

where the derivatives of  $F_l(r)$  and  $G_l(r)$  are taken at the point  $r=r_0$ . Using the last formula and Eq. (7) we obtain

$$-k \frac{F_l(r_0)}{G_l(r_0)} - \left[ \frac{dF_l(r)}{dr} \right]_{r=r_0} + \frac{F_l(r_0)}{G_l(r_0)} \left[ \frac{dG_l(r)}{dr} \right]_{r=r_0} F_l(r_0) = \int_{r_0}^{\infty} V(r) [F_l(r)]^2 dr - \frac{F_l(r_0)}{G_l(r_0)} \int_{r_0}^{\infty} V(r) F_l(r) G_l(r) dr. \quad (11)$$

Since  $F_l(r)$  and  $G_l(r)$  are given analytically and  $V(r)$  is known, Eq. (11) which determines sufficiently large zero is convenient for practical calculations of  $r_0$ . If  $r_0$  has been found from the last expression then one can obtain the phase shift  $\eta_l$  due to  $V(r)$  by help of Eq. (7). Eqs. (7) and (11) are exact and allow us to find the phase shift  $\eta_l$  with any accuracy.  $F_l(r)$  and  $G_l(r)$  involve complex numbers and are not convenient

for calculations. Expansions involving only real quantities have been given by Yost, WHEELER and BREIT<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> F. L. YOST, J. A. WHEELER, and G. BREIT, Phys. Rev. **49**, 174 [1936]; Terrest, Mag. and Atmos. Elec. **40**, 443 [1935]; and G. BREIT, article in Handbuch der Physik, Vol. 40/1, Springer-Verlag, Berlin 1959, p. 24.

### Berechnungen des Wassermoleküls mit Hartree-Fock-Atomorbitalen \*

D. HAGER<sup>+</sup>, E. HESS<sup>++</sup> und L. ZÜLICHE

Institut für Physikalische Chemie  
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin  
Berlin-Adlershof

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1282—1283 [1967]; eingegangen am 3. Juni 1967)

In den letzten Jahren sind für das Wassermolekül mehrere quantenmechanische Berechnungen in verschiedenen Näherungen publiziert worden<sup>1–11</sup>. Sie unterscheiden sich vor allem durch den Ansatz für die Molekül-Wellenfunktion bzw. durch die verwendete Basis von Einelektronfunktionen; bis auf eine Ausnahme<sup>1</sup> enthalten diese Rechnungen keine zusätzlichen Approximationen.

Die streng durchgeführten Ansätze<sup>7, 8</sup> mit einer Minimalbasis atomarer Einelektronfunktionen vom SLATER-Typ (STO) ergeben ohne Optimierung der nichtlinearen Parameter (Geometrie, Orbitalparameter) günstigstenfalls Molekül-Gesamtenergien um  $-75,70$  at. E. (experimenteller Wert:  $-76,482$  at. E.) und bei Verwendung einer geeigneten Hybridisierung auch gute Werte für das Dipolmoment<sup>7</sup>; diese Resultate lassen sich verbessern durch Wahl eines anderen, dem Problem besser angepaßten Typs von Basisfunktionen, durch Erweiterung der Basis und durch Parameter-

variation. In Weiterführung der Arbeiten<sup>7</sup> zur Untersuchung der Ladungsverteilung in O—H-Bindungen haben wir mit einer Minimalbasis atomarer HARTREE-FOCK-Funktionen mehrere verschiedene approximative Wellenfunktionen für das Wassermolekül berechnet mit dem Ziel, möglichst einfache, dabei aber leistungsfähige Ansätze aufzufinden, die sich ohne großen Aufwand für Abschätzungen von Moleküldaten weiterverwenden lassen.

Bei allen im folgenden besprochenen Rechnungen wurden die von CLEMENTI et al.<sup>12</sup> angegebenen analytischen Näherungen für die HARTREE-FOCK-Funktionen der K- und der L-Schale des Sauerstoffatoms sowie die beiden Wasserstoff-1s-Funktionen benutzt. In der BORN-OPPENHEIMER-Separation bezieht sich der zugrunde gelegte (nichtrelativistische) HAMILTON-Operator für die Elektronenhülle des Systems auf ein starres Kerngerüst, dessen Geometrie durch den O—H-Kernabstand  $0,965 \text{ \AA}$  und den Bindungswinkel  $\angle \text{HOH} = 104,45^\circ$  festgelegt ist (vgl. Ref. 7); Kerngeometrie und Orbitalparameter wurden nicht variiert.

Die Berechnung der nichtelementaren zwei- bzw. dreizentrigten molekularen Integrale erfolgte mittels der COOLIDGE-BARNETT-COULSON-Methode<sup>13–15</sup>, die Fehler lagen dabei in der Größenordnung  $10^{-3}$  at. E. und darunter. Für die übrigen, auf elementare Ausdrücke reduzierbaren Integrale war die Genauigkeit bedeutend höher. Alle aufwendigen Teile der Rechnungen (Inte-

\* Teilerggebnisse der in Vorbereitung befindlichen Dissertationen von D. HAGER und E. HESS, Leipzig.

<sup>+</sup> Anschrift: VEB Kombinat Böhlen, 7202 Böhlen.

<sup>++</sup> Anschrift: VEB Farbenfabrik Wolfen, 444 Wolfen.

<sup>1</sup> F. O. ELLISON u. H. SHULL, J. Chem. Phys. **23**, 2348, 2358 [1955]. — R. McWEENY u. K. OHNO, Proc. Roy. Soc. Lond. A **255**, 367 [1960].

<sup>2</sup> S. F. BOYS, G. B. COOK, C. M. REEVES u. I. SHAVITT, Nature **178**, 1201 [1956].

<sup>3</sup> D. P. MERRIFIELD, Quart. Progr. Rept. Solid-State and Mol. Theory Group, M.I.T. **43**, 27 [1962].

<sup>4</sup> D. M. BISHOP, J. R. HOYLAND u. R. G. PARR, Mol. Phys. **6**, 467 [1963].

<sup>5</sup> M. KRAUSS, J. Res. Nat. Bur. Stand. A **68**, 635 [1964].

<sup>6</sup> R. MOCCIA, J. Chem. Phys. **37**, 910 [1962]; **40**, 2186 [1964].

<sup>7</sup> L. ZÜLICHE, Z. Naturforschg. **19 a**, 1016 [1964].

<sup>8</sup> B. KOCKEL, D. HAMEL u. K. RUCKELSHAUSEN, Z. Naturforschg. **20 a**, 26 [1965].

<sup>9</sup> J. W. MOSKOWITZ u. M. C. HARRISON, J. Chem. Phys. **43**, 3550 [1965].

<sup>10</sup> D. M. BISHOP u. M. RANDIĆ, Mol. Phys. **10**, 517 [1966].

<sup>11</sup> D. HAMEL, Z. Naturforschg. **22 a**, 176 [1967].

<sup>12</sup> E. CLEMENTI, C. C. J. Roothaan u. M. YOSHIMINE, Phys. Rev. **127**, 1616 [1962].

<sup>13</sup> A. S. COOLIDGE, Phys. Rev. **42**, 189 [1932].

<sup>14</sup> M. P. BARNETT u. C. A. COULSON, Phil. Trans. Roy. Soc. A **243**, 221 [1951].

<sup>15</sup> L. ZÜLICHE, Ann. Phys. Leipzig **19**, 1 [1967].



gralberechnungen, Transformationen von Integralen bei Basistransformation, Zusammensetzung von Matrixelementen, Eigenwertprobleme) wurden für den Automaten ZRA 1 programmiert.

Die verwendeten Ansätze für die Wellenfunktion sind durchweg so gewählt, daß sie zum Gesamtspin  $S=0$  und zur Darstellung  $A_1$  der Symmetriegruppe  $C_{2v}$  gehören; Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der wesentlichsten Ergebnisse.

Rechnung Nr.	Ansatz	Anzahl der Konfig.	$E_{\text{mol}}$ at. E.	D $\mu$
1 a	VB-HAO	1	-75,729	1,23
1 b		2	-75,879	2,72
2	BO-HAO	1	-75,842	2,86
3	SCF-LCAO-MO	1	-75,893	2,26
4	OAo-CI	12	-75,924	1,81
5	SOHAO-CI	12	-75,933	1,92
	Experiment *		-76,482	1,84

\* Vgl. Ref. 7.

Tab. 1.

Die einfachste Form einer Wellenfunktion für das Wassermolekül, eine homöopolare Struktur vom HERTLER-LONDON-Typ, liefert für Gesamtenergie  $E_{\text{mol}}$  und Dipolmoment  $\mu$  verhältnismäßig schlechte Werte, vor allem da sie der Polarität der O-H-Bindung nicht Rechnung trägt. Eine Verwendung orthogonaler  $sp^3$ -Hybride (HAO) am Sauerstoffatom (Rechnung 1 a) an Stelle einfacher Atomorbitale bringt einen Energiegewinn von rund 0,05 at. E.; die Elektronenverteilung wird wesentlich korrigiert, so daß das erhaltene Dipolmoment in die richtige Größenordnung kommt und das richtige Vorzeichen aufweist (reine Atomorbitale ergeben -0,6 D).

Eine Hinzunahme der Ionenstruktur  $H-O^+H^-$  (Rechnung 1 b) verbessert die Gesamtenergie erheblich, die Energievariation überbetont jedoch die Polarität der Bindungen, was sich in dem zu großen Dipolmoment ausdrückt; die statistischen Gewichte der homöopolaren Struktur und der Ionenstruktur verhalten sich wie 1:1,89. Sehr ähnliche Resultate liefert ein Bond-Orbital-Ansatz mit Sauerstoff- $sp^3$ -Hybriden (Rechnung 2), in welchem bei unveränderter Sauerstoff-K-Schale die bindenden Elektronen jeweils Funktionen der Form  $\psi_{OH} = N(\varphi_O + \lambda \cdot \varphi_H)$  besetzen und die einsamen Elektronenpaare durch die beiden von den H-Kernen weg

gerichteten Hybride beschrieben werden; der bezüglich der Gesamtenergie optimale Wert des Polaritätsparameters  $\lambda$  ist 0,570.

Gegenüber diesen einfachen Funktionen ergibt ein vollständiger, nach dem Roothaan-Schema durchgeführter SCF-LCAO-MO-Ansatz (Rechnung 3) eine erstaunlich geringfügige Erniedrigung der Molekül-Gesamtenergie. Wesentlicher sind die Änderungen in der Ladungsverteilung, jedoch bleibt das Dipolmoment (wie auch bei entsprechenden SCF-Berechnungen mit HARTREE-FOCK-Atomorbitalen für andere Hydride der Elemente der ersten Periode) noch zu groß.

Die besten Ergebnisse wurden mit den Ansätzen 4 und 5 erhalten, die aus orthogonalen Einelektronfunktionen aufgebaut sind: Rechnung 4 verwendet als Basis „orthogonalisierte Atomorbitale“ (OAo), die dadurch entstehen, daß die Wasserstoff-1s-Funktionen bei Erhaltung ihrer Symmetrieeigenschaften auf den unveränderten Sauerstoff-Funktionen und untereinander orthogonalisiert werden; der Rechnung 5 liegt (vgl. Ref. 1, 7) eine Basis symmetrisch orthogonalisierter gerichteter Hybride (SOHAO) am Sauerstoffatom zugrunde. Die 12-Konfigurationen-Näherung ist die unter den bezüglich der Symmetrie gemachten Voraussetzungen vollständige Konfigurationenwechselwirkung mit einem fixierten Rumpf, der die Sauerstoff-K-Schale und die beiden einsamen Elektronenpaare (beschrieben durch die unveränderten Sauerstoff-Funktionen 2s und  $2p_z$  bzw. durch zwei symmetrisch unterhalb und oberhalb der Molekülebene den H-Kernen abgewandt orientierte orthogonale Hybride) umfaßt.

In beiden CI-Ansätzen stellen die homöopolare Struktur  $H-O-H$  und die Ionenstruktur  $H-O^+H^-$  die wesentlichsten Anteile dar. Ebenso wie bei den entsprechenden Rechnungen 7 mit einer STO-Minimalbasis führen auch hier die beiden verwendeten Typen eines fixierten Rumpfes auf nahezu die gleiche Molekül-Gesamtenergie. Im Unterschied zu den früheren Resultaten 7 ergibt sich jedoch bei HARTREE-FOCK-Basisfunktionen in beiden Fällen ein guter Wert für das Dipolmoment.

Zum Vergleich der erhaltenen Resultate mit anderen Rechnungen wurden für alle durchgeführten Ansätze die Dichtematrizen analysiert und Elektronendichteverteilungen in der Molekülebene berechnet.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. G. HEBER, Leipzig, für sein förderndes Interesse an den hier mitgeteilten Untersuchungen und für die gewährte Unterstützung sowie Herrn Dipl.-Math. G. MÜHLHAUSEN für die Aufstellung mehrerer Automatenprogramme.