

# Die Moleküle H<sub>2</sub>, He<sub>2</sub> 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. H<sub>2</sub>-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 H<sub>2</sub>-Moleküls genügt dann die Verwendung der folgenden drei Funktionen<sup>1</sup>

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

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

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

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<sub>0</sub> wird später = 1 gesetzt, d. h. gleich dem optimalen Wert für weit voneinander entfernte Kerne; k<sub>1</sub> wird ebenfalls = 1 gesetzt oder optimiert. Die Energiematrix für die drei Funktionen ψ<sub>0</sub>, ψ<sub>1</sub>, ψ<sub>2</sub> ergibt sich bei Vernachlässigung aller mit einer stärkeren Potenz als R<sup>-3</sup> und natürlich auch aller exponentiell gegen Null gehender Terme zu

	ψ <sub>0</sub>	ψ <sub>1</sub>	ψ <sub>2</sub>
ψ <sub>0</sub>	-2 k <sub>0</sub> + k <sub>0</sub> <sup>2</sup>	2 <sup>11</sup> $\frac{k_0^3 k_1^5}{\sigma^{10} R^3}$	$\sqrt{2} \cdot 2^{10} \frac{k_0^3 k_1^5}{\sigma^{10} R^3}$
ψ <sub>1</sub>	$2^{11} \frac{k_0^3 k_1^5}{\sigma^{10} R^3}$	-k <sub>1</sub> + k <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-
ψ <sub>2</sub>	$\sqrt{2} \cdot 2^{10} \frac{k_0^3 k_1^5}{\sigma^{10} R^3}$	-	-k <sub>1</sub> + k <sub>1</sub> <sup>2</sup>
R = Kernabstand	σ = k <sub>0</sub> + k <sub>1</sub>		

<sup>1</sup> 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<sup>-3</sup> bzw. R<sup>-6</sup> abfallender Terme (diese Vernachlässigung liefert einfache 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<sub>0</sub> = 1 und k<sub>1</sub> = 1

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

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

und bei k<sub>0</sub> = 1 und dem optimalen k<sub>1</sub> = 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

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

ergibt. Mit dem Ziel, ein Bild vom Verhalten der Energie auch im Übergangsgebiet 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<sub>0</sub>, ψ<sub>1</sub>, ψ<sub>2</sub> mit k<sub>0</sub> = 1 und dem numerisch bequemeren Parameter k<sub>1</sub> = 1 exakt berechnet. Das Ergebnis war

Abstand	8	10	12	15	· a <sub>Bohr</sub>
Energie	-1	-41,132	-6,728	-2,082	-0,539 · 10 <sup>-6</sup> 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



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

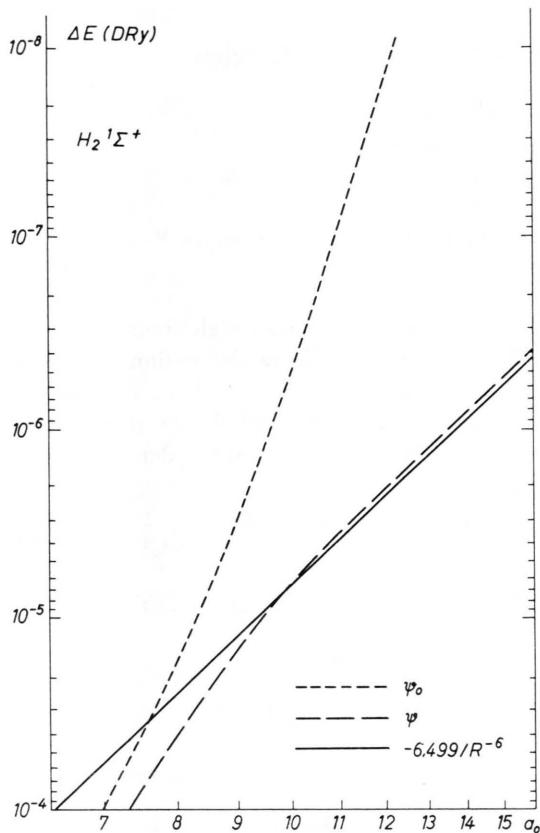


Abb. 1. Energie des  $H_2$ -Moleküls im v. d. Waals-Gebiet; —— Energie für  $\psi_0$  allein; —— Energie für die Überlagerung von  $\psi_0$ ,  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ; —————  $= 6,499/R^6$ .

und LONDON<sup>2a</sup>. Die sehr genaue Arbeit von PAULING und BEACH<sup>2b</sup> 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<sup>2c</sup>. Sie berechneten den  $^1\Sigma_g^+$ - und den  $^3\Sigma_u^+$ -Zustand des  $H_2$ -Moleküls bis  $10 \text{ } a_{\text{Bohr}}$ , 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

<sup>2</sup> 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];

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

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

	$\psi_0$	$\psi_1$	$\psi_2$
$\psi_0$	$-\frac{27}{4} k_0 + 2 k_0^2$	$\frac{2^{12} k_0^3 k^5}{\sigma^{10} R^3}$	$\sqrt{2} \frac{2^{11} k_0^3 k^5}{\sigma^{10} R^3}$
$\psi_1$	$\frac{2^{12} k_0^3 k^5}{\sigma^{10} R^3}$	$-4 k_0 - k + k_0^2 + k^2$ $- \frac{k^5(3 k_0 + k)}{\sigma^5} + \frac{56}{3} \frac{k_0^3 k^5}{\sigma^7}$	—
$\psi_2$	$\sqrt{2} \frac{2^{11} k_0 k^5}{\sigma^{10} R^3}$	—	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

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

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  $C$

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

B. KOCKEL, Z. Naturforsch. **11a**, 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<sup>3a</sup> finden  $C = 1,64$ . In der Arbeit von SENGUPTA und MUKHERJI<sup>3b</sup> 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<sup>3c</sup>, ergeben Werte von  $C = 1,59$ .

KARPLUS und KOLKER<sup>3d</sup> 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 He<sub>2</sub> berechnet, hat RANSIL<sup>3e</sup> 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 analogen 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  $k_0, k_1, k_2, k_3, k_4$

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

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<sub>0</sub>“ 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,

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

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

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  $k_4$  optimiert, was zu  $k_2 = 0,461$  und  $k_4 = 0,813$  führt. Je nachdem erhält man dann

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

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

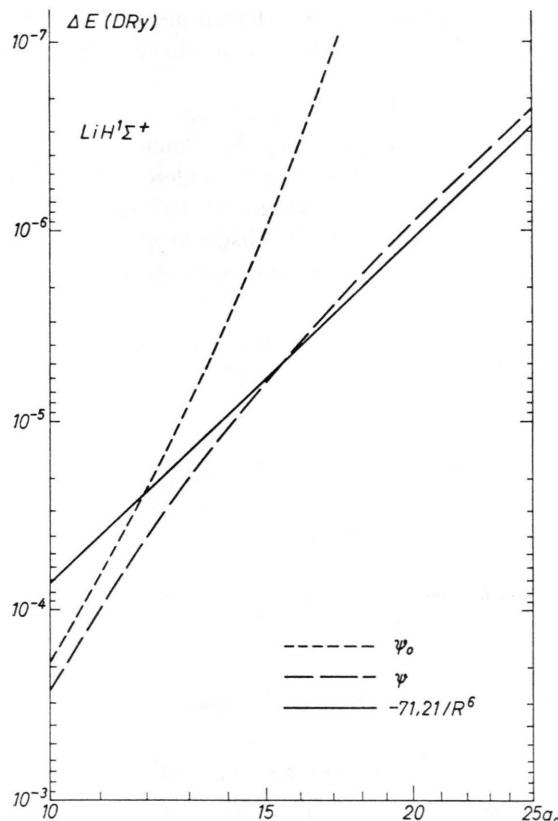
also für die van der Waals-Konstante

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

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

<sup>3</sup> 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. MUKHERJI, 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  $\psi_0$ ,  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  exakt berechnet. Es ergab sich bei

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

wobei  $E_\infty = E(\text{Li}) + E(\text{H}) = -7,917\,917\,37$  ist. Die Abb. 2 zeigt wie Abb. 1 die Energie bei Verwendung von  $\psi_0$  allein, bei Berücksichtigung von  $\psi_0$ ,  $\psi_1$ ,  $\psi_2$  und den Verlauf von  $71,21/R^6$ . Erst ab etwa  $18 a_{\text{Bohr}}$  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  $\psi_0$  allein; - - - - Energie für die  
Überlagerung von  $\psi_0$ ,  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ ; ————— =  $-71,21/R^6$ .