

## NOTIZEN

## Über eine quantenmechanische Berechnung des Wassermoleküls

Von L. ZÜLICKE

Institut für Physikalische Chemie  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
Berlin-Adlershof  
(Z. Naturforsch. 19 a, 1016—1017 [1964]; eingegangen am 30. Mai 1964)

Die vorliegende Mitteilung berichtet über Ergebnisse einer ab-initio-AOC („atomic orbital configuration“)-Berechnung des Grundzustandes des Wassermoleküls (das Verfahren entspricht einer „valence bond“-Näherung mit Berücksichtigung polarer Strukturen); Grundlage der Behandlung ist ein minimaler Basis-Satz von Einelektron-Zustandsfunktionen der das Molekül bildenden Atome. Es kommt hierbei weniger auf die Werte der berechneten Moleküldaten absolut an — insbesondere für leichte Moleküle ist die Leistungsfähigkeit der konventionellen Methoden bei Verwendung minimaler Basis-Funktionssätze im wesentlichen bekannt —, das Augenmerk richtet sich vielmehr darauf, innerhalb der betrachteten Approximation spezielle Gesichtspunkte zu untersuchen und die bisher aus der Literatur bekannten Arbeiten an einigen Stellen zu ergänzen.

Der Ansatz  $\Psi$  für die Wellenfunktion der Elektronen im Felde des starren Kerngerüsts (nichtrelativistische, adiabatische Näherung), dessen geometrische Daten in den hier besprochenen Rechnungen zu  $R = 0,965 \text{ \AA}$  und  $\gamma = 104,45^\circ$  vorgegeben waren (siehe Abb. 1), wurde

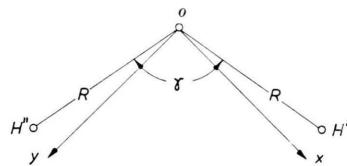


Abb. 1. Koordinatensystem.

aufgebaut aus antisymmetrischen Produkten orthogonaler lokalisierter Einelektron-(Ort-Spin)-Funktionen

$$\Phi'_K = AP \{ \varphi_{i_1} (1) \dots \varphi_{i_{10}} (10) \}, \quad i_v = i_v (K), \quad (1)$$

deren zur identischen Darstellung  $A_1$  der Symmetriegruppe  $C_{2v}$  und zum Gesamtspin  $S = 0$  gehörende Komponenten  $\Phi_K$  den Grundzustand des Moleküls beschreiben:

$$\Psi = \sum_K C_K \Phi_K. \quad (2)$$

Die Ortsanteile der Funktionen  $\varphi_{i_v}$  sind hierbei ortho-

<sup>1</sup> A. S. COOLIDGE, Phys. Rev. 42, 189 [1932].

gonale lineare Kombinationen der Glieder einer (nicht-orthogonalen) Minimalbasis von Einelektronfunktionen SLATERSchen Typs, bestehend aus den Funktionen der K-Schale und der L-Schale des O-Atoms und den beiden 1s-H-Funktionen:

$$(1s)_0: \quad o = \zeta_1^{3/2} \pi^{-1/2} \cdot e^{-\zeta_1 r},$$

$$(2s)_0: \quad s = (1 - (o | s)^2)^{-1/2} [s - (o | s) \cdot o], \quad s = \zeta_2^{5/2} (3 \pi)^{-1/2} \cdot r e^{-\zeta_2 r},$$

$$(o | s) = \int o s \, d\tau; \quad (3)$$

$$(2p)_0: \quad (p_x, p_y, p_z) = \zeta_2^{5/2} \pi^{-1/2} \cdot r e^{-\zeta_2 r} \cdot (x, y, z),$$

$$(1s)_{H'}: \quad h' = \pi^{-1/2} \cdot e^{-r}, \quad (1s)_{H''}: \quad h'' = \pi^{-1/2} \cdot e^{-r''}.$$

Bei der mit dem Ansatz (2) vorgenommenen Energievariation wurden alle Konfigurationen berücksichtigt, welche die K-Schale und zwei bestimmte Zustandsfunktionen für die einsamen Elektronenpaare am O-Atom doppelt besetzt enthalten. Diese Fixierung eines Rumpfes reduziert den Umfang der Rechnungen beträchtlich; die Wellenfunktion und damit auch die Elektronendichtevertteilung werden allerdings wesentlich von der Wahl der zur Beschreibung von Rumpf- und Valenzelektronen verwendeten Funktionen abhängen.

Mit einer solchen Einschränkung ergaben sich 12 Konfigurationen  $\Phi_K$ , deren anschauliche Bedeutung man etwa durch die in Abb. 2 dargestellten Schemata wiedergeben kann.

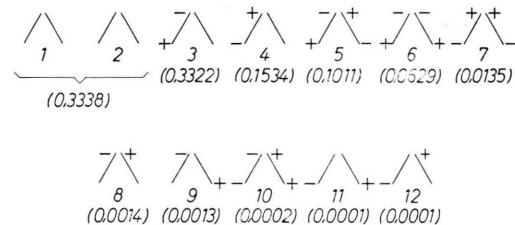


Abb. 2. Schematische Darstellung der Konfigurationen 1 bis 12; in Klammern angegeben die normierten Gewichte für die Wellenfunktion der Rechnung 3. Jedes nichtsymmetrische Schema ist durch sein Spiegelbild ergänzt zu denken.

Sämtliche molekularen Integrale wurden mit einer Genauigkeit von mindestens  $10^{-3}$  a. E. berücksichtigt, wobei der Berechnung der nichtelementaren mehrzentriegen Integrale eine Entwicklung für die 1s-Wasserstoff-Funktion zugrunde lag<sup>1, 2</sup>. Ein spezielles mathematisches Programm ermöglichte eine in Teilen automatische Integralberechnung; ebenfalls automatisch erfolgten die Umrechnung der Integrale bei linearer Transformation des Basissatzes sowie die Lösung der Eigenwertprobleme.

<sup>2</sup> C. A. COULSON u. M. P. BARNETT, Phil. Trans. Roy. Soc. A 243, 211 [1951].



In Tab. 1 sind einige Ergebnisse und die verfügbaren experimentellen Daten zusammengestellt.

Rechnung Nr.	Basis	$(E_0)_{\text{ber}}$ $(E_0)_{\text{exp}}$	Anzahl der Konfig.	$E_{\text{mol}}$ a. E.	$E_B$ <sup>3</sup> eV	Dipolmoment DEBYE
1	I	0,99228	7	-75,685	4,15	0,89
			12	-75,688	4,21	0,95
2	II	0,99237	7	-75,694	4,19	1,12
			12	-75,697	4,26	1,19
3			7	-75,699	4,32	1,73
			12	-75,702	4,41	1,65
Experiment:				-76,482 <sup>5</sup>	10,06 <sup>6</sup>	1,84 <sup>7</sup>

Tab. 1.

Es wurden zwei gleichartige Rechnungen (1 und 2) für unterschiedliche Werte der Parameter in den SLATER-Funktionen des O-Atoms durchgeführt: Basis I enthält nach den SLATERSchen Regeln gebildete Parameter, Basis II hingegen deren Optimalwerte<sup>8</sup>, d. h. solche, für die (unter der Voraussetzung, daß die Abschirmzahlen für 2s- und 2p-Funktionen gleich groß sind) die Energie des Grundzustandes des Sauerstoffatoms ein Minimum erreicht. Die Rechnungen 1 und 2 verwenden die unveränderten Sauerstoff-Einelektronenfunktionen – davon die Funktionen  $o$ ,  $s$  und  $p_z$  für den Rumpf –; bezüglich dieses Satzes und untereinander werden die Wasserstoff-1s-Funktionen so orthogonalisiert, daß ihr Symmetrieverhalten ungeändert bleibt. Der Rechnung 3 liegt eine symmetrisch orthogonalisierte<sup>9</sup> Basis mit gerichteten Sauerstoff-Hybridfunktionen<sup>10, 11</sup> zugrunde.

Die Werte der berechneten molekularen Größen weichen in dem erwarteten Maße von den experimentellen Daten ab; es wird insbesondere die Bindungsenergie, bei den Rechnungen 1 und 2 jedoch auch das Dipolmoment des Moleküls schlecht wiedergegeben. Gegenüber SLATERSchen Parametern (Basis I) ergibt die Verwendung von für das Sauerstoffatom optimalen Parametern (Basis II) etwas bessere Resultate. Eine geeignete Hybridisierung erniedrigt geringfügig die Gesamtenergie, ergibt aber, wie die berechneten Dipolmomente zeigen, eine erheblich verbesserte Molekül-Wellenfunk-

tion (Rechnung 3). Aus Tab. 1 entnimmt man, daß innerhalb der betrachteten Näherung der Aufbau des Moleküls im wesentlichen durch die ersten sieben der in Abb. 2 angegebenen Strukturen beschrieben wird, d. h. durch solche, die keinen Ladungsübergang zwischen den Bindungen enthalten.

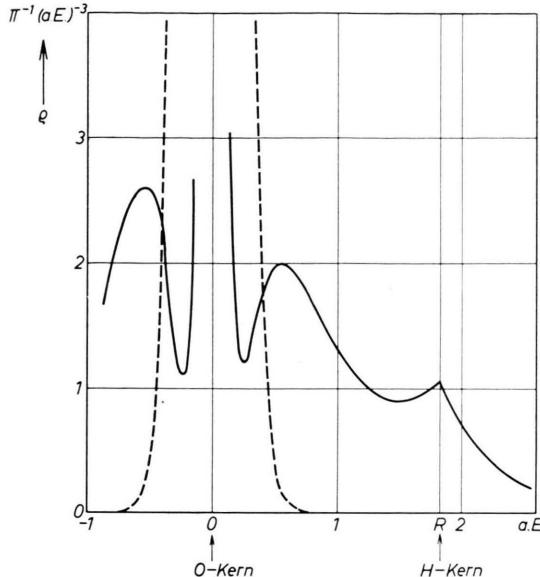


Abb. 3. Elektronendichte (gestrichelte Kurve: Verteilungsdichte  $\varrho_{1s}$  der beiden Sauerstoff-1s-Elektronen, ausgezogene Kurve: Verteilungsdichte  $\varrho'$  der übrigen 8 Elektronen) in Richtung einer O–H-Verbindungsleitung. Es ist  $\varrho_{1s} + \varrho' = \varrho(t)$ ;  $\int \varrho(t) dt = 10$ .

In Abb. 3 ist als Beispiel die Elektronendichte entlang einer O–H-Verbindungsleitung dargestellt, wie sie sich aus der Wellenfunktion zu Rechnung 3 ergibt.

Das Thema der Untersuchungen, deren Ergebnisse hier teilweise wiedergegeben wurden, stellte Herr Prof. Dr. B. KOCKEL – ihm und Herrn Prof. Dr. G. HEBER, der später freundlicherweise die weitere Betreuung übernahm, bin ich zu herzlichem Dank verpflichtet. Gleichfalls danken möchte ich den Herren Dipl.-Physikern D. HAGEL und E. HESS, mit denen gemeinsam ein Teil der Rechnungen durchgeführt wurde, sowie Herrn Dipl.-Math. MÜHLHAUSEN für die Aufstellung der benötigten Maschinenprogramme.

<sup>3</sup> Die Bindungsenergie  $E_B$  wurde erhalten als Differenz zwischen der Summe der Energien der getrennten Atome im Grundzustand und der Molekülenergie  $E_{\text{mol}}$ :

$$E_B = (E_0 + 2 \cdot E_H) - E_{\text{mol}};$$

der Berechnung der atomaren Energien  $E_0$  (Sauerstoff-Atom  $^3P$ ) und  $E_H$  (Wasserstoff-Atom) lag jeweils der für die entsprechende Molekülberechnung verwendete Basisatz zugrunde.

<sup>4</sup> C. W. SCHERR, J. N. SILVERMAN u. F. A. MATSEN, Phys. Rev. **127**, 830 [1962].

<sup>5</sup> Die „experimentelle“ molekulare Gesamtenergie läßt sich indirekt bestimmen als Summe der aus experimentellen

Daten (Ionisierungsenergien) ermittelten Grundzustandsenergien der getrennten Atome<sup>4</sup> abzüglich der experimentell gefundenen Werte für die Dissoziationsenergie und die Energie der Nullpunktsschwingung des  $H_2O$ -Moleküls<sup>6</sup>.

<sup>6</sup> G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Bde. 1 u. 2, D. van Nostrand Co., New York 1945 u. 1950.

<sup>7</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 1. Band, 3. Teil, Springer-Verlag, Berlin 1951.

<sup>8</sup> B. KOCKEL, Z. Naturforsch. **16a**, 1021 [1961].

<sup>9</sup> P.-O. LÖWDIN, J. Chem. Phys. **18**, 365 [1950].

<sup>10</sup> P. TORKINGTON, J. Chem. Phys. **19**, 528 [1951].

<sup>11</sup> R. McWEENY u. K. A. OHNO, Proc. Roy. Soc., Lond. A **255**, 367 [1960].