

Eine Berechnung des H_2O -Moleküls*

D. HAMEL

Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen

(Z. Naturforsch. **22 a**, 176—182 [1967]; eingegangen am 26. November 1966)

Das H_2O -Molekül wird nach der Valenzstrukturmethode mit Konfigurationswechselwirkung behandelt. Für den Aufbau der Zustandsfunktion wird eine Minimalbasis von einfachen oder linear kombinierten SLATER-Funktionen gewählt. Als Konfigurationen werden solche benutzt, die beim Sauerstoffkern stets zwei 1s-Elektronen sowie zwei 2p-Elektronen in der zur Molekülebene senkrechten Richtung enthalten. Neben der ausführlichen Berechnung des Grundzustandes werden Rechnungen zu allen auftretenden Kombinationen von Symmetrie und Gesamtspin durchgeführt. Zu den besten Näherungen werden außer der Gesamtenergie auch Zustandsfunktionen mit einer graphischen Darstellung der Elektronendichte in der Molekülebene, Dipolmomente und Kernschwingungsfrequenzen angegeben.

I. Konfigurationen

Den Symmetrieeigenschaften des HAMILTON-Operators entsprechend, kann eine approximative Zustandsfunktion zum H_2O -Molekül nach dem Betrag des Gesamtspins S und der Spinkomponente S_z , sowie nach einer der vier irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{2v} festgelegt werden. Als Konfigurationen werden solche benutzt, die beim Sauerstoffkern stets zwei 1s-Elektronen sowie zwei 2p-Elektronen in der zur Molekülebene senkrechten Richtung enthalten. Diese Annahme beschränkt die Anzahl der möglichen Symmetrietypen auf zwei, die mit A bzw. B bezeichnet werden. Das benutzte Koordinatensystem soll gemäß Abb. 1 so liegen, daß die z -Ebene

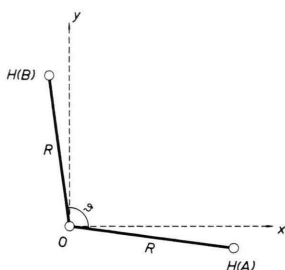


Abb. 1. Lage des Koordinatensystems.

und die Ebene $x=y$ die Symmetrieebenen des Moleküls sind. Der auf die Raumkoordinaten bezogene Anteil der Einelektronenfunktionen soll durch ortho-normierte atomare SLATER-Funktionen bzw. durch Linearkombinationen solcher Funktionen wiedergegeben werden. Für die 7 in eine Minimalbasis eingehenden Funktionen werden die Kurzbezeich-

* Auszug aus D 26.

* sxy	sxA	sxB	syA	syB	sAB	xyA	xyB	xAB	yAB	Fkt. N
1	2	3	3	2	9	4	4	15	15	1
2	5	8	7	9	10	12	15	2	20	2
3	8	6	9	10	18	15	13	19	23	3
3	7	9	10	6	8	18	13	15	23	4
2	9	2	7	8	5	17	15	2	23	5
9	17	18	18	17	25	23	23	27	27	6
4	12	15	13	15	23	11	14	22	21	7
4	15	2	13	15	12	23	14	11	21	8
15	20	19	23	2	23	27	22	21	26	9
15	23	23	2	19	20	27	21	22	28	10
15	24									11
										12
										13
										14
										15
										16
										17
										18
										19
										20
										21

Abb. 2. Darstellung der 28 verwendeten Konfigurationen zum Grundzustand über SLATER-Determinanten mit den vor den Zeilen angegebenen Einelektronenfunktionen zum einen und den über den Spalten angegebenen Einelektronenfunktionen zum anderen Spin (Erläuterung im Text).

* sxy	sxA	sxB	syA	syB	sAB	xyA	xyB	xAB	yAB	Fkt. N
1	2	2	1			3	3	13	13	1
1	4	5	6	7	14	8	9	15	16	2
2	4		6	7	17	9	11	18	19	3
2	5	6	7		4	17	11	9	19	4
1	6	5	4		14	9	8	16	15	5
7					10					6
14	17	17	14			19	19	23	23	7
3	8	9	11	9	19		12	21	22	8
3	9	11	9	8	19	12		22	21	9
13	15	18	19	16	23	21	22		24	10
13	16	19	18	15	23	22	21	24		11
										12
										13
										14
										15
										16
										17
										18
										19
										20
										21
										22
										23
										24

Abb. 3. Darstellung der 24 verwendeten Konfigurationen zum Zustand 3B mit der in Abb. 2 benutzten Systematik.

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.

nungen s_0, s, x, y, z für Funktionen zum Sauerstoffkern und A, B für Funktionen zu den beiden Wasserstoffkernen verwendet. Die Abb. 2 und 3 zeigen die Konfigurationen zum Grundzustand ¹A bzw. für den Zustand ³B. Dabei entsprechen die Schnittquadrate von Zeilen und Spalten SLATER-Determinanten mit den vor der Zeile angegebenen Einelektronfunktionen zum positiven und den über der Spalte angegebenen Einelektronfunktionen zum negativen Spin. In die Schnittquadrate ist in der Regel oben links eine Nummer eingetragen, die der Konfiguration zugeordnet ist, zu der die entsprechende SLATER-Determinante gehört. Tritt eine SLATER-Determinante noch in einer zweiten Konfiguration auf, so ist deren Nummer unten links in dem betreffenden Schnittquadrat zu ersehen. Rechts ist jeweils vermerkt, mit welchem Faktor die SLATER-Determinante in die Konfiguration eingeht, wobei der Faktor +1 nicht angegeben ist und der Faktor -1 nur durch ein Minuszeichen repräsentiert wird. Jede Abbildung enthält neben den Konfigurationen eine Aufstellung von Faktoren N , die bei Verwendung orthonormierter Einelektronfunktionen normierte und zueinander orthogonale Konfigurationen ergeben. Die Nummern derjenigen Konfigurationen, die - mit geeigneten Faktoren - bei einer unbeschränkten Vergrößerung der Abstände O-H die Zustandsfunktion für die getrennten Atome darstellen, sind in einen Kreis eingeschlossen.

II. Energiewerte und Zustandsfunktionen

Die Berechnung der verschiedenen Zustände erfolgt nach dem Variationsverfahren. Danach ergibt sich die Energie als tiefster Eigenwert der Matrix des HAMILTON-Operators, eine approximative Zustandsfunktion aus den Komponenten des zugehörigen Eigenvektors. Für den HAMILTON-Operator wird die BORN-OPPENHEIMER-Näherung ohne relativistische Korrekturen verwendet. In die Berechnung der Matrixelemente zum HAMILTON-Operator geht eine große Zahl Ein-, Zwei- und Dreizentrenintegrale ein, die nach Möglichkeit jeweils exakt oder mit Hilfe einer Kugelfunktionsentwicklung der H-Funktionen um den Sauerstoffkern als Zentrum und numerischer Integration bestimmt wurden. Die Entwicklung erfolgte nach der Methode von BARNETT und COULSON¹ und wurde in Verbindung mit der

numerischen Integration bis zu einer Genauigkeit von 6 Dezimalstellen für die Integralwerte geführt. Die Umrechnung der Integrale auf die orthogonalisierte Basis wurde durch Multiplikation der in Matrixform angeordneten Grundintegrale mit einer aus den entsprechenden Koeffizienten aufgebauten Transformationsmatrix T erreicht:

$$\begin{aligned}\tilde{E} &= E T, \\ \tilde{Z} &= T^+ Z T.\end{aligned}$$

Dabei bezeichnet E die Matrix der Einelektron-Integrale und Z die Matrix der Zweielektronen-Wechselwirkungsintegrale.

1. Rechnung mit einer Basis aus einfachen SLATER-Funktionen

Die verwendeten Einelektronfunktionen gewinnt man aus dem Funktionssatz

$$\begin{aligned}s_0 &= \sqrt{\zeta_{s_0}^3/\pi} \exp\{-\zeta_{s_0} r\}, \\ s' &= \sqrt{\zeta_s^5/3\pi} r \exp\{-\zeta_s r\}, \\ x &= \sqrt{\zeta_{x,y}^5/\pi} x \exp\{-\zeta_{x,y} r\}, \\ y &= \sqrt{\zeta_{x,y}^5/\pi} y \exp\{-\zeta_{x,y} r\}, \\ z &= \sqrt{\zeta_z^5/\pi} z \exp\{-\zeta_z r\}, \\ A' &= \sqrt{\zeta_{A,B}^3/\pi} \exp\{-\zeta_{A,B} r_A\}, \\ B' &= \sqrt{\zeta_{A,B}^3/\pi} \exp\{-\zeta_{A,B} r_B\},\end{aligned}$$

indem man s' zu s_0 orthogonalisiert (s) sowie A' und B' unter Beibehaltung ihrer Symmetrie zu s_0, s, x, y und zueinander (A, B). Die Parameter $\zeta_{s_0}, \zeta_s, \zeta_{x,y}$ und ζ_z wurden zunächst aus einer Berechnung des Grundzustandes zum Sauerstoffatom übernommen, wo sich nach wechselseitiger Variation die Werte

$$\begin{aligned}\zeta_{s_0} &= 7,6582, & \zeta_s &= 2,2460, \\ \zeta_{x,y} &= 2,2675, & \zeta_z &= 2,1850\end{aligned}$$

zu einer Atomenergie von -74,5417 DRY ergaben. Wegen des gegenüber den Rechnungen zum Sauerstoffatom stark angestiegenen Rechenaufwandes konnte bei der Molekülberechnung nur eine schrittweise Optimalisierung der ζ -Parameter für den Grundzustand in der Reihenfolge abnehmenden Einflusses auf das Ergebnis erfolgen

$$(\zeta_{A,B} \rightarrow \zeta_{x,y} \rightarrow \zeta_z \rightarrow \zeta_s \rightarrow \zeta_{s_0}).$$

Dabei wurde ein einmal festgelegter Parameter nicht mehr verändert. Kleinere Versuchsrechnungen ergaben, daß dieses Verfahren in gewissen Grenzen gerechtfertigt werden kann. Valenzwinkel ϑ und Kernabstand R wurden zunächst auf den experimen-

¹ M. P. BARNETT u. C. A. COULSON, Phil. Trans. Roy. Soc., London A 243, 221 [1951].

tell ermittelten Gleichgewichtsdaten ($\vartheta = 104^\circ 30'$, $R = 1,8104$ at. E.) festgehalten. Die Rechnung lieferte die Werte

$$\zeta_{s_0} = 7,6612, \quad \zeta_s = 2,2415, \quad \zeta_{x,y} = 2,3492, \\ \zeta_z = 2,1140, \quad \zeta_{A,B} = 1,2620$$

zu einer Molekülenergie von $-75,7590$ DRY. Die wechselseitige Variation von Valenzwinkel ϑ und Kernabstand R führte für die angegebenen Parameter auf

$$\vartheta = 98^\circ, \quad R = 1,9020 \text{ at. E.}, \quad E = -75,7684 \text{ DRY.}$$

Als beste approximierte Zustandsfunktion ergab sich zu diesem Parametersatz

$$\Psi = 0,5408 \psi_1 - 0,0750 \psi_2 - 0,7045 \psi_3 + 0,0958 \psi_4 - 0,0101 \psi_5 + 0,1488 \psi_6 + 0,0314 \psi_7 \\ - 0,0338 \psi_8 + 0,0117 \psi_9 + 0,3970 \psi_{10} - 0,0165 \psi_{11} + 0,0039 \psi_{12} - 0,0297 \psi_{13} + 0,0075 \psi_{14} \\ - 0,0292 \psi_{15} - 0,0677 \psi_{16} - 0,0117 \psi_{17} - 0,0837 \psi_{18} + 0,0039 \psi_{19} - 0,0015 \psi_{20} - 0,0010 \psi_{21} \\ + 0,0150 \psi_{22} + 0,0130 \psi_{23} + 0,0048 \psi_{24} + 0,0012 \psi_{25} - 0,0023 \psi_{26} + 0,0042 \psi_{27} - 0,0013 \psi_{28}.$$

Um die Bedeutung der einzelnen Grundkonfigurationen sichtbar zu machen, muß die Orthogonalisierung der Einelektronfunktionen nachträglich wieder rückgängig gemacht werden:

$$\Psi = 0,0584 \psi'_1 - 0,0500 \psi'_2 - 0,3276 \psi'_3 + 0,0496 \psi'_4 - 0,0104 \psi'_5 + 0,1489 \psi'_6 + 0,0497 \psi'_7 \\ - 0,0553 \psi'_8 + 0,0263 \psi'_9 + 0,4972 \psi'_{10} - 0,0127 \psi'_{11} - 0,0067 \psi'_{12} - 0,0327 \psi'_{13} + 0,0124 \psi'_{14} \\ - 0,0377 \psi'_{15} - 0,1044 \psi'_{16} - 0,0340 \psi'_{17} - 0,1641 \psi'_{18} + 0,0140 \psi'_{19} + 0,0006 \psi'_{20} - 0,0046 \psi'_{21} \\ + 0,0246 \psi'_{22} + 0,0315 \psi'_{23} + 0,0082 \psi'_{24} + 0,0028 \psi'_{25} - 0,0053 \psi'_{26} + 0,0096 \psi'_{27} - 0,0029 \psi'_{28}.$$

Nun sind jedoch im Gegensatz zu der vorher angegebenen Form nicht mehr auf einfache Weise die genauen Besetzungszahlen zu entnehmen. Dafür geben hier die einzelnen Koeffizienten schon einen recht guten Hinweis auf die Beteiligung der Grundkonfigurationen. Man sieht, daß die Konfigurationen ψ'_{10} und ψ'_3 deutlich vor den Konfigurationen ψ'_{18} , ψ'_6 , ψ'_{16} ausgezeichnet sind und auch diese sich wieder von den übrigen abheben. Diese Reihenfolge entspricht schon ziemlich genau den Erwartungen, die eine antiparallele Spinkopplung zwischen den $2p_x$ - und $1s_A$ -Elektronen sowie zwischen den $2p_y$ - und $1s_B$ -Elektronen realisiert sehen möchten. In der Tat ist dieses Prinzip in ψ'_{10} vollständig, in ψ'_3 immerhin bei einem Elektronenpaar erfüllt, während in ψ'_{18} und ψ'_6 zumindest nicht ausdrücklich dagegen verstoßen wird. Bei der Variation des Kernabstandes R verhalten sich die rücktransformierten Zustandsfunktionen gemäß Abb. 4, wo die neuen Koeffizienten durch Säulen von unterschiedlicher Höhe wiedergegeben werden. Sieht man davon ab, daß eigentlich alle 7 Parameter – die 5 ζ -Parameter und die beiden geometrischen Parameter – wechselseitig variiert werden müßten, so bilden die hier gewonnenen Ergebnisse doch nahezu das mit einem solch einfachen Ansatz erreichbare Optimum. Der Valenzwinkel wird noch zu klein ($\vartheta_{\text{exp}} = 104^\circ 30'$), der Kernabstand O–H ($R_{\text{exp}} = 1,8104$ at. E.) etwas zu groß wiedergegeben. Die Gesamtenergie ist gegenüber dem experimentell ermittelten Wert von $-76,4822$ DRY

noch verhältnismäßig schlecht. Geht man von der oben angegebenen Energie für das Sauerstoffatom aus, so ergibt sich eine Bindungsenergie von $0,2267$ DRY, das sind $61,32\%$ des gemessenen Wertes. Sehr wahrscheinlich ist dieser etwas unbefriedigende Wert auf die hohe zusätzliche Korrelationsenergie zurückzuführen, die MOSKOWITZ und HARRISON² auf einen Wert zwischen $0,099$ DRY und $0,119$ DRY schätzen. Außer dem Grundzustand $^1A(28)$ wurden die Zustände $^1B(22)$, $^3A(21)$, $^3B(24)$ und $^5A(3)$ behandelt. Die Anzahl der verwendeten Konfigurationen ist jeweils hinter dem Symbol des Zustandes angegeben. Da der für den Grundzustand in der Nähe der Gleichgewichtsdaten ermittelte Parametersatz unverändert für alle weiteren Zustände übernommen wurde, haben die errechneten Kurven in Abb. 5 nur geringen Wert. Schon die Potentialkurve für den Grundzustand ist bei großen Kernabständen mit einem beträchtlichen Fehler behaftet, da die für das Minimum optimalisierten Parameter beibehalten wurden. Die höheren Zustände sind sämtlich nicht gebunden. Das schwache Minimum bei 3A im Bereich von $R = 3$ at. E. ist ebenfalls auf die unterlassene Parametervariation zurückzuführen. Die Zustände 1A , 3A , 3B , 5A führen mit wachsenden Kernabständen auf die Elektronenkonfiguration $O^3P^1H^1H$ für neutrale Atome. Lediglich der Molekülzustand 1B liefert das Ensemble $O^1D^1H^1H$.

² J. W. MOSKOWITZ u. M. C. HARRISON, J. Chem. Phys. **43**, 3550 [1965].

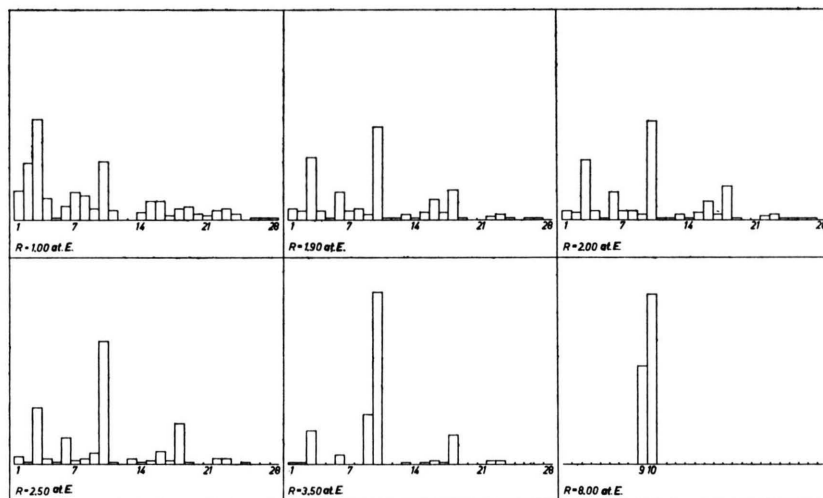


Abb. 4. Verteilung der Koeffizienten für die 28 Konfigurationen des Grundzustandes bei einer Variation des Kernabstandes R .

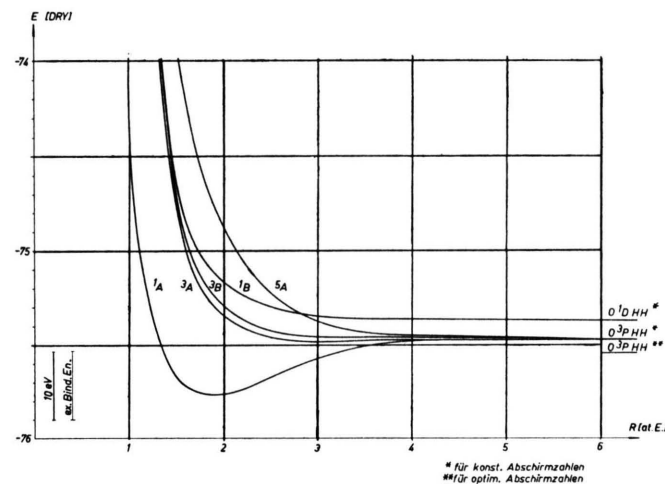


Abb. 5. Verlauf der Gesamtenergie für mehrere Zustände bei Variation des Kernabstandes R und konstanten ζ -Parametern.

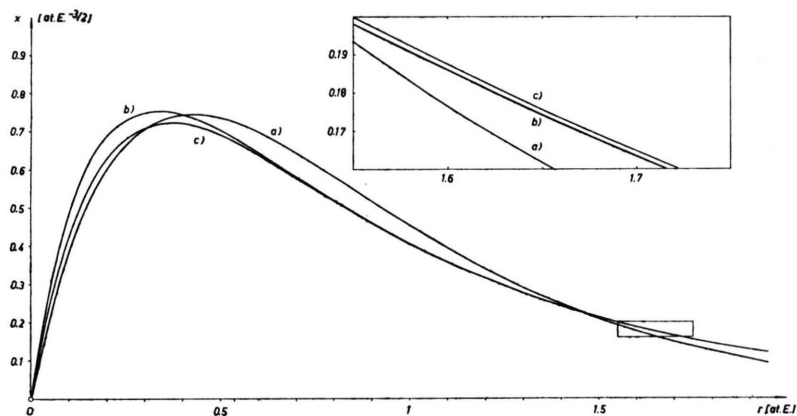


Abb. 6. Verlauf der Einelektronfunktion x auf der Verbindungsgeraden O—H; a) als optimale SLATER-Funktion, b) als Linearkombination von SLATER-Funktionen, c) als Modifikation von b).

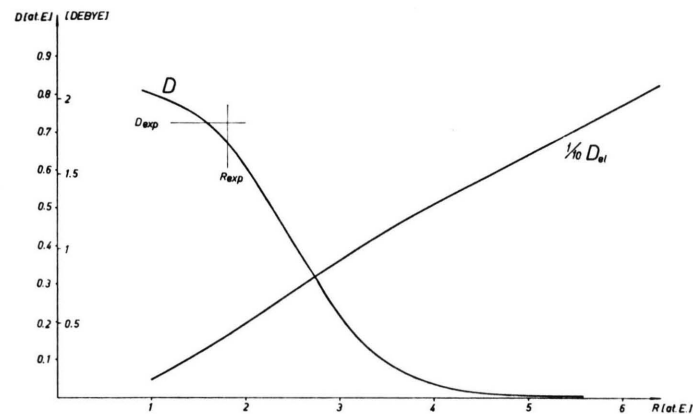


Abb. 7. Verlauf der Beträge des elektronischen (D_{el}) und des gesamten Dipolmomentes (D) für den Grundzustand in Abhängigkeit vom Kernabstand R .

2. Rechnung mit einer Basis aus Linearkombinationen von SLATER-Funktionen

Die Qualität der Ergebnisse ist offenbar bei Verwendung einfacher SLATER-Funktionen in einer Minimalbasis nicht zufriedenstellend. Es liegt nahe, zu Linearkombinationen von SLATER-Funktionen überzugehen, die wegen der Vielzahl von freien Parametern sehr viel „flexibler“ sind als einzelne Funktionen. Als Einelektronfunktionen zum Sauerstoffkern wurden zunächst die von CLEMENTI³ in einer LCAO-SCF-Rechnung für den Grundzustand des Sauerstoffatoms ermittelten Funktionen verwendet:

$$\begin{aligned} s_0 &= 0,93835 s_1^0 + 0,03825 s_2^0 - 0,00097 s_1 \\ &\quad + 0,00439 s_2 - 0,00829 s_3 + 0,04171 s_4, \\ s &= -0,21979 s_1^0 - 0,00573 s_2^0 + 0,42123 s_1 \\ &\quad + 0,54368 s_2 + 0,23061 s_3 - 0,17856 s_4, \\ \begin{matrix} x \\ y \\ z \end{matrix} &= \begin{matrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{matrix} + 0,57600 \begin{matrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{matrix} + 0,33392 \begin{matrix} x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{matrix} + 0,01495 \begin{matrix} x_4 \\ y_4 \\ z_4 \end{matrix}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi = & 0,0982 \psi_1' - 0,0912 \psi_2' - 0,3527 \psi_3' + 0,0875 \psi_4' - 0,0089 \psi_5' + 0,0720 \psi_6' + 0,0443 \psi_7' \\ & - 0,0619 \psi_8' + 0,0116 \psi_9' + 0,3521 \psi_{10}' - 0,0147 \psi_{11}' - 0,0083 \psi_{12}' - 0,0287 \psi_{13}' + 0,0219 \psi_{14}' \\ & - 0,0512 \psi_{15}' - 0,1210 \psi_{16}' - 0,0118 \psi_{17}' - 0,0112 \psi_{18}' - 0,0126 \psi_{19}' - 0,0048 \psi_{20}' + 0,0007 \psi_{21}' \\ & + 0,0247 \psi_{22}' + 0,0031 \psi_{23}' + 0,0125 \psi_{24}' - 0,0121 \psi_{25}' - 0,0017 \psi_{26}' + 0,0121 \psi_{27}' - 0,0042 \psi_{28}'. \end{aligned}$$

Vergleicht man diese Zustandsfunktion mit der unter (1) errechneten, so fällt auf, daß die Konfiguration ψ_{10}' mit zweifacher Spinkopplung zugunsten der Konfiguration ψ_3' mit einfacher Spinkopplung und einer ionischen Bindung an Bedeutung verloren hat. Die Konfigurationen ψ_6' und ψ_{18}' haben ebenfalls jetzt kleinere Koeffizienten als vorher. Der Anteil von Konfiguration ψ_{16}' ist ungefähr konstant geblieben.

Eine Rechnung mit Funktionen der Form

$$A' = a_1 \sqrt{\zeta_1^3/\pi} \exp\{-\zeta_1 r_A\} + a_2 \sqrt{\zeta_2^3/\pi} \exp\{-\zeta_2 r_A\}$$

zu den Wasserstoffkernen mit $\zeta_1 = 1,15$, $\zeta_2 = 2,20$ führte nach einer Variation des Parameters $q = a_2/a_1$ für $q = 0,2733$ auf eine Gesamtenergie von $-76,0252$ DRY, was nur einer kleinen Verbesserung entspricht. Es ist anzunehmen, daß die Wahl von ζ_1 und ζ_2 , die ja nach vergleichenden Überlegungen vor der Berechnung erfolgen mußte, nicht sehr glücklich ist.

In einer weiteren Rechnung wurde der Versuch unternommen, die Form der hauptsächlich an der

Die ζ -Parameter für die Funktionen s_0 und s lauten 7,6160; 13,3243; 1,7582; 2,5627; 4,2832; 5,9445, für die Funktionen x, y, z

$$1,1536; 1,7960; 3,4379; 7,9070.$$

Die Abb. 6 zeigt den Verlauf der Einelektronfunktion x auf der Verbindungsgeraden O–H im Vergleich mit der unter (1) verwendeten Funktion. Sie liegt mit ihrem Maximum etwas über dem der Vergleichsfunktion sowie etwas näher am Sauerstoffkern. Ihr Abfall erfolgt zunächst rascher, dann langsamer als vorher. An den Wasserstoffkernen wurden zunächst einfache 1s-Funktionen lokalisiert ($\zeta_{A,B} = 1,25$), die in der üblichen Weise auf s_0, s, x, y und zueinander orthogonalisiert wurden.

Die Rechnung ergab eine Gesamtenergie von $-76,0241$ DRY, das sind 99,40% des experimentell ermittelten Wertes. Die entsprechende, auf unorthogonalisierte Einelektronfunktionen rücktransformierte Zustandsfunktion lautet:

Bindung beteiligten Einelektronfunktionen x und y zu modifizieren, um sie auf diese Weise besser den Verhältnissen im Molekül anzupassen (Abb. 6 c). Die Energiewerte lagen jedoch mit $-76,0169$ DRY bzw. $-76,0198$ DRY durchweg ungünstiger als bei der Rechnung mit unveränderten Funktionen.

III. Moleküleigenschaften

Zur Beurteilung der Qualität der mit den verschiedenen Ansätzen errechneten approximativen Zustandsfunktionen wurden für den Grundzustand zahlreiche Dipolmomentberechnungen durchgeführt. In Abb. 7 ist der Verlauf des elektronischen und des gesamten Dipolmomentes in Abhängigkeit vom Kernabstand R dargestellt. Für den optimalen Parametersatz aus (1) ergibt sich ein Dipolmoment von 0,6456 at. E. = 1,6408 Debye, das sind 89,2% des experimentell ermittelten Wertes von 1,84 Debye. Die entsprechende Verteilung der Elektronendichte findet sich für zwei charakteristische Ausschnitte der Molekülebene in Abb. 8 und Abb. 9.

In Abb. 10 und Abb. 11 ist zum Vergleich die Überlagerungsdichte der drei beteiligten Atome dar-

³ E. CLEMENTI, C. C. J. Roothaan u. M. Yoshimine, Phys. Rev. **127**, 1618 [1962].

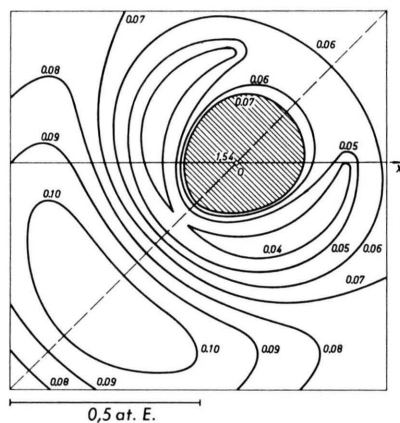


Abb. 8. Elektronendichte für die Umgebung des Sauerstoffkerns in der Molekülebene bei Verwendung einzelner optimaler SLATER-Funktionen. (Ohne 1s-Elektronen.)

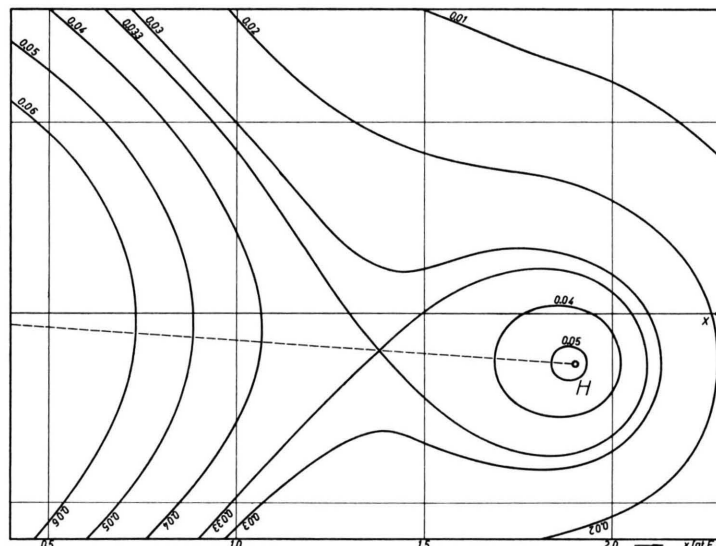


Abb. 9. Elektronendichte für die Bindungsregion in der Molekülebene bei Verwendung einzelner optimaler SLATER-Funktionen. (Ohne 1s-Elektronen.)

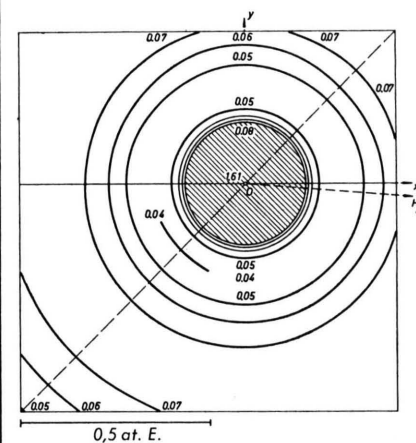


Abb. 10. Elektronendichte für die Umgebung des Sauerstoffkerns in der H-O-H-Ebene mit ungebundenen Atomen in den Kernpositionen des H_2O -Moleküls. (Ohne 1s-Elektronen.)

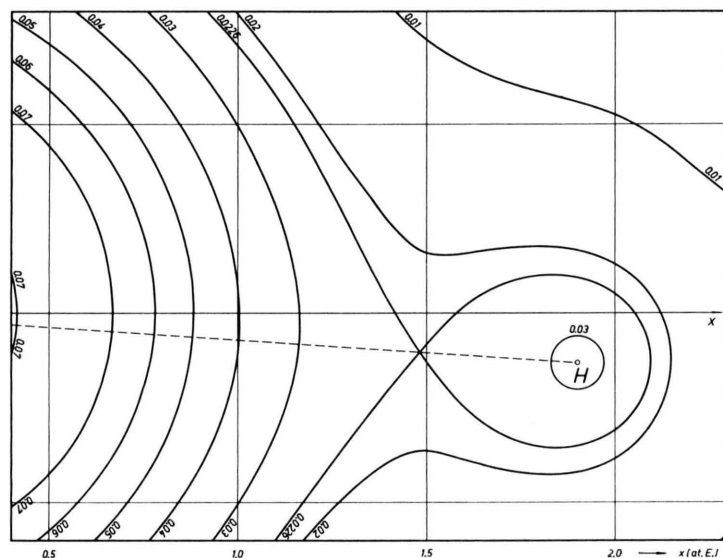


Abb. 11. Elektronendichte für einen Ausschnitt zwischen Sauerstoff- und Wasserstoffkern in der H-O-H-Ebene mit ungebundenen Atomen in den Kernpositionen des H_2O -Moleküls. (Ohne 1s-Elektronen.)

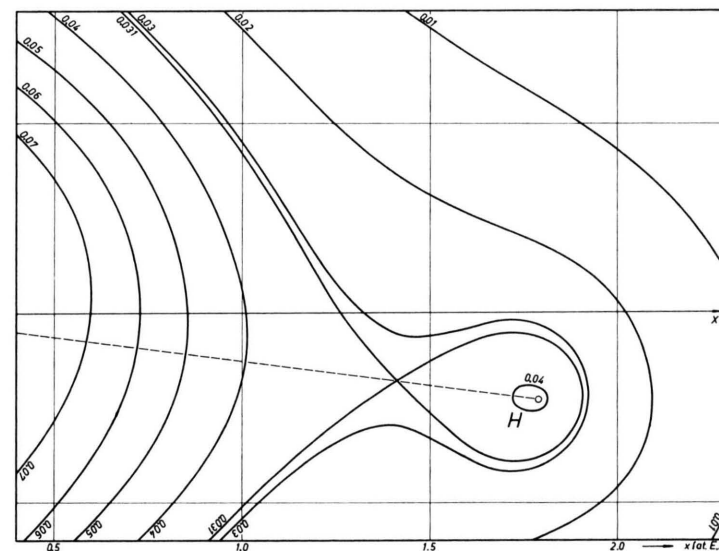


Abb. 12. Elektronendichte für die Bindungsregion in der Molekülebene bei Verwendung von linear kombinierten SLATER-Funktionen. (Ohne 1s-Elektronen.)

gestellt, wenn diese unter Vernachlässigung ihrer zwischenatomaren Wechselwirkungen auf die im Molekül vorliegenden Kernabstände zusammengeführt werden. Die beiden 1s-Elektronen sind jeweils nicht mitberücksichtigt, da sie für die Molekülbindung unerheblich sind. Die Molekülbindung wird im Bereich der Bindungsregion wie erwartet gekennzeichnet durch einen eng lokalisierten Ladungsaufbau in der Nähe der Verbindungslinie O – H. Gleichzeitig hat auch die Ladungsdichte im Bereich der Wasserstoffkerne selbst erheblich zugenommen. Das Gebiet um die Symmetriegerade $y = x$ wird durch die Molekülbildung nur sehr wenig beeinflusst. Im Bereich des Sauerstoffkerns ist die hohe Ladungskonzentration auf der den Wasserstoffkernen abgewandten Seite besonders augenfällig. Sie ist ohne Zweifel für das relativ große Dipolmoment des H₂O-Moleküls verantwortlich. Bei Verwendung der Basis (2) ergibt sich ein Dipolmoment von 0,8638 at. E. = 2,1954 Debye. Abb. 12 zeigt die Verteilung der Elektronendichte in der Bindungsregion für diesen Ansatz. Der Ladungsübergang zum Wasserstoffkern ist hier wesentlich schmaler begrenzt. Die Ladungsdichte im Bereich der Wasserstoffkerne ist geringer als vorher. Der Ansatz mit zwei s_0 -Funktionen zu den Wasserstoffkernen, welcher auf den tiefsten Energiewert führte, liefert ein Dipolmoment von 0,9273 at. E. =

2,3568 Debye, was darauf hindeutet, daß diese Näherung trotz geringfügig verbesserter Gesamtenergie die wahre Elektronenverteilung nicht hinreichend gut wiedergibt.

Für ein Valenzkraftmodell ergaben sich aus den für einfache SLATER-Funktionen errechneten Potentialkurven in parabolischer Näherung die Kernschwingungsfrequenzen

$$\nu_{as} = 3742 \text{ cm}^{-1} \quad (3776 \text{ cm}^{-1})$$

$$\nu_{s,1} = 3743 \text{ cm}^{-1} \quad (3657 \text{ cm}^{-1})$$

$$\nu_{s,2} = 1497 \text{ cm}^{-1} \quad (1595 \text{ cm}^{-1}) .$$

Zum Vergleich sind die experimentell ermittelten Werte⁴ hinzugefügt. Die Übereinstimmung ist relativ gut und läßt den Schluß zu, daß die Form der Potentialkurven im Bereich ihres Minimums bei einer weiteren energetischen Verbesserung erhalten bleibt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. KOCKEL, bin ich für die Anregung dieser Arbeit und viele wertvolle Ratschläge zu herzlichem Dank verpflichtet. — Ich danke ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung und dem Deutschen Rechenzentrum, wo die umfangreichen numerischen Rechnungen durchgeführt wurden.

⁴ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, D. van Nostrand Co., New York 1945 und 1950.