2}{\sqrt{3}} h_6(\beta, \gamma, \alpha; z) - \frac{1}{\sqrt{3}} h_7(\beta, \alpha, \gamma; z), \\ H_{27} &= H_{72} = -\frac{1}{\sqrt{3}} h_6(\gamma, \alpha, \beta; z) - \frac{1}{\sqrt{3}} h_7(\gamma, \beta, \alpha; z), \\ H_{28} &= H_{82} = -\frac{1}{\sqrt{3}} h_6(\gamma, \beta, \alpha; z) - \frac{1}{\sqrt{3}} h_7(\gamma, \alpha, \beta; z);\end{aligned}\quad (15)$$

<sup>20</sup> J. v. NEUMANN u. P. WIGNER, Phys. Z. 30, 467 [1929].



$$\begin{aligned}
H_{11} &= h_8(\alpha, \beta, \gamma; z), \\
H_{12} &= H_{21} = \frac{1}{\sqrt{3}} \{h_8(\gamma, \alpha, \beta; z) - h_8(\gamma, \beta, \alpha; z)\}, \\
H_{22} &= -\frac{1}{3} h_8(\alpha, \beta, \gamma; z) + \frac{2}{3} h_8(\beta, \gamma, \alpha; z) \\
&\quad + \frac{2}{3} h_8(\gamma, \alpha, \beta; z). \quad (16)
\end{aligned}$$

Die erste Gleichung einer jeden Gruppe ist jeweils als Definition von  $h_j$  aufzufassen, die weiteren Gleichungen stellen Relationen dar. Ganz analoge Gleichungen erhält man für die  $S_{KL}$ ,

$$\text{also } S_{88} = s_1(\alpha, \beta, \gamma; z), \quad S_{55} = s_1(\gamma, \alpha, \beta; z) \quad \text{etc.}$$

$\cap$  bedeutet Symmetrie. Unter Ausnutzung der Unitarität der Darsteller der Elektronenpermutationen  $S_e$  sowie deren Vertauschbarkeit mit  $H$  können wir in einfacher Weise die Matrixelemente  $H_{KL}$  bzw. die  $h_j$  aufschreiben:

$$\begin{aligned}
h_1(\alpha, \beta, \gamma; z) &= \langle ccb | H | ccb - bcc \rangle, \\
h_2(\alpha, \beta, \gamma; z) &= \langle aab | H | aac - caa \rangle, \\
h_3(\alpha, \beta, \gamma; z) &= \langle bba | H | bba - abb \rangle, \\
h_4(\alpha, \beta, \gamma; z) &= \langle aab | H | cca - acc \rangle, \\
h_5(\alpha, \beta, \gamma; z) &= \langle bba | H | cca - acc \rangle, \\
h_6(\alpha, \beta, \gamma; z) &= \sqrt{\frac{3}{2}} \langle abc | H | aba - baa \rangle, \\
h_7(\alpha, \beta, \gamma; z) &= \sqrt{\frac{3}{2}} \langle abc | H | aca - caa \rangle, \\
h_8(\alpha, \beta, \gamma; z) &= \langle abc | H | abc - bac + \frac{1}{2}cba \\
&\quad + \frac{1}{2}acb - \frac{1}{2}cab - \frac{1}{2}bca \rangle. \quad (17)
\end{aligned}$$

Die Funktionen  $s_j$  sind ganz analog gebaut, nur steht an Stelle von  $H$  der Eins-Operator.

Wir setzen zur Abkürzung  $|r_j - R_k| = r_{jk}$  bzw.  $|r - R_k| = r_k$ , sowie  $|r_j - r_{j'}| = r_{jj'}$ , dann gilt mit  $\eta_i \in \{a, b, c\}$

$$\begin{aligned}
\langle \eta_1 \eta_2 \eta_3 | H | \left\{ \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\gamma} \right) - \frac{3}{2} z^2 \right\} \\
+ \langle \eta_1 \eta_2 \eta_3 | \left\{ \left( \frac{z}{r_{1\eta_1}} - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{1c}} \right) \right. \\
+ \left. \frac{z}{r_{2\eta_2}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} - \frac{1}{r_{2c}} \right. \\
+ \left. \frac{z}{r_{3\eta_3}} - \frac{1}{r_{3a}} - \frac{1}{r_{3b}} - \frac{1}{r_{3c}} \right\} \\
+ \langle \eta_1 \eta_2 \eta_3 | \left( \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{23}} - \frac{1}{r_{31}} \right). \quad (18)
\end{aligned}$$

Die Grundfunktionen  $h_j$  haben die Form

$$\begin{aligned}
h_j(\alpha, \beta, \gamma; z) &= \left\{ \left( \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\beta} + \frac{1}{\gamma} \right) - \frac{3}{2} z^2 \right\} \\
&\quad \cdot s_j(\alpha, \beta, \gamma; z) + r_j(\alpha, \beta, \gamma; z) + w_j(\alpha, \beta, \gamma; z), \quad (19)
\end{aligned}$$

wobei der erste Summand durch den Anteil (I) hervorgerufen wird, der zweite bzw. dritte durch die Anteile (II) bzw. (III).

## 2.4. Die auftretenden Integrale

Die Weiterbehandlung der Grundfunktionen  $h_j$  und  $s_j$  führt auf folgende Integraltypen:

1) Überlappungsintegrale

$$\langle \eta_1 | \eta_2 \rangle = \frac{z^3}{\pi} \int dr e^{-z r \eta_1} e^{-z r \eta_2}. \quad (20)$$

2) Kernanziehungsintegrale

$$\left\langle \eta_1 \left| \frac{1}{r_{\eta_2}} \right| \eta_3 \right\rangle = \frac{z^3}{\pi} \int dr e^{-z r \eta_1} \frac{1}{r_{\eta_2}} e^{-z r \eta_3}. \quad (21)$$

3) Elektronenwechselwirkungsintegrale

$$\begin{aligned}
\left\langle \eta_1 \eta_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_3 \eta_4 \right\rangle \\
= \frac{z^6}{\pi^2} \int \int dr_1 dr_2 e^{-z r_1 \eta_1} e^{-z r_2 \eta_2} \frac{1}{r_{12}} e^{-z r_1 \eta_3} e^{-z r_2 \eta_4}. \quad (22)
\end{aligned}$$

Bei den Überlappungsintegralen handelt es sich um Zweizentrenintegrale. Nach <sup>21</sup>, S. 43, gilt z. B.

$$\langle a | b \rangle \stackrel{\text{def}}{=} I(\gamma; z) = e^{-z\gamma} \{1 + (z\gamma) + \frac{1}{3}(z\gamma)^2\}. \quad (23)$$

Bei den Kernanziehungsintegralen unterscheiden wir drei Typen:

$$\left\langle \eta_1 \left| \frac{1}{r_{\eta_2}} \right| \eta_1 \right\rangle, \quad \left\langle \eta_1 \left| \frac{1}{r_{\eta_1}} \right| \eta_2 \right\rangle, \quad \left\langle \eta_1 \left| \frac{1}{r_{\eta_2}} \right| \eta_3 \right\rangle$$

(wobei  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$  verschieden voneinander sein sollen). Die beiden ersten sind Zweizentrenintegrale, als Repräsentanten geben wir an nach <sup>21</sup> (S. 45, S. 12)

$$\left\langle b \left| \frac{1}{r_a} \right| b \right\rangle \stackrel{\text{def}}{=} G(\gamma; z) = \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma} e^{-2z\gamma} \{1 + z\gamma\}, \quad (24)$$

$$\left\langle a \left| \frac{1}{r_a} \right| b \right\rangle \stackrel{\text{def}}{=} J(\gamma; z) = z e^{-z\gamma} \{1 + z\gamma\}. \quad (25)$$

Für den dritten Typ des Dreizentrenintegrals ergibt sich nach <sup>9</sup>

$$\begin{aligned}
\left\langle a \left| \frac{1}{r_c} \right| b \right\rangle \stackrel{\text{def}}{=} K(\gamma, \alpha, \beta; z) \\
= \frac{1}{\gamma^5} \frac{3}{4} \{ [(\alpha + \beta)^2 + \gamma^2] [(\alpha - \beta)^2 + \gamma^2] \\
- 4(\alpha + \beta)^2 (\alpha - \beta)^2 \} \\
\cdot \left\{ e^{-z\gamma} [1 + z\gamma + \frac{1}{3}(z\gamma)^2] \left[ C + \ln z + \ln(\alpha + \beta + \gamma) \right. \right. \\
+ \left. \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{\nu \cdot \nu!} z^\nu (\alpha + \beta + \gamma)^\nu \right] \\
- e^{+z\gamma} [1 - z\gamma + \frac{1}{3}(z\gamma)^2] \left[ C + \ln z + \ln(\alpha + \beta + \gamma) \right. \\
+ \left. \left. \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{\nu \cdot \nu!} z^\nu (\alpha + \beta + \gamma)^\nu \right] \right\} \quad (26)
\end{aligned}$$

<sup>21</sup> H. PREUSS, Integraltafeln zur Quantenchemie I, Springer-Verlag, Berlin 1956.

$$+ \frac{1}{\gamma^4} \frac{3}{2} (\alpha + \beta) \{3(\alpha - \beta)^2 - \gamma^2\} \{e^{-z\gamma} [1 + z\gamma + \frac{1}{2}(z\gamma)^2] - e^{-z(\alpha+\beta)}\} \\ - \frac{z}{\gamma^2} \frac{1}{2} \{3(\alpha - \beta)^2 + \gamma^2\} e^{-z(\alpha+\beta)}.$$

Dabei ist  $C = 0,577216 \dots$  die Euler-Mascheroni-Konstante.

Bei den Elektronenwechselwirkungsintegralen treten fünf Typen auf:

$$\left\langle \eta_1 \eta_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_1 \eta_2 \right\rangle, \quad \left\langle \eta_1 \eta_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_2 \eta_2 \right\rangle, \\ \left\langle \eta_1 \eta_1 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_1 \eta_2 \right\rangle$$

als Zweizentrenintegrale (Coulomb-, Austausch- und Ionenintegral), sowie

$$\left\langle \eta_1 \eta_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_1 \eta_3 \right\rangle, \quad \left\langle \eta_1 \eta_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_3 \eta_3 \right\rangle$$

als Dreizentrenintegrale ( $\eta_1, \eta_2, \eta_3$  sollen verschieden voneinander sein). Für das Coulomb-Integral erhält man nach <sup>22</sup> (S. 342)

$$\left\langle a b \left| \frac{1}{r_{12}} \right| a b \right\rangle_{\text{def.}} = L(\gamma; z) = \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{\gamma} e^{-2\gamma z} \quad (27) \\ \cdot \left\{ 1 + \frac{11}{8} (z\gamma) + \frac{3}{4} (z\gamma)^2 + \frac{1}{6} (z\gamma)^3 \right\}.$$

Austausch- und Ionenintegral könnte man auch explizit angeben, wir benötigen diese Ausdrücke jedoch nicht.

Für die Dreizentrenintegrale liegen keine expliziten Ausdrücke über deren Abhängigkeit von  $\alpha, \beta, \gamma$  vor. Für einige wenige Kernkonstellationen (gleichseitiges Dreieck und lineare Anordnung) wurden diese Integrale von HIRSCHFELDER und Mitarb. <sup>4-9</sup> bzw. von KIMBALL und TRULIO <sup>11</sup> numerisch ermittelt. Wir benötigen jedoch vielmehr ein einfach zu handhabendes Approximationsverfahren, das uns explizit die Integrale in ihrer Abhängigkeit von  $\alpha, \beta, \gamma$  liefert, und das insbesondere für kleine Kernabstände gute Werte liefert. Hier bietet sich die Approximation von MULLIKEN und RUEDENBERG an <sup>23, 24</sup>. Vermöge der einfachen Formel

$$\left\langle \eta_1 \eta_2 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_3 \eta_4 \right\rangle \approx \frac{1}{4} \langle \eta_1 | \eta_3 \rangle \langle \eta_2 | \eta_4 \rangle \\ \cdot \left\{ \left\langle \eta_1 \eta_3 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_1 \eta_3 \right\rangle + \left\langle \eta_1 \eta_4 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_1 \eta_4 \right\rangle \right. \quad (28) \\ \left. + \left\langle \eta_2 \eta_3 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_2 \eta_3 \right\rangle + \left\langle \eta_2 \eta_4 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \eta_2 \eta_4 \right\rangle \right\}$$

reduzieren sich alle Dreizentrenintegrale auf Coulomb-Integrale. Es erscheint konsequent, vermöge (28) auch das Austausch- und das Ionenintegral zu approximieren.

Eine numerische Prüfung dieses Verfahrens wurde von BARKER, EYRING, THORNE und BAKER <sup>25</sup> vorgenommen. Diese Autoren vergleichen für das lineare, symmetrische  $H_3$  die Werte von HIRSCHFELDER <sup>4</sup> mit den lt. (28) gefundenen, sowohl für das Dreizentrenintegral als auch für Ionen- und Austauschintegral.

AROESTE und JAMESON <sup>10</sup> approximieren in ihren Rechnungen auch die Kernanziehungsintegrale. Nach <sup>26</sup> ist in diesem Falle die Approximation jedoch bei weitem nicht so gut wie bei den Elektronenwechselwirkungsintegralen. Wir werden später beim Vergleich unserer Ergebnisse mit denen von <sup>10</sup> auch feststellen, daß eine erhebliche Diskrepanz in der Energie auftritt. Andere Möglichkeiten der Integralapproximation sind in <sup>12, 13, 27</sup> diskutiert worden. Siehe hierzu auch <sup>28</sup> und <sup>29</sup>.

## 2.5. Die endgültige Form der Funktionen $s_j$ und $h_j$

Wir erhalten folgende Ausdrücke für die Funktionen  $s_j, r_j, w_j$ :

$$s_1(\alpha, \beta, \gamma; z) = 1 - I^2(\alpha; z), \\ s_2(\alpha, \beta, \gamma; z) = I(\alpha; z) - I(\beta; z) I(\gamma; z), \\ s_3(\alpha, \beta, \gamma; z) = I^3(\alpha; z) - I(\alpha; z), \\ s_4(\alpha, \beta, \gamma; z) = I^2(\beta; z) I(\gamma; z) - I(\alpha; z) I(\beta; z), \\ s_5(\alpha, \beta, \gamma; z) = I^2(\alpha; z) - I(\alpha; z) I(\beta; z) I(\gamma; z), \\ s_6(\alpha, \beta, \gamma; z) = \sqrt{\frac{3}{2}} \{I(\beta; z) - I(\beta; z) I^2(\gamma; z)\}, \\ s_7(\alpha, \beta, \gamma; z) = -\sqrt{\frac{3}{2}} s_4(\alpha, \beta, \gamma; z), \quad (29) \\ s_8(\alpha, \beta, \gamma; z) = 1 + \frac{1}{2} I^2(\alpha; z) + \frac{1}{2} I^2(\beta; z) \\ - I^2(\gamma; z) - I(\alpha; z) I(\beta; z) I(\gamma; z);$$

$$r_1(\alpha, \beta, \gamma; z) = - \left[ G(\alpha; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] [3 - I^2(\alpha; z)] \\ - \left[ G(\beta; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] [2 - I^2(\alpha; z)] \\ - \left[ G(\gamma; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right]; \quad (30)$$

<sup>22</sup> L. PAULING u. E. B. WILSON, Introduction to Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York 1935.

<sup>23</sup> R. S. MULLIKEN, J. chim. Phys. **46**, 500, 521 [1949].

<sup>24</sup> K. RUEDENBERG, J. Chem. Phys. **19**, 1433 [1951].

<sup>25</sup> R. S. BARKER, H. EYRING, C. J. THORNE u. D. A. BAKER, J. Chem. Phys. **22**, 699 [1954].

<sup>26</sup> R. S. BARKER u. H. EYRING, J. Chem. Phys. **22**, 1182 [1954].

<sup>27</sup> E. A. MASON u. J. O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys. **26**, 173, 756 [1957].

<sup>28</sup> S. F. BOYS, Proc. Roy. Soc. London **200**, 542 [1949/50].

<sup>29</sup> J. V. L. LONGSTAFF u. K. SINGER, Nature **186**, 799 [1960].

$$\begin{aligned}
r_2(\alpha, \beta, \gamma; z) = & - \left[ G(\beta; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] \\
& [2I(\alpha; z) - I(\beta; z) I(\gamma; z)] \\
& - \left[ G(\gamma; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] \\
& [2I(\alpha; z) - I(\beta; z) I(\gamma; z)] \\
& - [(2-z) J(\alpha; z) + K(\alpha, \beta, \gamma; z)] \\
& + [(2-z) J(\beta; z) + K(\beta, \gamma, \alpha; z)] \cdot I(\gamma; z) \\
& + [(2-z) J(\gamma; z) + K(\gamma, \alpha, \beta; z)] \cdot I(\beta; z);
\end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned}
r_3(\alpha, \beta, \gamma; z) = & 2 \left[ G(\alpha; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] I(\alpha; z) \\
& + \left[ G(\beta; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] I(\alpha; z) \\
& + \left[ G(\gamma; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] I(\alpha; z) \\
& + [(2-z) J(\alpha; z) + K(\alpha, \beta, \gamma; z)] [1 - 3I^2(\alpha; z)];
\end{aligned} \quad (32)$$

$$\begin{aligned}
r_4(\alpha, \beta, \gamma; z) = & \left[ G(\beta; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] I(\alpha; z) I(\beta; z) \\
& + \left[ G(\gamma; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] I(\alpha; z) I(\beta; z) \\
& + [(2-z) J(\alpha; z) + K(\alpha, \beta, \gamma; z)] I(\beta; z) \\
& + [(2-z) J(\beta; z) + K(\beta, \gamma, \alpha; z)] \\
& [I(\alpha; z) - 2I(\beta; z) I(\gamma; z)] \\
& - [(2-z) J(\gamma; z) + K(\gamma, \alpha, \beta; z)] I^2(\beta; z);
\end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned}
r_5(\alpha, \beta, \gamma; z) = & - \left[ G(\beta; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] I^2(\alpha; z) \\
& - \left[ G(\gamma; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] I^2(\alpha; z) \\
& - [(2-z) J(\alpha; z) + K(\alpha, \beta, \gamma; z)] \\
& [2I(\alpha; z) - I(\beta; z) I(\gamma; z)] \\
& + [(2-z) J(\beta; z) + K(\beta, \gamma, \alpha; z)] I(\alpha; z) I(\gamma; z) \\
& + [(2-z) J(\gamma; z) + K(\gamma, \alpha, \beta; z)] I(\alpha; z) I(\beta; z);
\end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned}
r_6(\alpha, \beta, \gamma; z) = & - \sqrt{\frac{3}{2}} \left[ G(\alpha; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] I(\beta; z) \\
& - \sqrt{\frac{3}{2}} \left[ G(\beta; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] I(\beta; z) \\
& - \sqrt{\frac{3}{2}} \left[ G(\gamma; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] 2I(\beta; z) \\
& - \sqrt{\frac{3}{2}} [(2-z) J(\beta; z) + K(\beta, \alpha, \gamma; z)] [1 - I^2(\gamma; z)] \\
& + 2\sqrt{\frac{3}{2}} [(2-z) J(\gamma; z) + K(\gamma, \alpha, \beta; z)] \\
& I(\beta; z) I(\gamma; z);
\end{aligned} \quad (35)$$

$$r_7(\alpha, \beta, \gamma; z) = -\sqrt{\frac{3}{2}} r_4(\alpha, \beta, \gamma; z); \quad (36)$$

$$\begin{aligned}
r_8(\alpha, \beta, \gamma; z) = & - \left[ G(\alpha; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] \\
& [2 + \frac{1}{2} I^2(\beta; z) - I^2(\gamma; z)] \\
& - \left[ G(\beta; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] \\
& [2 + \frac{1}{2} I^2(\alpha; z) - I^2(\gamma; z)] \\
& - \left[ G(\gamma; z) - \frac{z(z-1)}{2} \right] \\
& [2 + \frac{1}{2} I^2(\alpha; z) + \frac{1}{2} I^2(\beta; z)] \\
& - [(2-z) J(\alpha; z) + K(\alpha, \beta, \gamma; z)] \\
& [I(\alpha; z) - I(\beta; z) I(\gamma; z)] \\
& - [(2-z) J(\beta; z) + K(\beta, \gamma, \alpha; z)] \\
& [I(\beta; z) - I(\gamma; z) I(\alpha; z)] \\
& + [(2-z) J(\gamma; z) + K(\gamma, \alpha, \beta; z)] [I(\alpha; z) I(\beta; z) \\
& + 2I(\gamma; z)];
\end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned}
w_1(\alpha, \beta, \gamma; z) = & \frac{5}{8} z [1 - \frac{3}{2} I^2(\alpha; z)] \\
& + L(\alpha; z) [2 - \frac{3}{2} I^2(\alpha; z)];
\end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned}
w_2(\alpha, \beta, \gamma; z) = & \frac{5}{8} z [I(\alpha; z) - \frac{5}{4} I(\beta; z) I(\gamma; z)] \\
& - L(\alpha; z) \cdot \frac{1}{4} I(\beta; z) I(\gamma; z) \\
& + L(\beta; z) [I(\alpha; z) - \frac{3}{4} I(\beta; z) I(\gamma; z)] \\
& + L(\gamma; z) [I(\alpha; z) - \frac{3}{4} I(\beta; z) I(\gamma; z)];
\end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned}
w_3(\alpha, \beta, \gamma; z) = & \frac{5}{8} z [\frac{3}{2} I^3(\alpha; z) - I(\alpha; z)] \\
& + L(\alpha; z) [\frac{3}{2} I^3(\alpha; z) - 2I(\alpha; z)];
\end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned}
w_4(\alpha, \beta, \gamma; z) = & \frac{5}{8} z [I^2(\beta; z) I(\gamma; z) \\
& - \frac{3}{4} I(\alpha; z) I(\beta; z)] \\
& + L(\alpha; z) [\frac{1}{2} I^2(\beta; z) I(\gamma; z) - \frac{1}{4} I(\alpha; z) I(\beta; z)] \\
& + L(\beta; z) [I^2(\beta; z) I(\gamma; z) - \frac{5}{4} I(\alpha; z) I(\beta; z)] \\
& + L(\gamma; z) [\frac{1}{2} I^2(\beta; z) I(\gamma; z) - \frac{3}{4} I(\alpha; z) I(\beta; z)];
\end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned}
w_5(\alpha, \beta, \gamma; z) = & \frac{5}{8} z [\frac{1}{2} I^2(\alpha; z) \\
& - \frac{3}{4} I(\alpha; z) I(\beta; z) I(\gamma; z)] \\
& + L(\alpha; z) [\frac{1}{2} I^2(\alpha; z) - \frac{3}{4} I(\alpha; z) I(\beta; z) I(\gamma; z)] \\
& + L(\beta; z) [I^2(\alpha; z) - \frac{3}{4} I(\alpha; z) I(\beta; z) I(\gamma; z)] \\
& + L(\gamma; z) [I^2(\alpha; z) - \frac{3}{4} I(\alpha; z) I(\beta; z) I(\gamma; z)];
\end{aligned} \quad (42)$$

$$\begin{aligned}
w_6(\alpha, \beta, \gamma; z) = & \frac{5}{8} z \sqrt{\frac{3}{2}} [\frac{1}{2} I(\beta; z) - I(\beta; z) I^2(\gamma; z)] \\
& + L(\alpha; z) \sqrt{\frac{3}{2}} [\frac{1}{2} I(\beta; z) \\
& - \frac{1}{2} I(\beta; z) I^2(\gamma; z)] \\
& + L(\beta; z) \sqrt{\frac{3}{2}} [\frac{1}{2} I(\beta; z) \\
& - \frac{1}{2} I(\beta; z) I^2(\gamma; z)] \\
& + L(\gamma; z) \sqrt{\frac{3}{2}} [\frac{3}{2} I(\beta; z) \\
& - I(\beta; z) I^2(\gamma; z)];
\end{aligned} \quad (43)$$

$$w_7(\alpha, \beta, \gamma; z) = -\sqrt{\frac{3}{2}} w_4(\alpha, \beta, \gamma; z); \quad (44)$$

$$\begin{aligned}
w_8(\alpha, \beta, \gamma; z) = & \frac{5}{8} z \left[ \frac{1}{4} I^2(\alpha; z) + \frac{1}{4} I^2(\beta; z) \right. \\
& - \frac{1}{2} I^2(\gamma; z) - \frac{3}{4} I(\alpha; z) I(\beta; z) I(\gamma; z) ] \\
& + L(\alpha; z) \left[ 1 + \frac{1}{4} I^2(\alpha; z) + \frac{1}{2} I^2(\beta; z) \right. \\
& - I^2(\gamma; z) - \frac{3}{4} I(\alpha; z) I(\beta; z) I(\gamma; z) ] \\
& + L(\beta; z) \left[ 1 + \frac{1}{2} I^2(\alpha; z) + \frac{1}{4} I^2(\beta; z) \right. \\
& - I^2(\gamma; z) - \frac{3}{4} I(\alpha; z) I(\beta; z) I(\gamma; z) ] \\
& + L(\gamma; z) \left[ 1 + \frac{1}{2} I^2(\alpha; z) + \frac{1}{2} I^2(\beta; z) \right. \\
& - \frac{1}{2} I^2(\gamma; z) - \frac{3}{4} I(\alpha; z) I(\beta; z) I(\gamma; z) ] .
\end{aligned} \quad (45)$$

### 3. Numerische Ergebnisse

#### 3.1. Allgemeines

Die Berechnung der Matrixelemente  $H_{KL}$  und  $S_{KL}$  sowie die Lösung des Eigenwertproblems (3) wurde am Institut für Kernforschung in Berlin-Wannsee auf einer Maschine vom Typ Siemens 2002 durchgeführt. Es wurden Eigenwerte und Eigenvektoren ermittelt. Die Rechenzeit betrug im Mittel pro Satz  $(\alpha, \beta, \gamma; z)$  2,5 Minuten. Insgesamt wurden über 2000 Sätze gerechnet.

Im folgenden verwenden wir an Stelle von  $\alpha, \beta, \gamma$  zur Charakterisierung des aus den drei Kernen gebildeten Dreiecks die Koordinaten  $s, r, \vartheta$ , die wie folgt erklärt sind:

$$\begin{aligned}
R_a - R_b = s, \quad R_c - \frac{1}{2}(R_a + R_b) = r, \\
s = |s| = \gamma, \quad r = |r| \cos \vartheta = r \cdot s / r s. \quad (46)
\end{aligned}$$

Die Diskussion der Ergebnisse soll in zwei Teilen geschehen.

- Untersuchung des  $H_2$ -H-Potentials, d. h.  $s = 1,4$  fest,  $r, \vartheta$  variabel. Insbesondere interessiert die Winkelabhängigkeit.
- Das  $H_3$ -Potential in Abhängigkeit von  $s$  und  $r$  bei festem  $\vartheta$ . Es werden die senkrechte ( $\vartheta = \pi/2$ ) und die lineare ( $\vartheta = 0$ ) Anordnung untersucht.

Der Verlauf der Energieflächen wird in Form von Diagrammen angegeben. Bezüglich genauerer und ausführlicherer numerischer Angaben sowie auch hinsichtlich der Ergebnisse über die entsprechenden Eigenfunktionen verweisen wir auf <sup>1</sup>.

#### 3.2. Das $H_2$ -H-Potential

Es wurde mit  $s = 1,4$  die  $r$ -Abhängigkeit des Potentials für die Winkel  $\vartheta = 0, \pi/8, \pi/4, 3\pi/8, \pi/2$  ermittelt. Die Rechnungen wurden für  $z = 1,0; 1,1; 1,2; 1,3$  durchgeführt, und es wurde derjenige Fall ausucht, der die niedrigste Energie liefert. Die re-

levanten  $z$ -Werte sind aus Abb. 1 und 2 ersichtlich. Im Falle von  $E_1$  entspricht das Verhalten hinsichtlich  $z$  der Anschauung. Rücken die drei Kerne enger zusammen, so werden die um diese Kerne zentrierten Wasserstoffgrundzustandsfunktionen etwas zusammengedrückt.

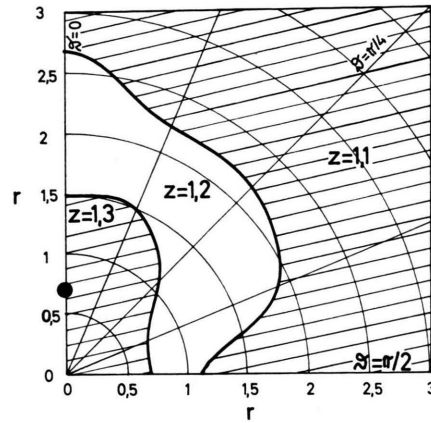


Abb. 1. Zu  $E_1$  gehörige  $z$ -Werte.

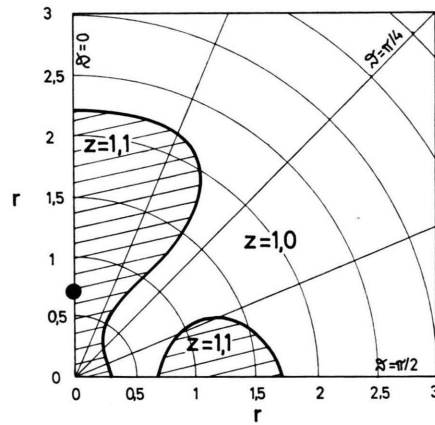


Abb. 2. Zu  $E_2$  gehörige  $z$ -Werte.

Die Abbn. 3 und 4 veranschaulichen die radiale Abhängigkeit von  $E_1, E_2$  für verschiedene Winkel  $\vartheta$ . Für  $r = 50$  erhalten wir  $E_1 = -1,6349$ , das entspricht einer Bindungsenergie des  $H_2$ -Moleküls von 3,64 eV. Der experimentelle Wert ist 4,725 eV. Im Falle  $r = 1,2124$  (gleichseitiges Dreieck) liegt Entartung vor. Betrachtet man für  $\vartheta = \pi/2$   $E$  als Funktion von  $r$ , so stimmt im Punkte  $r = 1,2124$  die rechtsseitige Ableitung von  $E_1$  ( $E_2$ ) mit der linksseitigen von  $E_2$  ( $E_1$ ) überein. In diesem Sinne erscheint  $E_1$  ( $E_2$ ) für  $r < 1,2124$  als Fortsetzung von  $E_2$  ( $E_1$ ) für  $r > 1,2124$ .



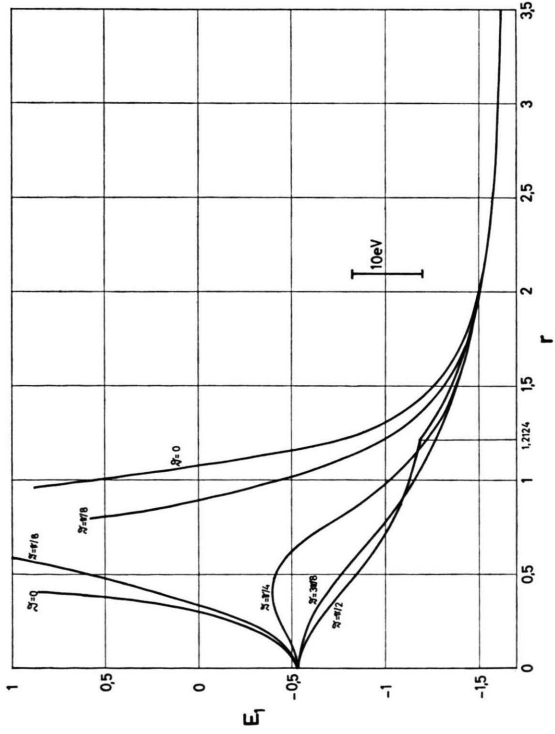


Abb. 3.

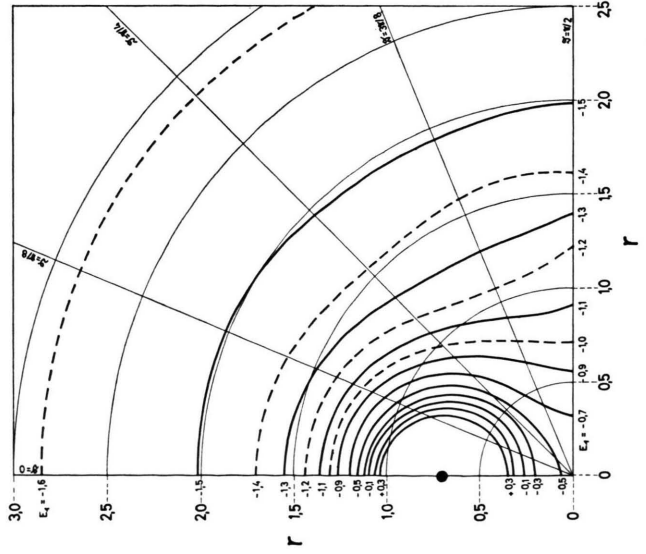


Abb. 5.

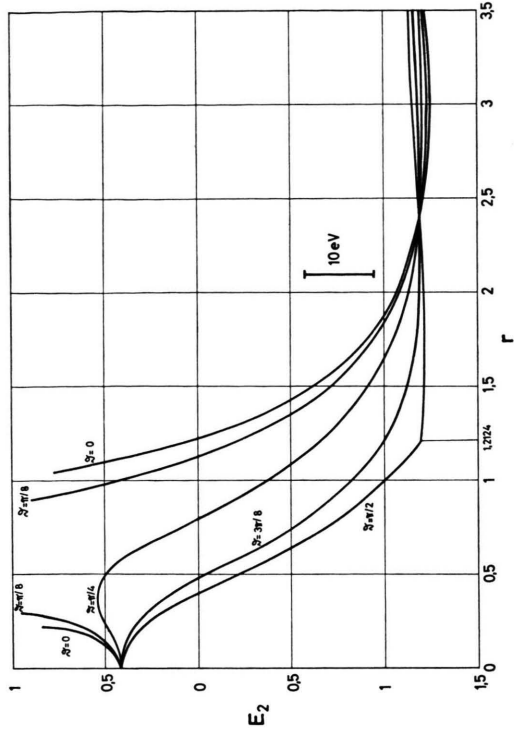


Abb. 4.

Abb. 3. Radiale Abhängigkeit von  $E_1$  für verschiedene Winkel  $\vartheta$ ,  $s=1,4$ .

Abb. 4. Radiale Abhängigkeit von  $E_2$  für verschiedene Winkel  $\vartheta$ ,  $s=1,4$ .

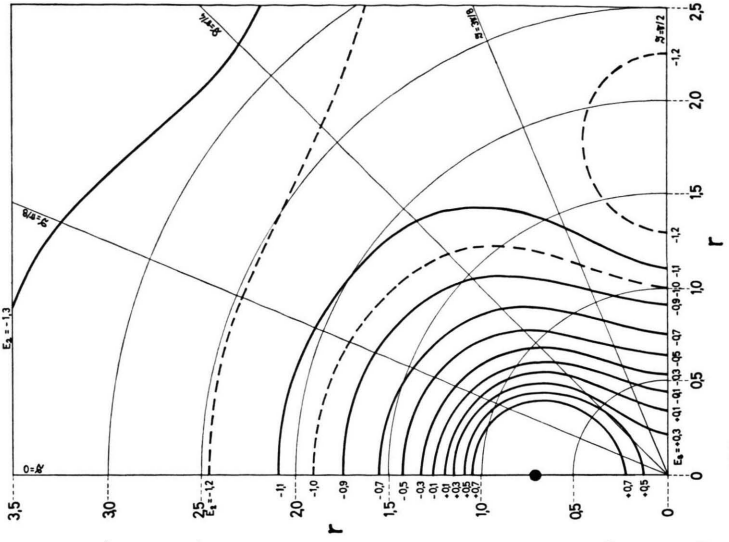


Abb. 6.

Abb. 5. Höhenliniendarstellung der Energiefläche  $E_1(r, \vartheta)$ ,  $s=1,4$ .

Abb. 6. Höhenliniendarstellung der Energiefläche  $E_2(r, \vartheta)$ ,  $s=1,4$ .

Die zu  $E_1$  gehörige Eigenfunktion  $\Psi_1$  erweist sich für  $r > 1,2124$  als symmetrisch, für  $r < 1,2124$  als antisymmetrisch gegenüber Spiegelung der Elektronenkoordinaten an einer auf der Dreiecksebene senkrecht stehenden, die Gerade  $\vartheta = \pi/2$  enthaltenden Ebene. Bei  $\Psi_2$  liegen die Verhältnisse umgekehrt. Verfolgt man für  $\vartheta = \pi/2$  die Eigenfunktionen  $\Psi_1, \Psi_2$  in ihrer Abhängigkeit von  $r$ , so erleiden diese bei  $r = 1,2124$  einen Sprung, weil sich der Symmetriecharakter ändert. Jedoch liegen die Verhältnisse so, daß  $\Psi_1$  die stetige Fortsetzung von  $\Psi_2$  ist und umgekehrt. Die Forderung, daß unsere Lösungen des durch den Differentialoperator (1) gegebenen Eigenwertproblems stetig von den Parametern  $\mathfrak{R}_k$  abhängen müssen, ist also erfüllt. Der eben genannte Sprung ist lediglich eine Folge unserer Numerierung der Terme.

Die Abbn. 3 und 4 zeigen, daß beim Heranführen eines H-Atoms an ein  $\text{H}_2$ -Molekül im Grundzustand ( $^1\Sigma_g^+$ ) stets Energie aufzuwenden ist. Dagegen tritt im Fall eines (nicht gebundenen)  $\text{H}_2$ -Moleküls im  $^3\Sigma_u^+$ -Zustand beim Heranführen eines weiteren H-Atoms zunächst Energiegewinn auf, erst später erfolgt Abstoßung. Das ist eine Folge davon, daß im erstgenannten Fall sich die Spins der beiden Molekülatome absättigen, ein drittes H-Atom wird abgestoßen. Im zweiten Fall stehen die Spins der beiden Molekülatome parallel, beim Heranführen eines dritten Atoms tritt eine Bindung zwischen diesem und jeweils einem der beiden Molekülatome auf.

Eine Höhenliniendarstellung von  $E_1$  und  $E_2$  ist in Abbn. 5 und 6 gegeben. Nach HIRSCHFELDER, EYRING, TOPLEY<sup>30</sup> ergibt sich auf Grund der halbempirischen Methode<sup>15</sup> (S. 1076) sowie<sup>16, 31</sup> für  $E_1$  ein völlig anderes Bild. Schon rein qualitativ liegen die Verhältnisse anders. Ein stoßendes H-Atom kann nach unserem Bild in der linearen Anordnung der Kerne nicht so weit gegen das  $\text{H}_2$ -Molekül anlaufen wie in der senkrechten Anordnung. Dieser qualitative Zug zeigt sich auch in den Rechnungen von MASON, HIRSCHFELDER<sup>27</sup> und denen von MARGENAU<sup>12</sup>.

Wir machen noch einige Bemerkungen zum Einfluß der Ionenfunktionen und der  $z$ -Variation auf unsere Rechnungen. Verwendet man zur Berechnung der Energie nur die beiden homöopolaren Valenzstrukturen  $\Psi^1$  und  $\Psi^2$  mit  $z=1$  (Heitler-London-Näherung), so erhält man für den Fall  $\vartheta = \pi/2$  die

in Abb. 7 angegebene Kurve  $F_1(z=1)$  für den unteren Term. Ein Vergleich mit den unter Mitnahme der Ionenfunktionen gerechneten Werten  $E_1$  für  $z=1$  und für variiertes  $z$  zeigt (Abb. 7), daß die Mitnahme der Ionenfunktionen noch keine wesentliche Erniedrigung der Energie mit sich bringt, dagegen wird durch Variation von  $z$  die Energie beträchtlich kleiner. Beim oberen Term liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt. Hier bringt die Mitnahme der Ionenfunktionen viel, die der  $z$ -Variation dagegen wenig.

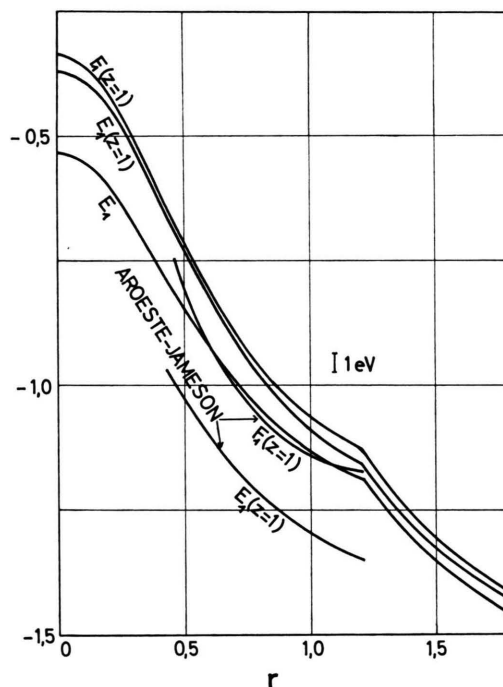


Abb. 7. Zum Einfluß der Ionenfunktionen und der  $z$ -Variation, Vergleich mit den Werten von AROESTE und JAMESON  $s=1,4$ ;  $\vartheta = \pi/2$ .

Die Abhängigkeit der Terme  $E_1$  und  $E_2$  von  $\vartheta$  ist für verschiedene Werte  $r$  in Abb. 8 und 9 dargestellt. Für kleine Werte  $r$  ist eine starke Winkelabhängigkeit vorhanden, die hauptsächlich der Coulombschen Abstoßung der Kerne zuzuschreiben ist. Die gestrichelt eingezeichneten Kurven ergeben sich durch Interpolation mit Legendreschen Polynomen  $P_0, P_2, P_4$  und Anpassung bei  $\vartheta = 0, \pi/4, \pi/2$ .

<sup>30</sup> J. O. HIRSCHFELDER, H. EYRING u. B. TOPLEY, J. Chem. Phys. 4, 170 [1936].

<sup>31</sup> S. GLASSTONE, K. LAIDLER u. H. EYRING, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill, New York 1941.

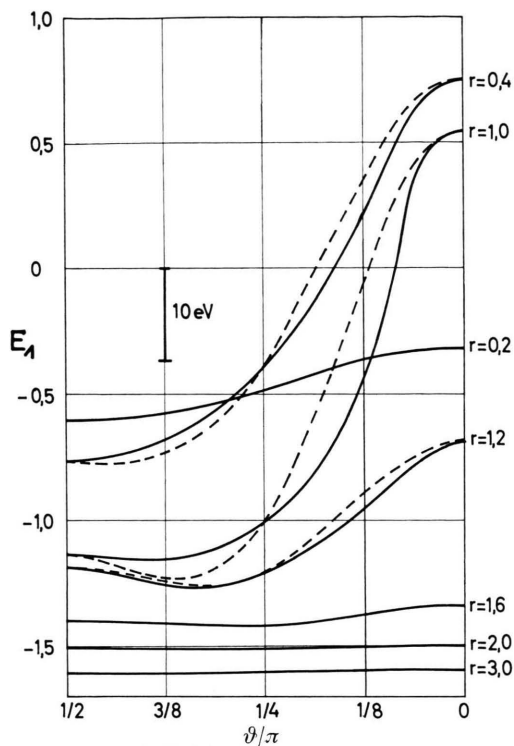


Abb. 8. Winkelabhängigkeit von  $E_1$ , — — — interpolierte Werte.

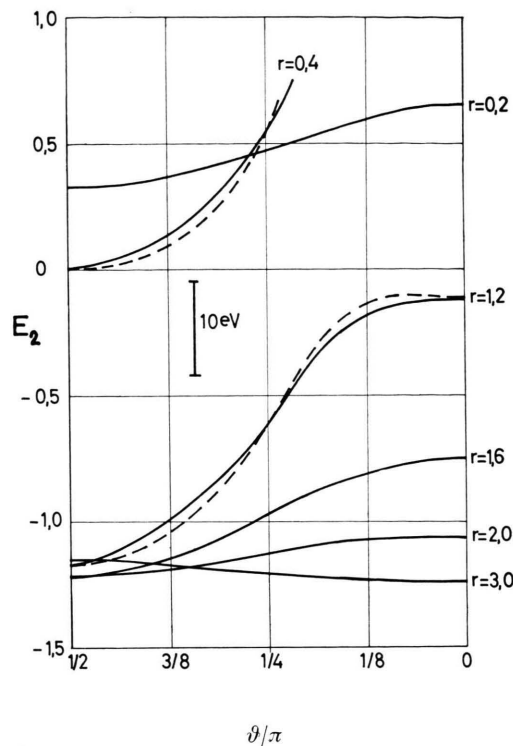


Abb. 9. Winkelabhängigkeit von  $E_2$ , — — — interpolierte Werte.

### 3.3. Das $H_3$ -Potential als Funktion von $s$ und $r$ . Senkrechte Anordnung

Der Einfachheit halber wurde nur mit  $z=1$  gerechnet. Abb. 10 zeigt  $E_1$  und  $E_2$  in Abhängigkeit von  $s$  für verschiedene Werte  $r$ . Die mit  $\circ$  gekennzeichneten Punkte entsprechen der Anordnung des gleichseitigen Dreiecks. Die Kurve für  $r=5$  können wir als nahezu identisch mit der für  $r=\infty$  ansehen. Sie gibt den Verlauf des  $H_2$ -Potentials wieder. Das Minimum von  $E_1$  liegt bei  $s=1,65$  und entspricht einer Bindungsenergie von 3,27 eV. Der experimentelle Wert ist 4,725 eV. Mit  $z$ -Variation hätte man hier wohl einen viel besseren Wert finden können. In Abb. 10 ist noch der von BOYS und SHAVITT ermittelte Wert für  $H_2$  eingetragen, Minimum bei  $s=1,42$ ,  $E_1 = -1,652$ , was einer Bindungsenergie von 4,1 eV entspricht.

Die Kurven  $r=\text{const}$  in Abb. 10 zeigen, wie sich das Potential des  $H_2$ -Moleküls ändert, wenn sich ein drittes H-Atom nähert. Zunächst wird das Minimum angehoben, dann erfolgt eine Verschiebung nach

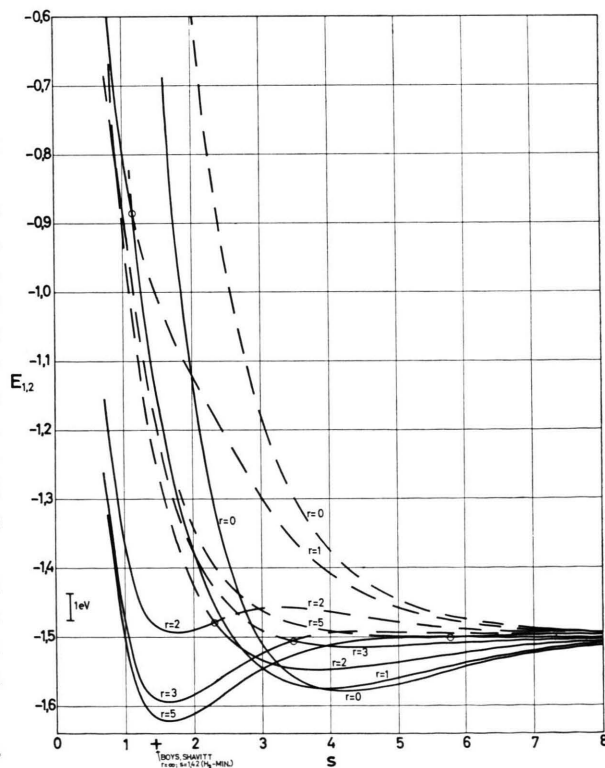
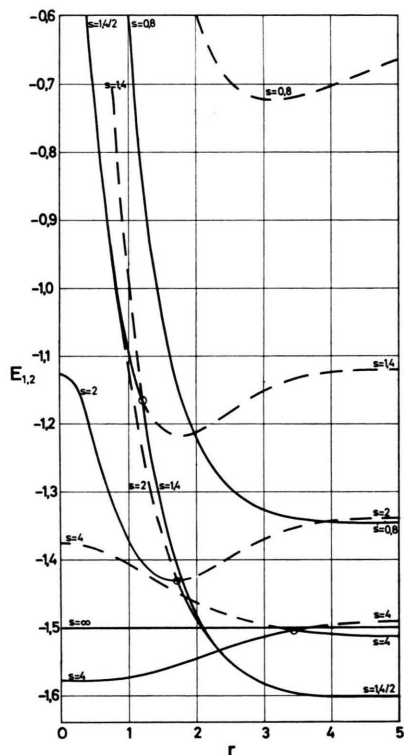


Abb. 10.  $E_1, E_2$  in Abhängigkeit von  $s$  für verschiedene Werte  $r$ , senkrechte Anordnung ( $\vartheta = \pi/2$ ).

rechts, und es tritt ein Absinken ein. Diese Ergebnisse dürften geeignet sein, die Rechnungen von GROSSMANN<sup>19</sup> hinsichtlich Anregung und Dissoziation des  $H_2$ -Moleküls durch H-Atom-Stoß quantitativ zu verbessern.

Abb. 11 zeigt  $E_1, E_2$  in Abhängigkeit von  $r$  für verschiedene Werte  $s$ . Wir haben hier eine Darstellung des  $H_2$ -H-Potentials für verschiedene Abstände der beiden H-Atome im  $H_2$ -Molekül.





man bedenken, daß die Werte von AMDUR et al. keineswegs als sicher angesehen werden können. Insbesondere wurde der Rückschluß von den experimentellen Ergebnissen auf das Potential unter Zugrundelegung der klassischen Streutheorie gemacht, siehe hierzu <sup>33, 34</sup>. In Abb. 13 ist zum Vergleich noch eine Kurve angegeben, die von VANDERSLICE und MASON <sup>35</sup> ermittelt wurde nach einer Methode von COULSEN <sup>36</sup>.

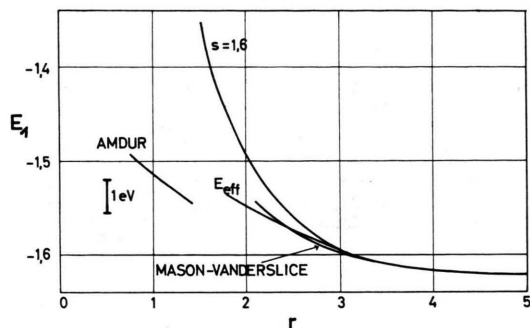


Abb. 13. Effektives  $H_2$ -H-Potential.

### 3.4. Das $H_3$ -Potential als Funktion von $s$ und $r$ Lineare Anordnung

Es wurde ebenfalls nur mit  $z=1$  gerechnet. Abb. 14 und 15 zeigen den Verlauf von  $E_1$ ,  $E_2$  für festes  $r$  bzw. festes  $s$ . Infolge des Einflusses der Coulombischen Abstoßung der Kerne (Singularität bei  $s=2r$ ) ist der Kurvenverlauf hier wesentlich anders als bei der senkrechten Anordnung. Abb. 16 gibt eine Höhenliniendarstellung der Energiefläche  $E_1(r, s)$ , wie sie bereits von HIRSCHFELDER, DIAMOND, EYRING <sup>5</sup> angegeben wurde. Auch hier zeigt sich schon qualitativ ein anderes Verhalten als nach der halbempirischen Methode <sup>30</sup>.

Der Teil von Abb. 16 mit  $r > (1/2)s$  gestattet eine Untersuchung der Reaktion  $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$  in der linearen Anordnung. Für  $r \rightarrow \infty$  und  $s=1,65$  liegt mit einer Energie von  $-1,622$  ein H-Atom und ein  $H_2$ -Molekül vor. Bei  $s=2,12$  und  $r=(3/2)s$  (lineare, symmetrische Anordnung) liegt die aktivierte Konfiguration vor mit einer Aktivierungsenergie von  $1,2$  eV. BOYS und SHAVITT <sup>13</sup> erhalten  $0,634$  eV als Aktivierungsenergie, der experimentelle Wert liegt bei etwa  $0,3$  eV. Die durch die aktivierte Kon-

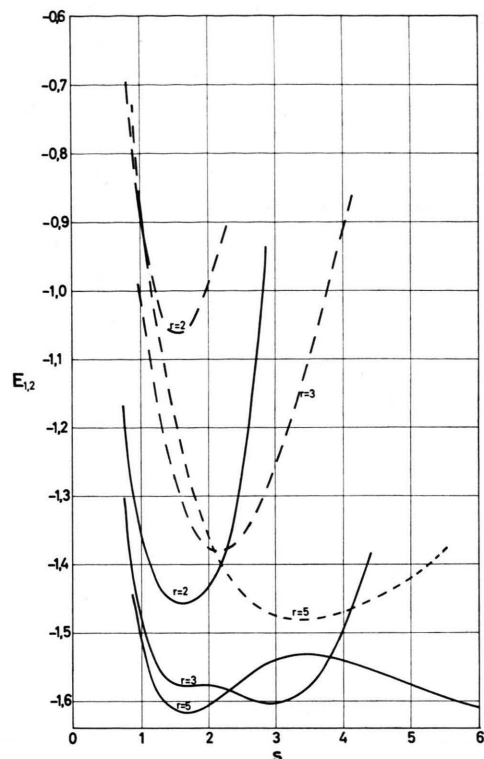


Abb. 14.  $E_1, E_2$  in Abhängigkeit von  $s$  für verschiedene Werte  $r$ , lineare Anordnung ( $\vartheta=0$ ).

figuration gehende Orthogonaltrajektorie ist in Abb. 16 als „Reaktionsweg“ eingezeichnet.

### 3.5. Prüfung des Verfahrens. Der Einfluß der Integralapproximation

Die zur Zeit vorhandenen besten theoretischen Werte  $E_1$  wurden für einige spezielle Konfigurationen von BOYS und SHAVITT <sup>13</sup> ermittelt. Ein Vergleich mit diesen Werten für die lineare, symmetrische Anordnung und das gleichseitige Dreieck zeigt, daß unsere Rechnungen in der jeweiligen Konstellation ein erheblich größeres  $E_1$  liefern (Unterschied bis zu  $3$  eV, siehe <sup>1</sup>). Diese Feststellung mag aber nicht so gravierend sein im Hinblick auf unsere ganz andere Zielsetzung verglichen mit BOYS, SHAVITT.

Um den Einfluß der Integralapproximation auf die Energie überprüfen zu können, vergleichen wir mit den Arbeiten von HIRSCHFELDER et al. <sup>5, 6</sup>. Dort wurde die Anordnung des gleichseitigen Dreiecks so-

<sup>33</sup> TA-YOU WU, J. Chem. Phys. **28**, 986 [1958].

<sup>34</sup> I. AMDUR, J. Chem. Phys. **28**, 987 [1958].

<sup>35</sup> J. T. VANDERSLICE u. E. A. MASON, J. Chem. Phys. **33**, 492 [1960].

<sup>36</sup> C. A. COULSON, Valence, Oxford Univ. Press, London 1952, p. 166.

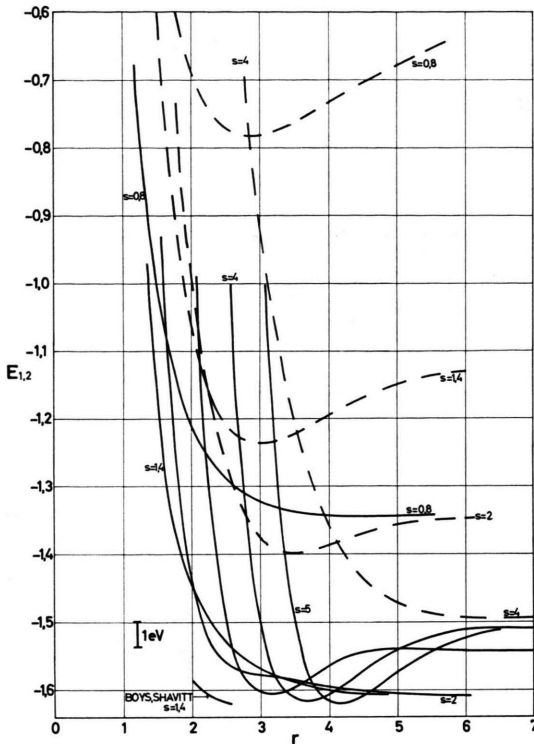


Abb. 15.  $E_1, E_2$  in Abhängigkeit von  $r$  für verschiedene Werte  $s$ , lineare Anordnung ( $\vartheta=0$ ).

wie die lineare Anordnung ( $E_1$ ) nach genau demselben Verfahren, wie wir es verwendeten, berechnet, lediglich wurden die Dreizentrenintegrale numerisch ermittelt und nicht approximiert. Vergleichswerte liegen vor für Abstände der Zentren zwischen 1,5 und 3. Unsere  $E_1$ -Werte liegen durchweg etwas höher als die von HIRSCHFELDER et al. Die Abweichung  $\delta E_1$  nimmt zu mit kleiner werdenden Abständen der Zentren. Für das lineare, symmetrische  $H_3$  mit Zentrenabstand 1,5 erhält man  $\delta E_1 = 0,8$  eV, für das gleichseitige Dreieck mit Seitenlänge 2 beträgt  $\delta E_1 = 0,17$  eV.

Die Werte von AROESTE und JAMESON<sup>10</sup> sind ebenfalls nach demselben Verfahren wie die unseren berechnet worden, jedoch wurden auch die 3-Zentren-Kernanziehungsintegrale approximiert. Vergleichswerte liegen vor für die senkrechte Anordnung mit  $s = 1,4$  und  $r = 0,4$  bis 1,21 (gleichseitiges Dreieck), siehe Abb. 7.  $E_1$  liegt hier um etwa 5–8 eV tiefer als bei uns ( $\delta E_1 = 5,1$  eV für gleichseitiges Dreieck mit Seitenlänge  $s = 1,4$ ).

Extrapoliert man die durch Vergleich unserer Werte mit denen von HIRSCHFELDER für das gleichseitige Dreieck erhaltenen Abweichungen nach klei-

