

Das SCF-LCGO-Verfahren. III. Das H_3^+ -Molekül

H. PREUSS

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforschg. **20 a**, 21—25 [1965]; eingegangen am 30. Oktober 1964)

Die HF-Gesamtenergie des H_3^+ -Moleküls wurde bei einem gleichseitigen Dreieck der Protonen (minimale Energie), dessen Kernabstand $R=1,62$ at. E. beträgt, zu etwa $-1,299$ at. E. bestimmt. Mit Hilfe einer Interpolation der Korrelationsenergien von einigen zweielektronischen Atomen und Ionen sowie von H_2 resultiert daraus ein bisher noch unbekannter Experimentalwert von $-1,34$ at. E., der mit Schätzungen anderer Autoren übereinstimmt.

Die Rechnungen wurden mit 20 GAUSS-Funktionen durchgeführt, wobei jeweils vier (drei) in jedes Zentrum gesetzt wurden. Die sich aus dem SCF-LCGO-Verfahren ergebende Möglichkeit der Diskussion der Elektronendichte wird durchgeführt.

1. Einleitung

Das H_3^+ -Molekül gehört zu denjenigen Verbindungen, über die wir experimentell noch sehr wenig wissen. Seit ungefähr 1930 ist bekannt, daß eine solche Verbindung existiert. Leider sind bis heute keine Messungen bekannt, aus denen sich Aussagen über Bindungsenergie und räumliche Lage der drei Protonen machen lassen.

Die theoretischen Untersuchungen zwischen 1930 und 1957¹⁻¹⁰ waren lange im Zweifel darüber, ob das H_3^+ -Gebilde ein gleichseitiges Dreieck darstellt, oder eine Anordnung hat, die zwischen diesem und einem rechtwinkligen Dreieck liegt. Die Schwierigkeit lag darin, daß die Berechnung der dabei auftretenden Dreizentrenintegrale sehr schwierig ist, und daher diese durch Approximationen behandelt wurden.

Erst 1963 und 1964 erschienen die ersten Arbeiten, die H_3^+ sehr genau berechneten. So wurden mit einem Ansatz¹¹

$$\Phi = \sum_{k=1}^{29} C_k \chi_k \quad (1)$$

für die Eielektronenfunktion die Gesamtwellenfunktion in der Form

$$\Psi = \Phi(1) \Phi(2) F(r_{12}) \quad (2)$$

angesetzt, wobei

$$F(r_{12}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{r_{12}^n}{n! (n+1)!} \quad (2a)$$

Im einzelnen war

$$\chi_k = A_k(r, \vartheta, \varphi) (r^2 + a)^{-a/2} \cdot \exp\left\{-\left[\sum_{\lambda} Z_{\lambda} r_{\lambda} - \left(\sum_{\lambda} Z_{\lambda} - (-2\varepsilon)^{1/2}\right) (r^2 + a)^{1/2}\right]\right\} \quad (3)$$

mit

$$\alpha = \left[\sum_{\lambda} Z_{\lambda} / (-2\varepsilon)^{1/2}\right] - 1 \quad (3a)$$

(a ist eine Konstante).

Die Z_{λ} ($\lambda = a, b, c$) bedeuten die Kernladungen der drei Zentren. Die Elektronenabstände zu den Zentren sind r_a , r_b und r_c . r stellt den Abstand zum Ladungsschwerpunkt der Kerne dar.

Es ergab sich ein Energiewert ε von $-1,357$ at. E., wenn das gleichseitige Dreieck der Protonen die Abstände $R=1,68$ at. E. besitzt.

Die Berechnung wurde durch Variation der 29 Koeffizienten in (1) durchgeführt, wobei der Ausdruck

$$\delta^2 = \int (\mathcal{H}\Psi - \varepsilon\Psi)^2 d\tau; \quad \int \Psi^0 \Psi d\tau = 1 \quad (4)$$

minimisiert wurde. Durch eine Extrapolation des Verlaufes $\delta^2 \rightarrow 0$ wurde der obige Energiewert ε ausgerechnet!

¹ H. S. W. MASSEY, Proc. Cambridge Phil. Soc. **27**, 451 [1931].

² C. A. COULSON, Proc. Cambridge Phil. Soc. **31**, 244 [1935].

³ J. O. HIRSCHFELDER, H. EYRING u. N. ROSEN, J. Chem. Phys. **4**, 130 [1936].

⁴ J. O. HIRSCHFELDER, H. DIAMOND u. H. EYRING, J. Chem. Phys. **5**, 695 [1937].

⁵ J. O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys. **6**, 795 [1938]. — J. O. HIRSCHFELDER u. C. N. WEYGAND, J. Chem. Phys. **6**, 806 [1938].

⁶ R. G. PEARSON, J. Chem. Phys. **16**, 502 [1948].

⁷ J. M. WALSH, R. A. MOORE u. F. A. MATSEN, J. Chem. Phys. **18**, 1070 [1950].

⁸ R. S. BARKER u. H. EYRING, J. Chem. Phys. **22**, 2072 [1954].

⁹ R. S. BARKER, J. C. GIDDINGS u. H. EYRING, J. Chem. Phys. **23**, 344 [1955].

¹⁰ G. S. HANDLES u. J. R. ARNOLD, J. Chem. Phys. **27**, 144 [1957].

¹¹ H. CONROY, J. Chem. Phys. **40**, 603 [1964]; Report from Mellon Institute, Preprint 9 (1963).



Eine weitere Rechnung¹², die von 12 Basisfunktionen (SLATER-Funktionen) ausging, mit denen 12 Konfigurationen gebildet wurden, ging vom Energievariationsprinzip aus, und erhielt bei $R = 1,6575$ at. E. (gleichseitiges Dreieck) die Energie $\mathcal{E} = -1,33264$ at. E. Aus diesen Rechnungen wurde auf einen experimentellen Wert von $-1,34$ at. E. geschlossen.

Berücksichtigt man nur die drei 1s-Funktionen und bildet damit maximal 6 Konfigurationen, so erhält man¹³ bei $R = 1,66$ at. E. eine tiefste Energie von $-1,29786$ at. E. Werden noch die drei 2s-Funktionen mitgenommen, so daß sich jetzt maximal 21 Konfigurationen bilden lassen, so resultieren $\mathcal{E} = -1,30432$ at. E. bei $R = 1,6575$ at. E.

Es ist nun interessant zu klären, wie weit schon das SCF-Verfahren reicht, damit auf diese Weise eine Abschätzung der Elektronenkorrelationsenergie \mathcal{E}_K im H_3^+ möglich ist. Bekanntlich ist diese Differenz

$$\mathcal{E}_K = \mathcal{E}_{\text{exp}} - \mathcal{E}_{\text{SCF}} \quad (5)$$

bei den bisher bekannten Zweielektronensystemen nahezu eine Konstante, denn man erhält für \mathcal{E}_K bei einigen Systemen die folgenden Werte¹⁴:

$$\begin{aligned} H^-: &\approx -1,08 \text{ eV}; & Li^+: &\approx -1,18 \text{ eV}; \\ H_2: &\approx -1,06 \text{ eV}; & & \\ He: &\approx -1,14 \text{ eV}; & C^{4+}: &\approx -1,23 \text{ eV}, \end{aligned} \quad (6)$$

so daß die \mathcal{E}_K -Werte in (6) zwischen $-0,040$ und $0,044$ at. E. liegen. Da bisher noch keine SCF-Rechnung am H_3^+ vorlag, ist diese in der vorliegenden Arbeit durchgeführt worden. Hier ist besonders das SCF-LCGO-Verfahren angezeigt, da die Verwendung von reinen GAUSS-Funktionen keine Schwierigkeiten in der Berechnung der Dreizentrenintegrale mit sich bringt, die sogar exakt berechnet werden können. Bezüglich der Einzelheiten dieses Verfahrens verweisen wir auf die früheren Teile dieser Arbeit¹⁵.

2. Die Ergebnisse

Das Molekül wurde in die xy -Ebene gelegt, wobei das eine Proton in den Koordinatenursprung zu liegen kam (Abb. 1).

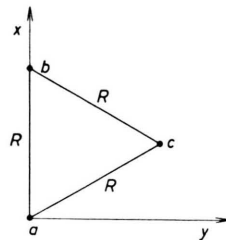


Abb. 1.

Die xy -Koordinaten der drei Protonen ergeben sich danach zu

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad x=0, \quad y=0; & \quad \text{b)} \quad x=R, \quad y=0; \\ \text{c)} \quad x=R/2, \quad y=\frac{1}{2}\sqrt{3}R, & \quad (7) \end{aligned}$$

wenn wir uns auf ein gleichseitiges Dreieck der Atome beschränken. Da wir in diesen Verfahren nur Funktionen vom Typ

$$\varphi_K = (2\eta_K/\pi)^{3/4} \exp\{-\eta_K(r-r_K)^2\} \quad (8)$$

verwenden, müssen die η_K -Werte, sowie die Lagen r_K der M GAUSS-Funktionen festgelegt werden ($K=1, \dots, M$).

Die η -Werte für die Approximation von 1s-Funktionen im H-Atom liegen vor^{16, 17}, so daß diese Ergebnisse hier verwendet werden können.

Mit je drei GAUSS-Funktionen in den jeweiligen Zentren mit

$$\eta_1 = 0,1509; \quad \eta_2 = 0,6766; \quad \eta_3 = 4,4511 \quad (9)$$

erhalten wir folgende Zusammenstellung der insgesamt 9 GAUSS-Funktionen:

$K \backslash$	x_K	y_K	η_K	C_{1K}
1	0	0	0,1509	0,108
2	0	0	0,6766	0,305
3	0	0	4,4511	0,048
4	1,68	0	0,1509	0,108
5	1,68	0	0,6766	0,305
6	1,68	0	4,4511	0,048
7	0,84	1,455	0,1509	0,108
8	0,84	1,455	0,6766	0,305
9	0,84	1,455	4,4511	0,048

Tab. 1. $\mathcal{E} = -1,2729$ at. E.

¹² R. E. CHRISTOFFERSEN, Report from Indiana University, Theoretical Chemistry Laboratory, Bloomington (Indiana), 1963.

¹³ R. E. CHRISTOFFERSEN, S. HAGSTROM u. F. PROSSER, J. Chem. Phys. **40**, 236 [1964].

¹⁴ P. O. LÖWDIN u. H. YOSHIZUMI, Report from Quantum Chemistry Group, Uppsala 1957.

¹⁵ Teil I: Z. Naturforsch. **19 a**, 1335 [1964].

Teil II: Z. Naturforsch. **20 a**, 17 [1965].

¹⁶ J. L. WHITTEN, J. Chem. Phys. **39**, 349 [1963].

¹⁷ H. PREUSS, Z. Naturforsch. **11 a**, 823 [1956].

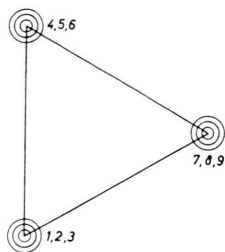


Abb. 2.

Die erhaltene Gesamtenergie beträgt $-1,2729$ at. E., wobei $R=1,68$ at. E. gesetzt wurde¹¹. Die fünfte Spalte gibt die Werte der Koeffizienten C_{jK} wieder, die im LCGO-Ansatz auftreten.

$$\Phi_j = \sum C_{jK} \varphi_K \quad (10)$$

($j=1$; tiefster Einteilchenzustand).

Es ist bemerkenswert, daß diese nicht mit den C_{1K} übereinstimmen, die sich im freien H-Atom ergeben¹⁶; ein Beweis dafür, daß die 1s-Dichteverteilungen um die Protonen im H_3^+ wesentlich verändert sind. Die Abb. 2 gibt die vorliegende Situation dieser Rechnung schematisch wieder. Jeder Kreis bedeutet eine GAUSS-Funktion, deren Lage mit dessen Mittelpunkt zusammenfällt.

Eine Verbesserung der Rechnung kann in der Weise durchgeführt werden, daß zwischen den Protonen jeweils zwei GAUSS-Funktionen gesetzt werden, sowie zwei im Ladungsschwerpunkt der Kerne, wie in Abb. 3 angegeben.

Die folgende Tab. 2 gibt die Ergebnisse wieder:

K	x_K	y_K	η_K	C_{1K}
1	0	0	0,1509	0,042
2	0	0	0,6766	0,176
3	0	0	4,4511	0,052
4	1,68	0	0,1509	0,042
5	1,68	0	0,6766	0,176
6	1,68	0	4,4511	0,052
7	0,84	1,455	0,1509	0,042
8	0,84	1,455	0,6766	0,176
9	0,84	1,455	4,4511	0,052
10	0,84	0	0,3	0,059
11	0,84	0	1,0	0,059
12	0,42	0,727	0,3	0,059
13	0,42	0,727	1,0	0,059
14	1,26	0,727	0,3	0,059
15	1,26	0,727	1,0	0,059
16	0,84	0,485	0,2	0,176
17	0,84	0,485	0,8	-0,024

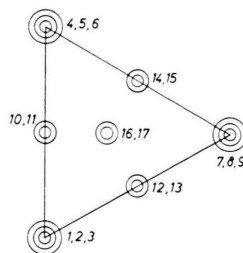
Tab. 2. $\mathcal{E} = -1,2928$ at. E.

Abb. 3.

Während η_{10} bis η_{15} festgelegt wurden, unterlagen η_{16} und η_{17} noch einer Variation bezüglich Energieminimum (6 Rechnungen). Es zeigte sich, daß die Energie nur noch schwach von η_{16} und η_{17} abhing. Man wird daraus entweder vermuten, daß mit $\mathcal{E} = -1,2928$ at. E. schon beinahe die SCF-Energie des H_3^+ -Moleküls erreicht wurde, oder daß sich um den Ladungsschwerpunkt nur wenig Elektronenladung befindet.

Es scheint beides der Fall zu sein, denn nach 14 Rechnungen, die mit 18 GAUSS-Funktionen durchgeführt wurden, wie in Abb. 4 angegeben ist, und bei denen $\eta = \eta_{16} = \eta_{17} = \eta_{18}$ und die Lage der GAUSS-Funktionen φ_{16} , φ_{17} und φ_{18} variiert wurde, erhält man im Minimum $\mathcal{E} = -1,2938$ at. E. Die Ergebnisse sind im einzelnen in Tab. 3 angegeben worden.

K	x_K	y_K	η_K	C_{1K}
1	0	0	0,1509	0,062
2	0	0	0,6766	0,106
3	0	0	4,4511	0,046
4	1,68	0	0,1509	0,062
5	1,68	0	0,6766	0,106
6	1,68	0	4,4511	0,046
7	0,84	1,455	0,1509	0,062
8	0,84	1,455	0,6766	0,106
9	0,84	1,455	4,4511	0,046
10	0,84	0	0,3	0,131
11	0,84	0	1,0	0,039
12	0,42	0,727	0,3	0,131
13	0,42	0,727	1,0	0,039
14	1,26	0,727	0,3	0,131
15	1,26	0,727	1,0	0,039
16	0,052	0,03	1,20	0,052
17	1,628	0,03	1,20	0,052
18	0,84	1,449	1,20	0,052

Tab. 3. $\mathcal{E} = -1,2938$ at. E.

Die φ_{16} , φ_{17} , φ_{18} liegen nur wenig von den Zentren in Richtung des Ladungsschwerpunktes verschoben. Die Variation der $\eta = \eta_{16} = \eta_{17} = \eta_{18}$ sowie

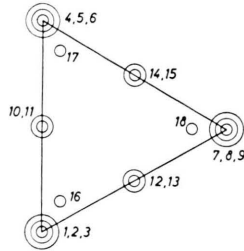


Abb. 4.

von r' (Abstand vom Zentrum) wurde im Bereich

$$0,01 \leq \eta \leq 4,0; \quad 0,05 \leq r' \leq 0,485 \quad (11)$$

vorgenommen und lieferte nun eine Änderung der Gesamtenergie auf der 3. Stelle nach dem Komma!

Wurden die Funktionen φ_{16} , φ_{17} und φ_{18} weggelassen (Abb. 5), so ergaben sich $\mathcal{E} = -1,2926$ at. E.

Kombiniert man die Rechnungen nach Abb. 3 und Abb. 4, wobei jetzt 20 GAUSS-Funktionen verwendet werden (Abb. 6), so erhält man $\mathcal{E} = -1,2938$, was mit dem Wert der Rechnung nach Tab. 3 (Abb. 4) übereinstimmt. Wir sehen daraus, daß die GAUSS-Funktionen φ_{19} und φ_{20} weniger wichtig sind als die φ_{16} , φ_{17} und φ_{18} , was sich auch in den C_{1K} zeigte:

$$\begin{aligned} C_{1,16} &= C_{1,17} = C_{1,18} = 0,052; \\ C_{1,19} &= -0,015; \quad C_{1,20} = -0,023. \end{aligned} \quad (12)$$

Die C_{1K} der zwischen den Zentren liegenden Funktionen ergaben sich zu

$$\begin{aligned} C_{1,10} &= C_{1,12} = C_{1,14} = 0,137; \\ C_{1,11} &= C_{1,13} = C_{1,15} = 0,047. \end{aligned} \quad (13)$$

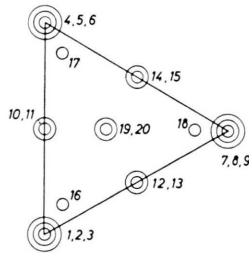


Abb. 6.

Eine weitere Verbesserung konnte noch erreicht werden, wenn vier GAUSS-Funktionen an jedes Zentrum gesetzt wurden. Die vier η -Werte wurden Rechnungen am H-Atom entnommen¹⁶ und betragen:

$$\begin{aligned} \eta_1 &= 0,13945; & \eta_2 &= 0,57890; \\ \eta_3 &= 2,83994; & \eta_4 &= 17,4990. \end{aligned} \quad (14)$$

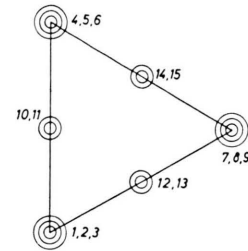


Abb. 5.

Wurden in Abb. 6 die drei Funktionen φ_{16} , φ_{17} und φ_{18} weggelassen und dafür vier GAUSS-Funktionen in die Zentren gesetzt, so erhält man eine Gesamtenergie von $\mathcal{E} = -1,29848$, wobei der Kernabstand wieder $R = 1,68$ beträgt.

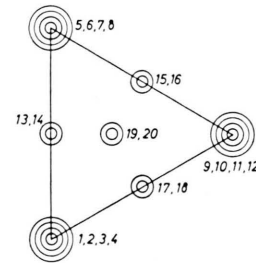


Abb. 7.

Man kann den Übergang von Abb. 6 nach Abb. 7 auch so interpretieren, daß die drei Funktionen auf den Winkelhalbierenden in die Zentren hineingelassen sind, wobei alle η der in den Zentren liegenden Funktionen am freien H-Atom bestimmt wurden.

Mit dieser Konstellation der 20 GAUSS-Funktionen wurde danach der Kernabstand variiert, wobei die Gleichseitigkeit des Gebildes beibehalten wurde. Ebenfalls blieben alle η_K unverändert. Die Lagen der Funktionen 13 – 18 blieben auf den Mittelpunkt der Kernabstände. Der Ladungsschwerpunkt fiel in jedem Falle mit der Lage der Funktionen 19 und 20 zusammen.

Das Minimum der Energie ergibt sich bei $R = 1,62$ und beträgt $\mathcal{E} = -1,29878$ at. E. Es ist sehr flach, denn im Bereich $1,60 \leq R \leq 1,66$ ändert sich \mathcal{E} um ungefähr eins auf der 4. Stelle nach dem Komma.

3. Diskussion der Ergebnisse

Das H_3^- -Molekül geht in $\text{H}_2 + \text{H}^+$ über, wenn ein Zentrum entfernt wird. Andererseits resultiert Li^+ , wenn alle Kernabstände verschwinden und die Kernabstoßung weggelassen wird (reine Elektronenener-

gie). Nach (6) beträgt die Korrelationsenergie von H_2 und Li^+ (in at. E.)

$$\mathcal{E}_K(H_2) = -0,038; \quad \mathcal{E}_K(Li^+) = -0,043.$$

Nimmt man an, daß $\mathcal{E}_K(H_3^+)$ zwischen diesen Werten liegt und vermutlich näher an $\mathcal{E}_K(Li^+)$, so kann man mit einem Wert

$$\mathcal{E}_K(H_3^+) \approx 0,042 \quad (15)$$

rechnen. Zusammen mit dem \mathcal{E} -Wert nach Abb. 7 ergibt sich eine Gesamtenergie von $\mathcal{E} \cong -1,341$ at. E. Dieser Wert stimmt mit dem in der oben erwähnten Arbeit¹² geschlossenen Energiewert von $-1,34$ at. E. überein. Der in¹¹ erwähnte \mathcal{E} -Wert von $-1,357$ ist nach (4) keine obere Schranke und könnte daher prinzipiell etwas tiefer liegen. Da die Abweichung aber immerhin schon ungefähr $0,4$ eV beträgt, so wäre es für die Zukunft wünschenswert, das H_3^+ mit sehr genauen Energievariationsrechnungen zu behandeln. Auch sollte dann dabei die Diskrepanz in den Kernabständen geklärt werden.

Als Ergebnis kann festgestellt werden, daß der \mathcal{E} -Wert des H_3^+ -Moleküls von HF-Rechnungen ungefähr $-1,299$ at. E. betragen dürfte und daß die Bestimmung der Elektronenkorrelationsenergie von zweielektronischen Systemen mit drei Zentren, die hier das erste Mal möglich war, zeigt, daß sich diese Energie in der erwarteten Größenordnung ergibt und ungefähr beim H_3^+ mit der des Heliums zusammenfällt. Die Korrelationsenergie ist somit, wie

schon der Übergang von He zum H_2 zeigte, auch bei größeren Systemen nur sehr wenig vom Kernabstand und von der Zentrigkeit abhängig.

Was die Dichteverteilung der Elektronen im H_3^+ anbetrifft, so haben die Rechnungen ergeben, daß schon mit drei 1s-Funktionen der wesentlichste Verlauf der Dichte erfaßt wird, und daß im nächsten Schritt die Dichte zwischen je zwei Zentren wesentlich ist. Schließlich kann eine weitere Verbesserung der Dichtedarstellung dadurch erreicht werden, daß diese in der Nähe der Zentren zum Schwerpunkt hin erfaßt werden. Die im Schwerpunkt vorliegende Dichte ist sehr gering. Die beiden GAUSS-Funktionen im Schwerpunkt stellen eine 2s-ähnliche Funktion dar, was sich im verschiedenen Vorzeichen der C_{1K} zeigt [Tab. 2; (12)]. Bemerkenswert ist noch die Tatsache, daß die C_{1K} der GAUSS-Funktionen in den Zentren nicht mit den C_{1K} der freien H-Atome übereinstimmen (auch nicht um einen gemeinsamen Faktor abweichen), obwohl die η_K des H-Atoms beibehalten wurden. Das bedeutet, daß die Dichteverteilungen um die Zentren zwar 1s-haft sind, aber nicht mit einer einfachen Exponentialfunktion $\exp(-\alpha r)$ erfaßt werden können. Während man in der Exponentialfunktion nur α verändern kann, besteht hier die Möglichkeit, drei (oder vier) C_{1K} zu variieren.

Frau I. FUNKE danke ich herzlich für die durchgeführten Rechnungen und für die Hilfe bei der Sichtung der zahlreichen Ergebnisse, die uns von der Rechenmaschine G 3 herausgegeben wurden.