

# Das SCF-LCGO-MO-Verfahren. II. Das H<sub>2</sub>-Molekül

H. PREUSS

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforsch. **20 a**, 17–20 [1965]; eingegangen am 20. Oktober 1964)

Mit Hilfe des SCF-LCGO-Verfahrens wird beim H<sub>2</sub>-Molekül unter Verwendung von 16 GAUSS-Funktionen im LCGO-Ansatz als Gesamtenergie  $-1,1311$  at. E. erhalten, die nur um  $0,0024$  at. E. von der HARTREE-FOCK-Energie abweicht. Dabei sind die Orte und die Halbwertsbreiten der GAUSS-Funktionen teilweise nicht variiert, sondern plausibel angesetzt worden. Bei Verwendung von 12 GAUSS-Funktionen resultierten  $-1,1308$  at. E., ebenfalls nicht unter voller Ausnutzung der Variationsmöglichkeiten.

Die Ergebnisse werden in Form von Tabellen angegeben und diskutiert. Es zeigt sich, daß die Resultate gewisse Einblicke in die Bindungsverhältnisse geben, die bei den konventionellen Verfahren nicht möglich sind.

## 1. Ansatz und Ergebnisse

In Fortsetzung des Teils I dieser Arbeit<sup>1</sup>, wo die Methode besprochen worden ist, beginnen wir die Rechnungen zuerst am H<sub>2</sub>-Molekül. Als Molekülfunktion wird in diesem Verfahren der Ansatz

$$\Phi_k = \sum_{j=1}^T c_{kj} \chi_j \quad (1)$$

verwendet, wobei

$$\chi_j = \left( \frac{2\eta_j}{\pi} \right)^{3/4} \exp\{ -\eta_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)^2 \}. \quad (1a)$$

Die Gesamtwellenfunktion schreibt sich dann (abgeschlossene Schalen) in der Form

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Phi_k(1) \alpha(1) & \Phi_k(1) \beta(1) \\ \Phi_k(2) \alpha(2) & \Phi_k(2) \beta(2) \end{vmatrix} \quad (2)$$

mit  $\alpha$  und  $\beta$  als Spinfunktionen. Die damit erhaltene Energie des Moleküls wird in den Koeffizienten  $c_j$  von (1), sowie gegebenenfalls in den  $\eta_j$  und  $\mathbf{r}_j$  von (2) zum Minimum gemacht. Als weiterer Variationsparameter kann der Kernabstand der beiden Protonen auftreten. Wie im Teil I gezeigt, werden die  $c_j$ , nach Vorgabe von  $R$ ,  $\eta_j$  und  $\mathbf{r}_j$  iterativ aus einem Säkulargleichungssystem erhalten. Im Rahmen des SCF-Verfahrens steht es daher prinzipiell frei, die  $R$ ,  $\eta_j$  und  $\mathbf{r}_j$  zu fixieren oder die Energie für einige Werte von ihnen zu berechnen; in jedem Falle werden immer die zu diesen Parametern „besten“  $c_j$  erhalten.

Da das H<sub>2</sub>-Molekül in den letzten Jahren schon mit großer Genauigkeit berechnet worden ist, ein-

schließlich Korrelationsfunktionen<sup>2</sup>, so wollen wir die hier vorgelegten Untersuchungen als Testrechnungen für die SCF-LCGO-Methode auffassen. Aus diesem Grunde sei der Kernabstand  $R$  gleich dem bekannten Bindungsabstand von  $R = 1,40$  at. E. gesetzt. Die exakte Gesamtenergie des Moleküls beträgt dabei  $\mathcal{E}_{\min} = -1,1744$  at. E., was einer Bindungsenergie von  $-4,746$  eV entspricht. Die sogenannte HARTREE-FOCK (HF)-Energie des H<sub>2</sub>-Moleküls, also diejenige Energie, die mit den besten  $\Phi$  in (2) erhalten wird, beträgt nach den letzten Untersuchungen<sup>3</sup>  $\mathcal{E} = -1,1335$  at. E. (Bindungsenergie  $-3,63$  eV). Sie wurde mit dem Ansatz

$$\Phi = \sum_{p,q} c_{pq} \mu^p \nu^q e^{-\alpha \mu} \quad (3)$$

erhalten, wenn  $\mu$  und  $\nu$  elliptische Koordinaten bedeuten:

$$\mu = \frac{1}{R} (r_a + r_b), \quad \nu = \frac{1}{R} (r_a - r_b). \quad (4)$$

Der angegebene Wert für die HF-Energie resultierte nach Berücksichtigung der  $pq$ -Kombinationen 00, 10, 20, 02 und 12. Die Mitnahme weiterer  $pq$ -Paare lieferte keine wesentliche Änderung des oben angegebenen  $\mathcal{E}$ -Wertes. Im einzelnen ergab sich<sup>3</sup> für das beste  $\Phi$  nach (3):

$$\begin{aligned} c_{00} &= 1,00000; & c_{02} &= 0,28869; \\ c_{10} &= -0,03191; & c_{12} &= -0,01816; \\ c_{20} &= 0,02083. \end{aligned} \quad (5)$$

<sup>1</sup> H. PREUSS, Z. Naturforsch. **19 a**, 1335 [1964].

<sup>2</sup> Zum Beispiel: W. KOLOS u. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **32**, 219 [1960]. Eine ausführliche Zusammenstellung

aller Arbeiten über H<sub>2</sub> findet sich bei A. D. McLEAN, A. WEISS u. M. YOSHIMINE, Rev. Mod. Phys. **32**, 211 [1960].

<sup>3</sup> W. KOLOS u. C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. **32**, 205 [1960].



Bemerkenswert ist noch, daß mit der Darstellung offener Schalen (open shell)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{array}{l} \Phi(1) \alpha(1) \varphi(1) \beta(1) \\ \Phi(2) \alpha(2) \varphi(2) \beta(2) \end{array} \right\} - \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{array}{l} \varphi(1) \alpha(1) \Phi(1) \beta(1) \\ \varphi(2) \alpha(2) \Phi(2) \beta(2) \end{array} \right\}, \quad (6)$$

wobei  $\Phi$  und  $\varphi$  wieder in der Form (3) dargestellt wurden, nur eine Energieverbesserung von  $-0,009$  at. E. auf  $\mathcal{E}_{\min} = -1,142$  ( $-3,85$  eV Bindungsenergie) erhalten wurde.

Zum Aufbau einer Näherung für die 1s-Funktion in (1), (1a) wurden in einer ersten Rechnung zwei GAUSS-Funktionen verwendet, deren  $\eta_j$  durch Variation am H-Atom bestimmt waren<sup>4</sup>. Es sind dies die Werte

$$\begin{aligned} \eta_1 &= 0,2014, & \mathbf{r}_1 &= \{0, 0, 0\}; \\ \eta_2 &= 1,3320, & \mathbf{r}_2 &= \{0, 0, 0\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Damit wurde am H-Atom, im Vergleich zum exakten Wert von  $-0,5$  at. E., eine Gesamtenergie von  $-0,4858$  at. E. erhalten.

Neben diesen vier  $\chi$ -Funktionen wurden in (1) noch jeweils eine Funktion in den Zentren lokalisiert ( $\eta = 3,0$ ), sowie zwei GAUSS-Funktionen auf den Mittelpunkt der Kernverbindungsline (z-Achse) gesetzt. Die folgende Tab. 1 gibt die Ergebnisse dieser Rechnung wieder ( $R = 1,4$  at. E.):

j	$\mathbf{r}_j$			$\eta_j$	$c_{kj}$	
	$x_j$	$y_j$	$z_j$		$c_{1j}$	$c_{2j}$
1	0	0	0	0,2014	+ 0,284	- 1,613
2	0	0	0	1,3320	+ 0,076	- 0,029
3	0	0	0	3,0	+ 0,064	- 0,044
4	0	0	R/2	0,16	+ 0,082	0
5	0	0	R	0,2014	+ 0,284	+ 1,613
6	0	0	R	1,3320	+ 0,076	+ 0,029
7	0	0	R	3,0	+ 0,064	+ 0,044
8	0	0	R/2	0,57	+ 0,267	0
$\varepsilon_k =$					- 0,5867	+ 0,2819
Gesamtenergie =					- 1,1190	

Tab. 1.

Dabei waren die  $\eta$ -Werte 3,0; 0,16 und 0,57 willkürlich gewählt! Die  $\varepsilon_k$  stellen die sogenannten Einteilchen-Energien dar, wie sie aus der SCF-Gleichung folgen. Das Iterationsverfahren konvergierte sehr gut; der in Tab. 1 angegebene Energiewert wurde nach fünf Schritten erhalten. Die einzelnen Resultate nach den Iterationsschritten betrugen:

$$\begin{aligned} &-0,9270; \quad -1,1192; \quad -1,1193; \\ &-1,1191; \quad -1,1190, \end{aligned} \quad (8)$$

wobei von

$$B_{ij} = \frac{1}{2T}; \quad B_{ij} = \sum_{k=1}^{n/2} c_{ki}^* c_{kj} \quad (T = \text{Anzahl der } \chi_j) \quad (8a)$$

ausgegangen wurde. Die Ausgangswerte (8a) wurden bei allen Rechnungen verwendet.

Die Tabellen 2 und 3 geben weitere Rechnungen wieder.

j	$\mathbf{r}_j$			$\eta_j$	$c_{kj}$	
	$x_j$	$y_j$	$z_j$		$c_{1j}$	$c_{2j}$
1	0	0	0	0,2014	+ 0,239	+ 0,009
2	0	0	0	1,3320	+ 0,204	+ 0,010
3	0	0	0	0,017	+ 0,021	+ 3,758
4	0	0	0	0,306	+ 0,151	+ 0,047
5	0	0	R	0,2014	+ 0,239	- 0,009
6	0	0	R	1,3320	+ 0,204	- 0,010
7	0	0	R	0,017	+ 0,021	- 3,768
8	0	0	R	0,306	+ 0,151	- 0,047
$\varepsilon_k =$					- 0,5847	- 0,0263
Gesamtenergie:					- 1,1019	

Tab. 2.

j	$\mathbf{r}_j$			$\eta_j$	$c_{kj}$	
	$x_j$	$y_j$	$z_j$		$c_{1j}$	$c_{2j}$
1	0	0	0	0,2014	+ 0,382	0,099
2	0	0	0	1,3320	+ 0,227	0,038
3	0	0	R	0,2014	+ 0,382	- 0,099
4	0	0	R	1,3320	+ 0,227	- 0,038
5	0	0	+ 0,332	0,045	- 0,124	- 43,39
6	0	0	- 0,332	0,045	+ 0,132	+ 18,03
7	0	0	R + 0,332	0,045	+ 0,132	- 18,03
8	0	0	R - 0,332	0,045	- 0,124	+ 43,39
$\varepsilon_k =$					- 0,5892	+ 0,0853
Gesamtenergie:					- 1,0944	

Tab. 3.

Den z-Werten der Tab. 3 lag der Gedanke zugrunde, daß sich am H-Atom eine Näherung der 2p-Funktion in der Form<sup>4</sup>

$$\psi = \exp\{-\eta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)^2\} - \exp\{-\eta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)^2\} \quad (9)$$

finden läßt, die einen tiefsten Energiewert von  $-0,113$  at. E. liefert (exakt  $-0,125$  at. E.), wobei  $\eta = 0,045$  und  $\frac{1}{2} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = 0,332$ . Das Proton liegt in der Mitte zwischen  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$ . Ebenso ergaben sich (Tab. 2) die Werte  $\eta' = 0,017$  und  $\eta'' = 0,306$  aus der Darstellung einer genäherten 2s-Funktion am H-Atom

$$\psi = \exp\{-\eta' r^2\} + x \exp\{-\eta'' r^2\}; \quad (c < 0), \quad (10)$$

<sup>4</sup> H. PREUSS, Z. Naturforschg. **11 a**, 823 [1956].

die mit diesen Werten  $\mathcal{E}_{\min} = -1,206$  at. E. lieferte<sup>4</sup>.

Nähert man die 1s-Funktion des H-Atoms durch vier GAUSS-Funktionen an, so erhält man die  $\eta$ -Werte<sup>5</sup>

$$\begin{aligned}\eta_1 &= 0,139452; & \eta_2 &= 0,578897; \\ \eta_3 &= 2,83994; & \eta_4 &= 17,4990, \quad (11)\end{aligned}$$

mit denen man  $\mathcal{E}_{\min} = -0,49901$  at. E. erhält. Diese Werte wurden in der Rechnung der Tab. 4 verwendet. Die  $r_j$ - und  $\eta_j$ -Werte für  $j=9$  bis 12 wurden wieder willkürlich angenommen!

$j$	$r_j$			$\eta_j$	$c_{kj}$	
	$x_j$	$y_j$	$z_j$		$c_{1j}$	$c_{2j}$
1	0	0	0	0,139452	+ 0,129	+ 0,318
2	0	0	0	0,578897	+ 0,205	- 0,110
3	0	0	0	2,83994	+ 0,076	- 0,006
4	0	0	0	17,4990	+ 0,011	- 0,002
5	0	0	$R$	0,139452	+ 0,129	+ 0,318
6	0	0	$R$	0,578897	+ 0,205	+ 0,110
7	0	0	$R$	2,83994	+ 0,076	+ 0,006
8	0	0	$R$	17,4990	+ 0,011	+ 0,002
9	0	0	$R/2$	0,16	+ 0,211	0,000
10	0	0	$R/2$	0,57	+ 0,157	0,000
11	0	0	$2 R/7$	0,5	+ 0,009	- 8,139
12	0	0	$5 R/7$	0,5	+ 0,009	+ 8,139
$\epsilon_k =$					- 0,5943	+ 0,0958
Gesamtenergie:					- 1,13086	

Tab. 4.

Schließlich wurden die GAUSS-Funktionen der Tab. 4 beibehalten und im Mittelpunkt von  $R$  noch

zuzüglich vier  $\chi$ -Funktionen so lokalisiert, daß sie symmetrisch auf der  $x$ - und  $y$ -Achse verschoben waren. Aus Symmetriegründen müssen ihre  $\eta$  gleich sein. Wir setzen willkürlich  $\eta = 0,4$ , sowie die Verschiebung gleich 0,2! Das Ergebnis enthält Tab. 5.

## 2. Diskussion der Ergebnisse

Zuerst sei festgestellt, daß der beste Wert (Tab. 5) nur um 0,0024 at. E. vom HARTREE-FOCK-Wert abweicht<sup>3</sup>, dabei wurden 16 GAUSS-Funktionen verwendet. Aber auch schon mit 12 GAUSS-Funktionen (Tab. 4) beträgt die Abweichung vom HF-Wert nur 0,0027 at. E. Es ist wichtig, darauf hinzuweisen, daß in beiden Fällen nicht alle GAUSS-Funktionen in  $\eta_j$  und  $r_j$  variiert wurden; so sind in Tab. 4 die  $\chi_j$  für  $j=9$  bis 12 und in Tab. 5 die  $\chi_j$  für  $j=9$  bis 16 nur plausibel gewählt worden. Dies beweist, daß die Anzahl der GAUSS-Funktionen im Hinblick auf das System so groß gewählt war, daß es nicht mehr sehr auf die Werte der  $\eta_j$  und  $r_j$  ankam, wenn nur in den Zentren die  $\eta$ -Werte nach (11) Verwendung fanden. Die GAUSS-Funktionen für  $j=1$  bis 8 stellen näherungsweise die Molekülfunktion  $1_{sa} + 1_{sb}(1\sigma_g)$  der einfachen MO-Theorie dar. Dementsprechend ergab sich in diesem Sinne der nächst höhere angeregte Zustand zu  $1_{sa} - 1_{sb}(1\sigma_u)$ . Im letzten Falle verschwinden die GAUSS-Funktionen, die im Mittelpunkt der Kernverbindungsline liegen. In Tab. 5 verschwinden auch, wie es sein muß, die-

$j$	$r_j$			$\eta_j$	$c_{kj}$	
	$x_j$	$y_j$	$z_j$		$c_{1j}$	$c_{2j}$
1	0	0	0	0,139452	+ 0,022	+ 0,324
2	0	0	0	0,578897	+ 0,221	- 0,110
3	0	0	0	2,83994	+ 0,073	- 0,005
4	0	0	0	17,4990	+ 0,011	- 0,002
5	0	0	$R$	0,139452	+ 0,002	- 0,324
6	0	0	$R$	0,578897	+ 0,221	+ 0,110
7	0	0	$R$	2,83994	+ 0,073	+ 0,005
8	0	0	$R$	17,4990	+ 0,011	+ 0,002
9	0	0	$R/2$	0,16	+ 0,468	0
10	0	0	$R/2$	0,57	+ 0,226	0
11	0	0	$2 R/7$	0,05	+ 0,013	- 8,155
12	0	0	$5 R/7$	0,05	+ 0,013	+ 8,155
13	+ 0,2	0	$R/2$	0,4	- 0,038	0
14	0	+ 0,2	$R/2$	0,4	- 0,038	0
15	- 0,2	0	$R/2$	0,4	- 0,038	0
16	0	- 0,2	$R/2$	0,4	- 0,038	0
$\epsilon_k =$					- 0,5943	+ 0,0956
Gesamtenergie =					- 1,13113	

Tab. 5.

<sup>5</sup> J. L. WHITTEN, J. Chem. Phys. **39**, 349 [1963].

jenigen  $\chi_j$ -Funktionen, die von diesem Mittelpunkt aus senkrecht dazu verschoben lokalisiert sind. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die erhaltenen  $c_j$  der  $\chi_j$  in den Zentren im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand verschieden sind, und daß die Koeffizienten des Grundzustandes auch von denjenigen  $c_j$  abweichen, die man am freien H-Atom erhält. Die hier verwendete Näherung für den 1s-Typ ist daher flexibler als der 1s-Ansatz in der konventionellen AO-Darstellung, wo nur die effektive Abschirmzahl  $\alpha$  variiert werden kann. Im angeregten Zustand ( $k=2$ ) tritt daher nach den hier vorliegenden Ergebnissen eine veränderte 1s-Funktion auf. Im Bilde der AO-Darstellung würde das heißen, daß in  $1s_a + 1s_b$  und  $1s_a - 1s_b$  verschiedene  $\alpha$ -Werte verwendet werden sollten.

Die bei  $2R/7$  und  $5R/7$  lokalisierten GAUSS-Funktionen können in gewisser Weise als eine Beschreibung der Polarisation angesehen werden. Ihre  $c_j$ -Werte sind ein Maß dafür, wie stark die Ladungen um die Zentren nach den anderen Zentren hin verschoben werden. Interessant ist, daß im angeregten Zustand gerade diese  $\chi_j$ -Funktionen die größten Koeffizienten besitzen. Dieser Effekt, der in den Tab. 4 und 5, sowie auch in Tab. 3 auftritt, konnte bisher in den LCAO-Darstellungen nicht klar hervortreten. Er zeigt, daß im angeregten Zustand nicht nur die 1s-Funktion besetzt wird, sondern gerade diejenigen Gebiete an Ladung zunehmen, die vor den Zentren in Richtung auf das andere Zentrum hin liegen. Das Resultat in Tab. 3 weist darüber hinaus auf einen p-artigen Anteil hin, der allerdings für  $z > R$  und  $z < 0$  geringer ist. Man könnte hier an eine sp-Mischung in Bindungsrichtung denken. Das p-artige in dieser LCGO-Darstellung wird durch die verschiedenen Vorzeichen der  $c_j$  erreicht. Diese sp-Mischung ist im angeregten Zustand stärker (Tab. 3). Bezüglich der Vorzeichen ihrer  $c_j$  unterliegt sie ebenfalls der Forderung nach einer Knotenfläche zwischen den Zentren.

Obwohl in Tab. 2 im LCGO-Ansatz nach (10) ein Angebot zur Darstellung einer 2s-Funktion gemacht war, wurde davon kein Gebrauch gemacht, worauf das gleiche Vorzeichen der  $c_j$  hinweist. Erst im angeregten Zustand tritt eine Knotenfläche (Kugel) um die Zentren auf. Allerdings erst in Tab. 4 und 5, wo im Gegensatz zu Tab. 3 die  $\eta$ -Werte über einen größeren Bereich verteilt sind. Dieser Effekt der 2s-Beteiligung dürfte allerdings im angeregten Zustand nicht sehr wesentlich sein, denn in Tab. 3 tritt er ebenfalls nicht auf, obwohl der  $\varepsilon_2$ -Wert schon sehr in der Nähe der Werte in Tab. 4 und 5 liegt, im Gegensatz zum  $\varepsilon_2$ -Wert in Tab. 2.

Die Lokalisierung von GAUSS-Funktionen in der Mitte zwischen den Protonen zeigt, daß diese wesentlich an der Molekülfunktion beteiligt sind. Dieses Ergebnis steht im Einklang damit, daß bei Verwendung von elliptischen Koordinaten  $\mu, \nu$  im  $\psi$ -Ansatz von  $H_2$  die Erfahrung gemacht wird, daß in Polynomen die höheren Potenzen von  $\mu$  ( $1 \leq \mu < \infty$ ) noch wesentlich auftreten<sup>6</sup>. Die kovalente Bindung im  $H_2$ -Molekül besitzt auf der Verbindungslinie der beiden Kerne im Grundzustand noch eine beträchtliche Ladungsdichte. Die Darstellung einer solchen Ladungsverteilung kann, wenn Atomfunktionen nur in den Zentren lokalisiert sind, nur durch eine Beteiligung angeregter Atomzustände einigermaßen erfaßt werden. Hier zeigt sich ein besonderer Vorteil der Verwendung von reinen GAUSS-Funktionen, da diese, ohne die Integrationen zu erschweren, im Raum bewegt werden können.

Die relativ geringe Beteiligung der GAUSS-Funktionen 13–16 in Tab. 5 weist darauf hin, daß der  $\pi$ -Anteil an der im wesentlichen  $\sigma$ -haften Bindung klein ist, zumindestens in der Mitte der Bindung, wo diese Funktionen lokalisiert sind.

Frau I. FUNKE sei für die Vorbereitung und Programmierung dieses Programms sowie für die Durchführung herzlich gedankt.

<sup>6</sup> Vgl. etwa H. M. JAMES u. A. S. COOLIDGE, J. Chem. Phys. **1**, 825 [1933].