

# Eine Berechnung des Wassermoleküls

B. KOCKEL, D. HAMEL UND K. RUCKELSHAUSEN

Institut für Theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **20 a**, 26—29 [1965]; eingegangen am 5. Oktober 1964)

Das Wassermolekül wird nach der Valenzstrukturmethode mit Konfigurationswechselwirkung behandelt. Als Konfigurationen werden solche benutzt, die zwei Elektronen in der K-Schale, acht oder sieben oder sechs Elektronen in der L-Schale des Sauerstoffs, von diesen immer zwei als p-Elektronen in der zur Molekülebene senkrechten Richtung enthalten. Die Parameter der SLATER-Funktionen werden gleich den für freie Atome günstigsten Werten, der Kernabstand  $OH=1,8104$  a. E., der Molekülwinkel  $=105^\circ$  gewählt. Das Ergebnis zeigt Abb. 2.

## 1. Auswahl der benutzten Konfigurationen

Das Wassermolekül soll im folgenden nach der Valenzstrukturmethode mit Konfigurationswechselwirkung behandelt werden. Das benutzte Koordinatensystem soll gemäß Abb. 1 so liegen, daß die  $z$ -Ebene und die Ebene  $x=y$  die Symmetrieebenen des Moleküls sind. Die Zustandsfunktionen sollen aus Atomfunktionen des O-Atoms und der H-Atome

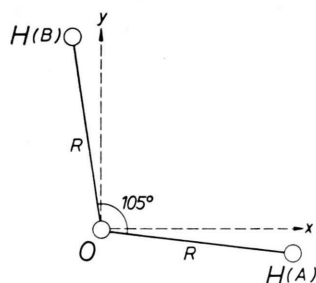


Abb. 1. Lage des Koordinatensystems.

aufgebaut und dabei  $1s$ -,  $2s$ - und  $2p$ -Funktionen beim Sauerstoff und  $1s$ -Funktionen beim Wasserstoff verwendet werden. In diesen sollen die Parameter unverändert diejenigen bleiben, die für die Grundzustände von Sauerstoff und Wasserstoff am günstigsten sind. Die verwendeten Funktionen zu-

gleich mit ihren Kurzbezeichnungen  $s_0$ ,  $s$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $A$ ,  $B$  sind danach

$$1s = s_0 = \sqrt{k_0^3/\pi} e^{-k_0 r}, \quad k_0 = 7,659;$$

$$2s = s = \text{Linearkombination von } \sqrt{k^5/3\pi} r e^{-kr} \text{ und } s_0, \text{ orthogonalisiert zu } s_0 \text{ und normiert, } k = 2,235;$$

$$2p_x = x = \sqrt{k^5/\pi} x e^{-kr},$$

$$2p_y = y = \sqrt{k^5/\pi} y e^{-kr},$$

$$2p_z = z = \sqrt{k^5/\pi} z e^{-kr},$$

$$1s\text{-Funktionen bei H: } A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A}; \quad B = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_B}.$$

Der Kernabstand  $OH$  und der Winkel  $HOH$  werden zu  $R=1,8104$  at. E. und  $105^\circ$  gewählt und nicht variiert.

Für den Aufbau der Zustandsfunktion des Moleküls werden die sechzehn Funktionen verwendet, die 1. Symmetrie gegenüber den beiden oben genannten Symmetrieebenen besitzen, die 2. zum Gesamtspin 0 gehören, die 3. höchstens zwei Elektronen bei den H-Atomen enthalten, bei denen 4. immer zwei  $1s$ - und zwei  $2p_z$ -Elektronen beim O-Atom vorhanden sind. Diese  $1s$ - und  $2p_z$ -Zustände brauchen deshalb in der folgenden Aufstellung, die die übliche Kurzschreibweise für SLATER-Determinanten benutzt (Funktionen vor dem Punkt zum einen, Funktionen nach dem Punkt zum anderen Spin) gar nicht mit aufgeschrieben zu werden.

$$\begin{aligned} (2s)^2(2p)^4 \quad \psi_1 &= |sxy \cdot sxy|, \\ (2s)^2(2p)^3H \quad \psi_2 &= \frac{1}{2} \{ |sxy \cdot sxB| - |sxy \cdot syA| + |sxB \cdot sxy| - |syA \cdot sxy| \}, \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} \{ |sxy \cdot sxA| - |sxy \cdot syB| + |sxA \cdot sxy| - |syB \cdot sxy| \}, \\ (2s)^2(2p)^2HH \quad \psi_4 &= \frac{1}{2} \{ |sxy \cdot sAB| - |sxB \cdot syA| - |syA \cdot sxB| + |sAB \cdot sxy| \}, \\ \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{12}} \{ |sxy \cdot sAB| + |sxB \cdot syA| + |syA \cdot sxB| + |sAB \cdot sxy| + 2|sxA \cdot syB| + 2|syB \cdot sxA| \}, \\ \psi_6 &= \frac{1}{2} \{ |sxA \cdot sxB| + |syB \cdot syA| + |syA \cdot syB| + |sxB \cdot sxA| \}, \end{aligned}$$



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 digitalized 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.

$$\begin{aligned}
(2s)^2(2p)^2H^+H^- \quad \psi_7 &= \frac{1}{2} \{ |sx A \cdot sy A| + |sy B \cdot sx B| + |sx B \cdot sy B| + |sy A \cdot sx A| \}, \\
\psi_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |sx A \cdot sx A| + |sy B \cdot sy B| \}, \\
\psi_9 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |sx B \cdot sx B| + |sy A \cdot sy A| \}, \\
(2s)(2p)^4H \quad \psi_{10} &= \frac{1}{2} \{ |sxy \cdot xy A| + |sxy \cdot xy B| + |xy B \cdot sxy| + |xy A \cdot sxy| \}, \\
(2s)(2p)^3HH \quad \psi_{11} &= \frac{1}{\sqrt{8}} \{ |sxy \cdot xAB| + |sxy \cdot yAB| - |sx B \cdot xxy A| + |sy A \cdot xxy B| \\
&\quad + |xAB \cdot sxy| + |yAB \cdot sxy| - |xy A \cdot sxB| + |xy B \cdot sy A| \}, \\
\psi_{12} &= \frac{1}{\sqrt{24}} \{ |sxy \cdot xAB| + |sxy \cdot yAB| + |sx B \cdot xxy A| - |sy A \cdot xxy B| \\
&\quad + |xAB \cdot sxy| + |yAB \cdot sxy| + |xy A \cdot sxB| - |xy B \cdot sy A| \\
&\quad + 2 |sx A \cdot xxy B| - 2 |sy B \cdot xxy A| - 2 |xy A \cdot sxy B| + 2 |xy B \cdot sxA| \}, \\
(2s)(2p)^3H^+H^- \quad \psi_{13} &= \frac{1}{2} \{ |sx B \cdot xxy B| - |sy A \cdot xxy A| - |xy A \cdot sxy A| + |xy B \cdot sxB| \}, \\
\psi_{14} &= \frac{1}{2} \{ |sx A \cdot xxy A| - |sy B \cdot xxy B| - |xy B \cdot sxy B| + |xy A \cdot sxA| \}, \\
(2p)^4HH \quad \psi_{15} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |xy A \cdot xxy B| + |xy B \cdot xxy A| \}, \\
(2p)^4H^+H^- \quad \psi_{16} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |xy A \cdot xxy A| + |xy B \cdot xxy B| \}.
\end{aligned}$$

Eine kurze Kennzeichnung der Eigenschaften dieser Funktionen enthält schon das linksstehende Konfigurationssymbol. Weiter ist noch zu bemerken, daß  $\psi_1$  die Neonkonfiguration darstellt, daß  $\psi_4$  den Bindungsverhältnissen im  $H_2$ -Molekül am besten entspricht, also Elektronenpaare  $(x, A)$  und  $(y, B)$  mit sich überlappenden Zustandsfunktionen und entgegengesetztem Spin enthält, daß  $\psi_4, \psi_5, \psi_6, \psi_{11}, \psi_{12}, \psi_{15}$  unpolare Zustände bedeuten, die anderen  $\psi$ -Funktionen ionischen Charakter haben. Die Wasserstoff-Funktionen  $A$  und  $B$  kann man in den sechzehn Funktionen unverändert verwenden, oder man kann sie zu  $s_0, s, x, y$  und symmetrisch zueinander orthogonalisieren. Im letzten Fall ist bei den verwendeten Parameterwerten

$$\begin{aligned}
\hat{A} &= 1,3138 A - 0,1511 B - 0,4705 x \\
&\quad + 0,1143 y - 0,6006 s - 0,0714 s_0, \\
\hat{B} &= 1,3138 B - 0,1511 A - 0,4705 y \\
&\quad + 0,1143 x - 0,6006 s - 0,0714 s_0. \quad (1)
\end{aligned}$$

Bei Verwendung von  $A$  und  $B$  sollen die Zustandsfunktionen des Moleküls unverändert  $\psi_1$  bis  $\psi_{16}$ , bei Verwendung von  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  sollen sie  $\hat{\psi}_1$  bis  $\hat{\psi}_{16}$  heißen. Die Faktoren  $\frac{1}{2}, 1/\sqrt{12}$  usw. geben bei  $\hat{\psi}_1$  bis  $\hat{\psi}_{16}$  normierte und zueinander orthogonale Funktionen, bei  $\psi_1$  bis  $\psi_{16}$  sind sie einfach für die weitere Rechnung bequeme Faktoren. Beim Verwenden aller sechzehn Funktionen hat man den Vorteil, daß man keine  $(2s)(2p)^2$ -Hybride beim Sauerstoffatom zu diskutieren braucht; denn der Satz von Funk-

tionen  $\psi_1$  bis  $\psi_{16}$  mit solchen Hybriden ist nur eine Umkombination der gleichen Funktionen ohne Hybridisierung.

## 2. Berechnung der Energie

Die Berechnung der Energie erfolgt nach dem Variationsverfahren, d. h. es wird eine obere Schranke der Energie durch Aufsuchen der sechzehn Koeffizienten  $c_1$  bis  $c_{16}$  zu  $\psi_1$  bis  $\psi_{16}$  bestimmt, für die der Energiemittelwert  $\bar{E}$  ein Minimum ist. Für den HAMILTON-Operator wird die BORN-OPPENHEIMER-Näherung verwendet: Kerne fest, nur COULOMB-Wechselwirkungen. Die Minimalisierung von  $\bar{E}$  erfordert die Lösung einer Säkulargleichung, in deren Elemente eine große Zahl von Ein-, Zwei- und Dreizentrenintegralen eingehen. Diese wurden, wo es möglich war, exakt, wo das nicht möglich war, mit Hilfe einer Kugelfunktionsentwicklung der H-Funktionen um das O-Atom als Zentrum und numerischer Integration berechnet. Die MULLIKEN-Approximation wurde wegen ihrer oft nur einstelligen Genauigkeit nicht benutzt. Die lange Tabelle dieser Integrale soll hier nicht veröffentlicht werden. Sie kann angefordert werden.

## 3. Ergebnisse

Für getrennte Atome O, H, H ergibt sich

$$E(O + 2H) = -75,540 \text{ at. E.}$$

Für die Neonkonfiguration ergibt sich

$$E(\psi_1) = -74,845 \text{ at. E.},$$

also ein Wert  $>E(O+2H)$  und damit für die Neonkonfiguration keine Bindung. Ebenso ergibt sich ein Energiewert über dem der getrennten Atome für den Zustand  $\psi_4$  allein

$$E(\psi_4) = -75,458 \text{ at. E.}$$

Man findet auch keine Bindung, wenn man die Funktion  $\psi$  mit zueinander orthogonalen  $(2s)(2p)^2$ -Hybriden  $s', x', y'$  bildet, die so beschaffen sind, daß die bevorzugte Richtung von  $s'$  in der  $(-1, -1, 0)$ -Richtung liegt und  $x', y'$  die Richtungen nach den Wasserstoffatomen  $A$  und  $B$  bevorzugen. Es ergibt sich

$$E(\psi_4, \text{hybr.}) = -75,471 \text{ at. E.}$$

Diese drei Ergebnisse für  $\psi_1$ ;  $\psi_4$ ;  $\psi_4, \text{hybr.}$  waren auch zu erwarten; denn die beiden Funktionen  $\psi_4$  und  $\psi_4, \text{hybr.}$  bedeuten einen unpolaren Zustand, während die Neonkonfiguration den ionischen Charakter der Verhältnisse im Wassermolekül sicher übertreibt.

Bildet man eine Linearkombination der Funktionen  $\hat{\psi}_1$  bis  $\hat{\psi}_9$ , also nur der Zustände, die zwei  $(2s)$ -Elektronen beim O-Atom enthalten, so erhält man

$$E(\hat{\psi}_1 \dots \hat{\psi}_9) = -75,680 \text{ at. E.}$$

Da dabei einige der Funktionen nur mit sehr kleinen Koeffizienten auftreten, ist es anschaulicher und übersichtlicher, man bildet eine Linearkombination nur aus den dabei am stärksten beteiligten Zuständen  $\hat{\psi}_1, \hat{\psi}_2, \hat{\psi}_4, \hat{\psi}_9$ . Man findet so

$$\chi_1 = 0,5801 \hat{\psi}_1 + 0,7191 \hat{\psi}_2 + 0,3614 \hat{\psi}_4 + 0,1255 \hat{\psi}_9,$$

$$E(\chi_1) = -75,676 \text{ at. E.},$$

Dipolmoment zu  $\chi_1 = +0,535 \text{ at. E.} = 1,36 \text{ Debye.}$

Die volle Linearkombination von  $\hat{\psi}_1$  bis  $\hat{\psi}_{16}$  ergibt

$$E(\hat{\psi}_1 \dots \hat{\psi}_{16}) = -75,703 \text{ at. E.}$$

Auch hier sind nur wenige Funktionen mit größeren Koeffizienten beteiligt, so daß es übersichtlicher ist, nur sie allein zu verwenden. Man findet

$$\chi_2 = 0,5921 \hat{\psi}_1 + 0,7038 \hat{\psi}_2 - 0,0513 \hat{\psi}_3 + 0,3552 \hat{\psi}_4 + 0,1453 \hat{\psi}_9 + 0,0654 \hat{\psi}_{10},$$

$$E(\chi_2) = -75,694 \text{ at. E.},$$

Dipolmoment zu  $\chi_2 = 0,576 \text{ at. E.} = 1,46 \text{ Debye.}$

Die folgende Abb. 2 stellt das Ergebnis für die Energie zugleich mit den experimentellen Werten dar. Man erkennt, daß sich hier wie bei anderen Molekülberechnungen mit nur wenigen Konfigurationen die Bindungsenergie nur sehr schlecht zu 44% des experimentellen Wertes ergibt, so daß man aus der gefundenen Zustandsfunktion nur qualita-

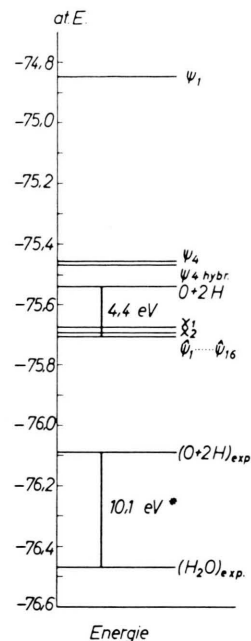


Abb. 2. Energie des Wassermoleküls.

\* 9,49 eV Dissoziationsenergie + 0,57 eV Nullpunktsenergie

tive Hinweise auf das Entstehen der Bindung und den Aufbau des Moleküls entnehmen kann. Für solche Hinweise seien die Eigenschaften der Funktion  $\chi_2$  noch etwas diskutiert. In der obigen Form als Überlagerung von  $\hat{\psi}_1, \hat{\psi}_2, \hat{\psi}_3, \hat{\psi}_4, \hat{\psi}_9, \hat{\psi}_{10}$  ist ihre Bedeutung noch unübersichtlich, da dabei die wenig anschaulichen Funktionen  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  auftreten. Rechnet man deshalb die Zustandsfunktion  $\chi_2$  mit Hilfe der Beziehungen (1) um, so erhält man

$$\begin{aligned} \chi_2 = & 0,6090 \psi_4 + 0,3723 \psi_2 + 0,2508 \psi_9 \\ & - 0,1620 \psi_3 + 0,0760 \psi_{10} + 0,0705 \psi_7 \\ & + \psi_1, \psi_5, \psi_6, \psi_8 \text{ mit Koeffizienten } < 0,05, \end{aligned}$$

also eine eindeutige Bevorzugung der unpolaren Konfiguration  $\psi_4$ , dazu eine wesentliche Beteiligung der polaren Funktion  $\psi_2$ , bei der der Sauerstoff negativ geladen ist und ein bindendes Paar  $(x, A)$  bzw.  $(y, B)$  auftritt und schließlich noch einen stär-

keren Anteil der Funktion  $\psi_9$ , in der die Wasserstoffatome zu Ionen  $H^+$  und  $H^-$  geworden sind.

Bei einem Vergleich mit einigen jüngeren Arbeiten über das Wassermolekül ergab sich zunächst, daß eine Rechnung von ZÜLICHE<sup>1</sup>, in der die Funktionen  $\psi_1$  bis  $\psi_9$  und drei weitere für Zustände mit drei oder vier Elektronen bei den Wasserstoffatomen verwendet wurden, zu ungefähr den gleichen Ergebnissen führt. Eine sehr ausführliche Arbeit von McWEENY und OHNO<sup>2</sup>, Integralwerte von ELLISON und SHULL<sup>3</sup> benutzend, führte zu besseren Werten für die Bindungsenergie. Die von diesen Autoren benutzte Zustandsfunktion ist, wenn man sie in die hier verwendete Bezeichnung umschreibt, eine Linearkombination der Funktionen  $\psi_1$  bis  $\psi_{16}$  und einiger weiterer Zustände, bei denen sich drei oder vier Elektronen bei den H-Atomen befinden. Ihr einparametriger Ansatz, als "bond orbital method" bezeichnet, bei dem alle Koeffizienten der eingehenden Zustandsfunktionen abhängig von nur einem Para-

meter  $\lambda$  auftreten und nur  $\lambda$  variiert wird, führt schon zu einer Bindungsenergie von 5,1 eV. Ein entsprechender zweiparametriger Ansatz mit  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ , "modified electron pair method" genannt, ergibt 6,1 eV. Ein möglicher Grund für diese besseren Werte ist ihre andere Wahl für die SLATER-Parameter der Sauerstoffzustände:  $k_0 = 7,7$ ;  $k = 2,275$ . Sehr wahrscheinlich ist es aber nicht, daß die kleinen Änderungen von 7,659 auf 7,7 und von 2,235 auf 2,275 eine so große Verbesserung für die Bindungsenergie geben. Eine LCAO-MO-CI-Arbeit von BOYS, COOK, REEVES und SHAVITT<sup>4</sup> ergab bei 30 eingehenden Konfigurationen eine Bindungsenergie von

$$(-75,5628 \text{ für } O + 2 H) - (-75,7763 \text{ für } H_2O) = 0,2135 \text{ at. E.} = 5,8 \text{ eV.}$$

Dieses Ergebnis läßt es als sehr plausibel erscheinen, daß man bei Verwendung von nur 9 oder 12 oder 16 Konfigurationen nur Bindungsenergien zwischen 4 eV und 5 eV erreicht.

<sup>1</sup> L. ZÜLICHE, Z. Naturforschg. **19 a**, 1016 [1964].

<sup>2</sup> R. McWEENY u. K. A. OHNO, Proc. Roy. Soc., Lond. **255**, 367 [1960].

<sup>3</sup> F. O. ELLISON u. H. SHULL, J. Chem. Phys. **23**, 2348 [1955].  
F. O. ELLISON, J. Chem. Phys. **23**, 2358 [1955].

<sup>4</sup> S. F. BOYS, G. B. COOK, C. M. REEVES u. I. SHAVITT, Nature, Lond. **178**, 1207 [1956].