

Das Kastenmodell als Grundlage für ein ab initio Verfahren

IV. Bindungsbildung beim Wasserstoffmolekül

ERNST-ALBRECHT REINSCH

Institut für theoretische Chemie der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt am Main

Eingegangen am 1. März 1972

The Box Model as a Basis for an ab initio Procedure

IV. Bonding in the Hydrogen Molecule

The results of the procedure developed in [1] are reported for the hydrogen molecule. It appears that the phenomenon of bonding can at least be qualitatively reproduced.

Im dritten Teil dieser Reihe [2] hatte sich ergeben, daß das in [1] vorgeschlagene Verfahren zur Berechnung der Gesamtenergie von Molekülen nur bei Kernladungszahlen 1 diskutabile Ergebnisse liefert. Trotzdem wird man nicht an der Frage vorübergehen wollen, ob das Phänomen der Molekülbildung wenigstens in diesem Fall erfaßt wird. Es sollen deshalb hier kurz die Ergebnisse der Rechnung für den Fall $2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ mitgeteilt werden.

Anordnung zum Gitter

Die Molekülachse wird parallel zur z -Achse gelegt, so daß die Bindungspartner jeweils übereinander liegen. Davon abgesehen werden die Moleküle ähnlich wie die Atome angeordnet, nämlich in einer hexagonal dichtesten Packung. Zum Unterschied von einem einfachen Atomgitter mit der Schichtfolge *ababab*... liegt hier aber die Folge *aabbaabb*... vor. Dabei ist der Abstand einer a - von einer b -Schicht der gleiche wie bei einer Kugelpackung, während der zweier a - bzw. zweier b -Schichten gleich dem intramolekularen Abstand R ist.

Im Fall der Atome existierte nur *ein* Gitterparameter A , jetzt dagegen deren zwei: der intramolekulare Abstand R und der halbe intermolekulare Abstand innerhalb einer Schicht A . Man verfährt allerdings am besten so, daß man bei Änderung von R nicht A sondern den Fermi-Impuls k_F konstant hält. Alle reinen V_E -Graphen sind dann R -unabhängig, so daß ihre Fehler den Verlauf der $E(R)$ -Funktion nicht beeinflussen können. Der Parameter A hängt dann (über k_F) von R ab, und man kann nur noch für einen bestimmten R -Wert frei über ihn verfügen.

Die Rechnung

Die Rechnung erfolgte nach den in [1] festgelegten Linien. Es wird hier darauf verzichtet, einzelne Terme wie im Falle der Atome [2] explizit anzugeben. Zu bemerken ist lediglich, daß die n_1, n_2 -Summen, die in dem Ausdruck für die Graphen V_K^3 auftreten, insofern zu einer Kompromißlösung zwingen als die Zahl der Paare reziproker Gittervektoren mit wachsender Summierungsgrenze so stark zunimmt, daß die Rechenzeit fühlbar wird. Zum Zwecke einer Orientierung erschien die Summation über 5 Schichten von hexagonalen Bipyramiden ($n_{\max} = 5$) ausreichend. Lediglich in einzelnen Fällen wurde wie in [2] bis 8 summiert.

Übrig bleibt die Frage, entsprechend welchem A -Wert aus den Rechnungen für isolierte Atome man k_F wählen soll. Es wurden zwei Fälle durchgerechnet: Erstens $k_F = 0,8681$, was einem $A = 2$ bei den Rechnungen für H entspricht. Dann sind die beiden Fehler des Verfahrens etwa gleich groß [2], und die Summe der Fehlerquadrate ist minimal. Ein zweiter Versuch wurde für einen größeren k_F -Wert, nämlich 1,0474, unternommen. Er wurde auf Grund folgender Überlegung gewählt: Der Verlauf der Energie sollte bis etwa $R = 3,2$ a.E. verfolgt werden. Es wäre aber sinnlos, den intermolekularen H-H-Abstand kleiner als den intramolekularen Abstand zu machen. Will man A möglichst klein halten (keine Lücken!), so wäre $A = 1,6$ für $R = 3,2$ das Minimum. Daraus ergibt sich dann der oben genannte k_F -Wert; er entspricht im Fall des „isolierten“ H-Atoms einem $A = 1,66$, ist also kleiner als der dort optimale Wert.

Die Tab. 1 enthält die berechneten Werte für den zweiten k_F -Wert und die Fig. 1 zeigt den Verlauf der Gesamtenergien für beide Fälle zusammen mit ihrem theoretischen Pendant.

Tabelle 1. Beiträge der Graphen für den Fall des Wasserstoff-Moleküls ($k_F = 1.0474$)

R (a.E.)	1,0	1,2	1,4	1,5	2,0	2,5	3,2
$E_{\text{kin}}^{(0)}$	0,658	0,658	0,658	0,658	0,658	0,658	0,658
$E_{\text{pot}}^{(0)} - 1/R$	-1,504	-1,487	-1,471	-1,462	-1,418	-1,366	-1,276
$1/R$	1,000	0,833	0,714	0,667	0,500	0,400	0,313
V_E^1	-0,500	-0,500	-0,500	-0,500	-0,500	-0,500	-0,500
V_K^2 10 ^a	-0,326	-0,288	-0,249	-0,230	-0,153	-0,105	-0,115
14 ^a	—	-0,289	—	—	—	—	-0,115
V_E^2	-0,059	-0,059	-0,059	-0,059	-0,059	-0,059	-0,059
V_K^3 5 ^a	-0,345	-0,264	-0,192	-0,160	-0,080	-0,041	-0,020
8 ^a	—	-0,266	—	—	—	—	-0,027
$V_K^2 V_E^1$ 10 ^a	-0,022	-0,016	-0,005	-0,000	-0,007	-0,003	-0,017
14 ^a	—	-0,016	—	—	—	—	0,017
V_E^3	-0,045	-0,045	-0,045	-0,045	-0,045	-0,045	-0,045
E_{Gesamt}^b	-1,143	-1,168	-1,148	-1,132	-1,089	-1,056	-1,028

^a n_{\max} .

^b Gesamtenergie mit $n_{\max} = 5$ bzw. 10.

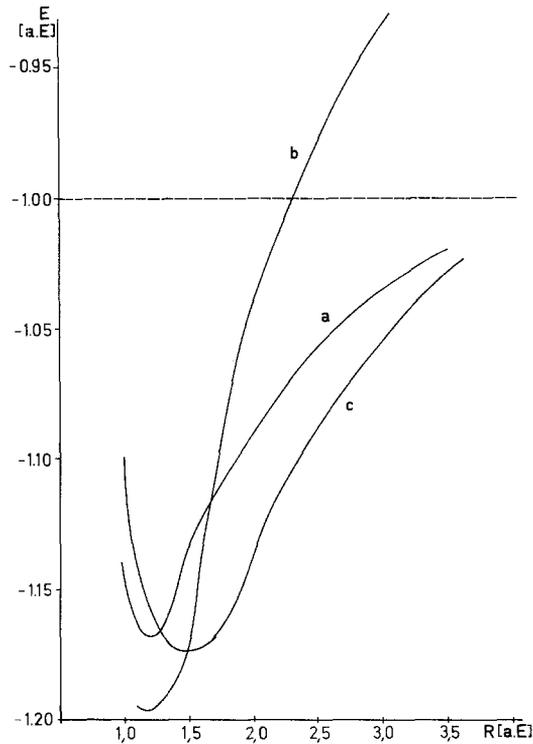


Fig. 1. a Berechnete Gesamtenergie für das Wasserstoffmolekül in Abhängigkeit von R bei konstantem $k_F = 1,0474$, b wie a mit $k_F = 0,8681$, c theoretischer Verlauf nach [3]

Diskussion

Die berechneten Kurven zeigen tatsächlich das richtige Verhalten: eine Art Morsepotential mit einem Minimum und einem nach größeren R -Werten zu asymptotisch verlaufenden Ast. Auch liegt die Bindungsenergie etwa in der richtigen Größenordnung. (Der starke Anstieg für kleine R -Werte ist natürlich trivial und eine Folge des $1/R$ -Terms.) Im einzelnen zeigt sich jedoch, daß die Lage des Minimums, das in beiden Fällen bei $R = 1,2$ a.E. liegt, nicht richtig wiedergegeben wird. Der theoretisch richtige Wert ist etwa $1,5$ a.E., was bedeutet, daß sich die Bindungslänge um 20% zu klein ergibt.

Die Bindungsenergie könnte nur durch Extrapolieren bestimmt werden. Es soll hier ersatzweise die Energiedifferenz zwischen $R = R_{\min}$ und $R = 3,5$ a.E. diskutiert werden. Der theoretische Wert hierfür ist $1,174 - 1,027 = 0,147$ a.E. [3]. Der Verlauf der für $k_F = 1,0474$ errechneten Kurve zeigt eine Differenz von $1,168 - 1,020 = 0,148$ a.E. Die Übereinstimmung wäre also recht gut, wenn auch der Verlauf der beiden entsprechenden Kurven [(a) und (c) in der Fig.] gerade im mittleren R -Bereich stark voneinander abweicht.

Die Tatsache, daß die Übereinstimmung der Werte für ΔE nur vordergründig ist, wird noch betont durch den Verlauf der Kurve für $k_F = 0,8681$ [(b) in der Fig.]. Er ist gegenüber demjenigen für $k_F = 1,0474$ erheblich verzerrt; das Minimum liegt tiefer und die Werte für große R -Werte liegen viel höher, so daß die ent-

sprechende Energiedifferenz $1,196 - 0,908 = 0,288$ a.E., also fast zweimal so groß wie im ersten Fall, ist. ΔE ist somit stark k_F -abhängig, und scharfe Aussagen sind aus diesem Grund praktisch nicht mehr möglich.

Die Tabelle zeigt darüber hinaus die Tatsache, daß sich bei einem Gitter geringerer Symmetrie, wie es für zweiatomige Moleküle – verglichen mit einzelnen Atomen – der Fall sein muß, die Konvergenz infolge der größeren Lücken im Gitter verschlechtert. Das bedeutet, daß man den zwei in [2] konstatierten Einschränkungen für die Anwendbarkeit des Verfahrens noch eine dritte hinzufügen muß: Die Moleküle dürfen, ähnlich wie bei Rechnungen nach dem Einzentrummodell, nicht stark von der Kugelform abweichen.

Die Rechnungen sind im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, und im Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, durchgeführt worden. Die finanziellen Mittel stammten aus dem Sonderforschungsbereich Theoretische Chemie.

Literatur

1. Reinsch, E. A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **23**, 155 (1971); **24**, 290 (1972).
2. — Theoret. chim. Acta (Berl.), **25**, 338 (1972).
3. Kolos, W., Roothan, C. C. J.: Rev. mod. Physics **32**, 219 (1960).

Dr. Ernst-Albrecht Reinsch
Institut für theoretische Chemie der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
D-6000 Frankfurt am Main
Robert-Mayer-Straße 11
Deutschland