

Eine vollständige CNDO/2-CI Berechnung von H_2O und H_2O^+

P. ROSMUS, J. VOJTÍK und V. KVASNÍČKA

Institut für Physikalische Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 2,
Máchova 7, Tschechoslowakei

Eingegangen am 29. Januar 1971

Full CNDO/2-CI Calculation on H_2O and H_2O^+

Using additional normal constants of motion of the CNDO-Hamilton operator, full CNDO/2-CI calculations of the ground and excited states for the molecules H_2O and H_2O^+ were performed.

Für die Moleküle H_2O und H_2O^+ wurde unter Verwendung von zusätzlichen Operatoren, die untereinander und mit dem CNDO-Hamiltonoperator kommutieren, eine vollständige CNDO/2-CI Berechnung des Grundzustandes und der angeregten Zustände durchgeführt.

Calculs complets CNDO/2-CI des états fondamentaux et excités des molécules H_2O et H_2O^+ , en utilisant des constantes normales du mouvement associées à l'hamiltonien CNDO.

1. Einleitung

Im Rahmen unserer theoretischen Untersuchungen über den Einfluß der Vernachlässigung von σ , π -Austauschintegralen in planaren Systemen [1] interessierten uns die Eigenschaften der Wellenfunktionen und der Eigenwerte bei einer exakten Lösung des CNDO/2-Eigenwertproblems.

In dieser Arbeit werden die in [1] abgeleiteten Beziehungen für eine vollständige Konfigurationswechselwirkung mit dem N -Elektronen CNDO/2-Hamiltonoperator auf die Beispiele H_2O und H_2O^+ angewandt. Die auf diese Art gewonnenen Ergebnisse werden mit den SCF-Ergebnissen, mit experimentellen Daten und einigen genaueren Berechnungen verglichen.

2. Theoretischer Teil

Der N -Elektronen CNDO-Hamiltonoperator kann für planare Systeme im Formalismus der zweiten Quantisierung als ein Sonderfall des approximativen Hamiltonoperators

$$H = H_\sigma + H_\pi + \sum_{\substack{p, p' \in \pi \\ q, q' \in \sigma}} \sum_{\omega, \omega' = \alpha, \beta} \langle pq | p'q' \rangle X_{p\omega}^+ X_{q\omega'}^+ X_{q'\omega'} X_{p'\omega} \quad (1)$$

aufgefaßt werden [1], wobei die σ - bzw. π -Spinorbitale als Einelektronen-Basis dienen. Der Operator H_π wirkt auf die π -Spinorbitale in jeder Determinante der CI-Wellenfunktion. Analog verhält sich auch der Operator H_σ . Die Summe schließt nur Coulombintegrale ein. Der Erzeugungsoperator $X_{p\omega}^+$ wirkt auf das

Produkt des Orbitals p mit der Spinfunktion ω , der Vernichtungsoperator $X_{p'\omega}$ auf das Produkt des Orbitals p' mit der Spinfunktion ω usw.

Aus der Form des approximativen Hamiltonoperators (1) lassen sich einige interessante Resultate herleiten:

1. Zum Hamiltonoperator (1) gehört ein erweiterter Satz von unter sich und mit dem Hamiltonoperator vertauschbaren Operatoren

$$S^2, S_z, N_\pi, S_\sigma^2, S_\pi^2. \quad (2)$$

Dabei stellt N_π den Operator der Gesamtzahl der π -Elektronen dar, S^2 und S_z sind die üblichen Spinoperatoren, und S_σ^2 bzw. S_π^2 ähneln dem Operator S^2 , wirken aber nur auf die σ - bzw. π -Spinorbitale der Slater-Determinanten in der CI-Wellenfunktion.

Der lineare Raum E des Hamiltonoperators (1) zerfällt deshalb in unter sich orthogonale und nicht in Wechselwirkung stehende Unterräume:

$$E = \sum E(S, S_z, N_\pi, S_\sigma, S_\pi). \quad (3)$$

Die einzelnen Unterräume sind durch die Eigenwerte der Operatoren (2) bestimmt, wobei über alle Argumente von E mit den Einschränkungen

$$0 \leq N_\pi \leq N, \quad |S_z| \leq S, \quad |S_\sigma - S_\pi| \leq S \leq S_\sigma + S_\pi$$

summiert wird.

2. Das Eigenwertspektrum des Hamiltonoperators (1) ist für die einzelnen Unterräume des Typs

$$\begin{aligned} E(x, y, N_\pi, S_\sigma, S_\pi) \\ |S_\sigma - S_\pi| \leq x \leq S_\sigma + S_\pi \\ |y| \leq x \end{aligned} \quad (4)$$

identisch. Es ist ausreichend, das Eigenwertspektrum, die Eigenfunktionen bzw. die spinlosen Dichtematrizen nur für einen dieser Räume zu berechnen.

3. Zur Konstruktion der CI-Matrix in den Unterräumen (3) genügt es, daß die Basisvektoren gleichzeitig Eigenfunktionen der Operatoren S_z, N_π, S_σ^2 und S_π^2 sind. Sie brauchen keine Eigenfunktionen des Operators S^2 zu sein. Derartige Funktionen haben den Vorteil, daß sie im allgemeinen eine einfachere Gestalt aufweisen. Die Lösungen des Eigenwertproblems sind in beiden Fällen identisch.

4. Für den Erwartungswert eines Einteilchenoperators gilt:

$$\langle \Omega \rangle_{AB} = \langle \psi_A | \Omega | \psi_B \rangle = \sum_{p,p'} \omega_{p,p'} \gamma_{p,p'}^{AB} \quad (5)$$

wobei $|\psi_{A,B}\rangle$ die Eigenfunktionen der Operatoren (2), $\omega_{p,p'}$ die Matrixdarstellung des Einteilchenoperators in der Orbitalbasis und $\gamma_{p,p'}^{AB}$ die Elemente der spinlosen Übergangsmatrix 1. Ordnung sind. Allgemein von Null verschiedene Elemente der spinlosen Übergangsmatrix erhält man nur dann, wenn die beiden Eigenfunktionen sich in $\Delta N_\pi = \pm 1$ unterscheiden bzw. sich in ΔN_π nicht unterscheiden. Außerdem müssen für $\Delta N_\pi = \pm 1, p \in \pi, p' \in \sigma$ bzw. $p \in \sigma, p' \in \pi$, für $\Delta N_\pi = 0$ $p, p' \in \pi$ bzw. $p, p' \in \sigma$ sein. Es kann gezeigt werden, daß im Fall $\Delta N_\pi = 0$ die Funktionen A, B von demselben Unterraum E sein müssen.

Eine ausführliche Beschreibung und Beweise sind in [1, 2] angeführt.

Tabelle 1. Die Eigenunterräume der vollständigen CNDO-CI Berechnung von H_2O (C_{2v} -Symmetrie)

$\tilde{X}^1 A_1 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^2 (4a_1) (2b_2)$			
$(S, R, N_\pi, S_\sigma, S_\pi)^a$	Dimension	$(S, R, N_\pi, S_\sigma, S_\pi)^a$	Dimension
$(0, A_1, 0, 0, -)$	9	$(1, A_2, 1, 3/2, 1/2)$	6
$(0, A_1, 2, 0, 0)$	28	$(1, B_1, 1, 1/2, 1/2)$	(20) ^b
$(0, A_2, 1, 1/2, 1/2)$	20	$(1, B_1, 1, 3/2, 1/2)$	4
$(0, B_1, 1, 1/2, 1/2)$	20	$(1, B_2, 0, 1, -)$	6
$(0, B_2, 0, 0, -)$	6	$(1, B_2, 2, 1, 0)$	24
$(0, B_2, 2, 0, 0)$	22	$(2, A_1, 2, 2, 0)$	3
$(1, A_1, 0, 1, -)$	4	$(2, A_2, 1, 3/2, 1/2)$	(6) ^b
$(1, A_1, 2, 1, 0)$	21	$(2, B_1, 1, 3/2, 1/2)$	(4) ^b
$(1, A_2, 1, 1/2, 1/2)$	(20) ^b	$(2, B_2, 2, 2, 0)$	2

^a R sind die irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C_{2v} ; $S, N_\pi, S_\sigma, S_\pi$ – sind die Eigenwerte der Operatoren (2).

^b Die Klammern bedeuten, daß zwischen allen Elementen der CI-Matrix dieses Unterraumes und den Elementen eines Unterraumes mit einer niedrigeren Multiplizität eine eindeutige Abbildung hergestellt werden kann.

Tabelle 2. Die Eigenunterräume der vollständigen CNDO-CI Berechnung von H_2O^+ (C_{2v} -Symmetrie, $S=1/2$)

$\tilde{X}^2 B_1 (2a_1)^2 (1b_2)^2 (3a_1)^2 (1b_1)^1 (4a_1) (2b_2)$			
$(S, R, N_\pi, S_\sigma, S_\pi)$	Dimension	$(S, R, N_\pi, S_\sigma, S_\pi)$	Dimension
$(1/2, A_1, 0, 1/2, -)$	20	$(1/2, B_1, 1, 0, 1/2)$	28
$(1/2, A_1, 2, 1/2, 0)$	39	$(1/2, B_1, 1, 1, 1/2)$	21
$(1/2, A_2, 1, 0, 1/2)$	22	$(1/2, B_2, 0, 1/2, -)$	20
$(1/2, A_2, 1, 1, 1/2)$	24	$(1/2, B_2, 2, 1/2, 0)$	36

Ferner sei bemerkt, daß diese Eigenschaften des Eigenwertproblems von Hamiltonoperator (1) nicht von der spezifischen Parametrisierung bzw. σ - und π -Skalenfaktoren [3, 4] abhängen, falls der approximative Operator die Form (1) beibehält.

In den Tabellen 1 und 2 sind die einzelnen Unterräume und ihre Dimensionen für eine vollständige CI bei H_2O und H_2O^+ angeführt. Wie aus den Tabellen 1 und 2 hervorgeht, führt die Anwendung aller unter sich und mit dem Hamiltonoperator vertauschbaren Operatoren einschließlich der räumlichen Symmetrie zu einer wesentlichen Vereinfachung des Problems.

3. Rechenmethode

Alle Berechnungen wurden mit dem CNDO/2 Modell-Hamiltonoperator und der ursprünglichen Parametrisierung [5] durchgeführt. Bei der Konstruktion der Basisvektoren, die die Ausnutzung der räumlichen Symmetrie und der in [1] abgeleiteten Vereinfachungen erlaubten, wurde von Molekülorbitalen ausgegangen, die für H_2O durch das Roothan-Verfahren [5, 6] und für H_2O^+ nach dem Longuet-Higgins, Pople-Verfahren [7] erhalten wurden.

Für H₂O und H₂O⁺ wurde ein starres Molekülgerüst mit $r_{\text{OH}} = 0,95721 \text{ \AA}$ und $\angle \text{HOH} = 104^\circ 30'$ angenommen. Das [FORTRAN IV] Programm für die IBM 7040 verwendet zur Berechnung der CI-Matrix die Slater-Regeln.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Eigenschaften des N -Elektronen CNDO-Hamiltonoperators können auch zu einigen *a priori* Aussagen über das vorliegende Eigenwertproblem ausgenutzt werden. Nach Tabelle 1 z. B. entsprechen alle Elemente der CI-Matrix im Unterraum $E(1, B_1, 1, 1/2, 1/2)$ des H₂O-Moleküls den Elementen des Unterraumes $E(0, B_1, 1, 1/2, 1/2)$. Zwischen den beiden Unterräumen liegt eine isomorphe Abbildung vor, deshalb ist das ganze Eigenwertspektrum für beide Unterräume identisch. Daher müssen die Zustände $\tilde{A}^1 B_1$ und $\tilde{a}^3 B_1$ entartet sein (Tabelle 5), und für beide Zustände resultiert in der AO-Basis auch eine identische spinlose Dichtematrix 1. Ordnung (Tabelle 3). Analog dazu stellt der Unterraum $E(2, A_2, 1, 3/2, 1/2)$ eine eindeutige Abbildung des Unterraumes $E(1, A_2, 1, 3/2, 1/2)$ dar, und das erste angeregte Quintett $\tilde{a}^5 A_2$ für H₂O ist im Rahmen der CNDO-Näherung mit einem Triplet $^3 A_2$ entartet (die Anregungsenergie beträgt nach CCI 21,008 eV). Bei größeren planaren Molekülen, die mehr π -Molekülorbitale aufweisen, kann eine derartige Analyse des CNDO-CI Problems nützlich sein, da die nachteilige Entartung von Funktionen mit verschiedener Multiplizität auf diese Weise vorausgesagt werden kann.

Für die Beurteilung der CNDO-Näherung war es von Interesse, die SCF-Ergebnisse mit den Ergebnissen einer vollständigen CI-Berechnung zu vergleichen.

Nach CCI sinkt bei H₂O die Grundzustandsenergie um $-0,769 \text{ eV}$. Bei Berücksichtigung aller einfach und doppelt angeregten Konfigurationen kommt es zu einer Energierniedrigung um $-0,762 \text{ eV}$ (d. h. 99,09% des CCI-Energiegewinnes im Rahmen von CNDO/2). Daraus geht eindeutig hervor, daß der Einfluß der dreifach und vierfach angeregten Konfigurationen für den Grundzustand von H₂O fast keine Rolle spielt. Die Überlappung der SCF-Wellenfunktion mit der CCI-Wellenfunktion beträgt 0,990589.

Tabelle 3 entnimmt man, daß für den Grundzustand von H₂O die Diagonalelemente der Dichtematrix in der AO-Basis nach der vollständigen Konfigurationswechselwirkung von den SCF-CNDO/2-Resultaten nur wenig abweichen. Das nach den vorgeschlagenen Näherungen [5] berechnete Dipolmoment

Tabelle 3. Elektronenverteilung in einigen Zuständen von H₂O

AO	$\tilde{X}^1 A_1$ CNDO	$\tilde{X}^1 A_1$ CNDO-CCI	$\tilde{A}^{1,3} B_1$ CNDO-CCI	$\tilde{B}^1 A_1$ CNDO-CCI
1s _H	0,8575	0,8685	1,0283	0,9779
1s _O	0,8575	0,8685	1,0283	0,9779
2s _O	1,6861	1,6942	1,8552	1,6662
2p _{xO}	1,1516	1,1382	1,2882	1,2288
2p _{yO}	1,4471	1,4305	1,7999	1,1491
2p _{zO}	2,0000	2,0000	1,0000	2,0000

unterscheidet sich kaum von demjenigen der SCF-Wellenfunktion, nähert sich aber mehr dem experimentellen Wert (Tabelle 4).

Die berechneten Übergangsenergien für die zwei niedrigsten Übergänge von H_2O sind den experimentellen Angaben und anderen Berechnungen in Tabelle 5 gegenübergestellt. Mit größter Wahrscheinlichkeit handelt es sich bei beiden angeregten Zuständen um Rydbergzustände, an denen auch die antibindenden Molekülorbitale [8, 18] beteiligt sind. Aus dem Vergleich des Dipolmoments für den Zustand \tilde{A}^1B_1 (Tabelle 4) mit dem Wert von Miller *et al.* [12] bzw. Hunt und Goddard III [13] folgt, daß die Basis der Valenzorbitale offenbar nicht in der Lage ist, die Ladungsverteilung in angeregten Zuständen des H_2O -Moleküls richtig zu beschreiben.

Wie Sichel und Whitehead [21] zeigten, lassen sich die Ionisierungspotentiale mit Hilfe des Koopmansschen Theorems im Rahmen der ursprünglichen CNDO/2-Methode nicht richtig wiedergeben. Für das erste Ionisierungspotential wurden folgende Werte erhalten: Nach dem Theorem von Koopmans 17,831 eV, ($E_{2B_1, \text{H}_2\text{O}^+} - E_{1A_1, \text{H}_2\text{O}}$) 15,493 eV (CNDO), und 17,767 eV (CNDO-CCI), wobei der experimentelle Wert bei 12,6 eV liegt. Dagegen ist aus Tabelle 6 ersichtlich, daß die Differenzen des ersten vertikalen Ionisierungspotentials mit den höheren vertikalen Ionisierungspotentialen [17] gut als Anregungsenergien des Radikalkations interpretiert werden können. Unsere Ergebnisse bestätigen auch die Ansicht von Baker *et al.* [19], daß das dritte Ionisierungspotential von H_2O nicht bei 16,3 eV [20] liegen kann.

Tabelle 4. Dipolmomente des Grundzustandes und der zwei niedrigsten angeregten Zustände von H_2O [in Debye]

	\tilde{X}^1A_1	\tilde{A}^1B_1	\tilde{B}^1A_1
CNDO	2,146		
CNDO-CCI	2,082	0,386	-0,305
Miller <i>et al.</i> [6]	2,01	1,97	
Experiment [22]	1,8		

Tabelle 5. Anregungsenergien für die zwei niedrigsten Übergänge von H_2O [in eV]

	\tilde{X}^1A_1	$(\tilde{A}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1)$	$(\tilde{a}^3B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1)$	$(\tilde{B}^1A_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1)$	$(\tilde{b}^3A_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1)$
CNDO	0	9,493	9,493	12,726	11,632
CNDO-CCI	-0,769	8,965	8,965	12,383	11,329
Horsley, Fink [8]					
ohne 3s AO		11,9	10,7	14,9	12,5
mit 3s AO		7,9	7,3	9,95	9,0
La Paglia [9]			5,22 ^a		6,81 ^a
Carol <i>et al.</i> [10]		7,68		10,68	
Lin, Duncan [11]		8,51		10,08	
Miller <i>et al.</i> [12]		6,5	6,12		
Hunt, Goddard III [13]		8,53	7,88	11,42	11,01
Bader, Gangi [14]			6,11		
Experiment		7,50 [15]	4,2 [16, 23]	10,16 [15]	9,81 [23]

^a Mittelwert.

Tabelle 6. Anregungsenergien für die zwei niedrigsten Übergänge von H₂O⁺ [in eV]

	\tilde{X}^2B_1	$(\tilde{A}^2A_1 \leftarrow \tilde{X}^2B_1)$	$(\tilde{B}^2B_2 \leftarrow \tilde{X}^2B_2)$
CNDO (nach [7])	0	2,420	5,339
CNDO-CCI	-0,495	2,355	5,368
nach Koopmans bei H ₂ O		1,569	3,591
Miller <i>et al.</i> [12]		1,9	6,5
Experiment [17]		2,12	5,94
		(vertikal)	(vertikal)

In Übereinstimmung mit der Deutung der experimentellen Angaben [17] stützt auch die CNDO/2-CCI Berechnung die Annahme, daß das erste Ionisierungspotential mit einem Elektronenentzug aus einem nichtbindenden Elektronenpaar verbunden ist. Für die zwei niedrigsten angeregten Zustände von H₂O⁺ resultieren nach CCI folgende Diagonalelemente der spinlosen Dichtematrix erster Ordnung in der MO-Basis von H₂O⁺:

$$\tilde{A}^2A_1 (2a_1)^{1,991} (1b_2)^{1,986} (3a_1)^{1,002} (1b_1)^{2,0} (4a_1)^{0,008} (2b_2)^{0,011}$$

bzw.

$$\tilde{B}^2B_2 (2a_1)^{1,995} (1b_2)^{0,992} (3a_1)^{1,990} (1b_1)^{2,0} (4a_1)^{0,011} (2b_2)^{0,009}.$$

Die schematische MO-Vorstellung bleibt in diesen Fällen auch noch nach der vollständigen Konfigurationswechselwirkung weitgehend erhalten. Dagegen führt die CCI-Berechnung zu der Schlußfolgerung, daß der Übergang $(1b_1)^2 \leftarrow (2a_1)^1$ nicht als dritter Übergang in Frage kommt.

5. Zusammenfassung

Bei zwei Systemen H₂O und H₂O⁺ wurden zur Faktorisierung der CNDO/2-CCI Matrix zusätzliche, unter sich und mit dem CNDO/2-Hamiltonoperator vertauschbare Operatoren herangezogen. Die numerischen Ergebnisse stimmen mit den in [1] formulierten Vertauschungsrelationen voll überein.

Nach CCI sinkt die Energie des Grundzustandes bei H₂O um -0,769 eV, wobei den größten Einfluß bi- und monoangeregte Konfigurationen aufweisen.

Für den Grundzustand von H₂O zeigte der Vergleich der Dichtematrizen der exakten Lösung des CNDO/2-Eigenwertproblems und der SCF-CNDO/2-Lösung, daß die vollständige CI-Rechnung nur eine geringe Änderung der SCF-Dichtematrix verursacht.

Die CNDO/2-Näherung ist nur begrenzt für die Interpretation der niedrigsten Übergänge bei H₂O, dagegen gut für die niedrigsten Subrydbergübergänge bei H₂O⁺ anwendbar. Aus den spinlosen Dichtematrizen für H₂O⁺ geht hervor, daß die schematische, bei der Interpretation der drei niedrigsten Ionisierungspotentiale oft verwendete MO-Vorstellung auch nach CCI ziemlich genau erhalten bleibt.

Für das freundliche Durchlesen des Manuskriptes danken wir den Herren Dr. J. Fabian, Dr. A. Mehlhorn und Dipl. Chem. J. Kuhn.

Für die gewährte Unterstützung sind wir den Herren Doz. R. Zahradník und Dr. M. Tomášek zu Dank verpflichtet.

Literatur

1. Vojtík, J., Kvasnička, V., Rosmus, P.: Chem. Physics Letters **9**, 323 (1971).
2. Kvasnička, V., Vojtík, J., Rosmus, P.: Collect. Czechoslov. Chem. Commun. (eingereicht zur Veröffentlichung).
3. Del Bene, J., Jaffe, H. H.: J. chem. Physics **48**, 1807 (1968).
4. Hofer, O. C., Hedges, R. M.: Chem. Physics Letters **6**, 67 (1970).
5. Pople, J. A., Segal, G. A.: J. chem. Physics **44**, 3289 (1966).
6. Roothaan, C. C. J.: Rev. mod. Physics **23**, 69 (1951).
7. Longuet-Higgins, H. C., Pople, J. A.: Proc. physic. Soc. (London) A **68**, 591 (1955).
8. Horsley, J. A., Fink, W. H.: J. chem. Physics **50**, 750 (1969).
9. La Paglia, S. R.: J. chem. Physics **41**, 1427 (1964).
10. Carroll, D. G., Armstrong, A. T., McGlynn, S. P.: J. chem. Physics **44**, 1865 (1966).
11. Lin, T. F., Duncan, A. B. F.: J. chem. Physics **48**, 866 (1968).
12. Miller, K. J., Mielczarek, S. R., Krauss, M.: J. chem. Physics **51**, 26 (1969).
13. Hunt, W. J., Goddard III, W. A.: Chem. Physics Letters **3**, 414 (1969).
14. Bader, R. F. W., Gangi, R. A.: Chem. Physics Letters **6**, 312 (1970).
15. Price, W. C.: J. chem. Physics **4**, 147 (1936).
16. Lewis, D., Hamill, W. H.: J. chem. Physics **51**, 456 (1969).
17. Brundle, C. R., Turner, D. W.: Proc. Roy. Soc. (London) **307** A, 27 (1968).
18. Harada, Y., Murrell, J. N.: Molecular Physics **14**, 153 (1968).
19. Baker, A. D., Brundle, C. R., Turner, D. W.: Int. J. Mass Spectry. Ion Physics **1**, 443 (1968).
20. Momigny, J., Goffart, C., D'Or, L.: Int. J. Mass Spectry. Ion Physics **1**, 53 (1968).
21. Sichel, J. M., Whitehead, M. A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **11**, 239 (1968).
22. McClellan, A. L.: Tables of experimental dipole moments. San Francisco: W. H. Freeman and Co. 1963.
23. Trajmar, S., Williams, W., Kuppermann, A.: J. chem. Physics **54**, 2274 (1971).

Dr. P. Rosmus
Institut und Zentrum für Theoretische Chemie
der Universität
BRD-6000 Frankfurt a. M., Robert-Mayer-Str. 11
Deutschland