

Zum nichtadiabatischen Verhalten der Kernbewegung eines H_3 -Systems ^{*, **}

RUDOLF WRZESINSKY

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

(Z. Naturforsch. **23 a**, 446–452 [1968]; eingegangen am 19. Juli 1967)

Es wird untersucht, inwieweit bei der Bewegung dreier H-Atome im Grundzustand unter dem Einfluß ihrer chemischen Kraftwirkung aufeinander eine adiabatische Behandlung gerechtfertigt ist. Nähern sich die drei Kerne der Konstellation des gleichseitigen Dreiecks, so ist die Verkopplung der Bewegung in den beiden tiefsten Energieflächen zu berücksichtigen. Für die Umgebung des gleichseitigen Dreiecks mit Seitenlänge $s=1,4$ atomare Einheiten werden die Kopplungskoeffizienten näherungsweise berechnet. Die Ergebnisse dürften u. a. von Interesse sein für eine Untersuchung des H_2 -H-Stoßproblems im Hinblick auf einen Beitrag zur H_2 -Dissoziation auf Grund des nicht-adiabatischen Verhaltens.

1. Einleitung

Wir beziehen uns im folgenden auf eine vorangegangene Arbeit ². Nach BORN ³ läßt sich die Bewegung von drei H-Atomen unter dem Einfluß ihrer chemischen Kraftwirkungen durch ein Gleichungssystem beschreiben, nach dem sich die drei Kerne in einem System von Potentialen bewegen, das durch die jeweilige elektronische Energie gegeben ist, wobei die Bewegungen in den einzelnen Energieflächen durch Zusatzterme miteinander verknüpft sind.

Wegen der Unkenntnis der Kopplungskoeffizienten wurde das H_2 -H-Stoßproblem bisher nur in adiabatischer Näherung, d. h. unter Vernachlässigung der Kopplung, behandelt. Man weiß jedoch auf Grund von Symmetrieüberlegungen, daß in der Konstellation des gleichseitigen Dreiecks die beiden tiefsten Terme miteinander entartet sind. Deshalb könnte es möglich sein, daß an dieser Stelle die Verkopplung eine Rolle spielt, daß eine adiabatische Behandlung also nicht mehr gerechtfertigt ist. MASSEY und BURSHOP ⁴ sowie PETZOLD ⁵ und GROSSMANN ⁶ haben bereits hierauf hingewiesen. Insbesondere bezüglich der Fragestellung der Dissoziation von H_2 -Molekülen bei H-Atom-Stoß dürfte diese Möglichkeit von Interesse sein. Abschätzungen hierzu wurden von WEICK ⁷ durchgeführt mit dem Ergebnis, daß

durchaus infolge der Verkopplung ein beträchtlicher Beitrag zum Dissoziationswirkungsquerschnitt zustande kommen kann. Außerhalb der Konstellation des gleichseitigen Dreiecks dürfte die Verkopplung zu vernachlässigen sein, wie allgemeine Überlegungen zeigen.

Wir stellen uns deshalb die Aufgabe, für die Umgebung der Kernkonstellation des gleichseitigen Dreiecks mit Seitenlänge $s=1,4$ ^{***} die Kopplungskoeffizienten bezüglich der Bewegung in den beiden untersten Energieflächen zu berechnen. Das geschieht nach dem in ² angegebenen Verfahren. Die numerisch ermittelten Eigenfunktionen lassen sich leicht analytisch fassen, so daß die Bestimmung der Kopplungskoeffizienten in einfacher Weise möglich ist. Wir erhalten folgendes Ergebnis: Sei t der Abstand eines H-Atoms von der Spitze des durch die beiden anderen H-Atome bestimmten, in der Ebene aller drei H-Atome liegenden gleichseitigen Dreiecks, so werden die Kopplungskoeffizienten an der Stelle des gleichseitigen Dreiecks mit $1/t$ singular. Daneben erhalten wir einen mit $1/t^2$ singular werdenden Beitrag zu den Energieflächen.

2. Das Gleichungssystem für die Kernbewegung

Wir betrachten das dynamische Problem der Bewegung der drei Kerne (Masse $M=1840$) und der

* Auszug aus der Dissertation des Verfassers ¹.

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

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

² R. WRZESINSKY, Z. Naturforsch., voranstehende Arbeit.

³ M. BORN, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. II a (1951), Nr. 6.

⁴ H. S. W. MASSEY u. E. H. S. BURSHOP, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Clarendon Press, Oxford 1952.

⁵ J. PETZOLD, Z. Phys. Chem., N.F. **12**, 77 [1957].

⁶ S. GROSSMANN, Z. Phys. Chem., N.F. **23**, 344 [1961]; **29**, 83 [1961].

⁷ D. WEICK, Wasserstoffmoleküle, Forschungsbericht Lu 29/3 Deutsche Forschungsgemeinschaft.

*** Wir verwenden durchweg atomare Einheiten.



drei Elektronen, gegeben durch den Hamilton-Operator

$$-\frac{1}{2M} \sum_{k=a,b,c} \Delta_{\mathfrak{R}_k} - \frac{1}{2} \sum_{j=1,2,3} \Delta_{\mathbf{r}_j} + \Phi(\mathfrak{R}_k, \mathbf{r}_j) \quad (1)$$

mit

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} - \sum_{j,k} \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathfrak{R}_k|} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'} \frac{1}{|\mathfrak{R}_k - \mathfrak{R}_{k'}|} \quad (2)$$

\mathfrak{R}_k ($k=a, b, c$) bezeichnet die Kernkoordinaten, \mathbf{r}_j ($j=1, 2, 3$) die Elektronenkoordinaten. Es werde zunächst die Schwerpunktsbewegung des Gesamtsystems absepariert. Die Winkelbewegung wollen wir aus Gründen der Übersichtlichkeit der folgenden Gleichungen nicht abtrennen, vgl. hierzu etwa⁸. Neben der Koordinate des Gesamtschwerpunktes

$$\mathfrak{S} = \frac{1}{3(M+1)} [M(\mathfrak{R}_a + \mathfrak{R}_b + \mathfrak{R}_c) + \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3] \quad (3)$$

wählen wir als innere Koordinaten

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= \mathfrak{R}_c - \frac{1}{2} (\mathfrak{R}_a + \mathfrak{R}_b), & \mathbf{r}_j' &= \mathbf{r}_j - \mathfrak{S} \quad (j=1, 2, 3). \\ \mathfrak{s} &= \mathfrak{R}_a - \mathfrak{R}_b, \end{aligned} \quad (4)$$

Dann lautet unsere Aufgabe nach Abtrennung der Schwerpunktsbewegung

$$\mathcal{H} \Psi(\mathbf{r}, \mathfrak{s}; \mathbf{r}_j') = \mathcal{E} \Psi(\mathbf{r}, \mathfrak{s}; \mathbf{r}_j') \quad (5)$$

(Spinvariablen der Kerne und der Elektronen unterdrückt), mit

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -\frac{1}{M} \Delta_{\mathfrak{s}} - \frac{3}{4M} \Delta_{\mathbf{r}} \\ &+ \frac{1}{6(M+1)} (\nabla_{\mathbf{r}'_1} + \nabla_{\mathbf{r}'_2} + \nabla_{\mathbf{r}'_3}) \\ &\cdot (\nabla_{\mathbf{r}'_1} + \nabla_{\mathbf{r}'_2} + \nabla_{\mathbf{r}'_3}) - \frac{1}{2} \sum_j \Delta_{\mathbf{r}_j'} + \tilde{\Phi}(\mathbf{r}, \mathfrak{s}; \mathbf{r}_j') \end{aligned} \quad (6)$$

und

$$\tilde{\Phi}(\mathbf{r}, \mathfrak{s}; \mathbf{r}_j') = \Phi(\mathfrak{R}_k - \mathfrak{S}; \mathbf{r}_j') = \Phi(\mathfrak{R}_k, \mathbf{r}_j). \quad (7)$$

Wir betrachten zunächst das durch

$$-\frac{1}{2} \sum_j \Delta_{\mathbf{r}_j'} + \tilde{\Phi}(\mathbf{r}, \mathfrak{s}; \mathbf{r}_j') \stackrel{\text{def.}}{=} H(\mathfrak{R}_k, \mathbf{r}_j) \quad (8)$$

gegebene Eigenwertproblem hinsichtlich der Elektronenkoordinaten \mathbf{r}_j' . Die \mathfrak{R}_k sind als Parameter aufzufassen. Der einfacheren Formulierung wegen denken wir uns das System in ein großes endliches Volumen V eingeschlossen, so daß das Spektrum von H rein diskret ist. An Stelle des Kontinuums liegt dann ein Quasikontinuum von vielen eng benachbarten Termen vor. Das vollständige, als orthonormiert angenommene, System der Eigenfunktionen von (8) sei $\psi_n(\mathbf{r}, \mathfrak{s}; \mathbf{r}_j')$, die zugehörigen Eigenwerte seien $E_n(\mathbf{r}, \mathfrak{s})$, $n=1, 2, \dots$; $E_1 \leq E_2 \leq \dots$. Sie stellen die Energie der chemischen Wechselwirkung des H_3 -Systems bei festgehaltenen Kernen dar.

Nach BORN³ entwickeln wir

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathfrak{s}; \mathbf{r}_j') = \sum_n \chi_n(\mathbf{r}, \mathfrak{s}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathfrak{s}; \mathbf{r}_j'), \quad (9)$$

gehen damit in (5) ein und bilden innere Produkte mit ψ_m hinsichtlich der Elektronenkoordinaten. Wir erhalten dann das folgende, (5) äquivalente System von Gleichungen für die die Kernbewegung beschreibenden Funktionen χ_m .

$$\left[\left(-\frac{1}{M} \Delta_{\mathfrak{s}} - \frac{3}{4M} \Delta_{\mathbf{r}} \right) + E_m(\mathbf{r}, \mathfrak{s}) \right] \chi_m(\mathbf{r}, \mathfrak{s}) + \sum_{n=1}^{\infty} C_{mn} \chi_n(\mathbf{r}, \mathfrak{s}) = \mathcal{E} \chi_m(\mathbf{r}, \mathfrak{s}) \quad (10)$$

mit

$$\begin{aligned} C_{mn}(\mathbf{r}, \mathfrak{s}; \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathfrak{s}}) &= -\frac{1}{M} \langle \psi_m | (\Delta_{\mathfrak{s}} + \frac{3}{4} \Delta_{\mathbf{r}}) \psi_n \rangle - \frac{2}{M} \langle \psi_m | \nabla_{\mathfrak{s}} \psi_n \rangle \cdot \nabla_{\mathfrak{s}} - \frac{3}{2M} \langle \psi_m | \nabla_{\mathbf{r}} \psi_n \rangle \cdot \nabla_{\mathbf{r}} \\ &+ \frac{1}{6(M+1)} \langle \psi_m | \left(\sum_j \nabla_{\mathbf{r}_j'} \right) \cdot \left(\sum_j \nabla_{\mathbf{r}_j'} \right) | \psi_n \rangle. \end{aligned} \quad (11)$$

Die Klammersymbole bedeuten hierbei innere Produkte im Elektronen-Hilbert-Raum, d. h. Integration über \mathbf{r}_j' und Summation über die Spinkoordinaten. Bei Kenntnis der $\psi_m(\mathbf{r}, \mathfrak{s}; \mathbf{r}_j')$ ist es im Prinzip möglich, die Kopplungskoeffizienten C_{mn} zu bestimmen. Die Größe der C_{mn} hängt wesentlich davon ab, wie

stark sich die elektronischen Wellenfunktionen mit den Kernkoordinaten ändern, außerdem geht die Geschwindigkeit der Kernbewegung in \mathbf{r} bzw. \mathfrak{s} ein.

Nach Grenzübergang $V \rightarrow \infty$ wird (10) ein System von Integrodifferentialgleichungen für die Kernwellenfunktionen. Dieses wäre mit den der jeweiligen Fragestellung entsprechenden Randbedingungen zu lösen. Zur weiteren Diskussion sei jedoch die diskrete Schreibweise beibehalten.

⁸ C. F. CURTISS, J. O. HIRSCHFELDER u. F. T. ADLER, J. Chem. Phys. **18**, 1638 [1950]. — C. F. CURTISS, J. Chem. Phys. **21**, 1199 [1953].

Nach (10) bewegt sich jede Komponente der Kernwellenfunktionen in dem durch E_m gegebenen Potential, wobei die einzelnen Bewegungen durch die C_{mn} noch miteinander verknüpft sind. Im allgemeinen ist diese Interpretation jedoch rein formal. Einmal hat der Begriff einer Potentialfläche E_m im Falle des Quasikontinuums keinen physikalischen Sinn, zum anderen braucht die Verknüpfung keine kleine Störung der Bewegung innerhalb des Potentials E_m zu sein. Beschränken wir unsere Betrachtung jedoch auf jene Gleichungen für die Bewegungskomponenten χ_m in den im eigentlichen Sinne diskreten Termen E_m und setzen wir voraus, daß die Geschwindigkeit der Kernbewegung klein ist verglichen mit der Geschwindigkeit der elektronischen Bewegung in den diskreten ψ_m (welche von der Größenordnung Eins ist), so liegt es nahe, in jeder der betrachteten Gleichungen die Verknüpfung von χ_m mit sich selbst und auch mit allen anderen χ_n (auch denen des Quasikontinuums) als sehr kleine Störung zu betrachten, d. h. die Bewegung erfolgt praktisch adiabatisch. Das ergibt sich wie folgt, wenn wir uns die Kernbewegung klassisch beschreiben denken. Bei der im Verhältnis zur Elektronenbewegung langsamen Bewegung der Kerne wird zwar die der jeweiligen Kernlage entsprechende elektronische Ladungsverteilung ψ_m gestört, nimmt aber immer wieder schnell ihre entsprechende stationäre Form als Gleichgewichtsverteilung nahezu an. Die Kraftwirkung auf die Kerne ist praktisch immer so, wie sie bei festgehaltenen Kernen wäre, d. h. die Bewegung erfolgt praktisch so, als ob E_m allein die Kernbewegung bestimmen würde. Eine klassische Beschreibung der Kernbewegung in den Potentialflächen E_m ist näherungsweise bis nahe an die Umkehrpunkte der klassischen Radialbewegung zulässig, da sich die Potentiale E_m nur sehr langsam ändern und innerhalb einer Wellenlänge der Kernwellen praktisch konstant sind.

Die eben angestellten Überlegungen versagen jedoch dort, wo sich zwei Potentialflächen schneiden oder sich sehr nahe kommen. In solchen Gebieten darf man die Kopplung nicht vernachlässigen, dort können Übergänge aus einer Potentialfläche in die benachbarte durchaus eine Rolle spielen, vgl. hierzu LANDAU⁹ und ZENER¹⁰. Allgemein hat man also die

Vorstellung, daß die Bewegung in den im eigentlichen Sinne diskreten Potentialflächen E_m (sofern diese nicht innerhalb des Quasikontinuums verlaufen) nahezu adiabatisch abläuft. Die Verknüpfung spielt nur innerhalb kleiner Gebiete im Konfigurationsraum der Kernkoordinaten eine Rolle, siehe hierzu auch¹¹⁻¹³.

3. Das verkürzte Gleichungssystem

a) Vorläufiges über die Kopplungskoeffizienten

Wir beschränken uns im folgenden auf den Fall der Streuung eines H-Atoms an einem H₂-Molekül (beide elektronisch im Grundzustand $1s; {}^1\Sigma_g^+$) für nicht zu große Stoßenergien, sagen wir $\lesssim 30$ eV. Auf Grund unserer vorangegangenen Überlegungen erscheint es gerechtfertigt, von (10) nur die beiden Gleichungen für χ_1, χ_2 zu betrachten und die Anknüpfung aller χ_n mit $n > 2$ zu vernachlässigen, denn die Terme mit $n > 2$ entsprechen elektronisch angeregten Zuständen des H₃-Systems und sind um einige eV größer als E_2 [†]. Die Potentialflächen E_1, E_2 wurden in² näherungsweise bestimmt. Sie sind dann und nur dann miteinander entartet, wenn die drei Kerne ein gleichseitiges Dreieck bilden oder wechselseitig unendlich weit voneinander entfernt sind. Bei nicht zu hohen Stoßenergien ist nur in der Nähe dieser Konstellationen ein wesentlicher Einfluß der Kopplung zu erwarten.

Für $r, s \rightarrow \infty$ mag es aus physikalischen Gründen evident sein, daß eine Verknüpfung beider Gleichungen nicht mehr vorhanden ist. Interessant wäre hier die Frage, inwieweit die durch C_{11} bzw. C_{22} bedingten Zusatzterme zu den Potentialflächen E_1, E_2 das asymptotische Verhalten verändern. Diese Fragestellung soll jedoch hier nicht erörtert werden, da die in² ermittelten Ergebnisse sich nur auf kleine Kernabstände beziehen und insbesondere nicht geeignet sind, um das asymptotische Verhalten für $r, s \rightarrow \infty$ zu beschreiben.

Wir wollen im folgenden lediglich die Verhältnisse in der Umgebung der Konstellation des gleichseitigen Dreiecks untersuchen. Es ist zu erwarten, daß die Verknüpfung von χ_1 und χ_2 infolge der Entartung beim Stoß durchaus eine Rolle spielen kann. Von physikalischem Interesse ist ein solches nicht-

⁹ L. D. LANDAU, Phys. Z. Sowjetunion **2**, 46 [1932].

¹⁰ C. ZENER, Proc. Roy. Soc. London A **137**, 696 [1932].

¹¹ W. R. THORSON, J. Chem. Phys. **37**, 433 [1962].

¹² E. WIGNER, Transact. Faraday Soc. **34**, 35 [1938].

¹³ H. PELZER u. E. WIGNER, Z. Phys. Chem. B **15**, 445 [1932].

[†] Wir können uns auf die elektronischen Zustände mit Gesamtspin $+1/2$ und Gesamt-z-Komponente $+1/2$ beschränken, denn H enthält keine Spinwechselwirkungen.

adiabatisches Verhalten der Kernbewegung im Hinblick auf einen Beitrag zum Wirkungsquerschnitt für Dissoziation des H₂-Moleküls. Wenn beim H₂-H-Stoß das H₃-System, das sich zunächst auf der unteren Potentialfläche E_1 bewegt, infolge der Verkopplung in die nächsthöhere Energiefläche E_2 merklich überwechselt, so bedeutet das ja, daß nach dem Stoß ein H-Atom und ein H₂-Molekül im nicht-stabilen $^3\Sigma_u^+$ -Term vorhanden sind, d. h., drei H-Atome fliegen auseinander.

Im folgenden sollen zunächst einige allgemeine Aussagen über die Kopplungskoeffizienten gemacht werden. Wegen $\langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{mn}$ gilt trivialerweise

$$\langle \psi_m | \nabla_{r,s} \psi_n \rangle = - \langle \psi_n | \nabla_{r,s} \psi_m \rangle \quad (12)$$

(die ψ_m seien reell gewählt), insbesondere also $\langle \psi_m | \nabla_{r,s} \psi_m \rangle = 0$. Durch Differenzieren von $E_m \cdot \delta_{mn} = \langle \psi_m | H | \psi_m \rangle$ nach den Kernkoordinaten folgt

$$\nabla_{r,s} E_m \delta_{mn} = \langle \psi_n | (\nabla_{r,s} \Phi) | \psi_m \rangle + (E_n - E_m) \langle \psi_n | \nabla_{r,s} \psi_m \rangle. \quad (13)$$

Die Aussage für $m = n$ stellt das Theorem von FEYNMAN¹⁴ und HELLMANN¹⁵ dar. Für $m \neq n$ folgt

$$\langle \psi_m | \nabla_{r,s} \psi_n \rangle = - \frac{\langle \psi_m | (\nabla_{r,s} \Phi) | \psi_n \rangle}{E_m - E_n} \quad (m \neq n). \quad (14)$$

Durch Divergenzbildung von $\langle \psi_m | \nabla_{r,s} \psi_n \rangle$ und Einschieben eines vollständigen Systems von Zwischenzuständen erhalten wir

$$\langle \psi_m | \Delta_{r,s} \psi_n \rangle = \nabla_{r,s} \cdot \langle \psi_m | \nabla_{r,s} \psi_n \rangle - \sum_{q \neq m,n} \langle \psi_q | \nabla_{r,s} \psi_m \rangle \cdot \langle \psi_q | \nabla_{r,s} \psi_n \rangle. \quad (15)$$

Damit ist die Diskussion der Δ -Matrixelemente auf die der ∇ -Matrixelemente reduziert.

Ausdrücke $\langle \psi_m | (\nabla \Phi) | \psi_n \rangle$ sind von der Größenordnung Eins oder kleiner. Nach (14) ist also wesentlich das Kleinwerden des Nenners verantwortlich für die Größe von $\langle \psi_m | \nabla \psi_n \rangle$. Wir erwarten für $\langle \psi_1 | \nabla_{r,s} \psi_2 \rangle$ an der Stelle des gleichseitigen Dreiecks eine Singularität mit $1/(E_1 - E_2)$. In (15) vernachlässigen wir dann die Terme $\langle \psi_q | \nabla \psi_{1,2} \rangle$ ($q \neq 1, 2$), so daß wir erhalten

$$\langle \psi_1 | \Delta_{r,s} \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \Delta_{r,s} \psi_2 \rangle = - |\langle \psi_2 | \nabla_{r,s} \psi_1 \rangle|^2 \quad (16)$$

bzw.

$$\langle \psi_1 | \Delta_{r,s} \psi_2 \rangle = - \langle \psi_2 | \Delta_{r,s} \psi_1 \rangle = \nabla_{r,s} \cdot \langle \psi_1 | \nabla_{r,s} \psi_2 \rangle. \quad (17)$$

Das heißt in der Umgebung der Kernkonstellation des gleichseitigen Dreiecks müßten wir einen abstoßenden mit $1/(E_1 - E_2)^2$ singulär werdenden Zusatzterm zu den Energieflächen erhalten. Ein entsprechendes Verhalten wäre lt. (17) für die eigentlichen Kopplungsglieder zu erwarten, eine genauere Untersuchung wird jedoch zeigen, daß sich r- und s-Anteil von (17) in der durch (11) gegebenen Linearkombination gerade annullieren.

Nach (11) erhalten die C_{mn} noch einen Anteil

$$\frac{1}{6(M+1)} \langle \psi_m | \left| \sum_j \nabla r_j' \right|^2 | \psi_n \rangle.$$

Das Matrixelement ist von der Größenordnung der elektronischen kinetischen Energie, d. h. Eins; somit ist dieses zusätzliche Kopplungsglied gegenüber den anderen Anteilen von C_{mn} vernachlässigbar.

Im folgenden sollen die eben gemachten Aussagen über die Kopplungskoeffizienten durch numerische Rechnungen bestätigt und präzisiert werden. Wir beschränken uns dabei auf die Verhältnisse in der Umgebung des gleichseitigen Dreiecks mit $s = 1,4$. Das ist die wichtigste Konstellation im Hinblick auf das H₂-H-Streuprobblem.

4. Numerische Ergebnisse

Nach dem Verfahren von² wurden für die Umgebung des gleichseitigen Dreiecks mit $s = 1,4$ die elektronischen Eigenfunktionen $\psi_{1,2}(r, s; r_j')$ sowie die Terme $E_{1,2}(r, s)$ in der Heitler-London-Näherung bestimmt. Das reicht aus zur Diskussion der Kopplungskoeffizienten, da das typische Verhalten der Eigenfunktionen in der Umgebung des gleichseitigen Dreiecks schon hiermit richtig wiedergegeben wird. Mit den Valenzstrukturen

$$\psi^{1,2}(r, s; r_j') = \frac{1}{\sqrt{6} \pi^3} \sum_{l=1}^6 (-1)^{S_e} S_e \cdot [U_{1,2} \exp - (|r_1' - R_a'| + |r_2' - R_b'| + |r_3' - R_c'|)] \quad (18)$$

(S_l sind Elektronenpermutationsoperatoren, $U_{1,2}$ Spinfunktionen) setzen wir an

$$\psi_1 = d_1^1 \psi^1 + d_1^2 \psi^2; \quad \psi_2 = d_2^1 \psi^1 + d_2^2 \psi^2 \quad (19)$$

und bestimmen die d_m^K (die wir reell annehmen) nach dem Variationsverfahren. Wie auch $S_{KL} = \langle \psi^K | \psi^L \rangle$ hängen die d_m^K nur von der Gestalt,

¹⁴ R. P. FEYNMAN, Phys. Rev. **56**, 340 [1939].

¹⁵ H. HELLMANN, Quantenchemie, Deuticke, Leipzig 1937, S. 285.

nicht aber von der Lage im Raum des von den drei Kernen gebildeten Dreiecks ab. Als Ausdruck der Orthonormierung gilt

$$\sum_{K,L=1,2} d_m^K S_{KL} d_n^L = \delta_{mn} \quad (m, n = 1, 2). \quad (20)$$

Zur Charakterisierung der Gestalt des von den drei Kernen gebildeten Dreiecks verwenden wir zweckmäßigerweise im folgenden die Koordinaten s, t, τ (siehe Abb. 1) mit $-(1/\sqrt{3}/2) s < t \cos \tau$. Die Orientierung des Dreiecks im Raum ist durch $\hat{s} = \dot{s}/s$ und $\hat{r} = \dot{r}/r$ bzw. \hat{s} und den in der Dreiecksebene liegenden, auf \hat{s} senkrecht stehenden Einheitsvektor \hat{n} gegeben.

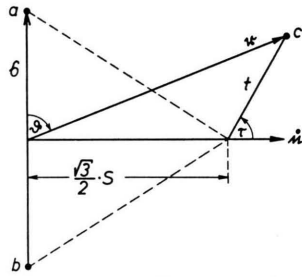


Abb. 1. Zur Koordinatenwahl.

Die Ergebnisse der numerischen Rechnungen lassen sich wie folgt wiedergeben:

$$\begin{aligned} d_1^1 &= a(s) \sin \frac{\tau}{2} + b_1^1(\tau, s) t, \\ d_1^2 &= a(s) \cos \frac{\tau}{2} + b_1^2(\tau, s) t, \quad \left(0 \leq t < 0,1 \right. \\ d_2^1 &= -a(s) \cos \frac{\tau}{2} + b_2^1(\tau, s) t, \quad \left. 0 \leq \tau < 2\pi \right) \\ d_2^2 &= a(s) \sin \frac{\tau}{2} + b_2^2(\tau, s) t, \quad s \approx 1,4 \end{aligned} \quad (21)$$

mit
$$a(s) = \frac{1}{\sqrt{S_{11}}} \Big|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{S_{22}}} \Big|_{t=0}.$$

Die $b_m^K(\tau, s)$ sowie deren partielle erste und zweite Ableitungen nach τ und s sind von der Größenordnung Eins. $a(s)$ ist ebenfalls von Größenordnung Eins; $a'(s)$, $a''(s)$ sind von kleinerer Größenordnung. Die b_m^K interessieren im einzelnen nicht weiter, da in unserem Bereich $t < 0,1$ der erste Summand für das Verhalten der d_m^K entscheidend ist. Natürlich sind die d_1^1, d_1^2 bzw. d_2^1, d_2^2 nur bis auf je einen gemeinsamen Phasenfaktor bestimmt. In der Nähe von $t=0$ ändern sich die d_m^K stark, beim Durchgang durch die Stelle $t=0$ tritt ein Sprung auf, der für die Größe der Kopplungskoeffizienten verantwortlich ist.

Neben den Eigenfunktionen wurden noch die Terme E_1 und E_2 ermittelt. Ein Bild der vorliegenden Verhältnisse liefert Abb. 2. Das System beider Energieflächen ist topologisch äquivalent einem Doppelkegel, dessen Spitze der Konstellation des gleichseitigen Dreiecks entspricht. Mit guter Näherung ist $E_2 - E_1$ proportional zu t .

$$E_2 - E_1 = \begin{cases} 0,441 t & \text{für } \tau = 0 \\ 0,453 t & \text{für } \tau = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2} \quad \left(t < 0,1 \right. \\ 0,468 t & \text{für } \tau = \pi \end{cases} \quad \left(s \approx 1,4 \right). \quad (22)$$

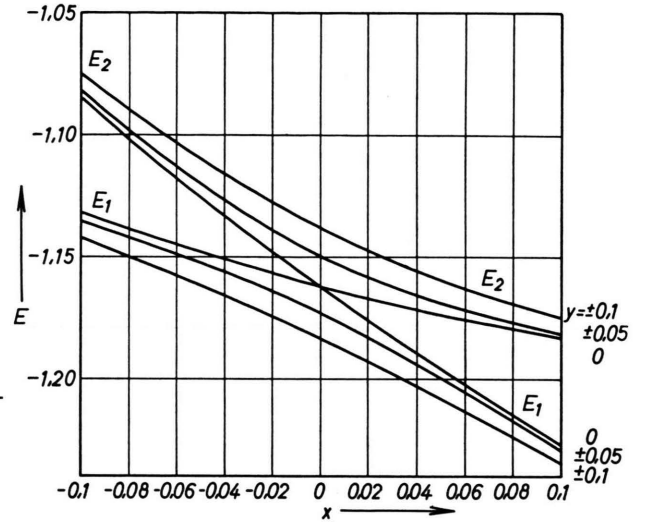


Abb. 2. Zur Gestalt der Energieflächen in der Umgebung der Kernkonstellation des gleichseitigen Dreiecks. $x = t \cos \tau$, $y = t \sin \tau$.

5. Berechnung der Kopplungskoeffizienten

Nach (19) gilt

$$\langle \psi_1 | \nabla_{r,s} \psi_2 \rangle = \mathfrak{U}_{12}^{r,\hat{s}} + \mathfrak{U}_{12}^{r,\hat{s}} \quad (23)$$

mit
$$\mathfrak{U}_{12}^{r,\hat{s}} = \sum_{K,L=1,2} d_1^K S_{KL} \nabla_{r,s} d_2^L, \quad (24)$$

$$\mathfrak{U}_{12}^{r,\hat{s}} = \sum_{K,L=1,2} d_1^K \langle \psi^K | \nabla_{r,s} \psi^L \rangle d_2^L, \quad (25)$$

sowie
$$\langle \psi_m | \Delta_{r,s} \psi_n \rangle = B_{mn}^{r,\hat{s}} + B'_{mn}^{r,\hat{s}} + B''_{mn}^{r,\hat{s}} \quad (26)$$

mit
$$B_{mn}^{r,\hat{s}} = \sum_{K,L=1,2} d_m^K S_{KL} \Delta_{r,s} d_n^L \quad (27)$$

$$B'_{mn}^{r,\hat{s}} = \sum_{K,L=1,2} d_m^K \langle \psi^K | \Delta_{r,s} \psi^L \rangle d_n^L \quad (28)$$

$$B''_{mn}^{r,\hat{s}} = 2 \sum_{K,L=1,2} d_m^K \langle \psi^K | \nabla_{r,s} \psi^L \rangle \cdot \nabla_{r,s} d_n^L \quad (29)$$

$$(m, n = 1, 2).$$

Für die Differentialoperatoren findet man (gemeint in Anwendung auf Funktionen, die nur von den inneren Koordinaten t, s, τ abhängen)

$$\nabla_{\mathbf{r}} = \hat{n} \left[\cos \tau \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\sin \tau}{t} \frac{\partial}{\partial \tau} \right] + \hat{s} \left[\sin \tau \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\cos \tau}{t} \frac{\partial}{\partial \tau} \right], \quad (30)$$

$$\nabla_s = \hat{n} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} \sin \tau \frac{\partial}{\partial t} + \left(\frac{1}{s} + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\cos \tau}{t} \right) \frac{\partial}{\partial \tau} \right] + \hat{s} \left[-\frac{\sqrt{3}}{2} \cos \tau \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\sin \tau}{t} \frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial s} \right], \quad (31)$$

sowie

$$\Delta_{\mathbf{r}} = \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{t^2} \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \left(\frac{1}{t} + \frac{\cos \tau}{\frac{1}{2} \sqrt{3} s + t \cos \tau} \right) \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\sin \tau}{t (\frac{1}{2} \sqrt{3} s + t \cos \tau)} \frac{\partial}{\partial \tau}, \quad (32)$$

$$\Delta_s = \frac{3}{4} \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial^2}{\partial s^2} + \left[\frac{1}{s^2} + \frac{3}{4 t^2} + \frac{\sqrt{3} \cos \tau}{s t} \right] \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \frac{\sqrt{3}}{2 s} \sin \tau \frac{\partial^2}{\partial t \partial \tau} - \sqrt{3} \cos \tau \frac{\partial^2}{\partial t \partial s} + \frac{\sqrt{3} \sin \tau}{t} \frac{\partial^2}{\partial \tau \partial s} + \frac{\sqrt{3} (\frac{3}{4} s^2 - t^2)}{2 t s (\frac{1}{2} \sqrt{3} s + t \cos \tau)} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{2}{s} \frac{\partial}{\partial s} + \frac{(\frac{3}{4} s^2 - t^2)}{t s^2 (\frac{1}{2} \sqrt{3} s + t \cos \tau)} \frac{\partial}{\partial \tau}. \quad (33)$$

Zwecks Berechnung der $\mathfrak{U}_{12}^{r,\delta}$ und $B_{mn}^{r,\delta}$ eliminieren wir vorteilhafterweise die S_{KL} vermöge der Orthogonalitätsrelation (20) und erhalten

$$\mathfrak{U}_{12}^{r,\delta} = \frac{1}{\delta} [d_2^2 \nabla_{\mathbf{r},s} d_2^1 - d_2^1 \nabla_{\mathbf{r},s} d_2^2],$$

$$B_{12}^{r,\delta} = \frac{1}{\delta} [d_2^2 \Delta_{\mathbf{r},s} d_2^1 - d_2^1 \Delta_{\mathbf{r},s} d_2^2],$$

$$B_{21}^{r,\delta} = \frac{1}{\delta} [d_1^1 \Delta_{\mathbf{r},s} d_1^2 - d_1^2 \Delta_{\mathbf{r},s} d_1^1], \quad (34)$$

$$B_{11}^{r,\delta} = \frac{1}{\delta} [d_2^2 \Delta_{\mathbf{r},s} d_1^1 - d_2^1 \Delta_{\mathbf{r},s} d_1^2],$$

$$B_{22}^{r,\delta} = \frac{1}{\delta} [d_1^1 \Delta_{\mathbf{r},s} d_2^2 - d_1^2 \Delta_{\mathbf{r},s} d_2^1]$$

$$\text{mit} \quad \delta = d_1^1 d_2^2 - d_1^2 d_2^1. \quad (35)$$

Nimmt man bei der Berechnung der Größen (34) nur jeweils den führenden Term mit, so erhält man mit $\delta \approx a^2(s)$

$$\mathfrak{U}_{12}^r = \frac{1}{2t} [-\sin \tau \hat{n} + \cos \tau \hat{s}],$$

$$\mathfrak{U}_{12}^s = \frac{\sqrt{3}}{4t} [\cos \tau \hat{n} + \sin \tau \hat{s}], \quad (36)$$

$$B_{11}^r = B_{22}^r = -\frac{1}{4t^2},$$

$$B_{11}^s = B_{22}^s = -\frac{1}{4t^2} \cdot \frac{3}{4}, \quad (37)$$

sowie

$$B_{12}^{r,\delta}, B_{21}^{r,\delta} = (1/t) \cdot \text{Glieder von Größenordnung Eins.} \quad (38)$$

Als nächstes interessieren die Zusatzglieder \mathfrak{U}', B', B'' in (23) und (26). Wir wollen zeigen, daß sie für unsere Betrachtungen keine Rolle spielen. Betrachten wir etwa den Ausdruck \mathfrak{U}_{12}^r . Mit (18) und

$$\nabla_{\mathbf{r}} = -\frac{1}{3} \nabla_{\mathfrak{R}_a} - \frac{1}{3} \nabla_{\mathfrak{R}_b} + \frac{2}{3} \nabla_{\mathfrak{R}_c}$$

findet man, unter Ausnutzung der Vertauschbarkeit der Permutationen S_e mit der Operation $\nabla_{\mathfrak{R}_k}$

$$\langle \psi^K | \nabla_{\mathbf{r}} | \psi^L \rangle = \frac{1}{\pi^3} \left\langle \sum_{l=1}^6 (-1)^{S_e} S_e [e^{-|\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_a|} e^{-|\mathbf{r}_2 - \mathfrak{R}_b|} e^{-|\mathbf{r}_3 - \mathfrak{R}_c|} U_K] \right. \\ \left. \cdot \left[-\frac{1}{3} \frac{\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_a}{|\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_a|} - \frac{1}{3} \frac{\mathbf{r}_2 - \mathfrak{R}_b}{|\mathbf{r}_2 - \mathfrak{R}_b|} + \frac{2}{3} \frac{\mathbf{r}_3 - \mathfrak{R}_c}{|\mathbf{r}_3 - \mathfrak{R}_c|} \right] e^{-|\mathbf{r}_1 - \mathfrak{R}_a|} e^{-|\mathbf{r}_2 - \mathfrak{R}_b|} e^{-|\mathbf{r}_3 - \mathfrak{R}_c|} U_L \right\rangle. \quad (39)$$

Die auftretenden Integrale lassen sich abschätzen. Insgesamt ist $\langle \psi^K | \nabla_{\mathbf{r}} | \psi^L \rangle$ von derselben Größenordnung wie $\langle \psi^K | \psi^L \rangle = S_{KL}$, also von Größenordnung Eins. Damit ist \mathfrak{U}_{12}^r in unserem Bereich $t < 0,1$ vernachlässigbar gegen \mathfrak{U}_{12}^s . Der Grund für diese mögliche Vernachlässigung liegt natürlich darin, daß bei der Bildung von $\mathfrak{U}_{12}^s d_2^K$ nach den Kernkoordinaten differenziert wird, wobei sich d_2^K in der Umgebung des gleichseitigen Dreiecks schnell ändert. Bei der Bildung von \mathfrak{U}_{12}^s dagegen werden die ψ^L nach den Kernkoordinaten differenziert, die sich aber nur schwach ändern. Das typische Verhalten der Eigen-

funktionen $\psi_{1,2}$ in der Umgebung des gleichseitigen Dreiecks geht nur in den Term \mathfrak{U}_{12}^s ein, nicht aber in den Term \mathfrak{U}_{12}^r .

Ganz entsprechend folgt die Möglichkeit der Vernachlässigung von \mathfrak{U}_{12}^s sowie von $B_{mn}^{r,\delta}$. Der Term $B_{mn}^{r,\delta}$ dürfte von der Größenordnung \mathfrak{U}_{12}^s , also proportional zu $1/t$ sein. Er interessiert aber auch nicht näher, da wir $B_{12}^{r,\delta}, B_{21}^{r,\delta}$ ohnehin nicht genauer als proportional zu $1/t$ ermittelt haben.

Wir können somit zusammenfassend für $t < 0,1$ folgende Ausdrücke für die ∇ - und Δ -Kopplungsterme angeben.

$$\langle \psi_1 | \nabla_r | \psi_2 \rangle = \frac{1}{2t} [-\sin \tau \hat{n} + \cos \tau \hat{s}], \quad (40)$$

$$\langle \psi_1 | \nabla_s | \psi_2 \rangle = \frac{\sqrt{3}}{4t} [\cos \tau \hat{n} + \sin \tau \hat{s}],$$

$$\langle \psi_1 | A_r | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | A_r | \psi_2 \rangle = -\frac{1}{4t^2}, \quad (41)$$

$$\langle \psi_1 | A_s | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | A_s | \psi_2 \rangle = -\frac{1}{4t^2} \cdot \frac{3}{4},$$

$$\left. \begin{aligned} \langle \psi_1 | A_{r,s} | \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_2 | A_{r,s} | \psi_1 \rangle \end{aligned} \right\} = (1/t) \quad (42)$$

• Glieder von der Größenordnung Eins.

6. Die endgültige Form der Kopplungskoeffizienten

Wir vergleichen die auf Grund der numerischen Rechnungen ermittelten Ergebnisse von (5) mit den allgemeinen Aussagen von (3). Hinsichtlich der t -Abhängigkeit zeigen die Ausdrücke (40) wegen (22) das durch (14) geforderte Verhalten (wenn wir sinnvollerweise annehmen, daß $\langle \psi_1 | (\nabla_{r,s} \Phi) | \psi_2 \rangle$ in der Umgebung von $t=0$ praktisch nicht t -abhängig ist). Weiterhin ist (16) erfüllt.

Diese Feststellungen bestätigen erstens, daß wir berechtigterweise die Glieder $\langle \psi_\varrho | \nabla_{r,s} \psi_{1,2} \rangle$ ($\varrho > 2$) vernachlässigen können. Zweitens weisen sie darauf hin, daß unsere numerisch ermittelten elektronischen Eigenfunktionen $\psi_{1,2}$ gut genug sind, um etwas über die Kopplung aussagen zu können. Von vornherein hätten wir ja damit rechnen müssen, daß die nach dem Variationsverfahren ermittelten Eigenfunktionen relativ so schlecht sind, daß Aussagen über die Kopplungskoeffizienten mit viel Unsicherheit behaftet sind, vgl. hierzu JEPSEN, HIRSCHFELDER¹⁶.

Der Grund, warum wir unseren Ergebnissen vertrauen dürfen, liegt natürlich darin, daß es bei unseren Überlegungen nur auf das typische Verhalten der Eigenfunktionen in der Umgebung der Konstellation des gleichseitigen Dreiecks ankommt, und das

wird von unseren Eigenfunktionen richtig wiedergegeben.

Nehmen wir die Relation (17) zu Hilfe, so können wir über die Ausdrücke (42) noch genauere Aussagen machen. Mit im Bereich $t < 0,1$ zulässigen Näherungen erhält man

$$\langle \psi_1 | A_r \psi_2 \rangle = -\langle \psi_2 | A_r \psi_1 \rangle = \nabla_r \cdot \mathfrak{A}_{12}^r = \frac{-\sin \tau}{\sqrt{3} t s} \quad (43)$$

sowie

$$\langle \psi_1 | A_s \psi_2 \rangle = -\langle \psi_2 | A_s \psi_1 \rangle = \nabla_s \cdot \mathfrak{A}_{12}^s = \frac{\sqrt{3} \sin \tau}{4 t s}. \quad (44)$$

Damit ergibt sich aber

$$\langle \psi_1 | (A_s \frac{3}{4} A_r) \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | (A_s + \frac{3}{4} A_r) \psi_1 \rangle = 0. \quad (45)$$

Wir haben somit als endgültige Ausdrücke für die Kopplungskoeffizienten für $t < 0,1$ und $s \approx 1,4$

$$C_{11} = C_{22} = \frac{3}{8 M t^2}, \quad (46)$$

$$C_{12} = -C_{21} = -\frac{\sqrt{3}}{2 M t} [\cos \tau \hat{n} + \sin \tau \hat{s}] \cdot \nabla_s - \frac{3}{4 M t} [-\sin \tau \hat{n} + \cos \tau \hat{s}] \cdot \nabla_r.$$

Die ermittelten C_{mn} zeigen keine s -Abhängigkeit. Es ist wahrscheinlich, daß die durch (46) gegebenen C_{mn} auch noch für größere Bereiche in s gelten als die unmittelbare Umgebung von $s = 1,4$. Für große s jedoch ($s \geq 10$) kann (46) auf keinen Fall mehr gelten, dann sind unsere Heitler-Londonschen Trial-Funktionen nicht mehr gut genug (sie liefern innerhalb des Variationsproblems nicht die van der Waals-Kräfte). Für $s \rightarrow \infty$ erwartet man ja überdies ein Entkoppeln, d. h. $C_{12}, C_{21} \rightarrow 0$, was durch (46) nicht wiedergegeben wird.

Herrn Prof. Dr. LUDWIG bin ich für die Anregung und ständige Förderung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. GROSSMANN danke ich für wertvolle Diskussionen und Anregungen. Für finanzielle Hilfe bin ich dem Air Research and Development Command, USAF, zu Dank verpflichtet.

¹⁶ D. W. JEPSEN u. J. O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys. **32**, 1323 [1960].