

Die Moleküle H₂, He₂ und LiH im v. d. Waals-Bereich

B. KOCKEL und B. WIRSAM

Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 26 a, 107—110 [1971]; eingegangen am 3. November 1970)

Für möglichst einfach gewählte Zustandsfunktionen werden die Energie und die van der Waals-Konstante im Bereich großer Atomabstände bestimmt.

1. H₂-Molekül

Es soll untersucht werden, welchen Anteil der van der Waals-Energie eine in *einfachster* Form gewählte Zustandsfunktion bereits liefert. Dagegen soll nicht eine parameterreiche und damit stark variierbare Zustandsfunktion bestimmt werden mit dem Ziel, die van der Waals-Energie möglichst gut anzunähern. Für den Grundzustand des H₂-Moleküls genügt dann die Verwendung der folgenden drei Funktionen¹

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |s_0 \cdot s'_0| + |s'_0 \cdot s_0| \},$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |z \cdot z'| + |z' \cdot z| \},$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2} \{ |x \cdot x'| + |x' \cdot x| + |y \cdot y'| + |y' \cdot y| \}$$

mit

$$s_0 = \frac{k_0^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-k_0 r}, \quad z = \frac{k_1^{5/2}}{\sqrt{\pi}} r e^{-k_1 r} \cos \vartheta \text{ usw.}$$

Die z - und die z' -Richtung seien auf den jeweiligen anderen Kern gerichtet; die x - und die x' -Richtung und ebenso die y - und y' -Richtung seien einander parallel. k_0 wird später = 1 gesetzt, d. h. gleich dem optimalen Wert für weit voneinander entfernte Kerne; k_1 wird ebenfalls = 1 gesetzt oder optimiert. Die Energiematrix für die drei Funktionen ψ_0 , ψ_1 , ψ_2 ergibt sich bei Vernachlässigung aller mit einer stärkeren Potenz als R^{-3} und natürlich auch aller exponentiell gegen Null gehender Terme zu

	ψ_0	ψ_1	ψ_2
ψ_0	$-2 k_0 + k_0^2$	$2^{11} \frac{k_0^3 k_1^5}{\sigma^{10} R^3}$	$\sqrt{2} \cdot 2^{10} \frac{k_0^3 k_1^5}{\sigma^{10} R^3}$
ψ_1	$2^{11} \frac{k_0^3 k_1^5}{\sigma^{10} R^3}$	$-k_1 + k_1^2$	—
ψ_2	$\sqrt{2} \cdot 2^{10} \frac{k_0^3 k_1^5}{\sigma^{10} R^3}$	—	$-k_1 + k_1^2$
$R = \text{Kernabstand}$		$\sigma = k_0 + k_1$	

¹ Man braucht also nur drei von den in der Arbeit von J. O. HIRSCHFELDER und J. W. LINNET (J. Chem. Phys. 18, 130 [1950]) verwendeten Funktionen.

Die Auflösung der Säkulargleichung ergibt für die Energie und die Zustandsfunktion bei Berücksichtigung wieder nur mit R^{-3} bzw. R^{-6} abfallender Terme (diese Vernachlässigung liefert einfach die störungstheoretische Lösung der Säkulargleichung)

$$E = -2 k_0 + k_0^2 - \frac{6 \cdot 2^{20} k_0^6 k_1^{10}}{\sigma^{20}} \frac{1}{2 k_0 - k_0^2 - k + k^2} \frac{1}{R^6},$$

$$\psi = \psi_0 - \frac{2^{11} k_0^3 k_1^5}{\sigma^{10} R^3} \frac{1}{2 k_0 - k_0^2 - k + k^2} \left(\psi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2 \right),$$

woraus bei $k_0 = 1$ und $k_1 = 1$

$$E = -1 - \frac{6}{R^6};$$

$$\psi = \psi_0 - \frac{1}{R^3} (2 \psi_1 + \sqrt{2} \psi_2)$$

und bei $k_0 = 1$ und dem optimalen $k_1 = 0,866$

$$E = -1 - \frac{6,446}{R^6};$$

$$\psi = \psi_0 - \frac{1,102}{R^3} (2 \psi_1 + \sqrt{2} \psi_2)$$

folgt und die van der Waals-Konstante C sich zu

$$C = 6 \quad \text{bzw.} \quad 6,446$$

ergibt. Mit dem Ziel, ein Bild vom Verhalten der Energie auch im Übergangsbereich zur van der Waals-Energie zu gewinnen, wurde die Energie bei den Abständen 8, 10, 12, 15 Bohrsche Radien für die optimale Linearkombination von ψ_0 , ψ_1 , ψ_2 mit $k_0 = 1$ und dem numerisch bequemerem Parameter $k_1 = 1$ exakt berechnet. Das Ergebnis war

Abstand	8	10	12	15	$\cdot a_{\text{Bohr}}$
Energie	-1	-41,132	-6,728	-2,082	$-0,539 \cdot 10^{-6} \text{ DRy}$

Die drei Kurven der Abb. 1 zeigen, daß etwa ab 10 Bohrschen Radien die van der Waals-Energie allein maßgeblich ist für die Bindung zwischen zwei Wasserstoff-Atomen.

Den etwas größeren Wert von 6,47 für die van der Waals-Konstante berechneten bereits EISENSCHITZ



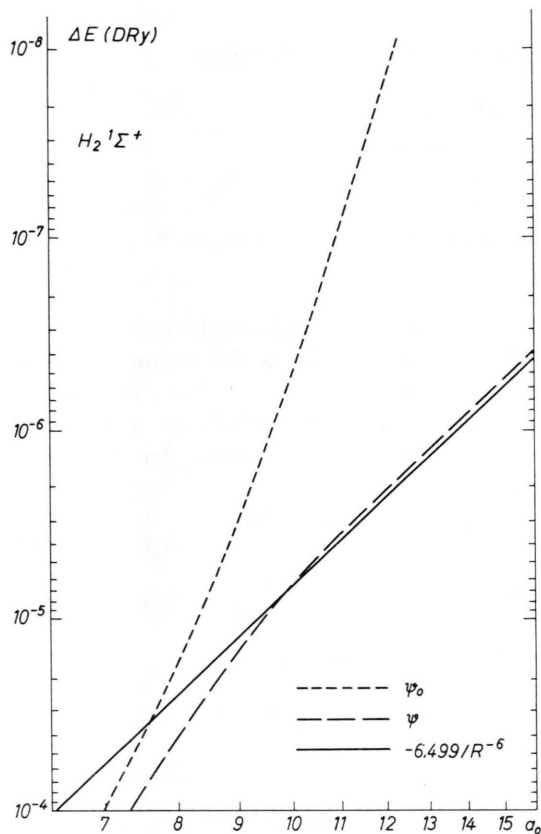


Abb. 1. Energie des H_2 -Moleküls im v. d. Waals-Gebiet; — — — — — Energie für ψ_0 allein; — · — — — Energie für die Überlagerung von ψ_0, ψ_1, ψ_2 ; — — — — — $= 6,499/R^6$.

und LONDON^{2a}. Die sehr genaue Arbeit von PAULING und BEACH^{2b} liefert $C = 6,49903$. Eine Arbeit, die mit der MO- und der VB-Methode bis in das van der Waals-Gebiet vordringt, stammt von KOLOS und WOLNIEWICZ^{2c}. Sie berechneten den $1\Sigma_g^+$ - und den $3\Sigma_u^+$ -Zustand des H_2 -Moleküls bis $10 a_{\text{Bohr}}$, jedoch nur mit 7-stelliger Genauigkeit, so daß ein zu früher Übergang in das van der Waals-Gebiet vorgetäuscht wird.

2. He_2 -Molekül

Ein zu dem in I. verwendeten analoger Ansatz für das He_2 -Molekül ist die Linearkombination von

$$\psi_0 = |s_0 s_0' \cdot s_0 s_0'|,$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2} \{ |s_0 s_0' \cdot z z'| + |s_0 z' \cdot z s_0'| + |z s_0' \cdot s_0 z'| + |z z' \cdot s_0 s_0'| \},$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}} \{ |s_0 s_0' \cdot x x'| + |s_0 x' \cdot x s_0'| + |x s_0' \cdot s_0 x'| + |x x' \cdot s_0 s_0'| \} + |s_0 s_0' \cdot y y'| + |s_0 y' \cdot y s_0'| + |y s_0' \cdot s_0 y'| + |y y' \cdot s_0 s_0'| \}.$$

Natürlich wird sich dann die Energie im van der Waals-Gebiet auf keinen Fall so gut ergeben wie für das H_2 -Molekül, weil $\psi_0(He_2)$ eine noch recht schlechte, $\psi_0(H_2)$ dagegen eine sehr gute Zustandsfunktionen bei großen Abständen ist. Bestimmt man die Energiematrix unter der gleichen Vernachlässigung wie beim H_2 , so findet man

ψ_0	ψ_1	ψ_2
ψ_0 $-\frac{27}{4} k_0 + 2 k_0^2$	$\frac{2^{12} k_0^3 k^5}{\sigma^{10} R^3}$	$\sqrt{2} \frac{2^{11} k_0^3 k^5}{\sigma^{10} R^3}$
ψ_1 $\frac{2^{12} k_0^3 k^5}{\sigma^{10} R^3}$	$-4 k_0 - k + k_0^2 + k^2$ $-\frac{k^5(3 k_0 + k)}{\sigma^5} + \frac{56 k_0^3 k^5}{3 \sigma^7}$	—
ψ_2 $\sqrt{2} \frac{2^{11} k_0^3 k^5}{\sigma^{10} R^3}$	—	wie H_{11}

und aus der Säkulargleichung die tiefste Energie zu

$$E = -\frac{27}{4} k_0 + 2 k_0^2 - \frac{6 \cdot 2^{22} k_0^6 k_1^{10}}{\sigma^{20} R^6} \cdot \frac{1}{Q}$$

mit

$$Q = \frac{11}{4} k_0 - k_0^2 - k_1 + k_1^2 - \frac{k_1^5(3 k_0 + k_1)}{\sigma^5} + \frac{56 k_0^3 k_1^5}{3 \sigma^7}.$$

Setzt man hier für k_0 den bei weit voneinander entfernten Atomen optimalen Wert $k_0 = 27/16$ ein und wählt für k_1 ebenfalls $k_1 = 27/16$, so erhält man

$$E = -2 \cdot \frac{27^2}{16^2} - \frac{0,990}{R^6}.$$

Mit $k_0 = 27/16$ und dem für k_1 optimalen Wert von $k_1 = 1,378$ findet man

$$E = -2 \cdot \frac{27^2}{16^2} - \frac{1,127}{R^6}$$

und somit für die van der Waals-Konstante C

$$C = 0,990 \quad \text{bzw.} \quad 1,127.$$

² a) R. EISENSCHITZ u. F. LONDON, Z. Phys. **60**, 491 [1931].
— b) L. PAULING u. J. Y. BEACH, Phys. Rev. **47**, 686 [1935].
— c) W. KOLOS u. L. WOLNIEWICZ, J. Chem. Phys. **43**, 2429 [1963]. — Einige andere Arbeiten über das H_2 -Molekül: W. HEITLER u. F. LONDON, Z. Phys. **44**, 455 [1927];

B. KOCKEL, Z. Naturforsch. **11 a**, 736 [1956]; G. DAS u. A. WAHL, J. Chem. Phys. **44**, 87 [1964]; R. L. WILKINS u. H. S. TAYLOR, J. Chem. Phys. **48**, 4504 [1968]; W. KOLOS u. C. C. J. ROOTHAAN, Rev. Mod. Phys. **32**, 219 [1960].

Dieser Wert von $C=1,127$ bleibt infolge der gewählten sehr einfachen Zustandsfunktion deutlich unter den von anderen Autoren angegebenen Werten. AMDUR oder BELIAEV und LEONAS^{3a} finden $C=1,64$. In der Arbeit von SENGUPTA und MUKHERIJ^{3b} wird als Vergleich zum störungstheoretischen Ergebnis von 1,55 ein experimenteller Wert von 1,47 angegeben. Ältere störungstheoretische Arbeiten, wie die aus dem Jahre 1931 von SLATER und KIRKWOOD^{3c}, ergeben Werte von $C=1,59$.

KARPLUS und KOLKER^{3d} erhalten mit verschiedenen störungstheoretischen Methoden ein Ergebnis von $C=1,655$.

Eine MO-Arbeit, die über das van der Waals-Minimum hinaus bis $15 a_0$ die Potentialkurve für He₂ berechnet, hat RANSIL^{3e} angefertigt. Jedoch zeigt sich jenseits des Minimums ($5,3 a_0$) kein van der Waals-Abfall, und für Abstände größer als $8 a_0$ erweisen sich seine Energiewerte als unbrauchbar für eine Potentialkurve.

3. LiH-Molekül

Der zu den früheren analoge Ansatz mit drei Konfigurationen ist

$$\begin{aligned}\psi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |s_0 s \cdot s_0 h' | + |s_0 h' \cdot s_0 s | \}, & \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |s_0 z \cdot s_0 z' | + |s_0 z' \cdot s_0 z | \}, \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} \{ |s_0 x \cdot s_0 x' | + |s_0 x' \cdot s_0 x | + |s_0 y \cdot s_0 y' | + |s_0 y' \cdot s_0 y | \},\end{aligned}$$

wobei mit fünf verschiedenen Slater-Parametern k_0, k_1, k_2, k_3, k_4

$$\begin{aligned}s_0 &= \frac{k_0^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-k_0 r}; & s &= p \frac{k_1^{5/2}}{\sqrt{3\pi}} r e^{-k_1 r} - q \frac{k_0^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-k_0 r}; \\ z &= \frac{k_2^{5/2}}{\sqrt{\pi}} r e^{-k_2 r} \cos \vartheta; & h' &= \frac{k_3^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-k_3 r'}; & z' &= \frac{k_4^{5/2}}{\sqrt{\pi}} r' e^{-k_4 r'} \cos \vartheta' \quad \text{usw.}\end{aligned}$$

sei und $p = \frac{1}{\sqrt{1-(s_0 s)^2}}$, $q = \frac{(s_0 s)}{\sqrt{1-(s_0 s)^2}}$ die Funktion „s“ normieren und zu „s“ orthogonalisieren. Für die Terme in der Energiematrix findet man dann bei Vernachlässigung aller Terme, die bei der störungstheoretischen Auflösung keine zu R^{-6} proportionalen Terme liefern,

$H_{00} = E$ (Li-Atom mit Parametern k_0 und k_1) + E (H-Atom mit Parameter k_3)

$$\begin{aligned}H_{11} = H_{22} &= -\frac{43}{8} k_0 + k_0^2 - \frac{1}{2} k_2 + \frac{1}{2} k_2^2 - \frac{1}{2} k_4 + \frac{1}{2} k_4^2 - k_2^5 \frac{3 k_0 + k_2}{(k_0 + k_2)^5} - \frac{28}{3} \frac{k_0^3 k_2^5}{(k_0 + k_2)^7}, \\ H_{01} = \sqrt{2} H_{02} &= \frac{k_3^{3/2} k_4^{5/2}}{(k_3 + k_4)^5} \frac{1}{R^3} \left\{ p \frac{5 \cdot 2^{11} k_1^{5/2} k_2^{5/2}}{\sqrt{3} (k_1 + k_2)^6} - q \frac{2^{11} k_0^{3/2} k_2^{5/2}}{(k_0 + k_2)^5} \right\}\end{aligned}$$

und für die Energie

$$E = -H_{00} - \frac{\frac{3}{2} H_{01}^2}{H_{11} - H_{00}}.$$

Für die fünf Parameter werden nun wie in den Abschnitten I und II die für weit voneinander entfernte Atome günstigsten Parameter

$$k_0 = 2,6865; \quad k_1 = 0,6372; \quad k_3 = 1$$

gewählt und entweder $k_2 = k_1$, $k_4 = k_3$ gesetzt oder k_2 und k_4 optimalisiert, was zu $k_2 = 0,461$ und $k_4 = 0,813$ führt. Je nachdem erhält man dann

$$E = -7,917919 - 54,28/R^6$$

$$\text{oder} \quad E = -7,917919 - 71,21/R^6,$$

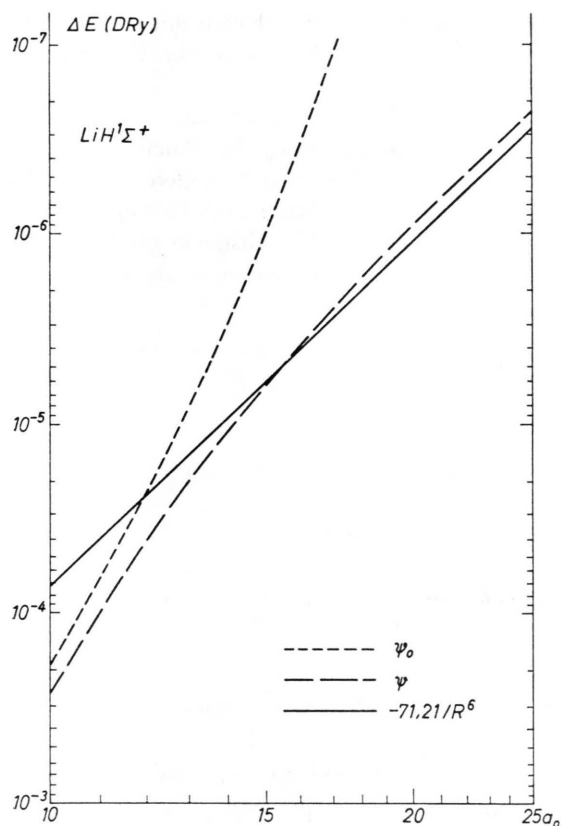
also für die van der Waals-Konstante

$$C = 54,28 \quad \text{bzw.} \quad 71,21.$$

Ein Vergleich mit anderen Ergebnissen für die van der Waals-Konstante ist vorläufig nicht möglich; denn andere störungstheoretische Berechnungen von C liegen nicht vor und ebensowenig MO- oder VB-Arbeiten, die über $10 a_{\text{Bohr}}$ hinausgehen. Nach der Buckingham-Formel abgeleitete van der Waals-Konstanten bekommen Werte zwischen 40 und 80, weil die Angaben für die Polarisierbarkeit des Li-Atoms sehr stark schwanken.

Für einige Atomabstände und die etwas geänderten Parameter

^{3a} a) J. N. BELIAEV u. V. B. LEONAS, Dokl. Akad. Nauk SSSR **173**, 306 [1967]; I. AMDUR u. A. L. HARKNESS, J. Chem. Phys. **22**, 664 [1954]. — b) S. SENGUPTA u. A. MUKHERIJ, Phys. Rev. **166**, 36 [1968]. — c) J. C. SLATER u. J. G. KIRKWOOD, Phys. Rev. **37**, 682 [1931]. — d) M. KARPLUS u. H. J. KOLKER, J. Chem. Phys. **41**, 3955 [1961]. — e) B. J. RANSIL, J. Chem. Phys. **34**, 2106 [1961].



$$k_0 = 2,6864, \quad k_1 = k_2 = 0,6375, \quad k_3 = k_4 = 1$$

wurde die Energie für die Überlagerung von ψ_0 , ψ_1 , ψ_2 exakt berechnet. Es ergab sich bei

R	10	15	17	19	25 $\cdot a_{Bohr}$
$-E + E_\infty$	258,52	5,94	2,43	1,20	$0,22 \cdot 10^{-6}$

wobei $E_\infty = E(Li) + E(H) = -7,917\,917\,37$ ist. Die Abb. 2 zeigt wie Abb. 1 die Energie bei Verwendung von ψ_0 allein, bei Berücksichtigung von ψ_0 , ψ_1 , ψ_2 und den Verlauf von $71,21/R^6$. Erst ab etwa $18 a_{Bohr}$ ist gemäß der Abb. die van der Waals-Energie für die Bindung zwischen einem Li- und einem H-Atom maßgeblich.

Es wurden die Integralprogramme von H. GRÜN und R. ALBAT benutzt. Wir danken für die freundliche Bereitstellung der Programme.

Abb. 2. Energie des LiH-Moleküls im v. d. Waals-Gebiet; ----- Energie für ψ_0 allein; - · - · - Energie für die Überlagerung von ψ_0 , ψ_1 , ψ_2 ; ——— = $-71,21/R^6$.