

# Das Wassermolekül nach dem SCF-MO-P(LCGO)-Verfahren

P. SCHMITTINGER

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 26 a, 1411—1414 [1971]; eingegangen am 5. Juli 1971)

Bei der Berechnung sehr großer Moleküle im Rahmen des SCF-MO-P(LCGO)-Verfahrens ist es notwendig, daß die verwendete Basis, da sie klein ist, gut bezüglich des Energieminimums durchvariiert wird.

Aus diesem Grunde werden hier Rechnungen am Wassermolekül durchgeführt, die nur zwei Gaußfunktionen am Sauerstoffatom enthalten.

Sie gehen damit nur wenig über das FSGO-Verfahren hinaus und es zeigt sich, daß auf diese Weise schon Aussagen gewonnen werden können, die mit der Erfahrung gut übereinstimmen, im besonderen, was die Energieverteilung anbetrifft.

## 1. Einleitung

Während in den vergangenen Jahren die Entwicklung der grundsätzlichen ab initio-Methoden sowie der rechentechnischen Verfahren im Blickpunkt des Interesses der quantenchemischen Forschungsarbeit stand, zeichnen sich nunmehr zwei Wege ab, auf denen neue Erkenntnisse gewonnen werden können.

Auf der einen Seite versucht ein großer Teil der Quantenchemiker durch immer größere und kompliziertere Ansätze — bedingt durch die endliche Computerkapazität — für kleine Systeme Einblick in letzte Einzelheiten der Elektronenhüllen von Atomen und kleinen Molekülen zu gewinnen; andererseits wird versucht, mit relativ kleinen Ansätzen große Systeme im Rahmen von ab initio-Verfahren zu untersuchen; dabei wird von rein chemischen Fragestellungen ausgegangen!

REEVES<sup>1</sup> hat den Begriff des „Floating Orbitals“ eingeführt. Wählt man den kleinstmöglichen Ansatz für ein Molekül, indem man bei  $n$  Elektronen genau  $n/2$  bzw.  $(n+1)/2$  Funktionen (allg.  $M$  Funktionen) anbietet, also jedes Orbital maximal mit 2 Elektronen besetzt, so gelangt man bei geradem  $n$  zum FSGO-Modell nach FROST<sup>2</sup>. Die Vergrößerung dieses minimalen Ansatzes um wenige  $n'$  Funktionen ermöglicht die Anwendung des SCF-Verfahrens; es ergibt sich eine qualitative ab initio-Methode, die sogen. SCF-MO-P(LCGO)-Methode, über deren Möglichkeiten und Einbettung in den allgemeinen Rahmen PREUSS<sup>3</sup> berichtet, und die von  $M = n/2 + n'$  Gauß-Funktionen ausgeht. Nach dem in diesem Bericht vorgezeichneten Vorgehen wird in dieser Ar-

beit, ausgehend von der Frostschen Arbeit über das H<sub>2</sub>O, dessen Ansatz eine zusätzliche freie „Gauß-Kugel“ mit Aufpunkt im O-Kern hinzufügt ( $n' = 1$ ). Die Auswirkung dieser zusätzlichen Funktion auf die Gesamtenergie, die Orbitalenergien und auf die Struktur des Moleküls wird diskutiert.

## 2. Ergebnisse

Entsprechend den 10 Elektronen des H<sub>2</sub>O verteilt FROST<sup>2</sup> fünf „Gauß-Kugeln“ (= GK) folgendermaßen auf das Orbital:

1. Eine GK mit  $\eta_I = 17,361$  und Aufpunkt im O-Kern als „inner shell“.
2. Je eine GK über und unter der Molekülebene, nahe dem O-Kern  $\eta_{LP} = 0,584$ , zur Darstellung der „lone pair“-Elektronen.
3. Je eine GK in Richtung auf die H-Kerne  $r_{O-B} = 0,564$ ,  $\eta_B = 0,564$ , zur Darstellung der „bonding“-Elektronen.

Die H-Kerne befinden sich nicht in den experimentellen Lagen, sondern sind bei FROST<sup>2</sup> vom O-Kern 1,666 at. E entfernt und schließen mit diesem einen Winkel von 88,4° ein (exp. Wert 1,81 at. E bzw. 105°).

Diesem Ansatz wurde eine zusätzliche GK mit Aufpunkt im O-Kern hinzugefügt. Es zeigte sich, daß wesentlich tiefere Gesamtenergien erreichbar waren, wenn nicht nur die Zusatz-GK, sondern gleichzeitig auch das  $\eta$  der „inner shell“-GK variiert wurde.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. PREUSS, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Postfach 560, Relenbergstr. 32.

<sup>1</sup> C. M. REEVES, J. Chem. Phys. **39**, 1 [1963].

<sup>2</sup> A. A. FROST, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3064 [1967].

<sup>3</sup> H. PREUSS, Intern. J. Quant. Chem. **2**, 651 [1968].



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.

Nach der Variation der beiden genannten GK auf Minimum der Gesamtenergie  $\varepsilon_{\text{ges}}$  wurden die Parameter  $r$  und  $\eta$  aller anderen GK variiert; es stellte sich erwartungsgemäß heraus, daß der Einfluß der Zusatz-GK sowohl auf die „bonding“-GK als auch auf die „lone pair“-GK praktisch zu vernachlässigen war, weil die Überlappungen klein sind. Mit dem optimalen Ansatz mit 6 GK ( $\eta_1 = 83,45$ ;  $\eta_2 = 12,0$ ; Rest wie Frost) wurden die Positionen der H-Kerne variiert. Entgegen der ursprünglichen Erwartung wurde jedoch der  $\angle$  HOH nicht verbessert, lediglich der Abstand  $R_{\text{O-H}}$  ( $\varepsilon_{\text{ges}} = \text{min.}$ ) vergrößerte sich auf 1,688 at. E.

In einer weiteren Serie von Berechnungen wurden alle Parameter der 6 GK variiert, wobei im Gegensatz zu den vorhergehenden Berechnungen die H-Kerne in ihren experimentellen Positionen fixiert wurden.

Tabelle 1 zeigt nebeneinander die  $\eta$ -Werte der drei jeweils optimalen Ansätze:

Tab. 1.			
	Frost	$P$ (LCGO)	$P$ (LCGO) ( $H$ exp.)
$\eta_{\text{I}}$	17,361	83,450 12,000	85,618 12,550
$\eta_{\text{LP}}$	0,584	0,584	0,579
$\eta_{\text{B}}$	0,564	0,564	0,592

Die Aufpunkte der „bonding“-GK wanderten im letzteren Falle noch näher auf den O-Kern zu, ihre Positionen liegen bei  $x = \pm 0,370$ ;  $z = 0,360$ , während sie beim optimalen Ansatz bei  $x = \pm 0,369$ ;  $z = 0,426$  liegen (siehe Abb. 1).

Tab. 2.

	Frost (5 GK, $n' = 0$ )		$P$ (LCGO) (6 GK, $n' = 1$ )		41 GK (26 GG, $n' = 21$ )		$P$ (LCGO) ( $H$ exp., $n' = 1$ )
$\varepsilon_{\text{ges}}$	— 64,287		— 71,918		— 75,619		— 71,852
$\varepsilon_{\text{el}}$	— 74,321	$Z_{\text{orb}}$	— 81,952	$Z_{\text{orb}}$	— 84,806	$Z_{\text{orb}}$	— 81,040
$\varepsilon_1$	— 17,097	— 0,007	— 20,673	— 0,001	— 20,739	0	— 20,451
$\varepsilon_2$	— 1,290	0,675	— 1,479	0,485	— 1,410	0,692	— 1,400
$\varepsilon_3$	— 0,423	0,852	— 0,430	0,852	— 0,735	0,832	— 0,351
$\varepsilon_4$	— 0,331	0,070	— 0,367	0,246	— 0,576	0,072	— 0,205
$\varepsilon_5$	— 0,149	0,044	— 0,156	0,044	— 0,499	0,052	— 0,070
	$\mu = 0,7563$ at. E $\triangleq 1,9221$ D		$= 0,7640$ at. E $\triangleq 1,9417$ D		$= 0,6974$ at. E $\triangleq 1,773$ D $\mu_{\text{exp}} = 1,84$ D		$= 0,8081$ at. E $\triangleq 2,054$ D

Tabelle 2 zeigt die Energiewerte  $\varepsilon$  der eben beschriebenen Ansätze, dazu als Vergleich die Werte bei einem relativ großen Ansatz, bei welchem 41 Gauß-Funktionen, die zu 26 Gruppen (GG) zusammengefaßt waren, verwendet wurden<sup>4</sup>. Neben den Orbitalenergiewerten  $\varepsilon_j$  sind außerdem noch die Schwerpunkte der Orbitale (in Z-Richtung) sowie die Gesamtdipolmomente angeführt.

In der Tab. 3 sind die Diagonalglieder  $q_{PP}$  der Dichtematrix für die beiden  $P$  (LCGO)-Ansätze aufgeführt, die in Erweiterung einer von CZIRGWIN und COULSON<sup>5</sup> angegebenen Dichtedefinition nach PREUSS<sup>6</sup> als Besetzungszahlen der jeweiligen Gauß-Funktionen ( $P$  numeriert die Funktionen) gedeutet werden müssen.

Eine Angabe der entsprechenden Frostschen Werte erübrigt sich, da im Falle des FSGO-Ansatzes ( $M = n/2$ ) jede Funktion genau doppelt besetzt sein muß.

Tab. 3.

$P$ (LCGO)	( $H$ nach Frost)	( $H$ exp.)
$q_{11}$ :	0,40	0,39
$q_{22}$ :	1,60	1,61
$q_{33} = q_{44}$ :	2,00	2,00
$q_{55} = q_{66}$ :	2,00	2,00
$q_{11} + q_{22}$ :	2,00	2,00

### 3. Diskussion

Beim Vergleich der Gesamtenergien der verschiedenen Ansätze fällt der große Energiegewinn von  $\sim 7,6$  at. E. beim Übergang vom FSGO- zum

<sup>4</sup> P. SCHMITTINGER, Dissertation, Techn. Hochschule München 1968, S. 79.

<sup>5</sup> B. H. CZIRGWIN u. C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc. London **A 201**, 197 [1950].

<sup>6</sup> H. PREUSS, Arbeitsbericht d. Arbeitsgruppe Quantenchemie, Nr. 8, S. 65.

$P(\text{LCGO})$ -Ansatz besonders ins Auge. Ein Blick auf die Elektronenenergie zeigt, daß dieser Energiegewinn offensichtlich durch eine wesentlich verbesserte Beschreibung der Elektronenhülle erreicht wird. Um einen Überblick zu erhalten, auf welche Weise sich diese Verbesserung erklären läßt, wurde in Tab. 4 eine Analyse der Energien nach DROSSBACH<sup>7</sup> durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß durch das Hinzufügen der zusätzlichen Funktion die Röntgen-Termenergie wesentlich verbessert wird. Da die Kernabstoßung  $W$  in beiden Fällen gleich groß ist, muß der Rest des Energiegewinns auf die erhöhte Elektronen-Kern-Wechselwirkung zurückzuführen sein.

Dies zeigt sich im Anstieg von

$$\Sigma h_{jj} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}(\text{Kern}).$$

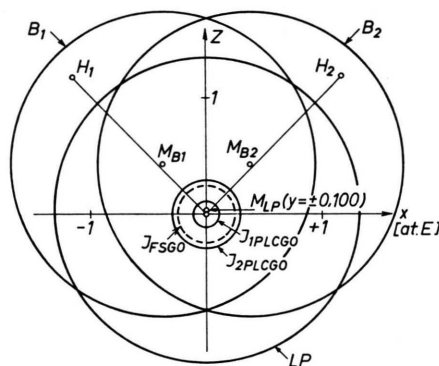
Die Elektronenwechselwirkung  $\epsilon_{\text{EIWW}}$  ist in beiden Fällen etwa gleich groß. Dies ist verständlich, da sich die Verteilung der Elektronen auf die Orbitale kaum ändert. Die Unterschiede in der Gesamtenergie beruhen also fast ausschließlich darauf, daß bei dem größeren  $P(\text{LCGO})$ -Ansatz die nähere Umgebung des O-Kerns besser beschrieben wird und dadurch der Röntgen-Term und die  $E_{\text{pot}}$  des innersten Orbitals stark ansteigen.

Der Vergleich des  $P(\text{LCGO})$ -Ansatzes mit dem großen Ansatz (41/26) zeigt, daß die weiteren Energiegewinne durch die genauere Lokalisierung der Bindungselektronen in der Richtung der H-Kerne (Anstieg von  $\Sigma h_{jj}$ ), sowie durch eine wesentlich verbesserte Beschreibung der „einsamen Elektronenpaare“ erreicht werden. Letzteres ist aus der tieferen Ionisierungsenergie deutlich zu ersehen. Ein weiteres Absinken der Gesamtenergie ergibt sich aus der verringerten Kernabstoßungsenergie, die aus der weiteren Entfernung der Kerne voneinander resultiert. Die Dipolmomente stimmen mit dem experimentellen Wert von 1,84 D gut überein. Durch die vergleichsweise dürftige Beschreibung der näheren Umgebung der H-Kerne im  $P(\text{LCGO})$ -Verfahren er-

schiienen diese zu „nackt“, d. h. das Dipolmoment fällt zu groß aus. Dies wird besonders deutlich beim Ansatz ( $H$ : exp.) –  $P(\text{LCGO})$  (vgl. Tab. 2).

Die Ionisierungsenergien ergeben sich im Falle des FSGO- und des  $P(\text{LCGO})$ -Ansatzes viel zu klein. Die Zusatzfunktion im  $P(\text{LCGO})$ -Ansatz bringt keine nennenswerte Verbesserung. In allen Fällen erfolgt die Abionisierung aus dem „einsamen Elektronenpaar“. Bei der Variation der  $\eta_{\text{LP}}$  zeigte es sich, daß durch „weichere“ Werte eine tiefere Ionisierungsenergie erreichbar ist, jedoch wird durch diese Maßnahme die Gesamtenergie verschlechtert. Da aber die Eindeutigkeit des Zusammenhangs zwischen dem SCF-MO-P(LCGO)-Verfahren und der ab initio-Methode auf der Variation der Gesamtenergie beruht (vgl. <sup>8</sup>), würde durch willkürliche Manipulation einer Funktion zu Gunsten einer Orbitalenergie dieser Zusammenhang zerstört.

Tabelle 1 zeigt, daß durch die Einführung der zusätzlichen Funktion lediglich die nächste Umgebung des O-Kerns besser beschrieben wird, d. h. die Elektronenwolke um den Kern wird verdichtet. Dies geht auch aus Tab. 3 hervor, die kenntlich macht, daß jetzt beide am O-Kern justierte Funktionen nur zum Aufbau der „inner shell“ beitragen. Die bildliche Darstellung der Verhältnisse zeigt Abb. 1. Die bei-



Tab. 4.

	$\Sigma \epsilon_j$	$\epsilon_{\text{el}}$	$\Sigma k_{ij}$	$\epsilon_{\text{EIWW}}$	$W$	$\epsilon_{\text{ges}}$
FSGO (5 GK)	-19,294	-74,322	-55,028	+35,734	10,034	-64,288
$P(\text{LCGO})$ (6 GK)	-23,104	-81,952	-58,952	+35,744	10,034	-71,918
(41 GF) (26 GG)	-23,958	-84,806	-60,848	+36,890	9,187	-75,619
$\Sigma h_{jj} = \epsilon_{\text{el}} - \Sigma \epsilon_j$	$\epsilon_{\text{EIWW}} = -2 \Sigma h_{jj} + \epsilon_{\text{el}}$			$W = \epsilon_{\text{ges}} - \epsilon_{\text{el}}$		

<sup>7</sup> P. DROSSBACH, Arbeitsbericht der Arbeitsgruppe Quantenchemie, Nr. 8, S. 65.

den LP-Gauß-Kugeln sind in die Zeichenebene projiziert. Die Kreise deuten an, an welchen Orten die jeweilige Funktion auf den  $1/e$ -ten Teil abgefallen ist. Aus dieser Abbildung geht hervor, warum die Zusatzfunktion weder die  $\eta_{LP}$ , noch die  $\eta_B$ , noch die Position der H-Kerne beeinflusst. Der große Wert von  $\eta_1$  mit 83,45 bewirkt, daß nur ein kleines Volumenelement eine Veränderung erfährt. In diesem Bereich sind die Funktionen  $\chi_{LP}$  und  $\chi_B$  praktisch konstant. Die Besetzung dieser Funktion mit nur 0,39 Elektronenladungen (vgl. Tab. 3) verringert den Einfluß noch weiter. Die Vergrößerung des Bereichs von  $\chi_{I_2}$  gegenüber  $\chi_I$  nach Frost wird durch die Verringerung der Besetzung von 2,0 auf 1,61 kompensiert. Da der Abstand  $R_{O-H}$  bzw. der Winkel HOH wesentlich von den „bonding“-Funktionen bestimmt wird, und da diese sich nicht ändern, ist auch eine Variation dieser Werte nicht zu erwarten.

Werden die H-Kerne aus den Lagen mit der tiefsten Gesamtenergie entfernt und an ihre experimentellen Positionen gebracht, so ergibt sich eine Ladungsverschiebung von den „bonding“-Orbitalen zu den „lone pair“-Orbitalen, die sich in einer weiteren Verschlechterung der Ionisierungsenergie auswirkt.

Nach PREUSS<sup>6</sup> ist es möglich, die Besetzungszahlen der „bonding“-Orbitale zum Zweck einer einfachen Populationsanalyse zu verwerten. Bei homöopolaren Bindungen wird der Aufpunkt der Bindungs-GK in der Mitte zwischen den Zentren liegen; in diesem Falle kann man die Ladung der betreffenden Funktion auf die beiden Zentren gleichmäßig verteilen.

Sind, wie im vorliegenden Falle des H<sub>2</sub>O, die Aufpunkte unsymmetrisch im Raum zwischen den Zentren fixiert, so erscheint es sinnvoll, die Ladungen der Funktionen  $q_{PP}$  im Verhältnis der jeweiligen

Abstände den Zentren zuzuschlagen, d. h.

$$n_H = \frac{n_B \cdot R_{O-B}}{R_{O-H}},$$

$$n_O = \frac{n_B \cdot R_{H-B}}{R_{O-H}}$$

(B = Aufpunkt der „bonding“-GK;  $n_B = q_{BB}$  = Diagonalglied der Dichtematrix).

Führt man diese Art der Aufteilung durch, so ergibt sich für jedes H-Atom ein Wert von  $2,00335 \cdot 0,564 / 1,668 = 0,678$  Elektronenladungen, entsprechend einer „gross atomic charge“ von  $1 - 0,678 = 0,322$ . Dieser Wert stimmt verblüffend gut überein mit dem Wert von 0,344, den ROOS und SIEGBAHN<sup>8</sup> mit dem relativ großen Ansatz (O/7,3) (H/4) erhalten haben.

#### 4. Ausblick

Neben einer Vertiefung der Kenntnisse über die SCF-MO-P(LCGO)-Methode, welche die vorliegenden Rechnungen erbracht hat, scheint die Bedeutung des P(LCGO)-Ansatzes für das H<sub>2</sub>O vor allem darin zu liegen, daß es auf Grund der guten Beschreibung des Moleküls, insbesondere des Dipolmoments, in Zukunft möglich sein wird, größere Systeme, in welchen Wassermoleküle eine Rolle spielen, mit relativ geringem Aufwand an Funktionen näherungsweise zu berechnen. Dabei ist an Solvatationsvorgänge, an Hydrathüllenbildung und an elektrochemische Prozesse zu denken. Mit Hilfe des P(LCGO)-Verfahrens müßte es möglich sein, von der quantenchemischen Seite aus Licht in spezielle Fragen der Reaktionskinetik zu bringen, und damit das Aufgabengebiet der Theoretischen Chemie in Richtung auf die Praxis zu erweitern.

<sup>8</sup> B. ROOS u. P. SIEGBAHN, in: Proceedings of the Seminar on Comp. Problems in Quant. Chem. 1969, S. 34.