

# Die Verwendung reiner Gauß-Basis-Funktionen zur Beschreibung der Elektronenbeugung an Gasmolekülen unter Berücksichtigung der chemischen Bindung \*

Armin Haberl und Joachim Haase

Universität Ulm, Zentrum Chemie-Physik-Mathematik

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1023–1033 [1974]; eingegangen am 8. April 1974)

*The Use of Gauss-Lobe-Functions for Calculating the Electron Diffraction Intensity from Gas Molecules under Consideration of Chemical Bond*

The first Born Expression of elastic and inelastic electron scattering from gas molecules of any symmetry leads to simple analytic expressions if molecular wavefunctions expanded in Gauss-Lobe-functions (GL's) are used and if the effect of molecular vibration is neglected. The result is given and in the case of  $\text{H}_2\text{O}$  theoretical intensities are calculated from two HF-wavefunctions with medium sized GL-basis sets  $[(5s, 3p/3s, -)]$  and  $(5s, 4p/5s, -)]$  and compared with Konaka's experiment.

## 1. Einleitung

Die Methode der Elektronenbeugung an Gasmolekülen mit Hilfe schneller Elektronen hat sich in den letzten Jahrzehnten zu einer Standardmethode der Strukturbestimmung freier Moleküle entwickelt<sup>1–8</sup>. Ziel der Strukturbestimmung ist meistens die Ermittlung der Kernabstände und deren Schwingungsamplituden. Bei der theoretischen Beschreibung der Elektronenbeugung wird dabei vom *Independent Atom Modell* (IAM) ausgegangen. Man vernachlässigt dabei die durch die Bindung hervorgerufene Deformation der Atome sowie interatomaren Elektronenaustausch innerhalb des Moleküls. Meistens werden auch inneratomare Korrelationen unberücksichtigt gelassen. Man nimmt dann an, daß man das Molekül näherungsweise aus radialsymmetrischen HF-Atomen im Grundzustand aufbauen kann. Dieses Modell enthält nur einen kleinen Teil der Bindungsenergie<sup>8–10</sup> oder liegt in der Energie sogar über der Summe der atomaren Energien<sup>11</sup>, doch ermöglicht es diese Näherung erst, die Streuintensität in einfacher Weise durch die atomaren Streufaktoren auszudrücken, so daß sie für Anpassungsrechnungen geeignet ist.

Die Messung erfolgt bis auf wenige Ausnahmen<sup>12–15</sup> nach der Sektorphotometermethode<sup>16</sup>.

Die Abweichungen vom IAM fallen im Bereich  $s \lesssim 10 \text{ \AA}^{-1}$ , wo die Streuung am Kerngerüst und an

den kernnahen nichtdeformierten Bereichen der Atomrümpfe bestimmend ist, mit etwa  $s^{-4}$  relativ zur atomaren Streukurve<sup>11, 17</sup> und dürften hier im allgemeinen deutlich unter 1%, bezogen auf die Gesamtstreuintensität, liegen. Andererseits gehen aber bei kleinen Streuwinkeln ( $s \lesssim 5 \text{ \AA}^{-1}$ ) aufgrund der Abschirmung Ladungsverschiebungen in den Valenzbereichen sehr stark in die Streuintensität ein. So kann man bei Molekülen, die aus leichten Atomen (H bis F) aufgebaut sind, damit rechnen, daß je nach dem Anteil der an der Bindung beteiligten Elektronen Bindungseffekte hier Änderungen um größenordnungsweise 5 bis 15% bewirken. Da für  $s < 5 \text{ \AA}^{-1}$  die inelastische Streuung eine Rolle spielt und bei  $s \approx 1$  bis  $2 \text{ \AA}^{-1}$  die gleiche Größenordnung wie der elastische Streuanteil hat, sind hier auch Korrelationseffekte neben der Deformation der atomaren Elektronenhüllen von Bedeutung. Tanaka und Sasaki<sup>18</sup> haben im atomaren Fall für die Atome der ersten Periode gezeigt, daß die inelastischen Streufaktoren, die sich aus CI- und HF-Wellenfunktionen ergeben, bis zu 30% [für  $\text{Be}(1S)$  bei  $s \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ ] und im Mittel um größenordnungsweise 10% ( $1 \text{ \AA}^{-1} \lesssim s \lesssim 6 \text{ \AA}^{-1}$ ) differieren, während die Unterschiede in den Formfaktoren sowie in den sich daraus ergebenden elastischen Streufaktoren meistens deutlich unter 1% liegen.

Die Auswertung von Elektronenbeugungsmessungen im Kleinwinkelbereich ist relativ schwierig, weil

\* Auszug aus der Dissertation von Armin Haberl an der Universität Ulm, 1973.

Sonderdruckanforderungen an Armin Haberl, Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Morgenstelle.



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.

hier Untergrundstreuung, Fehler in der Sektorfunktion sowie Fehler bei der Umsetzung der Schwärzung in Intensitätswerte eine große Rolle spielen. Bei der routinemäßigen Strukturbestimmung werden diese Fehlerquellen zusammen mit den im IAM vernachlässigten Bindungs- und Korrelationseffekten durch die Wahl der empirischen Untergrundfunktion im wesentlichen ausgeglichen. Dieses Vorgehen entbehrt besonders im Bereich  $s < 6 \text{ \AA}^{-1}$  nicht einer gewissen Willkür und stellt eine der Hauptfehlerquellen des Auswertverfahrens dar. So zeigt die Untergrundfunktion bei  $s \approx 2$  bis  $4 \text{ \AA}^{-1}$  meistens einen starken Abfall, der zum größten Teil auf Bindungs- und Korrelationseinflüsse zurückzuführen ist.

In den letzten Jahren sind wesentliche Fortschritte bei der Steigerung der Meßgenauigkeit erzielt worden, die zum Teil speziell auf die genauere Erfassung des Kleinwinkelbereichs abzielten<sup>12, 13, 15, 19, 20</sup>. So kann mit den von Bonham<sup>12</sup> sowie von Konaka<sup>13</sup> beschriebenen Apparaturen ein wesentlicher Teil der Untergrundfehler mittels Diskriminatortechnik sowie durch das Fehlen des Sektors vermieden werden, allerdings ist die exakte Ermittlung des Streuwinkels nicht ohne Probleme.

An einigen kleinen Molekülen ( $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) sind in letzter Zeit Elektronenbeugungsmessungen mit schnellen Elektronen (ca. 40 keV) bzw. theoretische Berechnungen gemacht worden, die zum Ziele hatten, Bindungseffekte in der Streuintensität qualitativ oder quantitativ nachzuweisen<sup>8, 9, 11–13, 21–29</sup>. Als Kriterium dabei diente entweder die Übereinstimmung zwischen der Messung und theoretischen Streukurven, welche die chemische Bindung berücksichtigen<sup>8, 11, 21–25</sup> (Bonded Atom Modell, BAM) oder die Genauigkeit der Bindungsenergie  $E_b$ <sup>11–13, 26–29</sup>, die aus der Differenz zwischen Messung und der theoretischen Streuintensität (IAM) nach dem von Tavard<sup>9</sup> entwickelten Verfahren berechnet wurde:

$$E_b = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty ds s^4 (I^{\text{exp}} - I^{\text{IAM}}) / I_0 + \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty ds (s^4 I^{\text{IAM}} / I_0 - \sum_{m=1}^M [(Z_m - F_m)^2 + S_m]) - \Delta E_{\text{corr}} \quad \text{mit } I_0 = (2/a)^2. \quad (1)$$

Dabei ist  $I^{\text{IAM}}$  eine nach dem IAM berechnete theoretische und  $I^{\text{exp}}$  die gemessene Streukurve, wäh-

rend  $E_{\text{corr}}$  der Anteil der atomaren Korrelationsenergien ist, der in den atomaren Streufaktoren  $f_m = (2/as^2)(Z_m - F_m)$  und  $S_m$  nicht berücksichtigt ist.  $a$  ist der relativistische Bohrsche Radius. Zu beachten ist, daß (1) in Bohrscher Näherung gilt. Außerdem ist in (1) die Schwingungsenergie vernachlässigt worden.

Eine zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der theoretischen Streuintensität (BAM) wurde bisher nur bei  $\text{H}_2$ <sup>11, 21</sup> und  $\text{CH}_4$ <sup>22</sup> erzielt, wobei im letzteren Fall die Übereinstimmung wegen der verwendeten Ein-Zentren-Wellenfunktionen und den spezifischen Fehlerquellen des angewandten photographischen Auswertverfahrens wahrscheinlich zufällig ist<sup>30</sup>, wie aus neueren elektronischen Messungen hervorgeht<sup>28</sup>. Die gemäß (1) bestimmten Bindungsenergien lieferten bisher nur im Fall des  $\text{CO}_2$ <sup>29</sup> und des  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>13</sup> exakt die thermochemischen Werte. Die von den Autoren angegebenen Fehlergrenzen von 30% entwerten allerdings die erzielte Übereinstimmung. Die anderen Ergebnisse wichen zwischen 15% und mehr als 100% von den thermochemischen Werten ab. Diese meist recht unbefriedigende Genauigkeit dürfte vor allem auf die in (1) auftretende Wichtung mit  $s^4$  zurückzuführen sein, weil dadurch die Skalierung das Ergebnis entscheidend beeinflussen kann<sup>12</sup>. Die von Liu<sup>11, 31</sup> am  $\text{H}_2$ -Molekül mit Hilfe von CI-Wellenfunktionen durchgeführten Berechnungen der totalen Elektronenstreuintensität dürften die bisher genauesten dieser Art sein. Sie stimmen mit dem Experiment<sup>26</sup> im Bereich  $1 \text{ \AA}^{-1} \leq s \leq 10 \text{ \AA}^{-1}$  auf 1% überein bei wesentlich größeren Standardabweichungen im Experiment. Die mit noch aufwendigeren CI-Wellenfunktionen von Ford und Brown<sup>23</sup> ebenfalls am  $\text{H}_2$ -Molekül durchgeführten Rechnungen lieferten nur den elastischen Streuanteil und wichen vom Experiment<sup>25</sup> für  $s \leq 10 \text{ \AA}^{-1}$  bis zu 10% ab, was aber wahrscheinlich auf experimentelle Fehler zurückzuführen ist.

Zusammenhänge zwischen der Elektronenstreuintensität und der dreidimensionalen Ein-Elektronen-Ladungsdichte sowie Elektronen-Paar-Korrelationen sind von verschiedenen Autoren abgeleitet worden<sup>8, 10, 18, 32, 33</sup>. Bartell und Brockway<sup>34</sup> bestimmten schon 1953 die radiale Elektronenverteilung im Argon aus Elektronenbeugungsmessungen, und 1969 gelang es Fink und Bonham<sup>35</sup> am Beispiel des Neonatoms, die Empfindlichkeit der Elektronenbeugung auf Korrelationseffekte experimentell nachzuweisen.

Für Moleküle sind diese Informationen schwer zu erhalten. Kohl und Bartell<sup>33</sup> zeigten am Beispiel des zweiatomigen Moleküls, daß die Transformation von der Streuintensität zur dreidimensionalen Elektronenverteilung nicht eindeutig ist, konnten aber am Beispiel der Moleküle O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> plausibel machen, daß man mit physikalischen Überlegungen die richtige Lösung finden kann. Andererseits berücksichtigten Kohl und Bartell<sup>33</sup> keine Korrelationen und auch nicht den inelastischen Streuanteil und konnten deshalb das Experiment nicht quantitativ auswerten. Die Autoren zeigten aber, daß die Elektronenbeugung im Kleinwinkelbereich empfindlich genug ist, um theoretische Wellenfunktionen daraufhin zu überprüfen, wie gut diese die Elektronendichte im Valenzbereich wiedergeben. Das Problem der Eindeutigkeit des Zusammenhangs zwischen Streuintensität und Ladungsverteilung ist für den Fall, daß experimentelle Streuintensitäten durch theoretische Werte, die man mit Hilfe von Wellenfunktionen berechnet hat, wiedergegeben werden können, wohl nicht gravierend, da das Kriterium der Energieminimierung für die Wellenfunktionen eine Selektion nach physikalisch sinnvollen Lösungen darstellt.

Die Hauptschwierigkeit bei der Berechnung der Elektronenstreuintensität nach dem BAM ist der numerische Aufwand, der erforderlich ist, um befriedigende Ergebnisse zu erhalten, weil man dann von recht aufwendigen Moleküleigenfunktionen ausgehen muß. Mängel in den Wellenfunktionen sind sicher eine der wesentlichsten Fehlerquellen der älteren Arbeiten. Im Gegensatz zu den sechziger Jahren stehen heute meist Moleküleigenfunktionen genügender Genauigkeit zur Verfügung, doch besteht das Problem darin, schnelle numerische Verfahren für de-

ren Verarbeitung zu entwickeln. Mitentscheidend für den numerischen Aufwand ist der Typ der Basisfunktionen, nach denen man die Wellenfunktionen entwickelt. Slater-Typ-Funktionen (STF's) führen bei der Berechnung der Elektronenstreuintensität zu Mehr-Zentren-Integralen, die nur numerisch lösbar sind<sup>36-39</sup>. Dagegen hat kürzlich Liu<sup>11</sup> für Gaußfunktionen (GTF's) mit sphärisch harmonischem Winkelanteil eine analytische Lösung der Mehr-Zentren-Integrale zur Berechnung der Elektronenstreuintensität angegeben, welche die Mittelung über die Raumlagen der streuenden Moleküle einschließt. Für GTF's haben Ford und Brown<sup>23</sup> noch ein anderes Verfahren vorgeschlagen, welches für mittlere Streuwinkel entsprechend dem zur Berechnung von molekularen Röntgenstreu Faktoren angegebenen Vorschlag von Morrison und Pings<sup>40</sup> die Entwicklung der elektronischen Matrixelemente nach verallgemeinerten Kugelflächenfunktionen vorsieht, während für kleine Streuwinkel wegen numerischer Schwierigkeiten der Operator  $\exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}\}$  in eine Potenzreihe entwickelt wird. Die Anwendung dieses Verfahrens wird nur für die elastische Streuung diskutiert und dürfte für den inelastischen Streuanteil wesentlich komplizierter sein. Beide Verfahren<sup>11, 23</sup> sind bisher nur für zweiatomige Moleküle entwickelt worden und erfordern für Basisfunktionen verschiedener Symmetrie jeweils Fallunterscheidungen bei der Berechnung der Matrixelemente. Es wird deshalb in dieser Arbeit vorgeschlagen, von Wellenfunktionen auszugehen, die nach reinen Gaußfunktionen<sup>41, 42</sup> (Gauß-Lobes, GL's) entwickelt sind, da hier nur ein einfacher Integraltyp auftritt. Die in dieser Arbeit angegebene Endformel für die Streuintensität gilt in Bornscher Näherung für ein vielatomiges starres Molekül beliebiger Symmetrie.

## 2. Theorie

In erster Bornscher Näherung lassen sich die elastische und die inelastische Streuintensität schneller an Gasmolekülen gestreuter Elektronen wie folgt darstellen<sup>36, 43, 44</sup>:

$$I_{\text{tot}} = I' \langle |\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma_1, \dots, \sigma_N)|^2 \left| \sum_{m=1}^M Z_m \exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_m\} - \sum_{k=1}^N \exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_k\} \right|^2 \rangle_{\mathbf{V}, \mathbf{R}}, \quad (2a)$$

$$I_{\text{el}} = I' \langle |\int |\psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma_1, \dots, \sigma_N)|^2 \times \left( \sum_{m=1}^M Z_m \exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_m\} - \sum_{k=1}^N \exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_k\} \right) d\mathbf{r} d\sigma \rangle_{\mathbf{V}, \mathbf{R}}. \quad (2b)$$

Den Gleichungen liegen die Born-Oppenheimer Näherung sowie die Morse-Approximation<sup>43</sup> zugrunde.  $I' = s^4 I_0 = 4 s^4 / a^2$  ist die klassische Rutherford-Streuintensität.  $\mathbf{r}_k$  und  $\sigma_k$  bezeichnen die Orts- bzw. Spinkoordinaten des  $k$ -ten Elektrons, und  $\mathbf{R}_m$  beschreibt die Lage des Atomkerns  $m$  mit der Kernladung  $Z_m$ .  $\psi_0$  ist

die Wellenfunktion des elektronischen Molekülgrundzustandes. Die Indizes V und R sollen andeuten, daß in (2 a) und (2 b) noch über die Schwingungs- und Rotationszustände des Moleküls gemittelt werden soll. Dabei ist in (2 b) zu beachten, daß hier keine elektronischen Anregungen des Moleküls, aber alle Schwingungs- und Rotationsanregungen bei der Streuung berücksichtigt werden.

Während man beim IAM in (2 a) und (2 b) die Moleküleigenfunktion unter Vernachlässigung der elektrostatischen Wechselwirkung und der Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen verschiedener Atome als einfaches Produkt der ungestörten Atomeigenfunktionen ansetzt, kann man den Einfluß der chemischen Bindung auf die Streuintensität erfassen, indem man in (2 a) und (2 b) exaktere Moleküleigenfunktionen verwendet.

Setzt man die Wellenfunktion in Form einer Slater-Determinante

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\Phi_1(1), \dots, \Phi_N(N)| \quad (3)$$

an, wobei die  $\Phi_\mu(k)$  orthonormierte Einteilchen-Atom-Spinfunktionen (Spinorbitale) sind (über deren Basis erst später verfügt werden soll)

$$\Phi_\mu(\mathbf{r}_k, \sigma_k) = \varphi_\mu(\mathbf{r}_k) \omega_\mu(\sigma_k) = \varphi_\mu(\mathbf{r}_k) \begin{cases} \alpha(\sigma_k) \\ \beta(\sigma_k) \end{cases} = \begin{cases} \varphi_\mu(k) \\ \bar{\varphi}_\mu(k) \end{cases} \quad (4)$$

und definiert — der Bezeichnungsweise Tavards<sup>45</sup> folgend — einen Ein-Elektronen-Atomformfaktor, auch allgemeiner Röntgenstreuformfaktor genannt<sup>40, 46</sup>,

$$f(\Phi_\mu, \Phi_\nu) = \delta_{\omega_\mu \omega_\nu} \int \varphi_\mu(\mathbf{r}) \varphi_\nu^*(\mathbf{r}) \exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{r} = \delta_{\omega_\mu \omega_\nu} f(\varphi_\mu, \varphi_\nu), \quad (5)$$

so lassen sich (2 a) und (2 b) in der Form

$$I_{\text{tot}} = I' \left\langle \sum_{m,n}^M Z_m Z_n \exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_{mn}\} - \sum_{m=1}^M \sum_{\mu=1}^N (Z_m \exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_m\} f^*(\Phi_\mu, \Phi_\mu) + Z_m \exp\{-i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_m\} f(\Phi_\mu, \Phi_\mu)) \right. \\ \left. + N + \sum_{\mu \neq \nu}^N (f(\Phi_\mu, \Phi_\mu) f^*(\Phi_\nu, \Phi_\nu) - |f(\Phi_\mu, \Phi_\nu)|^2) \right\rangle_{V,R} \quad (6a)$$

$$\text{bzw.} \quad I_{\text{el}} = I' \left\langle \left| \sum_{m=1}^M Z_m \exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_m\} - \sum_{\mu=1}^N f(\Phi_\mu, \Phi_\mu) \right|^2 \right\rangle_{V,R} \quad (6b)$$

darstellen. Man erhält dann für den inelastischen Streuanteil die Beziehung:

$$I_{\text{inel}} = I_{\text{tot}} - I_{\text{el}} = I' \left\langle N - \sum_{\mu=1}^N |f(\Phi_\mu, \Phi_\mu)|^2 - \sum_{\mu \neq \nu}^N |f(\Phi_\mu, \Phi_\nu)|^2 \right\rangle_{V,R}. \quad (6c)$$

Liegt ein Ansatz für „abgeschlossene Schalen“ (Singlett-Zustände) vor

$$\psi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_1(1), \bar{\varphi}_1(1), \dots, \varphi_{N/2}(N-1), \bar{\varphi}_{N/2}(N)|, \quad (7)$$

so führt die Integration über die Spinkoordinaten zu:

$$I_{\text{tot}} = I' \left\langle \sum_{m,n}^M Z_m Z_n \exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_{mn}\} - 2 \sum_{m=1}^M \sum_{\mu=1}^{N/2} \{Z_m \exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_m\} f^*(\varphi_\mu, \varphi_\mu) + Z_m \exp\{-i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_m\} f(\varphi_\mu, \varphi_\mu)\} \right. \\ \left. + 4 \sum_{\mu,\nu}^{N/2} f(\varphi_\mu, \varphi_\mu) f^*(\varphi_\nu, \varphi_\nu) + N - 2 \sum_{\mu,\nu}^{N/2} |f(\varphi_\mu, \varphi_\nu)|^2 \right\rangle_{V,R}, \quad (8a)$$

$$I_{\text{el}} = I' \left\langle \left| \sum_{m=1}^M Z_m \exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_m\} - 2 \sum_{\mu=1}^{N/2} f(\varphi_\mu, \varphi_\mu) \right|^2 \right\rangle_{V,R} = I' \left\langle \left| \sum_{m=1}^M Z_m \exp\{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{R}_m\} - F_{\text{mol}}(\mathbf{s}) \right|^2 \right\rangle_{V,R}. \quad (8b)$$

$F_{\text{mol}}(\mathbf{s})$  ist als Molekül-Formfaktor aufzufassen.

$$I_{\text{inel}} = I' \left\langle N - 2 \sum_{\mu,\nu}^{N/2} |f(\varphi_\mu, \varphi_\nu)|^2 \right\rangle_{V,R} = I' S_{\text{mol}}(s) = I'' I_{\text{inch.}}^{K.-R.} \quad (8c)$$



$S_{\text{mol}}(\mathbf{s})$  ist der inelastische Molekülstreuformfaktor für Elektronen und ist bis auf einen Faktor gleich der inkohärenten Röntgenstreuintensität. Die weitere Auswertung der Gln. (8 a – c) hängt nun wesentlich von der verwendeten Basis  $\chi_i$  ab, aus der man die Ein-Elektronen-Ortsfunktionen  $\varphi_\mu$  aufbaut.

$$\varphi_\mu = \sum_{i=1}^I c_{\mu i} \chi_i. \quad (9)$$

Mit diesem Ansatz schreibt sich der Ein-Elektronen-Formfaktor:

$$f(\varphi_\mu, \varphi_\nu) = \sum_{i,j} c_{\mu i} c_{\nu j} \int \exp \{i \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}\} \chi_i(\mathbf{r}) \chi_j^*(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i,j} c_{\mu i} c_{\nu j} f_{ij}(\mathbf{s}). \quad (10)$$

Das Grundintegral  $f_{ij}(\mathbf{s})$  kann ein Ein-Zentren-(one center, OC) oder Zwei-Zentren-(two center, TC) Integral sein, wobei die Zentren nicht notwendigerweise in Atomkerne fallen müssen.

Eine von der Molekülsymmetrie unabhängige und einfache Formulierung der Röntgen- und der Elektronenstreuintensitäten erhält man bei der Verwendung von reinen Gaußfunktionen (Gauß-Lobes, GL's)

$$\chi_i = \left( \frac{2 \eta_i}{\pi} \right)^{3/4} \exp \{ -\eta_i (\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)^2 \}, \quad (11)$$

wie sie erstmals von Preuß für SCF-Rechnungen diskutiert wurden<sup>41</sup>. Mit der in (11) angegebenen normierten Form dieser Basis hat der Ein-Elektronen-Formfaktor (10) die Gestalt

$$f(\varphi_\mu, \varphi_\nu) = \sum_{i,j} c_{\mu i} c_{\nu j} |f_{ij}| \exp \{i \mathbf{s} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}\} \quad (12)$$

mit

$$|f_{ij}| = \left( \frac{4 \eta_i \eta_j}{(\eta_i + \eta_j)^2} \right)^{3/4} \exp \left\{ -\frac{4 \eta_i \eta_j r_{ij}^2 - s^2}{4(\eta_i + \eta_j)} \right\}. \quad (13)$$

Dabei ist

$$\hat{\mathbf{r}}_{ij} = (\eta_i \mathbf{r}_i + \eta_j \mathbf{r}_j) / (\eta_i + \eta_j) \quad (14)$$

das Zentrum der Überlappungsfunktion

$$\chi_i \chi_j = \left( \frac{4 \eta_i \eta_j}{\pi^2} \right)^{3/4} \exp \left\{ -\frac{\eta_i \eta_j}{\eta_i + \eta_j} r_{ij}^2 \right\} \exp \{ -(\eta_i + \eta_j) (\mathbf{r} - \hat{\mathbf{r}}_{ij})^2 \}, \quad (15)$$

welche ebenfalls die Form einer Gauß-Funktion hat. Die bei der räumlichen Mittelung in (8 a – c) auftretenden Integrale lassen sich alle auf die Form

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \exp \{i s r \cos \vartheta\} \sin \vartheta d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi = \sin(s r) / s r \quad (16)$$

mit verschiedenen Definitionen für  $\mathbf{r}$  zurückführen, indem man für jeden Summanden in (8 a – c) die  $z$ -Achse des molekülfesten Koordinatensystems in Richtung von  $\mathbf{r}$  legt.

Für ein starres, rotierendes Molekül lassen sich mit (12), (13) und (16) die Elektronenstreuintensitäten wie folgt schreiben

$$I_{\text{tot}} = I' \left\{ \sum_{m,n}^M Z_m Z_n \frac{\sin(s R_{mn})}{s R_{mn}} - 2 \sum_{m=1}^M Z_m \sum_{i,j}^I D_{ij} |f_{ij}| \frac{\sin(s \hat{R}_{mij})}{s \hat{R}_{mij}} + \sum_{i,j,p,q}^I D_{ijpq} |f_{ij}| |f_{pq}| \frac{\sin(s \hat{r}_{ijpq})}{s \hat{r}_{ijpq}} + N \right\}, \quad (17 a)$$

$$I_{\text{el}} = I' \left\{ \sum_{m,n}^M Z_m Z_n \frac{\sin(s R_{mn})}{s R_{mn}} - 2 \sum_{m=1}^M Z_m \sum_{i,j}^I D_{ij} |f_{ij}| \frac{\sin(s \hat{R}_{mij})}{s \hat{R}_{mij}} + \sum_{i,j,p,q}^I D_{ij} D_{pq} |f_{ij}| |f_{pq}| \frac{\sin(s \hat{r}_{ijpq})}{s \hat{r}_{ijpq}} \right\}, \quad (17 b)$$

$$I_{\text{inel}} = I' \left\{ N - \sum_{i,j,p,q}^I (D_{ij} D_{pq} - D_{ijpq}) |f_{ij}| |f_{pq}| \frac{\sin(s \hat{r}_{ijpq})}{s \hat{r}_{ijpq}} \right\}, \quad (17 c)$$

wobei folgende Abstände definiert wurden:

$$R_{mn} = |\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n|, \quad (18 \text{ a})$$

$$\hat{R}_{mij} = |\hat{\mathbf{R}}_{mij}| = |\mathbf{R}_m - \hat{\mathbf{r}}_{ij}|, \quad (18 \text{ b})$$

$$\hat{r}_{ijpq} = |\hat{\mathbf{r}}_{ijpq}| = |\hat{\mathbf{r}}_{ij} - \hat{\mathbf{r}}_{pq}|. \quad (18 \text{ c})$$

$D_{ij}$  und  $D_{ijpq}$  können als verallgemeinerte Ladungsordnungstensoren bezeichnet werden. Für Ein-Determinanten-Ansätze und Molekül-Singlett-Zustände, wie in (7) vorausgesetzt wurde, lauten diese Tensoren:

$$D_{ij} = P_{ij} = 2 \sum_{\mu=1}^{N/2} c_{\mu i} c_{\mu j}, \quad (19 \text{ a})$$

$$D_{ijpq} = P_{ij} P_{pq} - \frac{1}{2} P_{ip} P_{jq}. \quad (19 \text{ b})$$

Dabei wurde in (19 a, b) die Ladungs- und Bindungsordnungsmatrix  $P_{ij}$  eingeführt<sup>41</sup>.

Für Systeme mit ungepaarten Elektronen und für korrelierte Wellenfunktionen kann die Formulierung (17 a–c) beibehalten werden, wenn man die Ladungstensoren  $D_{ij}$  und  $D_{ijpq}$  neu definiert.

Setzt man den Molekülgrundzustand als Linearkombination

$$\Phi_0 = \sum_{\lambda} A_{\lambda} \psi^{\lambda} \quad (20)$$

von Slater-Determinanten

$$\psi^{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\Phi_1^{\lambda}(\mathbf{r}_1, \sigma_1), \dots, \Phi_N^{\lambda}(\mathbf{r}_N, \sigma_N)| \quad (21)$$

an, wobei die Spinorbitale  $\Phi_1^{\lambda}$  orthonormiert sind und sich verschiedene Determinanten um  $n$  Spinorbitale unterscheiden, so kann man bei Berücksichtigung der Fälle  $n=0, 1, 2$  die von Tavard<sup>8</sup> angegebenen Tensoren verwenden.

### 3. Ergebnisse

Zum Vergleich theoretischer Elektronenstreuintensitäten, die sich aus (17 a) ergeben, mit experimentellen Daten wurden die von Konaka<sup>13</sup> für das Wassermolekül erhaltenen Ergebnisse herangezogen, da diese aufgrund der Meßmethode und der Tatsache, daß sie die richtige Bindungsenergie liefern, zu den exaktesten Meßwerten zu rechnen sind.

Zur Berechnung von Wellenfunktionen stand ein SCF-Programm<sup>47</sup> zur Verfügung, welches die Behandlung atomarer und molekularer Singlett-Zustände mit Hilfe von Ein-Determinanten-Ansätzen gestattete.

Das zur Berechnung der Streuintensitäten erstellte Rechenprogramm war bezüglich Rechengeschwindigkeit noch nicht optimal gestaltet. Es wurde deshalb darauf verzichtet, sehr aufwendige Wellenfunktionen zu verwenden.

Aufgrund von atomaren Testrechnungen<sup>48</sup> wurden zur Berechnung der Wellenfunktionen für das Wassermolekül atomare Basissätze von Stewart<sup>49</sup> übernommen, die durch Anpassung an bereits vorhandenen Atomeigenfunktionen<sup>50</sup> unter Variation der Exponenten und Entwicklungskoeffizienten gewonnen wurden. Diese Basissätze sind bei gleicher Länge im Valenzbereich flexibler als Basissätze, welche durch SCF-Rechnungen bei Variation der Exponenten gewonnen wurden. (Man vergleiche z. B. die Basissätze in<sup>49</sup> und<sup>51</sup>.)

Es wurden für das Wassermolekül zwei Eigenfunktionen berechnet, welche aus Basissätzen der Größe (5 s, 3 p/3 s, –) und (5 s, 4 p/5 s, –) aufgebaut waren und die entsprechend der Anzahl ihrer Basisfunktionen (GL's) im folgenden mit H<sub>2</sub>O 29 und H<sub>2</sub>O 39 bezeichnet werden. Dabei sind die GL's am Sauerstoffatom zuerst genannt worden und np bedeutet, daß jeweils n Gaußpaare in x-, y- und z-Richtung zum Aufbau von p-Funktionen angeordnet wurden.

Zur Verwendung in Molekülrechnungen wurden die Exponenten nach einem von Hehre und Mitarbeitern<sup>52</sup> angegebenen Verfahren gemäß

$$\eta_{\text{Mol}} = \eta_{\text{Atom}} \cdot \zeta_0^2 \quad (22)$$

skaliert, wobei im Falle des Wassermoleküls  $\zeta_0 = 1$ ,  $\zeta_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O } 29) = 1,28$  und  $\zeta_{\text{H}}(\text{H}_2\text{O } 39) = 1,26$  zu setzen ist<sup>52</sup>.

Die geometrischen Parameter wurden wie bei Konaka<sup>13</sup> aus<sup>53</sup> übernommen.

Die so berechneten Wellenfunktionen (siehe Tab. 1 und 2) lieferten eine SCF-Energie für das Wassermolekül von –75,294 at.E. (H<sub>2</sub>O 29) und –75,408 at.E. (H<sub>2</sub>O 39) gegenüber einem HF-Limit von etwa –76,07 at.E.<sup>54</sup>.

Die aus H<sub>2</sub>O 29 und H<sub>2</sub>O 39 berechneten Streuintensitäten sind in Abb. 1 (Kurven b und c) zusammen mit Konakas<sup>13</sup> experimentellen Werten (Kurve a) aufgetragen. Dabei ist die experimentelle Kurve wie bei Konaka<sup>13</sup> so normiert, daß sie an der Stelle  $s = 8 \text{ \AA}^{-1}$  mit der nach dem IAM berechneten Streuintensität unter Verwendung der CI-Streufaktoren für Sauerstoff von Tanaka und Sasaki<sup>18</sup> zusammenfällt (Kurve f). Das erscheint sinn-

Tab. 1. Aufbau der Wellenfunktion H<sub>2</sub>O 29.

	Typ	$N_{j^2}$	Gauß-Funktionen Koordinaten			Exponent $\xi$
			$x$	$y$	$z$	
H (1), H (2) :	s	1.	1.09600	$\pm 1.47308$	.0	3.64980
	s	1.	1.09600	$\pm 1.47308$	.0	.66480
	s	1.	1.09600	$\pm 1.47308$	.0	.17993
O :	s	1.	.0	.0	.0	149.92600
	s	1.	.0	.0	.0	27.13110
	s	1.	.0	.0	.0	7.18802
	s	1.	.0	.0	.0	.91247
	s	1.	.0	.0	.0	.27241
			$r$			
	px, y, z	$\pm 5.02545$		$\pm .04726$		4.47649
	px, y, z	$\pm 5.02628$		$\pm .10220$		.95693
	px, y, z	$\pm 5.02539$		$\pm .20600$		.23561

$N_{j^2}$  sind Normierungsfaktoren zur Normierung der Gauß-Gruppen (p-Gruppen).

Tab. 2. Aufbau der Wellenfunktion H<sub>2</sub>O 39.

	Typ	$N_{j^2}$	Gauß-Funktionen Koordinaten			Exponent $\xi$
			$x$	$y$	$z$	
H (1), H (2) :	s	1.	1.09600	$\pm 1.47308$	.0	17.94890
	s	1.	1.09600	$\pm 1.47308$	.0	3.28910
	s	1.	1.09600	$\pm 1.47308$	.0	.91867
	s	1.	1.09600	$\pm 1.47308$	.0	.31367
	s	1.	1.09600	$\pm 1.47308$	.0	.11820
O :	s	1.	.0	.0	.0	149.92600
	s	1.	.0	.0	.0	27.13110
	s	1.	.0	.0	.0	7.18802
	s	1.	.0	.0	.0	.91247
	s	1.	.0	.0	.0	.27241
			$r$			
	px, y, z	$\pm 5.02537$		$\pm .03409$		8.60370
	px, y, z	$\pm 5.02503$		$\pm .07101$		1.98317
	px, y, z	$\pm 5.02495$		$\pm .13292$		.56602
	px, y, z	$\pm 5.02509$		$\pm .24161$		.17130

$N_{j^2}$  sind Normierungsfaktoren zur Normierung der Gauß-Gruppen (p-Gruppen).

voller als die Normierung auf H<sub>2</sub>O 29 oder H<sub>2</sub>O 39, weil für  $s \lesssim 5 \text{ \AA}^{-1}$  die aus Tanakas<sup>18</sup> CI-Streufaktoren berechneten Intensitäten sicher genauer sind. Zur Kontrolle, wie groß die Fehler sind, die durch das ungenügende asymptotische Verhalten der Gauß-basisfunktionen und durch mangelnde Flexibilität des Basissatzes verursacht werden, können die nach dem IAM berechneten Streuintensitäten dienen, die mit Sauerstoff- und Wasserstoffstreufaktoren aus den gleichen Basissätzen wie H<sub>2</sub>O 29 und H<sub>2</sub>O 39 berechnet wurden (siehe die Kurven d und e in den Abb. 1–3). Die Wasserstoffeigenfunktionen wurden in diesem Fall unverändert von Stewart<sup>46</sup> übernommen, während die Sauerstoffeigenfunktionen für

den <sup>1</sup>S-Zustand ohne Korrelationen mit dem zur Verfügung stehenden SCF-Programm berechnet wurden.

Die Kurven f, g und h in den Abb. 1–3 entsprechen theoretischen Streuintensitäten, die nach dem IAM unter Verwendung von Tavards<sup>55</sup> Wasserstoffstreufaktoren und Sauerstoffstreufaktoren von Tanaka und Sasaki<sup>18</sup> [Kurven f in Abb. 1–3, Sauerstoffzustand: O(<sup>3</sup>P); Kurven g: O(<sup>1</sup>S)] sowie von Tavad<sup>55</sup> [Kurven h in Abb. 1–3, Sauerstoffzustand: O(<sup>1</sup>S)] berechnet wurden. Die Sauerstoffstreufaktoren von Tanaka und Sasaki<sup>18</sup> enthalten im Gegensatz zu Tavards<sup>55</sup> Streufaktoren L-Schalen-Korrelationen.

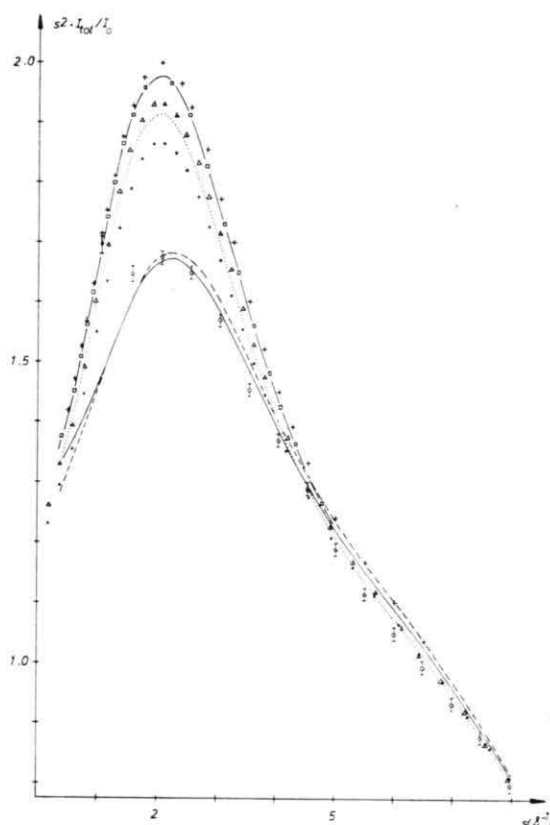


Abb. 1. Totale Elektronenstreuintensität von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $s^2 I_{\text{tot}}/I_0$ , mit  $I_0 = (2/a)^2$  für 42-keV-Elektronen.

- a)  $\circ-\circ-\circ$  Experiment <sup>13</sup> mit einfachen Standardfehlern;  
 b)  $---$  BAM (aus der HF-Wellenfunktion  $\text{H}_2\text{O}$  29 berechnet);  
 c)  $---$  BAM (aus der HF-Wellenfunktion  $\text{H}_2\text{O}$  39 berechnet);  
 d)  $+++$  IAM ( $\text{O}(^1\text{S})$ , HF; Basis der atomaren HF-Wellenfunktionen wie bei  $\text{H}_2\text{O}$  29);  
 e)  $\square-\square-\square$  IAM ( $\text{O}(^1\text{S})$ , HF; Basis der atomaren HF-Wellenfunktionen wie bei  $\text{H}_2\text{O}$  39);  
 f)  $\bullet-\bullet-\bullet$  IAM ( $\text{O}(^3\text{P})$ , CI) <sup>18</sup>;  
 g)  $\triangle-\triangle-\triangle$  IAM ( $\text{O}(^1\text{S})$ , CI) <sup>18</sup>;  
 h)  $\dots\dots$  IAM ( $\text{O}(^3\text{P})$ , HF) <sup>55</sup>.

Erläuterungen:

IAM ( $\text{O}(^3\text{P})$ , CI) bedeutet, daß die Streuintensität nach dem Independent-Atom-Modell unter Verwendung eines CI-Streufaktors für Sauerstoff im  $^3\text{P}$ -Zustand berechnet wurde. Bei den Kurven f bis g wurden die Wasserstoffstreufaktoren von Tavad <sup>55</sup> verwendet. Alle Streufaktoren wurden in Bornscher Näherung berechnet.

Der Vergleich der Kurven b bzw. c mit dem Experiment zeigt, daß der Einfluß der chemischen Bindung im Bereich  $s = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $s = 4,5 \text{ \AA}^{-1}$  mit den nach dem BAM berechneten Streuintensitäten recht gut wiedergegeben wird (3,4% bzw. 2,4% Feh-

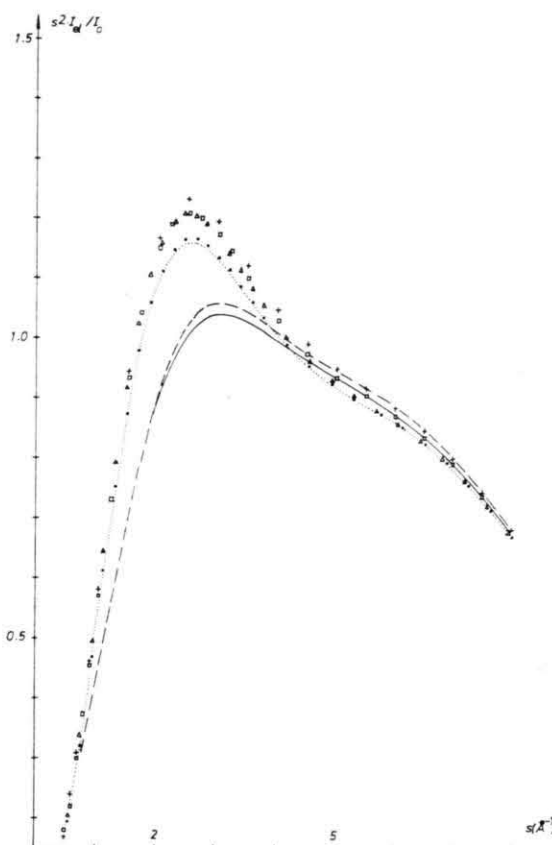


Abb. 2. Elastische Elektronenstreuintensität von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $s^2 I_{\text{el}}/I_0$ , mit  $I_0 = (2/a)^2$ . Kurven b bis h; Bezeichnungen wie in Abbildung 1.

Tab. 3. Experimentelle und theoretische Elektronenstreuintensitäten (IAM und BAM) für  $\text{H}_2\text{O}$  bei 42 keV.

$s \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	a	$s^2 I_{\text{tot}}(s)/I_0$	b	c	f
1.054	1.6708 ± .0167	1.4704	1.4818	1.6019	
1.549	1.6443 ± .0124	1.6028	1.6053	1.8022	
2.044	1.6733 ± .0100	1.6769	1.6704	1.8692	
2.539	1.6477 ± .0099	1.6704	1.6549	1.8057	
3.034	1.5686 ± .0094	1.6014	1.5830	1.6698	
3.528	1.4525 ± .0087	1.5022	1.4847	1.5210	
4.023	1.3668 ± .0096	1.3995	1.3841	1.3898	
4.517	1.2868 ± .0103	1.3082	1.2941	1.2848	
5.011	1.1865 ± .0095	1.2308	1.2169	1.2050	
5.504	1.1130 ± .0100	1.1635	1.1492	1.1342	
5.998	1.0458 ± .0115	1.1000	1.0859	1.0717	
6.491	.9918 ± .0119	1.0352	1.0224	1.0091	
6.984	.9302 ± .0121	.9660	.9555	.9424	
7.476	.8736 ± .0122	.8916	.8840	.8708	
7.968	.7955 ± .0127	.8131	.8084	.7955	

a Experiment mit Standardfehlern <sup>13</sup> (die Werte sind so skaliert, daß sie für  $s = 7.968 \text{ \AA}^{-1}$  mit Kurve f übereinstimmen).

b BAM (aus der HF-Wellenfunktion  $\text{H}_2\text{O}$  29 berechnet).

c BAM (aus der HF-Wellenfunktion  $\text{H}_2\text{O}$  39 berechnet).

f IAM <sup>11</sup> (unter Verwendung von CI-Streufaktoren für Sauerstoff <sup>18</sup> berechnet; Sauerstoffzustand:  $^3\text{P}$ ).



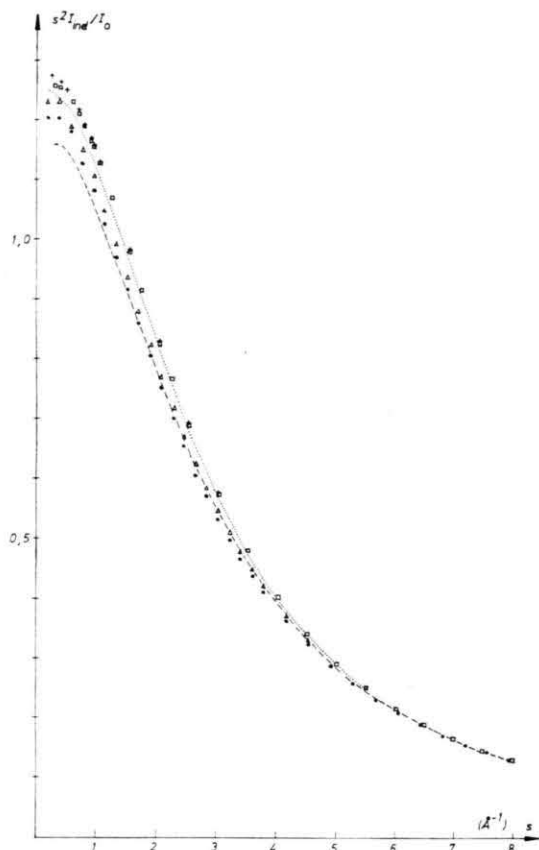


Abb. 3. Inelastische Elektronenstreuintensität von  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $s^2 I_{\text{inel}}/I_0$ , mit  $I_0 = (2/a)^2$ . Kurven b bis h; Bezeichnungen wie in Abb. 1; Kurven b und c fallen zusammen.

ler für  $\text{H}_2\text{O}$  29 bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  39), während für  $s \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$  Abweichungen bis zu 5,2% ( $\text{H}_2\text{O}$  29) bzw. 3,8% ( $\text{H}_2\text{O}$  39) auftreten (siehe auch Abb. 4).

Im Bereich  $s < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$  zeigt die experimentelle Kurve einen Verlauf, als ob Untergrundstreuung hier eine Rolle spielen würde (siehe Abb. 1 und 4).

Wahrscheinlich macht sich hier Streuung an Blendöffnungen und delokalisierten Gasmolekülen bei geringem Energieverlust der gestreuten Elektronen bemerkbar, so daß auch diese trotz Diskriminator-technik gezählt werden.

In Abb. 4 sind die relativen Abweichungen der aus  $\text{H}_2\text{O}$  29 und  $\text{H}_2\text{O}$  39 berechneten theoretischen Streuintensitäten (Kurven b bzw. c) und der von Konaka<sup>13</sup> nach dem IAM berechneten Intensitätswerte (Kurve f) von der experimentellen Kurve dargestellt. Die von Konaka<sup>13</sup> für das Experiment angegebenen Standardfehler sind in Kurve f durch senkrechte Striche markiert. Gleich große Fehler

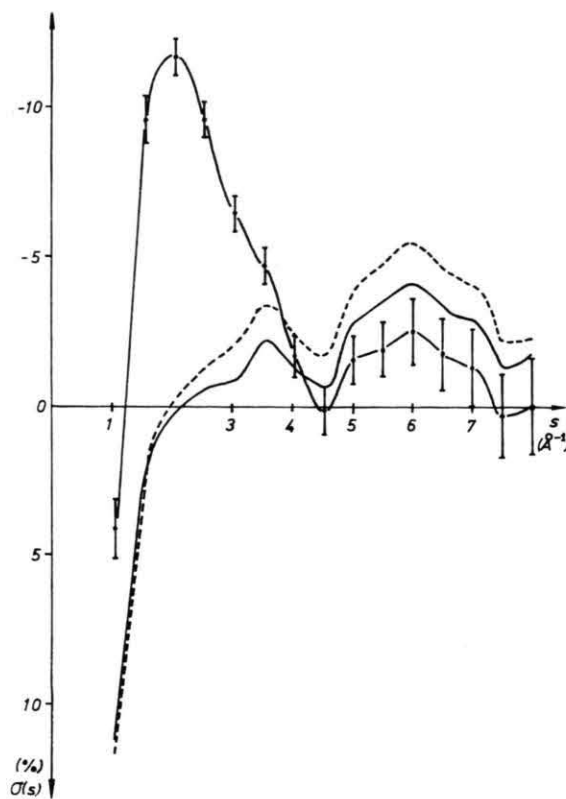


Abb. 4. Relative Fehler  $\sigma(s) = (I_{\text{exp}} - I_{\text{theor}})/I_{\text{exp}}$  der in Tab. 3 angegebenen totalen Elektronenstreuintensitäten. b) ——— BAM (aus  $\text{H}_2\text{O}$  29 berechnet); c) ——— BAM (aus  $\text{H}_2\text{O}$  39 berechnet); f) —•— IAM ( $\text{O}(^3\text{P})$ , CI)<sup>13, 18</sup>, siehe Erläuterungen zu Abbildung 1.

gelten für die Kurven b und c, doch sind diese aus Gründen der Übersicht weggelassen. Aus Kurve f geht hervor, daß der Einfluß der chemischen Bindung auf die Streuintensität nur im Bereich  $s < 4,5 \text{ \AA}^{-1}$  wesentlich ist, wobei für  $s \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$  wegen des vorläufig nicht eindeutig zu interpretierenden Verhaltens der experimentellen Kurve keine Aussage gemacht werden kann.

Die aus den hier verwendeten Gauß-Basisätzen gerechneten Intensitäten stimmen für das IAM und das BAM im Bereich  $s \geq 5 \text{ \AA}^{-1}$  auf 0,6% ( $\text{H}_2\text{O}$  29) bzw. 0,5% ( $\text{H}_2\text{O}$  39) überein. Hier dürften deshalb die Abweichungen zwischen den Kurven b bis e in den Abb. 1–3 einerseits und den Kurven f bis h andererseits im wesentlichen auf Mängel der relativ kleinen Basissätze im Bereich der Sauerstoff-K-Schale und im Übergangsbereich zwischen K- und L-Schale zurückzuführen sein, wie man den elastischen Streuintensitäten entnehmen kann, welche relativ unempfindlich gegen Korrelationen sind<sup>18</sup>.

Inwieweit die Differenzen zwischen dem Experiment und Kurve f für  $s > 4,5 \text{ \AA}^{-1}$  durch Ladungsverschiebungen aufgrund der chemischen Bindung bzw. durch Korrelationseffekte verursacht werden, müßte mit Hilfe einer aufwendigeren Rechnung entschieden werden. Dazu wäre ein längerer Basissatz von etwa der Größe (8 s, 5 p, 1 d/5 s, 1 p) erforderlich<sup>56</sup>, wobei am Sauerstoffatom ein Satz von d-Gruppen und am Wasserstoffatom ein Satz p-Gruppen als Polarisationsfunktionen zu lokalisieren wären (siehe auch<sup>54</sup>).

Die SCF-Rechnungen wurden auf der CDC 6600 am Rechenzentrum der Universität Stuttgart und die Berechnungen der Elektronenstreuintensitäten auf der Univac 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe durchgeführt. Die Rechenzeiten für die Intensitätsberechnungen betrugen für die Wellenfunktionen  $\text{H}_2\text{O}$  29 und  $\text{H}_2\text{O}$  19 sec bzw. 1 Min. pro  $s$ -Wert. Dementsprechend muß für einen Basissatz der Größe (8 s, 5 p, 1 d/5 s, 1 p) mit ca. 16 Min. Rechenzeit pro  $s$ -Wert gerechnet werden. Allerdings wurden bei den bisherigen Rechnungen nur Permutationssymmetrien der Ladungsordnungsmatrizen  $D_{ijpq}$  ausgenutzt. Die hier angegebenen Rechenzeiten können deshalb sicher noch um 75% oder mehr verringert werden.

#### 4. Diskussion

Im Falle des Wassermoleküls werden die experimentellen Intensitätswerte mit der in Kapitel 2 angegebenen analytischen Darstellung [siehe (17 a bis c)] nach dem BAM im Winkelbereich  $1,5 \text{ \AA}^{-1} \leq s \leq 4,5 \text{ \AA}^{-1}$  trotz relativ kleiner Basissätze der Wellenfunktionen so genau wiedergegeben, daß die Differenzen zum Experiment die Größenordnung der Korrelationseffekte des Sauerstoffatoms haben (vergleiche die Kurven f und h). Da die Korrelationsenergie des Wassermoleküls etwa um 50% größer ist als die des Sauerstoffatoms<sup>54</sup>, kann eine wesentlich bessere Genauigkeit hier nur mit CI-Wellenfunktionen erwartet werden. Allenfalls kann das asymptotische Verhalten für  $s \rightarrow 0$  etwas verbessert werden, doch dürften hier wesentliche Abweichungen im Bereich  $s \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$  bleiben, weil der experimentelle Intensitätsverlauf hier offenbar Untergrundstreuung enthält. Die Abweichungen des BAM für  $s > 4,5 \text{ \AA}^{-1}$  sind sicher auf Mängel des Basissatzes im Bereich der Sauerstoff-K-Schale zurückzuführen. Dieser Mangel wurde zur Einschränkung des Rechenaufwandes bewußt in Kauf genommen.

Mit der in dieser Arbeit angegebenen Darstellung der Elektronenstreuintensität nach dem BAM bietet sich damit die Möglichkeit an, Moleküleigenfunktionen experimentell daraufhin zu überprüfen, wie gut sie die Elektronenverteilung im Valenzbereich wiedergeben. Die Anwendungsmöglichkeit der Gln. (17 a–c) ist vor allem durch den numerischen Aufwand, den sie erfordern, beschränkt.

Prinzipiell ist die Verwendung von CI-Wellenfunktionen möglich, und es kann erwartet werden, daß Einflüsse der Korrelationen auf die Elektronenstreuintensität für kleine Moleküle wie Wasser nachgewiesen werden können.

Die Anwendung von (17 a–c) auf die Strukturbestimmung freier Moleküle erscheint nur begrenzt sinnvoll. Erstens werden die für die Bestimmung von Kernabständen und Schwingungsamplituden wesentlichen Informationen in der Streuintensität (im IAM ist das der molekulare Streuanteil im Bereich  $s \geq 8 \text{ \AA}^{-1}$ ) durch das IAM bei Anwendung der Partialwellenmethode besser wiedergegeben als durch das BAM gemäß (17 a–c), auch wenn man hier Korrekturen zur näherungsweisen Berücksichtigung der Kernschwingungen einführt. Zweitens wäre eine Anpassungsrechnung mit Hilfe von (17 a–c) unter Variation von geometrischen Parametern oder Entwicklungskoeffizienten numerisch zu aufwendig. Die Variation der Entwicklungskoeffizienten mit Hilfe eines Least-Square-Verfahrens würde darüber hinaus wegen der Überflexibilität der Streuintensität in den meisten Fällen zur Divergenz des Verfahrens oder zu physikalisch unvernünftigen Lösungen führen (siehe Einleitung).

Möglich wäre eine Korrektur der experimentellen Streuintensität gemäß

$$I_k^{\text{exp}} = I^{\text{exp}} - (I^{\text{BAM}} - I^{\text{IAM}}), \quad (23)$$

um den Einfluß der chemischen Bindung näherungsweise aus der experimentellen Kurve zu eliminieren, wobei die Korrektur recht unempfindlich gegenüber Änderungen der Molekülparameter sein wird und deshalb nur in ein oder höchstens zwei Stadien der Verfeinerung des Molekülmodells durchgeführt werden müßte. Das hätte den Vorteil, daß man bei Verwendung von  $I_k^{\text{exp}}$  zur Strukturbestimmung eine glattere Untergrundfunktion erhalten würde. Damit könnte man die Untergrundfehler verkleinern, und es wäre eine größere Genauigkeit in der Bestimmung vor allem der Schwingungsamplituden zu erwarten<sup>53</sup>. Dieses Vorgehen wäre z. B. bei der

Untersuchung von Isotopeneffekten an kleinen Molekülen wie z. B.  $H_2$ ,  $H_2O$  und  $CH_4$  angezeigt.

Eine Korrektur gemäß (23) ist auch für den Fall empfehlenswert, daß man für die Strukturbestimmung eine Eichbeugung an einem Vergleichsgas (z. B.  $CO_2$  bzw.  $CS_2$ ) zur Eichung der  $s$ -Skala aufnimmt und diese Eichbeugung auch zur gleichzeitigen Bestimmung der Sektorfunktion oder der Untergrundstreuung verwendet.

Herrn Dr. R. Janoschek möchten wir dafür danken, daß er das SCF-Programm zur Verfügung stellte und bei dessen Anwendung Rat und Unterstützung gab. Ebenso gilt unser Dank dem Institut für Theoretische Physikalische Chemie der Universität Stuttgart für die kostenlose Überlassung von Rechenzeit. Weiter danken wir der DFG und dem Fond der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

- <sup>1</sup> L. S. Bartell, *Physical Methods in Chemistry*, 4. Auflage, Interscience, New York 1972.
- <sup>2</sup> S. H. Bauer, *Physical Chemistry, An Advanced Treatise*, Vol. 4, Kapitel 14, Academic Press, New York 1970.
- <sup>3</sup> R. L. Hilderbrandt u. R. A. Bonham, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **22**, 279 [1971].
- <sup>4</sup> J. Karle, *Determination of Organic Structures by Physical Methods V*, Academic Press, New York 1972.
- <sup>5</sup> K. Kuchitsu u. S. J. Cyvin, *Molecular Structure and Vibrations*, Kapitel 12, Elsevier, Amsterdam 1972.  
— siehe auch die Kapitel 10, 11 und 13.
- <sup>6</sup> K. Kuchitsu, *MTP International Review of Science, Physical Chemistry Series I*, Vol. 2, Molecular Structure and Properties, Kapitel 6, Medical and Technical Publ. Co., Oxford (England) 1972.
- <sup>7</sup> J. Haase, *Methodicum Chemicum*, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1973, S. 596 f.
- <sup>8</sup> C. Tavad, *Cah. de Phys.* **20**, 397 [1966].
- <sup>9</sup> C. Tavad u. M. Roux, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **260**, 4933 [1965].
- <sup>10</sup> R. A. Bonham, *J. Phys. Chem.* **71**, 856 [1967].
- <sup>11</sup> J. W. Liu, *J. Chem. Phys.* **59**, 1988 [1973].
- <sup>12</sup> M. Fink u. R. A. Bonham, *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 389 [1970].
- <sup>13</sup> S. Konaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **11**, 1199 [1972].
- <sup>14</sup> M. Fink u. J. Kessler, *J. Chem. Phys.* **47**, 1780 [1967].
- <sup>15</sup> V. P. Spiridonov et al., *V. Symposium on Gas Phase Molecular Structure*, Austin (Texas, USA) 1974.
- <sup>16</sup> I. L. Karle u. J. Karle, *J. Chem. Phys.* **17**, 1052 [1949].
- <sup>17</sup> V. H. Smith, jr., *Chem. Phys. Lett.* **7**, 226 [1970].
- <sup>18</sup> K. Tanaka u. F. Sasaki, *Int. J. Quant. Chem.* **5**, 157 [1971].
- <sup>19</sup> K. Kuchitsu, siehe Ref. 5, Kapitel 10.
- <sup>20</sup> H. R. Foster et al., *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 605 [1972].
- <sup>21</sup> R. A. Bonham u. T. Iijima, *J. Chem. Phys.* **42**, 2612 [1965].
- <sup>22</sup> T. Iijima et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **38**, 1757 [1965].
- <sup>23</sup> A. L. Ford u. J. C. Browne, *Chem. Phys. Lett.* **20**, 284 [1973].
- <sup>24</sup> A. Gervais u. M. Rauoult, *C. R. Acad. Sci.* **B 265**, 602 [1967].
- <sup>25</sup> R. C. Ulsh, H. F. Wellenstein u. R. A. Bonham, *Phys. Rev.* (im Druck).
- <sup>26</sup> D. A. Kohl u. R. A. Bonham, *J. Chem. Phys.* **47**, 1634 [1967].
- <sup>27</sup> R. A. Bonham, M. Fink u. D. A. Kohl, *Chem. Phys. Lett.* **4**, 349 [1969].
- <sup>28</sup> M. Fink, D. A. Kohl u. R. A. Bonham, *J. Chem. Phys.* **52**, 5487 [1970].
- <sup>29</sup> A. Jaegle, A. Duguet u. M. Rauoult, *J. Chim. Phys.* **67**, 687 [1970].
- <sup>30</sup> P. P. M. Groenewegen u. D. Feil, *Acta. Cryst.* **A 25**, 444 [1969].
- <sup>31</sup> J. W. Liu u. R. A. Bonham, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 346 [1973].
- <sup>32</sup> L. S. Bartell u. R. M. Gavin, jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 3493 [1964].
- <sup>33</sup> D. A. Kohl u. L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **51**, 2891 und 2896 [1969].
- <sup>34</sup> L. S. Bartell u. L. O. Brockway, *Phys. Rev.* **90**, 833 [1953].
- <sup>35</sup> M. Fink u. R. A. Bonham, *Phys. Rev.* **187**, 114 [1969].
- <sup>36</sup> C. Tavad et al., *J. Chim. Phys.* **61/II**, 1324 und 1330 [1964].
- <sup>37</sup> R. A. Bonham, *J. Phys. Soc. Jap.* **20**, 2260 [1965].
- <sup>38</sup> R. F. Stewart, E. R. Davidson u. W. T. Simpson, *J. Chem. Phys.* **42**, 3175 [1965].
- <sup>39</sup> siehe Ref. <sup>8</sup>.
- <sup>40</sup> P. F. Morrison u. C. J. Pings, *J. Chem. Phys.* **56**, 280 [1972].
- <sup>41</sup> H. Preuß, *Z. Naturforsch.* **11a**, 823 [1956]; *ibid.* **19a**, 1335 [1964]; *ibid.* **20a**, 17, 21 und 1290 [1965].
- <sup>42</sup> J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **44**, 359 [1966]; J. D. Pettke, J. L. Whitten u. A. W. Douglas, *J. Chem. Phys.* **51**, 256 [1969]; J. L. Whitten u. M. Hackmeyer, *J. Chem. Phys.* **51**, 5584 [1969]; *ibid.* **54**, 3739 [1971].
- <sup>43</sup> P. M. Morse, *Phys. Z.* **33**, 443 [1932].
- <sup>44</sup> T. Iijima, R. A. Bonham u. T. Ando, *J. Phys. Chem.* **67**, 1472 [1963].
- <sup>45</sup> C. Tavad, M. Rauoult u. M. Roux, *J. Chim. Phys.* **62**, 1410 [1965]; C. Tavad u. M. Roux, *C. R. Acad. Sci. Paris* **260**, 4460 und 4933 [1965]; D. Nicolas, C. Tavad u. M. Rauoult, *J. Chim. Phys.* **64**, 555 [1965].
- <sup>46</sup> R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* **51**, 4569 [1969].
- <sup>47</sup> SCF-MO-LC(LCGO)-Methode; Autor: R. Janoschek, *Inst. f. Theor. Phys. Chem. der Universität Stuttgart*.
- <sup>48</sup> A. Haberl, J. Haase u. R. Janoschek (unveröffentlicht).
- <sup>49</sup> R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* **50**, 2485 [1969].
- <sup>50</sup> E. Clementi, *IBM J. Res. Devel. Suppl.* **9**, 2 [1965].
- <sup>51</sup> D. R. Whitman u. Ch. Hornback, *J. Chem. Phys.* **51**, 398 [1969].
- <sup>52</sup> W. J. Hehre, R. F. Stewart u. J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **51**, 2657 [1969]; *ibid.* **52**, 2769 [1970].
- <sup>53</sup> S. Shibata u. L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.* **42**, 1147 [1965].
- <sup>54</sup> H. F. Schäfer III u. C. B. Bender, *J. Chem. Phys.* **55**, 1720 [1971].
- <sup>55</sup> C. Tavad, D. Nicolas u. M. Rauoult, *J. Chim. Phys.* **64**, 540 [1967].
- <sup>56</sup> R. Ahlrichs (private Mitteilung).