

Zur Anwendbarkeit der Mindo/3-Methode auf die Untersuchung von Grundzustandsreaktionen

Jörg Fleischhauer

Lehrgebiet für Theoretische Chemie
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule
Aachen

(Z. Naturforsch. **32a**, 1564—1565 [1977];
eingegangen am 5. November 1977)

*On the Applicability of the Mindo/3-Method
for the Study of Groundstate reactions*

An ab initio calculation of the H₂-binding-energy is compared with the results of the Mindo/3¹-Theory with and without configuration interaction to study the applicability of this semiempirical Method for the description of bond-breaking.

Im folgenden soll am Beispiel der Dissoziation des H₂-Moleküls in zwei H-Atome — das ist neben der Dissoziation des H₂⁺ in ein H-Atom und ein Proton die einfachste chemische Grundzustandsreaktion — die Frage untersucht werden, inwieweit die von Dewar und Mitarbeitern entwickelte Mindo/3-Methode in der Lage ist, das Brechen einer Bindung zumindest qualitativ „richtig“ zu beschreiben. Sollte sie hier versagen, so kann man auch nicht erwarten, daß sie bei komplizierten Reaktionen erfolgreicher ist.

Bekanntlich ist es nicht möglich, mit einer Slater-Determinanten, die mit den Spinmolekülorbitalen $\sigma\alpha$ und $\sigma\beta$ gebildet wird ($\sigma = N(1S_1 + 1S_2)$), N = Normierungsfaktor, $1S_1$ und $1S_2$ sind die an den beiden H-Atomen lokalisierten $1S$ -Atomfunktionen, die Energie des H₂-Moleküls für alle zwischenatomaren Abstände gleich gut zu beschreiben. So erhält man für $R = \infty$ nicht etwa $E = 2E_{1S}$, also die Energie zweier isolierter H-Atome im Grundzustand, sondern $E = 2E_{1S} + \frac{1}{2}J_{SS}$ mit

$$J_{SS} = \iint \frac{1S(1)^2 \cdot 1S(2)^2}{r_{12}} dV_1 dV_2 = \frac{5}{8} \xi$$

und $E_{1S} = +\frac{1}{2}\xi^2 - \xi$

(ξ = Slater-Exponent der $1S$ -Funktion).

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fleischhauer, Lehrgebiet für Theoretische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Templergraben, D-5100 Aachen.

Für $\xi = 1$ (Slater-Exponent der isolierten $1S$ -Atomfunktion) bekommt man also in atomaren Einheiten für $R = \infty$, $E = -(11/16)$ anstelle von -1 . Optimiert man den Slater-Exponenten ($\xi_{\text{opt}} = 27/32$), so erhält man $E = -(11,39/16)$, also nur eine geringfügige Verbesserung.

Zu einer guten Beschreibung der Energie des H₂-Moleküls für alle Abstände gelangt man, indem man die Wellenfunktionen im Rahmen der Konfigurationswechselwirkung (CI) als eine Linearkombination mehrerer Slater-Determinanten ansetzt.

Die Ergebnisse einer derartigen Rechnung für die negativen Bindungsenergie ($-BE(R)$) des H₂-Moleküls von McLean, Weiss u. Yoshimine² sind in der Spalte 1 der Tabelle für einige zwischenatomare Abstände zusammengestellt.

Berechnet man mit Hilfe der eingeklammerten Werte die Kraftkonstante (6.15 m Dyn/Å), so ergibt sich die folgende Morsekurve für die negative Bindungsenergie:

$$-BE(R) = -4,5431 \\ + 4,5431 (1 - e^{-1,0877(R-1,4)})^2$$

Die mit ihr berechneten Werte sind in der Spalte 2 aufgeführt. Man erkennt, daß im Bereich von 1 bis 3 a.U. (mehr als doppelter Gleichgewichtsabstand) die McLean-Werte durch sie mit einem Fehler von maximal nur 3% Abweichung sehr gut reproduziert werden können.

In der 3. Spalte sind die mit der Mindo/3-Methode erhaltenen Ergebnisse eingetragen. Der Minimumwert stimmt nahezu exakt mit dem Wert von McLean überein. Bei einem Abstand von 2 a.U. (1½-fache Bindungsdehnung) ist die Mindo-Bindungsenergie auf 70%, die von McLean auf 78% gesunken. Die Übereinstimmung ist also befriedigend.

Bei $R = 3$ a.U. ist die Mindo-Bindungsenergie jedoch entsprechend dem eingangs Gesagten (Eindeterminantenrechnung) bereits positiv geworden.

Mit der Kraftkonstanten 7,44 m Dyn/Å, die sich aus den eingeklammerten Mindo/3-Werten ergibt, ist die Morsekurve der negativen Bindungsenergie

$$-BE(R) = -4,5122 \\ + 4,5122 (1 - e^{-1,2002(R-1,42)})^2$$

ermittelt worden (Spalte 4). Man sieht, daß auch hier die Übereinstimmung mit den Mindo/3-Werten bis 2 a.U. befriedigend ist. Für größere Abstände

Tab. 1. In den 6 Spalten sind die nach den verschiedenen Methoden (s. Text) erhaltenen negativen Bindungsenergien $-BE(R) = E_{\text{gesamt}}(R) - 2E_{1s}$ für verschiedene Abstände zusammengestellt. Die experimentelle Bindungsenergie für den Gleichgewichtsabstand ($R = 1.40$ a.U.) beträgt 4.746 eV.

R (aU)	1 McLean — BE (eV)	2 McLean Morse — BE (eV)	3 MINDO/3 — BE (eV)	4 MINDO/3 Morse — BE (eV)	5 MINDO/3 + Cl — BE (eV)	6 MINDO/3 + Cl Morse — BE (eV)
1.0	—3.1817	—3.1933	—2.6909	—2.5736	—5.8617	—5.9964
1.1	—3.8768	—3.8667	—3.5925	—3.5229	—6.7991	—6.8459
1.3	—4.4846	—4.4831	—4.4197	—4.4039	—7.7055	—7.7127
1.38	{ —4.5407 —4.5431 —4.5412 }	—4.5431	{ —4.5118 —4.5122 —4.5074 }	—4.5122	{ —7.8503 —7.8546 —7.8538 }	—7.8546
1.40						
1.42						
1.44						
1.46						
2.0	—3.5646	—3.4993	—3.1561	—3.3775	—6.7875	—6.6219
2.8	—1.7713	—1.7656	—0.4018	—1.5579	—4.4932	—3.9366
3.0	—1.4230	—1.4544	+0.18699	—1.2531	—4.0176	—3.3809

verläuft diese Morsekurve oberhalb der nach McLean ermittelten Morsekurve, weil die Mindo/3-Kraftkonstante (7,44) größer ist als die von McLean (6,15).

In der 5. Spalte sind schließlich die Ergebnisse zusammengestellt, die unter Berücksichtigung der Konfigurationen $(\sigma)^2$ und $(\sigma^x)^2$ erhalten wurden. Es überrascht nicht weiter, daß die Bindungsenergie im Minimum (1,44) größer ist als die mit der Konfiguration $(\sigma)^2$ erhaltene. Die Mindo/3-Methode ist ja so parametrisiert, daß mit einer Eindeterminantenrechnung $((\sigma)^2)$ die Bindungsenergie „gut“ herauskommt. Die Konfigurationswechselwirkung führt natürlich zu einer „Verbesserung“ der Bindungsenergie. In der Spalte 6 ist die mit der Kraftkonstanten 7,29 m Dyn/Å erhaltene Morsekurve der negativen Bindungsenergie wiedergegeben.

$$-BE(R) = -7,8546 + 7,8546(1 - e^{-0,9008(R-1,44)})^2.$$

Bei $R = 2$ a.U. ist die (Mindo/3 + Cl)-Bindungsenergie auf 86% (Mindo/3 auf 70%, McLean auf

78%), bei $R = 3$ a.U. auf 51% (McLean auf 31%) gesunken.

Es ergibt sich also, daß die Mindo/3-Methode (Eindeterminantenrechnung) bis zu etwa dem $1\frac{1}{2}$ -fachen des Gleichgewichtsbindungsabstandes die Bindungsverhältnisse befriedigend wiedergibt, darüber hinaus aber die Eindeterminantenrechnungen grundsätzlich anhaftenden Schwächen aufweist. Mindo/3 unter Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung ergibt viel zu große Bindungsenergien, die mit wachsendem Abstand prozentual nicht so stark abnehmen wie die „exakten“.

Um auch bei großen Abständen anwendbar zu sein, sollte daher die Mindo/3-Methode unter Ein-schluß der Konfigurationswechselwirkung neu parametrisiert werden. Darüber soll demnächst berichtet werden.

Diese Untersuchung ist u. a. durch Diskussionsbemerkungen von J. Hinze anläßlich des 13. Symposiums für Theoretische Chemie in Münster, 1977, angeregt worden. Dem Fonds der chem. Industrie sei an dieser Stelle für eine Sachbeihilfe gedankt.

¹ R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1285 [1975].

² A. D. McLean, A. Weiss u. M. Yoshimine, Rev. Mod. Phys. **32**, 211 [1960].