

MINDO/3-Parameter für die Bindungsenergie von H₂

Jörg Fleischhauer, G. Raabe und H. Thiele

Lehrgebiet für Theoretische Chemie
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **33a**, 1230–1231 (1978);
eingegangen am 27. Juli 1978

MINDO/3-Calculations of the dissociation of H₂

The results of an ab initio calculation of the H₂- and the exact values of the H₂⁺-binding-energies are compared with MINDO/3 values. The MINDO/3-parameters are then varied to give an optimal fit of the H₂-energies as functions of nuclear distance.

In Fortführung einer früheren Arbeit [1] interessierte uns die Frage, ob man mit Hilfe der MINDO/3-Theorie [2] in der Lage ist, durch geeignete Parameterwahl die Abstandsabhängigkeit der H₂-Bindungsenergie „richtig“ wiederzugeben.

In Spalte 1 der Tab. 1 sind die von Mc Lean [2] für verschiedene Abstände gefundenen Bindungsenergien für H₂ zusammengestellt. In den Spalten 2 und 3 stehen die entsprechenden Werte, die mit

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

Tab. 1. In den 7 Spalten sind die nach den verschiedenen Methoden (s. Text) erhaltenen Bedingungsenergien BE(R) = $-E_{\text{gesamt}}(R) + E_{\infty}$ für verschiedene Abstände zusammengestellt. In den drei letzten Zeilen sind die Summe der Fehlerquadrate bezogen auf die McLean bzw. Peek-Werte sowie die erhaltenen Gleichgewichtsabstände und die entsprechenden Bindungsenergien eingetragen.

R(a. U.)	1 McLean	2 MINDO/3 alte Parameter	3 MINDO/3 + CI alte Parameter	4 MINDO/3 + CI neue Parameter	5 Peek	6 MINDO/3 alte Parameter	7 MINDO/3 neue Parameter
	BE (eV)	BE (eV)	BE (eV)	BE (eV)	BE (eV)	BE (eV)	BE (eV)
1	3,1817	2,6902	2,7084	3,1786	— 1,3119	— 1,8921	— 0,1388
1,4	4,5431	4,5118	4,5789	4,5469	—	—	—
1,5	4,4999	4,4640	4,5509	4,5054	2,2400	1,6493	2,2848
2,0	3,5646	3,1561	3,4157	3,5648	2,7927	2,0140	2,3748
2,5	2,3842	1,3823	1,9806	2,3737	2,5530	1,6472	1,9881
3,0	1,4230	— 0,1870	0,9484	1,4147	2,1105	1,1880	1,5470
3,5	0,7707	— 1,4169	0,3902	0,7741	1,6559	0,8051	1,1598
4,0	0,3859	— 2,3339	0,1444	0,3980	1,2540	0,5252	0,8488
4,6	0,1569	— 3,1152	0,0394	0,1697	0,9235	0,3336	0,6103
5,0	0,0838	— 3,4996	0,0154	0,0941	0,6645	0,2077	0,4326
5,5	0,0377	— 3,8566	0,0041	0,0443	0,4689	0,1274	0,3031
6,0	0,0168	— 4,1294	0,0007	0,0205	0,3257	0,0771	0,2102
$\Sigma(\text{BE-BEMINDO/3})^2$:		72,058	0,861	$7,19 \cdot 10^{-4}$	0	4,953	2,79
R_0	1,40	1,42	1,425	1,40	2,0	1,88	1,77
BE (R_0)	4,5431	4,5122	4,5831	4,5469	2,7927	2,0370	2,4448

MINDO/3 ohne und mit Konfigurationswechselwirkung (CI) gefunden wurden*.

Die (MINDO/3 + CI)-Werte stimmen gut mit den Mc-Lean-Ergebnissen überein. Erst von größeren Abständen ($\sim 2,5$ a. U.) an, nehmen sie deutlich schneller ab als die „exakten“.

Wir haben nun versucht, durch Variation der Parameter ξ (Slater-Exponent der 1s-Funktion) sowie von β bzw. α , die in die Berechnung des Resonanzintegrals bzw. der Kernabstoßungsenergie eingehen, die Anpassung zu verbessern. Mit den Werten $\xi = 1,00474$ (MINDO/3 1,3), $\alpha = 2,54883$ (MINDO/3 1,48945) und $\beta = 0,16756$ (MINDO/3 0,24477) erhielten wir die Werte, die in der Spalte 4 der Tabelle eingetragen sind. Sie stimmen auch für große Abstände gut mit den Mc-Lean-Ergebnissen [3] überein. Der optimale ξ -Wert entspricht fast dem einer isolierten 1s-H-Funktion und der größere α -Wert bedeutet, daß innerhalb von MINDO/3 die Kernabstoßungsenergie ($K_A_{\text{MINDO/3}}$) „besser“ durch das Zweizentrenabstoßungsintegral γ als durch den „richtigen“ Ausdruck für die Kernabstoßungsenergie (K_A) approximiert wird:

$$K_A_{\text{MINDO/3}} = \gamma + (K_A - \gamma) e^{-\alpha R}.$$

* In der früheren Arbeit [1] sind die CI-Werte aufgrund eines Programmfehlers falsch berechnet worden. Einer der Autoren (J. Fleischhauer) bittet Herrn Dewar um Entschuldigung.

In der Tabelle sind weiterhin den exakten H_2^+ -Bindungsenergien (Spalte 5) [4] die mit den ursprünglichen (Spalte 6) und die mit den neuen Parametern (Spalte 7) berechneten Bindungsenergien gegenübergestellt. In beiden Fällen ist hier die Übereinstimmung wenig befriedigend.

Durch Hinzunahme eines 4. Parameters δ im Resonanzintegral (wie von Dewar vorgeschlagen)

$$\beta' = \beta + \frac{\delta}{R}$$

konnten wir zwar die Anpassung an die H_2 -Werte noch geringfügig verbessern. Die mit diesen Parametern berechneten H_2^+ -Bindungsenergien wurden aber wieder schlechter.

Die erhaltenen Ergebnisse für H_2 lassen erwarten, daß es sich zur Beschreibung von Energiehyperflächen lohnen wird, die über Eindeterminantenrechnungen ermittelten MINDO/3-Parameter unter Einbeziehung der Konfigurationswechselwirkung neu zu bestimmen.

- [1] J. Fleischhauer, Z. Naturforsch. **32a**, 1564 (1977).
[2] R. C. Bingham, M. J. C. Dewar u. D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975).

- [3] A. D. McLean, A. Weiss u. M. Yoshimine, Rev. Mod. Phys. **32**, 211 (1960).
[4] J. M. Peek, J. Chem. Phys. **43**, 3004 (1965).