

# APPROXIMATIVE POTENTIALKURVEN FÜR MOLEKÜLE

H. PREUß

*Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München, Deutschland*

Nach einer Einleitung in die Rolle der Energiefunktionen (Energiehyperflächen)  $\epsilon$  in Spektroskopie und Theoretischer Chemie, wird ein Ansatz angegeben und diskutiert, der eine näherungsweise Darstellung  $\bar{\epsilon}$  von Energiefunktionen mehratomiger Systeme ermöglicht und noch freie Parameter enthält. Diese können durch Forderungen an  $\bar{\epsilon}$  berechnet werden, wobei sich nur lineare Gleichungen ergeben.

Auf diese Weise können alle von Seiten der Theorie und der Empirie zu stellenden Forderungen an  $\bar{\epsilon}$  erfüllt werden. Das Verfahren, welches teilweise ein Interpolations- oder Extrapolationsverfahren der Energiehyperflächen darstellt, wird an einigen Beispielen erläutert. Die Untersuchungen sind noch im Gange.

Der Zusammenhang zu den Absolutrechnungen wird aufgezeigt.

## EINLEITUNG

Kaum ein anderer Begriff ist in der theoretischen Molekülspektroskopie so fundamental, wie der der Energiehyperfläche oder der Energiekurve. Er beruht in seiner Begründung auf dem Näherungsstandpunkt, dass die Atomkernbewegungen wesentlich langsamer verlaufen, als die Bewegungen der Elektronen. Aus diesem Grunde kann in sehr guter Näherung für jeden Elektronenzustand ( $k$ ) eine Molekülenergie  $\epsilon_k$  als Funktion der Kernlagen  $\mathbf{R}$  im Raum eingeführt werden:

$$\epsilon_k = \epsilon_k(\mathbf{R}) \quad (1)$$

Der Vektor  $\mathbf{R}$  steht für die Gesamtheit aller  $F$  unabhängigen Kernkoordinaten  $R_1, R_2, \dots, R_F$ :

$$\mathbf{R} = \{R_1, R_2, \dots, R_F\} \quad (1a)$$

Bei  $N$  Atomkernen beträgt  $F = 3N - 6$ , wenn alle Kerne frei beweglich sind.  $F$  verkleinert sich, wenn die Bewegungen der Atomzentren eingeschränkt werden. Liegen alle  $N$  Kerne auf einer Geraden, so ist  $F = N - 1$ . Jenachdem ob  $F = 1$ ,  $F = 2$  oder  $F > 2$  ist, sprechen wir oft von Energiekurven, Energieflächen oder Energiehyperflächen, auch der Ausdruck Potentialkurve oder -fläche ist üblich.

Wellenmechanisch ergeben sich die Energiefunktionen aus der zeitunab-

hängigen Schrödinger-Gleichung des jeweils vorliegenden Elektronensystems

$$H\psi_k(w, \sigma, \mathbf{R}') = \epsilon_k(\mathbf{R}')\psi_k(w, \sigma, \mathbf{R}') \quad (2)$$

wobei  $H$  der Hamiltonoperator bedeutet und  $\epsilon'_k$  der dazugehörige Molekül-Energieeigenwert ist, der sich in dieser Form vorerst formal als Funktion aller  $3N$  Kernkoordinaten ergeben kann  $\mathbf{R}' = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N\}$ . Danach kann dann zu den  $F$  unabhängigen Koordinaten übergegangen werden. Entsprechendes gilt auch für  $\psi(w, \sigma, \mathbf{R}')$ .  $w$  und  $\sigma$  stellen die Gesamtheiten der elektronischen Orts- und Spinkoordinaten dar.

Aus (2) lässt sich exakt zeigen, dass sich  $\epsilon'$  in der Form

$$\epsilon' = E'(\mathbf{R}') + W(\mathbf{R}') = E(\mathbf{R}) + W(\mathbf{R}') \quad (3)$$

ergibt, in welcher  $E'(E)$  die reine Elektronenenergie und  $W$  die Kernabstoßungsenergie darstellt:

$$W(\mathbf{R}') = \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=\lambda+1}^N \frac{Z_\lambda Z_\mu}{R_{\lambda\mu}} \quad (3a)$$

wobei  $R_{\lambda\mu}$  der Abstand zwischen  $\lambda$ -ten und  $\mu$ -ten Kern bedeutet, die beide jeweils die Kernladungen  $Z_\lambda$  und  $Z_\mu$  tragen ( $Z_\lambda; \lambda = 1, \dots, N$ ). Die oben erwähnte Näherung erlaubt nun die verschiedenen ( $j$ ) Energiezustände  $\bar{\epsilon}_{kj}$  des Atomkernsystems aus einer Wellengleichung von der Form:

$$(\underline{K} + \epsilon'_k) \chi_{kj}(\mathbf{R}') = \bar{\epsilon}_{kj} \chi_{kj}(\mathbf{R}') \quad (4)$$

zu berechnen, in welcher  $\underline{K}$  der Operator der kinetischen Energie der Kerne darstellt.  $\chi_{kj}(\mathbf{R}')$  ist dann die Wellenfunktion der  $N$  Kerne und gehört zum  $j$ -ten Energiezustand mit der Energie  $\bar{\epsilon}_{kj}$ , wenn dieser auf der  $k$ -ten Energiehyperfläche  $\epsilon'_k$  vorliegt. In  $\chi$  kann von  $\mathbf{R}'$  nach  $\mathbf{R}$  übergegangen werden, wenn, wie bei  $\epsilon'_k$ , die Bewegungen der Gesamttranslation und der Gesamtrotation abgespalten werden. Die Koordinaten der Kernspins sind in (4) nicht berücksichtigt worden. Mit Hilfe von  $\epsilon(bzw. \epsilon')$  und  $\psi$  in (2) lassen sich alle Aussagen über molekulare Elektronenspektren gewinnen, wobei (2) nur näherungsweise gelöst werden kann. Aus (4) ergeben sich dann, bei bekanntem  $\epsilon(bzw. \epsilon')$ , die Informationen über die Spektren, die aus den Kernsystemzuständen folgen! Wir sehen dabei noch einmal die fundamentale Rolle von  $\epsilon(bzw. \epsilon')$ . Da  $W$  in (3) in jedem Falle bekannt ist, geht die Frage nach  $E$ , einer Funktion, die im ganzen  $\mathbf{R}$ -Raum ( $bzw. \mathbf{R}'$ -Raum) endlich bleibt, im Gegensatz zu  $\epsilon$ .

### APPROXIMATIVE ENERGIE (POTENTIAL-)FUNKTIONEN

Die Behandlung von (2) stösst auch heute noch, trotz einer Reihe in letzter Zeit gemachter Fortschritte auf grosse Schwierigkeiten. Ihre Beseitigung ist Aufgabe der Quantenchemie. Die hier aufgeworfenen Fragen sind auch deshalb schon von grosser Bedeutung, da die Kenntnis der Energiehyperflächen auch in der Theorie der Reaktionen notwendig ist. Aus allen diesen Gründen ist schon seit längerer Zeit ein halbtheoretischer Weg

eingeschlagen worden, der allerdings bisher nur für  $F = 1$  zum Erfolg geführt hat. Man wählt eine analytische Näherung  $\tilde{\epsilon}$  für  $\epsilon$ :

$$\tilde{\epsilon} \approx \epsilon \quad (5)$$

wobei  $\tilde{\epsilon}$  noch eine Reihe von freien Parametern  $\alpha_i (i = 1, 2 \dots)$  enthält

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}(R_1, R_2, \dots, R_F; \alpha_1, \alpha_2 \dots) \quad (5a)$$

die entweder an empirischen oder theoretisch bestimmten Grössen justiert werden. Mit diesen approximativen  $\tilde{\epsilon}$  bzw.  $\tilde{\epsilon}'$  wird dann in (4) eingegangen und versucht, die Energiezustände des Kerngerüsts zu berechnen, was in vielen Fällen nur näherungsweise möglich ist.

In der Bestimmung der  $\alpha_i$  bestehen gewisse Freiheiten. Im allgemeinen ist es üblich, wenn zweiatomige Moleküle vorliegen ( $F = 1$ ), die folgenden charakteristischen Grössen zu verwenden:

$$\begin{aligned} R_0 &= \text{Bindungsabstand} \\ B &= \text{Bindungsenergie} \\ k &= \text{Kraftkonstante} \\ \epsilon(\infty) &= \text{Molekülenergie für } R \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (6)$$

Daraus folgen vier Bedingungsbedingungen an  $\epsilon(R)$ :

$$\left. \frac{\partial \epsilon}{\partial R} \right|_{R_0} = 0 \quad (6a)$$

$$\epsilon(R_0) = B + \epsilon(\infty) \quad (6b)$$

$$\left. \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial R^2} \right|_{R_0} = k \quad (6c)$$

$$\lim_{R \rightarrow 0} \epsilon(R) = \epsilon(\infty), \quad (6d)$$

aus denen sich vier  $\alpha_i$  bestimmen lassen.

Wir wollen nicht näher auf den Fall  $F = 1$  eingehen, weil wir hier mehr den Fall  $F > 1$  behandeln wollen, aber es seien einige für das folgende wichtige Zusammenfassungen über den Fall  $F = 1$  angegeben.

Betrachtet man die vielen Ansätze für  $\tilde{\epsilon}$ , wenn zwei Atome vorliegen, so erkennt man, dass fast alle nicht die Form (3) haben. In den meisten Fällen ist daher auch die Forderung:

$$\lim_{R \rightarrow 0} R \tilde{\epsilon}(R) = Z_a Z_b \quad (6e)$$

nicht erfüllt, die sich aus (3) ergibt, wenn nach (3a)

$$W = \frac{Z_a Z_b}{R}. \quad (3e)$$

Es lassen sich aber noch weitere Forderungen an  $\epsilon$  stellen. So wissen wir, dass sich für kleine  $R$  die Entwicklung (Elektronenzahl fest):

$$E(R) = E(0) + E_2 R^2 + E_3 R^3 + \dots \quad (R \ll 1) \quad (7)$$

## APPROXIMATIVE POTENTIALKURVEN FÜR MOLEKÜLE

für  $E(R)$  angeben lässt, wobei  $E_2, E_3, \dots$  Konstanten sind und  $E(0)$  die Elektronenenergie des sogenannten "vereinigten Atoms" darstellt<sup>1</sup>. Für grosse Kernabstände hat man bisher die Entwicklung<sup>2</sup>:

$$\epsilon(R) = \epsilon(\infty) + \frac{e_1}{R} + \frac{e_2}{R^2} + \dots \quad (R \gg 1) \quad (8)$$

angenommen. Die Werte der Konstanten  $e_1, e_2, \dots$  hängen vom Bindungstypus ab. Bei zwei gleichen Atomen ist zum Beispiel

$$e_j = 0; \quad (j = 1, 2, \dots, 5, 7, 9, 11, \dots)$$

Neben den Grössen in (6) sind jetzt noch  $E(0)$ ;  $E_j(j = 2, 3, \dots)$  und  $e_j(j = 1, 2, \dots)$  hinzugekommen, sowie  $Z_a$  und  $Z_b$ , die in der Forderung (6e) auftreten.

Es sollte daher möglich sein, mit Hilfe dieser Grössen zu besseren  $\epsilon$  zu gelangen.

Es ist dabei zu bedenken, dass spektroskopisch zwar der Verlauf um den Bindungsabstand von grösster Bedeutung ist, dass aber der Verlauf für grosse und kleine  $R$  wichtig wird, wenn auch höhere Schwingungs- und Rotationszustände ausreichend genau aus (4) erhalten werden sollen. Gleichzeitig wird dadurch auch wieder die Energiekurve um  $R_0$  besser erfasst.

Andererseits ist zur Berechnung von Streuvorgängen die Energiekurve für sehr kleine  $R$  notwendig.

### EIN NEUER ANSATZ FÜR $\tilde{\epsilon}$ , WENN $F = (N = 2)$

Ein Ansatz für  $\epsilon$ , der alle Forderungen zu erfüllen gestattet<sup>3</sup>, ist

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{E} + \frac{Z_a Z_b}{R} \quad (9)$$

mit

$$\tilde{E} = \frac{\alpha_0 + \alpha_1 R + \dots + \alpha_M R^M}{1 + \alpha'_1 R + \dots + \alpha'_M R^M}. \quad (9a)$$

Dieser Ansatz führt bei der Bestimmung der freien Parameter  $\alpha_i$  und  $\alpha'_i$  auf *lineare* Gleichungen und hat die verlangte Form (3), erfüllt somit (6e). Die Wahl von  $M$  ist vorerst frei und richtet sich nach der Anzahl der Forderungen an  $\tilde{\epsilon}$  und nach der gewünschten Genauigkeit, soweit diese nachprüfbar ist, denn zur Zeit liegen nur sehr wenige Energiekurven vor und auch die bisher mit hoher Genauigkeit berechneten  $\epsilon$ -Werte sind gering! Liegen nämlich für ein Molekül für eine Reihe von  $R$ -Werten die  $\epsilon$ -Werte vor, so können, neben den Forderungen (6a), (bis), (6d) sowie (7) und (8), auch diese Werte dazu herangezogen werden, um einige  $\alpha_i$  und  $\alpha'_i$  zu bestimmen. Die so erhaltenen Bestimmungsgleichungen sind, wie man leicht sieht, ebenfalls *linear* in den  $\alpha_i$  und  $\alpha'_i$ .

Es sei noch der Hinweis gemacht, dass es immer noch bequemer ist, die Energiekurve für grosse oder kleine  $R$ -Werte näherungsweise zu berechnen, als mit einer Rechenmethode im ganzen  $R$ -Bereich, und dass es nach den

bisherigen Überlegungen genügt, diese im Mittelbereich für einige ausgewählte  $R$ -Werte sehr genau zu kennen, was Aufgabe der *ab-initio*-Rechnungen ist. Nach (9) (9a) kann dann mit allen zur Verfügung stehenden Kenntnissen eine approximative Potentialkurve erhalten werden. Wir sehen daraus, wie sich Absolutrechnungen und Ansätze für die Energiekurven ergänzen, damit schliesslich eine genäherte Energiefunktion erhalten wird, aus der sich dann mit Hilfe der Gleichung (4) alle Kernbewegungen ableiten lassen.

### DER ERWEITERTE ANSATZ FÜR $\epsilon$ , WENN $F > 1 (N > 2)$

Die gleichen Überlegungen wie im Falle  $F = 1$  können auch hier wieder angewendet werden. Auch hier können einige  $\epsilon$ -Werte aus Absolutrechnungen mit herangezogen werden, damit die approximierten Energiehyperfläche erhalten werden kann.

Die Forderungen (6a) bis (6d) haben jetzt zum Beispiel die Form

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial R_i} \Big|_{\mathbf{R}^0} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, F) \quad (10a)$$

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

$$\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial R_i^2} \Big|_{\mathbf{R}^0} = k_i \quad (i = 1, 2, \dots, F) \quad (10c)$$

$$\lim_{\mathbf{R} \rightarrow \infty} \epsilon(\mathbf{R}) = \epsilon(a|b|c| \dots |N), \quad (10d)$$

wobei die  $R_i$  die freien Kernabstände bedeuten

$$\mathbf{R} = \{R_1, R_2, \dots, R_F\}. \quad (11)$$

Die Kraftkonstante  $k_i$  ist bezüglich der Koordinate  $R_i$  definiert.  $\epsilon(a|b|c| \dots |N)$  bedeutet die Energie der  $N$  getrennten Atome (separated atoms), wobei  $B$  diejenige Energie darstellt, die das System gegenüber  $\epsilon(a|b|c| \dots |N)$  gewinnt, wenn es in die Gleichgewichtskonstellation (adiabatisch) übergeht. Die Bildungswärme wird aus  $B$  erhalten, wenn dieses durch die Energie der Nullpunktschwingungen korrigiert wird. An Stelle von (6e) tritt jetzt:

$$\lim_{R_{\lambda\mu} \rightarrow 0} R_{\lambda\mu} \epsilon(\mathbf{R}) = Z_\lambda Z_\mu \epsilon(\lambda, \mu = 1, 2, \dots, N). \quad (10e)$$

Für  $N > 2$  lassen sich aber noch weitere Bedingungen an  $\epsilon(\mathbf{R})$  finden! Hier hilft die Vorstellung der Atomassoziationen  $[K]$  weiter<sup>4</sup>. Für  $N = 2$  lassen sich zwei Atomassoziationen angeben, nämlich:

$$[a|b], [ab] \quad (12)$$

wenn die Atome  $a$  und  $b$  vorliegen. Die dazugehörigen Energien  $E(K)$  nannten wir oben:

$$\epsilon(a|b) \equiv \epsilon(\infty) \equiv E(\infty); \quad E(ab) \equiv E(0). \quad (12a)$$

APPROXIMATIVE POTENTIALKURVEN FÜR MOLEKÜLE

Für drei Atome  $a$ ,  $b$  und  $c$  lassen sich insgesamt fünf Assoziationen angeben:

$$\begin{array}{ll} [a|b|c] & [c|ab] \\ [a|bc] & [abc] \\ [b|ac] & \end{array} \quad (13)$$

mit den dazugehörigen Energien des Elektronensystems (ohne Kernabstoßung):

$$\begin{array}{ll} E(a|b|c) & E(c|ab) \\ E(a|bc) & E(abc). \\ E(b|ac) & \end{array} \quad (13a)$$

Der Übergang zu einer Assoziation wird dadurch erreicht, indem einige Kernabstände gegen Null, andere gegen Unendlich gehen, z.B. in (13a)

$$\lim_{\substack{R_{ab} \rightarrow 0 \\ R_{ac} \rightarrow \infty}} E = E(c|ab). \quad (13b)$$

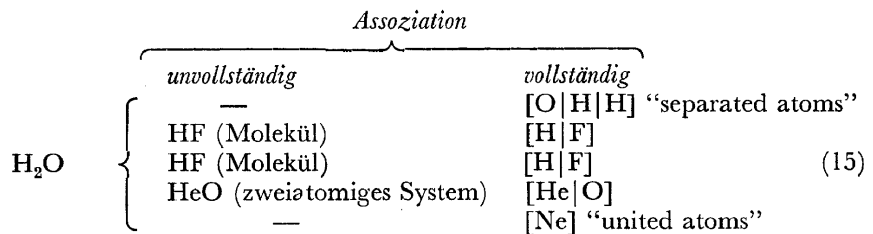
Allgemein schreiben wir für die Elektronenenergie:

$$\lim_{[K]} E(\mathbf{R}) = E(K), \quad (14)$$

wenn zur Assoziation  $[K]$  übergegangen wird.

Damit haben wir weitere Bedingungen an  $\epsilon$  (bzw.  $E$ ) gefunden, indem noch (14) erfüllt sein soll. Dabei kann im ersten Schritt auch zu sogenannten unvollständigen Atomassoziationen übergegangen werden, indem nur einige Kernabstände gegen Null gehen. Die Energie auf der rechten Seite von (14) stellt dann, im Gegensatz zum Übergang zur vollständigen Assoziation, die Elektronenenergie eines Moleküls dar, welches niederzentriger als das ursprüngliche Molekül ist. Beim vollständigen Übergang resultieren die Energien freier Atome.

Wir geben zur Erläuterung die Verhältnisse schematisch am  $H_2O$  wieder:



In der Theorie der Atomassoziationen nennt man alle Atome, die in einer Assoziation durch Zusammenfallen von Kernladungen entstehen, Teilvereinigungen. Zwischen Teilvereinigungen untereinander und mit Atomen lassen sich dann wieder Entwicklungen nach (8) angeben, die zu neuen Forderungen an  $\bar{\epsilon}$  führen. Man macht dabei davon Gebrauch, dass sich die Wechselwirkungen zwischen weit entfernten Atomen nach (8) in sehr guter Näherung additiv aus Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen zusammensetzen.

Um die bei zwei Zentren durchgeführte Methode auf mehrzentrige Systeme zu erweitern, muss also ein Ansatz für  $N > 2$  gefunden werden, der alle genannten Bedingungen erfüllen kann. Der zuweilen verwendete Ansatz für  $N > 2$ , der sich additiv aus zweizentrierten Potentialkurven zusammensetzt, kann nicht alle Bedingungen erfüllen. Er lässt sich bestenfalls für kleine Abweichungen aus den Gleichgewichtslagen verwenden, wenn die Wechselwirkungen zwischen den Bindungen klein sind. Die Forderungen (14) können auf diese Weise nicht erfüllt werden. Ebenso treten bei den Bedingungen (10a) und (10c) Schwierigkeiten auf, da man nicht weiss, welche Zweizentrenabstände in der additiven Näherung mitgenommen werden sollen, um die Bedingungen zu erfüllen. Beim additiven Ansatz treten nach (10d) eine Reihe von Atomenergien mehrmals auf, so dass diese Forderung nicht ohne weiteres erfüllt werden kann.

Ein Ansatz für  $\tilde{\epsilon}$ , wenn  $N > 2$ , muss also über den additiven Ansatz hinausführen. In Erweiterung von (9) und (9a) schlagen wir daher die folgende Approximation vor<sup>5</sup>:

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{E} + \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=\lambda+1}^N \frac{Z_{\lambda}Z_{\mu}}{R_{\lambda\mu}} \quad (16)$$

$$\tilde{E}(R_1, \dots, R_F) = \frac{\sum_{f_1, \dots, f_F}^{M_1, \dots, M_F} \alpha_{f_1, \dots, f_F} R_1^{f_1} R_2^{f_2} \dots R_F^{f_F}}{\sum_{f_1, \dots, f_F} \alpha'_{f_1, \dots, f_F} R_1^{f_1} R_2^{f_2} \dots R_F^{f_F}}. \quad (16a)$$

Ein solcher Ansatz erfüllt (3) und (3a) und liefert daher auch (10e). Die Forderungen (10a) bis (10d) liefern lineare Gleichungen in  $\alpha$  und  $\alpha'$ , wie man leicht erkennt, wenn man den Zähler und Nenner in (16a) mit  $Z$  und  $N$  bezeichnet. Damit nimmt, mit (3a), die Gleichung (16) die Form an:

$$N\epsilon = Z + WN \quad (17)$$

wenn mit den Nenner  $N$  ( $N \neq 0$ ) multipliziert wird. Nach (10a) lauten die Bedingungsgleichungen

$$\tilde{\epsilon}(\mathbf{R}^0) \frac{\partial N}{\partial R_i} \Big|_{\mathbf{R}^0} = \frac{\partial Z}{\partial R_i} \Big|_{\mathbf{R}^0} + \frac{\partial W}{\partial R_i} \Big|_{\mathbf{R}^0} N(\mathbf{R}^0) + W(\mathbf{R}^0) \frac{\partial N}{\partial R_i} \Big|_{\mathbf{R}^0}; (i = 1, \dots, F). \quad (18a)$$

Aus (10b) und (10c) folgt

$$N(\mathbf{R}^0)\{B + \epsilon(a|b| \dots / N) - W(\mathbf{R}^0)\} = Z(\mathbf{R}^0) \quad (18b)$$

und

$$N(\mathbf{R}^0)k_i + E(\mathbf{R}^0) \frac{\partial^2 N}{\partial R_i^2} \Big|_{\mathbf{R}^0} = \frac{\partial^2 Z}{\partial R_i^2} \Big|_{\mathbf{R}^0} + N(\mathbf{R}^0) \frac{\partial^2 W}{\partial R_i^2} \Big|_{\mathbf{R}^0} + 2 \frac{\partial W}{\partial R_i} \frac{\partial N}{\partial R_i} \Big|_{\mathbf{R}^0}; (i = 1, \dots, F). \quad (18c)$$

Gleichung (10b) ist ein Spezialfall von 18b. Die Anwendung von  $\lim$  auf  $[K]$

APPROXIMATIVE POTENTIALKURVEN FÜR MOLEKÜLE

(16a) liefert einen Quotienten der Form  $\alpha/\alpha'$ , so dass damit weitere lineare Bedingungsrechnungen für die  $\alpha$  und  $\alpha'$  gefunden sind, weil die  $E(K)$  bekannt vorausgesetzt werden können.

Die Entwicklungen von (16a) für kleine und grosse  $R_i$  führt ebenfalls zu linearen Gleichungen für die  $\alpha$  und  $\alpha'$ , wenn diese Darstellungen mit den Grössen  $E_k$  und  $e_k$  nach (7) und (8) in Zusammenhang gebracht werden.

Somit liegt in (16) und (16a) ein Ansatz für  $\epsilon(\mathbf{R})$  vor, der alle Bedingungen die an ihn gestellt werden können, auf lineare Gleichungen in den freien Parametern zurückführt!

**EINIGE BEISPIELE FÜR  $N = 2$**

Der einfachste Ansatz nach (9) (9a) ist der mit  $M = 1$

$$\bar{\epsilon} = \frac{\alpha_0 + \alpha_1 R}{1 + \alpha'_1 R} + \frac{Z_a Z_b}{R}, \tag{19}$$

wobei als Forderungen (6a), (6b) und (6d) in Frage kommen. Dieser Ansatz ist erwartungsgemäss sehr schlecht, wie die Werte in Tabelle 1 zeigen, die am  $H_2$  geprüft werden. Geht man zu  $M = 2$  über in der Form

$$\bar{\epsilon} = \frac{E(0) + \alpha_1 R + \epsilon(\infty) R^2}{1 + \alpha'_1 R + R^2} + \frac{Z_a Z_b}{R}, \tag{20}$$

so können  $\alpha_1$  und  $\alpha'_1$  nach (6a) und (6b) berechnet werden. Die Ergebnisse, die ebenfalls in *Tabelle 1* aufgenommen wurden, sind gegenüber (19) verbessert, doch zeigen sie immer noch wesentliche Abweichungen.

In der Regel zeigen die Erfahrungen, dass mit steigendem  $M$  die Approximation (16), (16a) besser wird, doch hängt es auch davon ab, welche Bedingungsleichungen verwendet werden. Mit dem Ansatz ( $M = 4$ ):

$$\bar{\epsilon} = \frac{E(0) + \alpha_1 R + \alpha_2 R^2 + \alpha_3 R^3 + E(\infty) R^4}{1 + \alpha'_1 R + \alpha'_2 R + \alpha'_3 R^3 + R^4} + \frac{Z_a Z_b}{R}, \tag{21}$$

können zum Beispiel die sechs freien  $\alpha_i$  und  $\alpha'_i$  nach (6a), (6b) und (6c), sowie nach den Forderungen  $e_1 = e_2 = 0$  und  $E_1 = 0$  berechnet werden. Die Ergebnisse, die wieder gegenüber  $M = 2$  verbessert sind, finden sich in *Tabelle 1* unter  $M = 4$ . Wird dagegen nur (6a), (6b) und daneben  $e_1 = e_2 = e_3 = 0$  sowie  $E_1 = 0$  verlangt, so ist das Ergebnis nicht mehr so günstig (*Tabelle 1, M = 4'*).

*Tabelle 1.* Beispiele am  $H_2$ -Molekül für verschiedene Approximationsstufen. Alle Grössen in atomaren Einheiten

$R$	$M = 1$	$M = 2$	$M = 4$	$M = 4'$	$M = 7$	$\epsilon$
0,5	-0,839	-0,558	-0,514	-0,452	-0,520	—
1,0	-1,154	-1,132	-1,124	-1,091	-1,124	-1,124
1,5	-1,173	-1,172	-1,173	-1,170	-1,173	-1,173
2,0	-1,161	-1,150	-1,142	-1,100	-1,138	-1,138
2,5	-1,145	-1,122	-1,106	-1,046	-1,092	-1,094
3,0	-1,130	-1,100	-1,077	-1,022	-1,049	-1,056
4,0	-1,101	-1,070	-1,043	-1,006	-1,010	-1,013



Für  $M = 7$  wurde dann eine vorzügliche Näherung erreicht<sup>3</sup>. Für  $R < 1,6$  stimmt dann die Kurve praktisch mit den bisher bekannten besten Kurvenverläufen überein. Zwischen  $1,8 \leq R \leq 2,7$  ist ungefähr die Güte des Morseansatzes erreicht, die dann ab  $R = 2,7$  verbessert wird. Mit  $M = 7$  dürfte, was den ganzen  $R$ -Bereich anbetrifft, die bisher beste analytische Approximation vorliegen! Im Falle  $M = 7$  wurden neben den Forderungen (6a), (6b) und (6c) die Grössen  $E(0)$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  sowie  $E(\infty)$ ,  $e_1$ ,  $e_2$ ,  $e_3$ ,  $e_4$ ,  $e_5$ ,  $e_6$  und  $e_7$  herangezogen, wobei  $e_6$ ,  $e_8$  und  $e_{10}$  grosse negative Zahlen sind ( $e_\epsilon = e_9 = e_{11} = 0$ ) repräsentative für die folgenden  $e_k$ -Werte kleiner angesetzt wurde ( $e_6 = -11,00$  während exakt  $e_6 = -6,49$ ).

Die Potentialkurven anderer zweiatomiger Moleküle sind weniger gut bekannt, sodass mit den Ergebnissen von Variationsrechnungen verglichen werden muss, deren Genauigkeiten nicht bekannt sind. Mit  $M = 4$  nach (21) wurden  $\text{HeH}^+$  und  $\text{H}_2^+$  approximiert. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 2* zusammengefasst. Während die Vergleichswerte von  $\text{HeH}^+$  aus Näherungsrechnungen stammen<sup>6,7</sup>, ist die entsprechende Energiekurve von  $\text{H}_2^+$  (Grundzustand) praktisch exakt bekannt<sup>8</sup>.

*Tabelle 2.* Approximationen ( $M = 4$ ) für die Potentialkurven von  $\text{HeH}^+$  und  $\text{H}_2^+$ . Alle Grössen in atomaren Einheiten

$R$	$\text{HeH}^+$		$\text{H}_2^+$	
	$\bar{\epsilon}$	$\epsilon$	$\bar{\epsilon}$	$\epsilon$
0,5	-2,010	—	+0,298	+0,245
1,0	-2,895	-2,877	-0,442	-0,452
1,5	-1,950	-2,949	-0,579	-0,580
2,0	-2,935	-2,923	-0,600	-0,600
2,5	-2,921	-2,902	-0,592	-0,593
3,0	-2,913	-2,888	-0,577	-0,578
4,0	-2,907	-2,899	-0,580	-0,546

Die Potentialkurve von  $\text{He}_2^+$  ist noch nicht ausreichend bekannt. Nach (21) mit  $M = 4$  erhält man die folgenden Werte (*Tabelle 3*).

*Tabelle 3.*  $\bar{\epsilon}$  mit  $M = 4$  für  $\text{He}_2^+$ . Alle Grössen in atomaren Einheiten

$R$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0
$\bar{\epsilon}$	-2,785	-4,666	-4,964	-5,014	-5,000	-4,975	-4,939

Hier wurden die Forderungen (6a), (6b) und (6c) erfüllt, sowie  $e_1$ ,  $e_2$  und  $E_1$  berücksichtigt. In ähnlicher Weise wurde auch bei den Rechnungen der *Tabelle 2* vorgegangen.

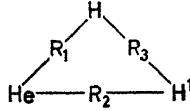
### EIN EINFACHES BEISPIEL FÜR $N = 3$

Obwohl die Untersuchungen über den Ansatz (16), (16a) noch in vollem Gange sind, soll an einem kleinen Beispiel gezeigt werden, wie der Ansatz zu verwenden ist. Dabei soll es weniger auf grosse Genauigkeit ankommen,

APPROXIMATIVE POTENTIALKURVEN FÜR MOLEKÜLE

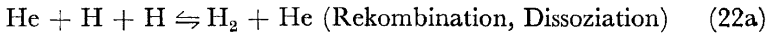
als zu zeigen, in welcher Weise die verschiedenen Forderungen zu berücksichtigen sind.

Wir betrachten dazu den Vorgang der Rekombination, Dissoziation oder Streuung. Die drei Atome seien zwei H-Atome und ein He-Atom. Es liegen also drei unabhängige Kernabstände vor, wie in *Abb. 1* angegeben.

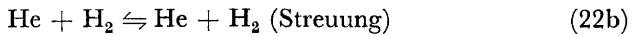


*Abb. 1*

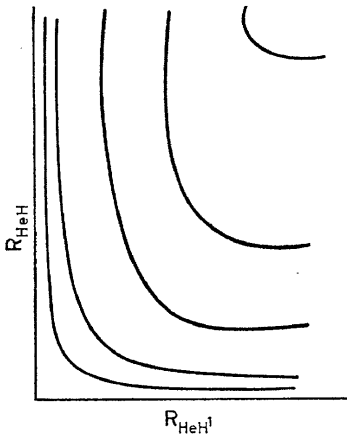
Physikalisch und chemisch handelt es sich dabei genauer um die Vorgänge:



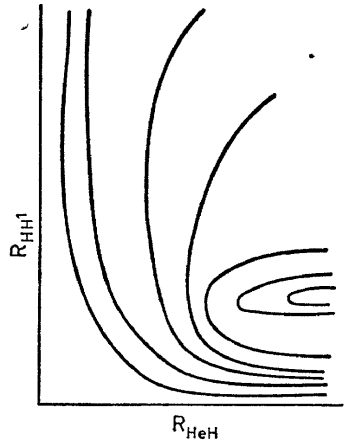
und



Liegen die drei Atome auf einer Geraden, so lassen sich graphisch zwei Flächen für  $\epsilon(\mathbf{R})$  angeben, die durch die Anordnung der drei Atome unterschieden werden können.



*Abb. 2.* Energiefläche für die Anordnung: H—He—H'



*Abb. 3.* Energiefläche für die Anordnung: He—H—H'

Nach (3a) haben wir hier:

$$W = \frac{2}{R_1} + \frac{2}{R_2} + \frac{1}{R_3} \quad (23)$$

Im Ansatz (16a) wollen wir  $M_1 = M_2 = M_3 = 1$  setzen. Aus Symmetriegründen muss für die  $\alpha$  und  $\alpha'$  gelten:

$$\alpha_{klm} \equiv \alpha_{lkm} \quad \alpha'_{klm} \equiv \alpha'_{lkm}. \quad (24)$$

Danach ergibt sich für (16a):

$$\bar{\epsilon} = \frac{\alpha_{000} + \alpha_{100}(R_1 + R_2) + \alpha_{001}R_3 + \alpha_{110}R_1R_2 + \alpha_{101}(R_1 + R_2)R_3 + \alpha_{111}R_1R_2R_3}{1 + \alpha'_{100}(R_1 + R_2) + \alpha'_{001}R_3 + \alpha'_{110}R_1R_2 + \alpha'_{101}(R_1 + R_2)R_3 + \alpha'_{111}R_1R_2R_3} + W. \quad (25)$$

Jetzt nehmen wir die Übergänge nach (14) vor, die uns zu den Assoziationen führen werden. Danach ergibt sich (in atomaren Einheiten), wenn alle Kernabstände gegen unendlich gehen:

$$\frac{\alpha_{111}}{\alpha'_{111}} = E(\text{He}) + 2E(\text{H}) = -3,904 \quad (26a)$$

Das vereinigte Atom von  $\text{H} + \text{H} + \text{He}$  ist  $\text{Be}$ , sodass sich (alle  $R_{\lambda\mu} \rightarrow 0$ )

$$\alpha_{000} = -14,670 \quad (26b)$$

ergibt. Als weitere Übergänge in  $E(R_1R_2R_3)$ , indem wir danach das entsprechende  $W$  addieren, ergeben sich die folgenden:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\alpha_{110} + \alpha_{111}R_3}{\alpha'_{110} + \alpha'_{111}R_3} + \frac{1}{R_3} \quad \begin{array}{l} R_1, R_2 \rightarrow \infty \\ \text{He} \dots \text{H}_2 \end{array} \quad (27)$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{\alpha_{101} + \alpha_{111}R_2}{\alpha'_{101} + \alpha'_{111}R_2} + \frac{2}{R_2} \quad \begin{array}{l} R_1, R_3 \rightarrow \infty \\ \text{H} \dots \text{He} \dots \text{H} \end{array} \quad (28)$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{\alpha_{000} + 2\alpha_{100}R + \alpha_{110}R^2}{1 + 2\alpha'_{100}R + \alpha_{110}R^2} + \frac{4}{R} \quad \begin{array}{l} R_3 \rightarrow 0 \\ R_1 = R_2 = R \\ \text{He} \dots \text{He} \end{array} \quad (29)$$

und schliesslich:

$$\epsilon = \frac{\alpha_{000} + (\alpha_{100} + \alpha_{001})R + \alpha_{101}R^2}{1 + (\alpha'_{100} + \alpha'_{001})R + \alpha'_{101}R^2} \equiv \frac{3}{R} \quad \begin{array}{l} R_2 \rightarrow 0 \\ R_1 = R_3 = R \\ \text{LiH} \end{array} \quad (30)$$

Wegen (27) und (28) setzen wir

$$\alpha_{110} \equiv \alpha'_{101} \equiv 1. \quad (31)$$

Wir wir aus den Ergebnissen des vorigen Abschnitts wissen, ist mit  $M = 1$  keine gute Näherung zu erwarten; da es uns aber um das Prinzipielle geht, wollen wir vorerst diesen Weg weitergehen. Zuerst können  $\alpha_{110}$  und  $\alpha_{111}$  in (27) durch die Grenzwerte für  $R \rightarrow 0$  und  $R \rightarrow \infty$  festgelegt werden. Man erhält damit:

$$\alpha_{110} = -5,807 \quad \alpha_{111} = -3,904\alpha'_{111}, \quad (32)$$

was,  $\alpha_{111}$  betreffend, natürlich mit (26a) übereinstimmen muss. Damit wird die Kurve von  $\text{H}_2$  wie zu erwarten sehr grob erfasst. Die in diesem Rahmen beste Näherung wird mit  $\alpha'_{111} = 0,8$  erhalten.

In (28) ist nur noch  $\alpha_{101}$  frei. Da in (28) für  $R_2 \rightarrow 0$  die Elektronenenergie

in die des Lithiums übergeht, sollte man  $\alpha_{101} = -7,979$  setzen, doch zeigt sich, dass damit die Kurve in (28) im Widerspruch mit der Erfahrung ein Minimum zeigt. Wir verlassen daher diese Forderung und setzen:

$$\alpha_{101} = -5,904 \quad (33)$$

was zu einer plausiblen Potentialkurve führt, wenn man den sehr einfachen Ansatz (25) berücksichtigt. Damit wird freilich in (30) auch nicht mehr der richtige Wert für  $R \rightarrow \infty$  erhalten, was nicht so schwerwiegend sein sollte, da in (30) zuvor der Übergang zum vereinigten Atom von  $\text{He} + \text{H}$  vorgenommen worden ist.

Mit den Werten von  $\alpha_{000}$  und  $\alpha_{110}$  von (26b) und (32) kann man nun in (29) hineingehen. Wegen (31) ist daher noch  $\alpha_{100}$  und  $\alpha'_{100}$  frei. Wir setzen wieder vereinfachend:

$$\alpha'_{100} \equiv 1 \quad (34)$$

und finden, dass mit

$$\alpha_{100} = -7,500 \quad (35)$$

die He-He-Wechselwirkung nach (29) ganz grob erfasst wird. In (30) schliesslich bleiben jetzt nur noch  $\alpha_{001}$  und  $\alpha'_{001}$  übrig. Bezogen auf den Grenzwert (33) für  $R \rightarrow \infty$  verlangen wir, dass Stelle und Wert des Minimums mit dem von LiH übereinstimmen. Damit gibt sich:

$$\alpha_{001} = -10,754 \quad \alpha'_{001} = 1,507 \quad (36)$$

Auf diese Weise haben wir ganz grob mit Hilfe der Vorstellung der Atomassoziationen die  $\alpha$  und  $\alpha'$  in (25) festgelegt. Der Übergang zu den beiden linearen Anordnungen der Atome liefert qualitativ Flächenverläufe wie in *Abb. 2* und *3* angegeben!

Das Verfahren kann durch grössere  $M$ ; in (16a) beliebig verbessert werden. Mit der hier vorliegenden Energiehyperfläche ist es das erste Mal gelungen, eine analytische Approximation der Energie von drei Atomen zu finden, die qualitativ die Rekombination (Dissoziation) eines zweiatomigen Moleküls im Stoß mit einem Atom, und die Streuung eines Atoms an einem zweiatomigen Molekül erfasst. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

*Frau I. Funke und Frau. A. Trostel sei herzlich für die hierzu durchgeführten numerischen Rechnungen gedankt, die teilweise mit der elektronischen Rechenmaschine G 3 erledigt werden mussten.*

## Literatur

- <sup>1</sup> W. A. Bingel. *J. Chem. Phys.* **30**, 1250, 1254 (1959); *Z. Naturforsch.* **16a**, 668 (1961).
- <sup>2</sup> H. Hellmann. Einführung in die Quantenchemie, Kap V. Deuticke, Wien (1937).
- <sup>3</sup> H. Preuß. *Theoret. Chim. Acta* **2**, 102 (1964).
- <sup>4</sup> H. Preuß. *Z. Naturforsch.* **12a**, 599 (1957); **13a**, 364 (1958); **18a**, 489 (1963); *Theoret. Chim. Acta* **2**, 344 (1964); *Rev. Mod. Phys.* **35**, 646 (1963); *Naturwiss.* **11**, 241 (1960); *Technical report*. Quantum Chemistry Group, Uppsala (1959).
- <sup>5</sup> H. Preuß. *Theoret. Chim. Acta* **2**, 362 (1964).
- <sup>6</sup> S. Toh. *Proc. Phys. Math. Soc. Japan* **22**, 119 (1940).
- <sup>7</sup> H. Preuß. *Mol. Phys.* **8**, 233 (1964).
- <sup>8</sup> D. R. Bates, K. Ledsham und A. L. Stewart. *Phil. Trans.* **246**, 215 (1953).