

# Statistische Modellrechnungen an zweiatomigen Alkalimetallmolekülen und -molekülonen

Karl Hensen und Ulrich Tröbs

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Received May 28, 1975

## Statistical Model Calculations on Diatomic Molecules and Molecular Ions

Using a statistical shell-model, the equilibrium internuclear distances and total molecular energies have been computed for  $\text{Li}_2^+$ ,  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Na}_2^+$  and  $\text{Na}_2$ . The results are in good agreement with experimental data.

*Key words:* Alkali metals, diatomic molecules and molecular ions containing ~

### 1. Einleitung

Zur theoretischen Berechnung verschiedener physikalischer Eigenschaften von Atomen insbesondere auch höherer Perioden, bewährte sich bereits ein von Gombas und Landanyi [1–7] entwickeltes statistisches Schalenmodell, dessen besonderer Vorteil darin liegt, daß die bei quantenmechanischen Verfahren rechenaufwendige Berücksichtigung des Pauli-Verbots durch die Einführung eines Pseudopotentials ("Besetzungsverbots-Potential") stark vereinfacht und die Rechenzeit ohne allzu großen Genauigkeitsverlust erheblich verkürzt wird.

Unter Einbeziehung des Edelgas-Modells von Hartmann und Gliemann [8] und der Beibehaltung von Elektronendichteverteilungen sphärischer Symmetrie konnten Hensen, Achatz und Müller [9] die Methode auf tetraedrisch gebaute Moleküle erweitern.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verfahren auf die Berechnung von Bindungsabstand und elektronischer Gesamtenergie axialsymmetrischer Moleküle bzw. Molekülonen ( $\text{Li}_2^+$ ,  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Na}_2^+$ ,  $\text{Na}_2$ ) ausgedehnt, wobei nicht mehr ausschließlich kugelsymmetrische Ladungsdichteverteilungen verwendet werden; die Dichteverteilung der die Bindung bewirkenden Valenzelektronen wird durch die von James [10] eingeführte Funktion beschrieben. Empirische Parameter, wie sie im Rahmen der Methode der kombinierten Näherung auftreten, kommen in diesem Modell nicht vor.

### 2. Modellvorstellung und Rechenmethode

Die Moleküle werden jeweils aus zwei einfach positiv geladenen Alkalimetallionen  $A^+$ ,  $B^+$  mit gleicher Kernladungszahl  $Z$  zuzüglich einem Valenzelektron

bzw. zwei Valenzelektronen aufgebaut. Die Elektronen der Ionen werden nach Gombas [1] gemäß ihrer Hauptquantenzahl  $n$  in Schalen gruppiert, wobei für die Dichteverteilung der  $N_n$  Elektronen in der  $n$ -ten Schale der radialsymmetrische Ansatz

$$\rho_{nA^+} = N_{nA^+} \frac{(2\lambda_n)^{2n+1}}{4\pi(2n)!} r_A \cdot \exp(-2\lambda_n r_A); \quad \rho_{nB^+} = N_{nB^+} \frac{(2\lambda_n)^{2n+1}}{4\pi(2n)!} r_B \exp(-2\lambda_n r_B)$$

gewählt wird. Die Summen der Elektronendichten  $\rho_{nA^+}$  und  $\rho_{nB^+}$  bilden dann die Gesamtelektronendichten  $\rho_{A^+}$  bzw.  $\rho_{B^+}$  der beiden Ionen.

Die Energie der Elektronen in der  $n$ -ten Schale setzt sich aus kinetischer und potentieller Energie zusammen; Austausch- und Korrelationswechselwirkung der Elektronen bleiben unberücksichtigt. Das Paulische Besetzungsverbot vollbesetzter Elektronenzustände wird durch das Besetzungsverbotspotential  $G^{(n)}$  in der von Gombas [11] hergeleiteten Form eines mittleren Zusatzpotentials ersetzt. Es resultieren damit folgende Teilenergien:

1. kinetische Energie
  - 1.1. radialer Anteil (Weizsäcker-Korrektur):  $E_k^{(n)}$
  - 1.2. azimuthaler Anteil:  $E_\varphi^{(n)}$
  - 1.3. Besetzungsverbot-Energie:  $E_g^{(n)}$
2. potentielle Energie
  - 2.1. Coulomb-Energie der Elektronen im Feld des Zentralkerns:  $E_{pk}^{(n)}$
  - 2.2. Coulomb-Energie der Elektronen im Feld näher am Kern liegender Elektronenschalen:  $E_{pE}^{(n)}$
  - 2.3. elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Elektronen innerhalb der betrachteten Schale unter Einbeziehung der Korrektur von Fermi und Amaldi:  $E_{ee}^{(n)}$

Die explizite Form dieser für beide Ionen gleichen Beiträge findet sich bei Hensen, Achatz und Müller [9]<sup>1</sup>.

Die Wechselwirkungsenergie der beiden Ionen miteinander wird unter Vernachlässigung der Erhöhung der kinetischen Energie durch die Überlappung der beiden Elektronendichten  $\rho_{A^+}$  und  $\rho_{B^+}$  [37] in folgende Terme aufgespalten:

- 3.1. Coulomb-Wechselwirkungsenergie der – punktförmigen – Kerne:  $E_{kk}$
- 3.2. Coulomb-Energie der Elektronen von  $A^+$  im Feld des Kerns von  $B^+$  und umgekehrt:  $E_{pkAB}, E_{pkBA}$
- 3.3. Coulomb-Wechselwirkungsenergie der Ladungsdichten  $\rho_{A^+}$  und  $\rho_{B^+}$ :  $E_{eeAB}$

Diese Energiebeiträge lauten im einzelnen:

$$E_{kk} = \frac{Z^2}{2R}$$

<sup>1</sup> Im Besetzungsverbotspotential ist der azimuthale Anteil auf die von Gombas [13] verbesserte Form  $-0,125e a_0 \cdot r^{-2}$  gebracht worden.

$$E_{pkAB} + E_{pkBA} = -e^2 Z \left[ \int \frac{\rho_{A^+}}{r_B} d\tau + \int \frac{\rho_{B^+}}{r_A} d\tau \right]$$

$$E_{eeAB} = e^2 \iint \frac{\rho_{A^+}(\vec{r}) \rho_{B^+}(\vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} d\tau_0 d\tau$$

Die für die Rechnung erforderlichen Zweizentrenintegrale wurden der Arbeit von Roothaan [14] entnommen.

Die Dichteverteilung der  $N$  Valenzelektronen wird durch die erstmalig von James [10] eingeführte und später von Preuss [15] im Rahmen der kombinierten Näherung weiterverwendeten Funktion

$$\rho_v = f(1 + cv^2)^2 e^{-2\delta\mu} \left( \mu = \frac{r_A + r_B}{2R}; \quad v = \frac{r_A - r_B}{2R} \right)$$

beschrieben. Diese Elektronen tragen zur Energie die folgenden Terme bei:

- 4.1. radialer Anteil der kinetischen Energie:  $E_k^{(v)}$
- 4.2. Besetzungsverbot-Energie:  $E_g^{(v)}$
- 4.3. Coulomb-Energie der Valenzelektronen im Feld der Zentralkerne:  $E_{pk}^{(v)}$
- 4.4. Coulomb-Energie der Valenzelektronen im Feld der Ladungsverteilung der beiden Ionen:  $E_{pE}^{(v)}$
- 4.5. elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Bindungselektronen untereinander nur für  $N > 1$  unter Einbeziehung der Korrektur von Fermi und Amaldi [12]:  $E_{ee}^{(v)}$

Diese Beiträge lauten explizit:

$$E_k^{(v)} = \frac{1}{8} e^2 a_0 \int \frac{(V\rho_v)^2}{\rho_v} d\tau$$

$$E_g^{(v)} = -e \int G^{(v)} \rho_v d\tau$$

$$E_{pk}^{(v)} = -e^2 Z \int \left( \frac{\rho_v}{r_A} + \frac{\rho_v}{r_B} \right) d\tau$$

$$E_{pE}^{(v)} = e^2 \iint \left( \frac{\rho_{A^+}(\vec{r}_0) \rho_v(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} + \frac{\rho_{B^+}(\vec{r}_0) \rho_v(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} \right) d\tau_0 d\tau$$

$$E_{ee}^{(v)} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{N} \right) e^2 \iint \frac{\rho_v(\vec{r}_0) \rho_v(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} d\tau_0 d\tau$$

Die Besetzungsverbots-Energie wird wie folgt erhalten: Für jedes Valenzelektron ist der Aufenthalt in den vollbesetzten Schalen *beider* Ionen zu verbieten, wobei für das Besetzungsverbotspotential für die Schalen *eines* Ions dieselbe Form wie im Falle des Besetzungsverbots für das Valenzelektron eines Alkalimetallatoms gewählt wird.  $G^{(v)}$  erhält damit folgendes Aussehen:

$$G^{(v)} = -N\pi^4 e a_0 (r_{A^+}^4 \rho_{0A^+} + r_{B^+}^4 \rho_{0B^+}) - \frac{1}{8} e a_0 (r_A^{-2} + r_B^{-2}).$$

Hierbei bedeuten  $\rho_{0A^+}$  und  $\rho_{0B^+}$  die Ladungsdichten der Elektronen mit  $l=0$  von  $A^+$  und  $B^+$ .

Nachdem nun alle Teilenergien berechnet sind, werden diese zur Gesamtenergie aufsummiert, die lediglich von den Variationsparametern und dem Bindungsabstand als geometrischem Parameter abhängt:

$$E_{\text{gesamt}} = f(\lambda_1, \dots, \lambda_i, c, \delta, R)$$

Die Bestimmung des Energieminimums erfolgt unter Variation sämtlicher Parameter mit Hilfe der Algol-Prozedur DIRECTSEARCH [17], wobei die Elektronenwechselwirkungsenergie durch Auswertung der oben angegebenen Rekursionsformeln, nicht aber durch Interpolation erhalten wird.

Die Rechenzeit auf der UNIVAC-1108-Anlage des HRZ Frankfurt liegt – sinnvolle Anfangswerte vorausgesetzt – bei ca. 1 bis 2 min.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

In Tab. 1 sind die Endwerte der Minimierungen zusammengestellt.

Tab. 1. Endwerte der Minimierung in at.E.

	$-E$	$R$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$c$	$\delta$
$\text{Li}_2^+$	14.671	5.9494	2.6926		-0.8464	1.8616
$\text{Li}_2$	14.809	5.1634	2.6964		-0.6909	1.0725
$\text{Na}_2^+$	319.51	6.7702	10.898	3.3368	-0.9173	1.9768
$\text{Na}_2$	319.63	5.9446	10.898	3.3368	-0.7579	1.1160

Während für die Systeme  $\text{Li}_2^+$  und  $\text{Li}_2$  relativ viele Rechnungen nach verschiedenen Methoden vorliegen (einige Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt), sind die Arbeiten, die sich mit  $\text{Na}_2^+$  oder  $\text{Na}_2$  beschäftigen, weitaus weniger zahlreich. Insbesondere handelt es sich hier in der Regel um semiempirische Verfahren, bei denen nur die Valenzelektronen quantenmechanisch behandelt werden und der Einfluß der Rumpfelektronen durch ein an spektralen Daten geeichtes Pseudopotential simuliert wird, so daß als vergleichbares Ergebnis zu dieser Arbeit nur der Gleichgewichtsbindungsabstand in Betracht kommt.

Tab. 2. Einige Literaturwerte für  $\text{Li}_2^+$  (at.E.)

Methode	$R$	$-E$
$1s_A^2 1s_B^2 (2s_A + 2s_B)$ [18]	5.96	14.6517
$1s_A^2 1s_B^2 (\phi_A + \phi_B)$ [18]	5.96	14.6874
LCAO-MO-SCF [19]	6.5	14.6692
AIM-1 [20]	6.5	14.772
AIM-2 [20]	6.5	14.795
Pseudopot. [21]	5.9	14.803
FSGO [22]	6.16	12.127
SCF [23]	5.94	14.71484
Diese Arbeit	5.9494	14.671
Exp. (geschätzt) [20]		14.811

Tab. 3. Einige Literaturwerte für  $\text{Li}_2$  (at.E.)

Methode	$R$	$-E$
$1s_A^2 1s_B^2 (2s_A 2s_B)$ [24]	6.0	14.845
$1s_A^2 1s_B^2 (\phi_A \phi_B)$ [24]	5.6	14.866
LCAO-MO-SCF [25]	5.34	14.8422
SCF [26]	5.26	14.8716
ODC [26]	5.43	14.8796
7-CI [27]	5.09	14.9026
AIM-1 [20]	5.2	14.972
AIM-2 [20]	5.2	14.980
AIM-3 [20]	5.0	14.989
Pseudopot. [28]	6.0	14.745
Pseudopot. [21]	5.0	14.989
Diese Arbeit	5.1634	14.809
Exp. [29]	5.05	14.994

Einige diesbezügliche Werte sind in den Tabellen 4 und 5 aufgeführt. Die Gesamtenergie für  $\text{Na}_2^+$  und  $\text{Na}_2$  läßt sich jedoch aus experimentellen Daten ermitteln:

$$E(\text{Na}_2) = 2E(\text{Na}) + D_e(\text{Na}_2); \quad E(\text{Na}_2^+) = 2E(\text{Na}) + D_e(\text{Na}_2^+) + I(\text{Na})$$

Mit den Werten

$$E(\text{Na}) = 1162.516 \text{ at.E. [39]}$$

$$I(\text{Na}) = 0.1883 \text{ at.E. [35]}$$

$$D_e(\text{Na}_2) = -0.0272 \text{ at.E. [38]}$$

$$D_e(\text{Na}_2^+) = -0.0364 \text{ at.E. [40]}$$

erhält man

$$E(\text{Na}_2) = -325.059 \text{ at.E.}$$

$$E(\text{Na}_2^+) = -324.880 \text{ at.E.}$$

Die Werte für  $\text{Li}_2^+$  zeigen bereits, daß das in dieser Arbeit verwendete Modell eine sinnvolle Beschreibung der untersuchten Systeme ermöglicht, sind doch die

Tab. 4. Gleichgewichtsbindungsabstände  $R$  für  $\text{Na}_2^+$ 

Methode	$R$ (at.E.)
Pseudopot. [30]	6.48
Pseudopot. [30]	6.30
Pseudopot. [31]	6.53
Pseudopot. [31]	6.82
Pseudopot. [32]	6.7
Diese Arbeit	6.7702
Exp. [40]	6.8

Tab. 5. Gleichgewichtsbindungsabstände  $R$  für  $\text{Na}_2$ 

Methode	$R$ (at.E.)
SVE [33]	5.67
SS-VE [34]	5.80
Pseudopot. [35]	6.37
Pseudopot. [36]	5.7
Pseudopot. [37]	6.3
Diese Arbeit	5.9446
Exp. [38]	5.82

Ergebnisse durchaus vergleichbar den *ab-initio*-Rechnungen von James [18] und den LCAO-MO-SCF-Rechnungen von Fraga und Ransil [19], denen eine AO-Basis mit optimierten Orbitalexponenten zugrundeliegt. (Tab. 2, die Zeilen 1–3.) Die AIM-("atoms-in-molecule"-) Methode [20] (Tab. 2, die Zeilen 4 und 5) kommt zwar dem geschätzten experimentellen Energiewert etwas näher, liefert aber einen – verglichen mit dem sehr genauen Pseudopotentialverfahren von Bardsley [21] (Tab. 2, Zeile 6) und den aufwendigen SCF-Rechnungen von Henderson, Zemke und Wahl [23] aus neuerer Zeit (Tab. 2, Zeile 8) – zu großen Gleichgewichtsbindungsabstand. Deutlich höher als der experimentelle Energiewert liegt auch das von Blustin und Linnett [22] mit dem FSGO-("floating-spherical-gaussian-orbital"-) Verfahren gefundene Ergebnis (Tab. 2, Zeile 7).

Nimmt man für den Gleichgewichtsbindungsabstand  $R$  den durch Bardsley [21] errechneten Wert, der nur wenig von dem von Henderson, Zemke und Wahl [23] abweicht, von 5,9 at.E. als Maßstab, so ist der in dieser Arbeit errechnete Abstand nur um 0,8% größer. Als Gesamtenergie ergeben sich 99,05% des geschätzten experimentellen Wertes.

Für  $\text{Li}_2$  sind die Ergebnisse nicht sehr viel schlechter. Zwar liegen die nach verschiedenen Verfahren (ODC [26]: optimized double configuration) erhaltenen Resultate für die Energie bis auf den von Gombas [28]) mitgeteilten Wert (Tab. 3, Zeile 10) etwas näher am experimentellen Ergebnis, für den Gleichgewichtsbindungsabstand erhalten jedoch nur Ellison und Larcom [20], Bardsley [21] sowie Das [28] (Tab. 3, die Zeilen 9, 11, 6) gut mit dem Experiment übereinstimmende Werte.  $R$  ergibt sich mit unserem Modell um 2,2% zu groß, die Energie liegt um 1,23% zu hoch.

Die Resultate für  $\text{Na}_2^+$  sind – was  $R$  betrifft – semiempirischen Pseudopotentialrechnungen vergleichbar, das Modell liefert hier 98,35% der experimentellen Energie und 99,6% des geschätzten experimentellen Gleichgewichtsbindungsabstands.

Ähnliche Ergebnisse werden für  $\text{Na}_2$  erhalten; auch hier ergeben sich  $R$  und die Energie in guter Übereinstimmung mit Theorie (SVE [33]: selected-valence-electron-model, SS [34]: Split-shell) und Experiment: Die Abweichung von den experimentellen Daten beträgt 2,1% für  $R$  und 1,67% für die Energie.

Insgesamt scheint das in dieser Arbeit verwendete statistische Modell zur Beschreibung zweiatomiger, homoatomarer Moleküle durchaus geeignet. Es läßt sich, ohne die Rechenzeiten zu sehr zu erhöhen, auf Moleküle aus Atomen höherer Perioden ausdehnen.

Alle Rechnungen wurden auf der UNIVAC-1108-Anlage des HRZ Frankfurt durchgeführt.

## References

1. Gombas, P., Landanyi, K.: Acta Phys. Hung. **5**, 313 (1955)
2. Gombas, P., Landanyi, K.: Acta Phys. Hung. **7**, 263 (1957)
3. Gombas, P., Landanyi, K.: Acta Phys. Hung. **7**, 255 (1957)
4. Gombas, P., Landanyi, K.: Acta Phys. Hung. **8**, 301 (1958)
5. Gombas, P., Landanyi, K.: Z. Physik **158**, 261 (1960)
6. Gombas, P., Szondi, T.: Acta Phys. Hung. **14**, 335 (1962)
7. Gombas, P.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **5**, 112 (1966)

8. Hartmann, H., Gliemann, G.: *Z. Physik. Chem. N.F.* **15**, 108 (1958)
9. Hensen, K., Achatz, M., Müller, R.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **28**, 297 (1973)
10. James, H.M.: *J. Chem. Phys.* **3**, 7 (1935)
11. Gombas, P.: *Z. Physik* **172**, 293 (1963)
12. Fermi, E., Amaldi, E.: *Mem. Acc. Italia* **6**, 117 (1934)
13. Gombas, P.: *Pseudopotentiale*. Wien: Springer 1967
14. Roothaan, C.C.J.: *J. Chem. Phys.* **19**, 1445 (1951)
15. Preuss, H.: *Acta Phys. Hung.* **27**, 191 (1969)
16. Hastings, Jr., C.: *Approximations for digital computers*. Princeton, N.J.: Princeton Univ. Press 1955
17. Kaue, Jr., A.F.: *Commun. ACM* **6**, 313 (1963)  
as revised by  
Bell, M., Pike, M.C.: *Commun. ACM* **9**, 684 (1966)
18. James, H.M.: *J. Chem. Phys.* **3**, 9 (1935)
19. Fraga, A., Ransil, B.J.: *J. Chem. Phys.* **35**, 669 (1961)
20. Ellison, F.O., Larcom, L.L.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **27**, 81 (1972)
21. Bardsley, J.N.: *Chem. Phys. Letters* **7**, 517 (1970)
22. Linnett, J.W., Blustin, P.H.: *Trans. Faraday Soc.* **70**, 826 (1974)
23. Henderson, G.A., Zemke, W.T., Wahl, A.C.: *J. Chem. Phys.* **58**, 2654 (1973)
24. James, H.M.: *J. Chem. Phys.* **2**, 794 (1934)
25. Ransil, B.J.: *Rev. Mod. Phys.* **32**, 239 (1960)
26. Das, G., Wahl, A.C.: *J. Chem. Phys.* **44**, 87 (1966)
27. Das, G.: *J. Chem. Phys.* **46**, 1568 (1967)
28. Gombas, P., Szondy, T.: *Intern. J. Quantum. Chem.* **4**, 603 (1970)
29. Velasco, R., Ottinger, C., Zare, R.N.: *J. Chem. Phys.* **51**, 5522 (1969)
30. Bellomonte, L., Cavaliere, P., Ferrante, G.: *J. Chem. Phys.* **61**, 3225 (1974)
31. Preuss, H.: *Z. Naturforsch.* **A10**, 365 (1955)
32. Schwartz, M.E., Switalski, J.D.: *J. Chem. Phys.* **57**, 4132 (1972)
33. Sannigrahi, A.B., Mohammad, S.N.: *Mol. Phys.* **24**, 905 (1972)
34. Sannigrahi, A.B., Mohammad, S.N.: *Mol. Phys.* **25**, 985 (1973)
35. Szasz, L., McGinn, G.: *J. Chem. Phys.* **48**, 2997 (1968)
36. Logatchov, Y.A.: *Theoret. Eksperim. Chim. (Russ)* **5**, 199 (1969)
37. Schwarz, W.H.E.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **15**, 235 (1969)
38. Herzberg, G.: *Spectra of diatomic molecules*, 2. Ed. Princeton – Toronto – New York – London: Van Nostrand 1950
39. Moore, Ch.E.: *NSRDS-NBS 34*, Nat. Stand. Ref. Data, National Bureau of Standards, Washington 1970
40. Roach, A.C., Baybutt, P.: *Chem. Phys. Letters* **7**, 7 (1970)

Prof. Dr. K. Hensen  
Institut für Physikalische Chemie  
Universität Frankfurt am Main  
D-6000 Frankfurt (Main)  
Robert-Mayer-Straße 11  
Federal Republic of Germany