

INSTITUT FÜR DEN WISSENSCHAFTLICHEN FILM

*Wissenschaftlicher Film D 1134/1974*

**Darstellung der Elektronendichten  
des schwingenden und rotierenden Wassermoleküls**

Begleitveröffentlichung von

Dozent Dr. B. WIRSAM, Gießen

Mit 4 Abbildungen

GÖTTINGEN 1974

Film D 1134

## Darstellung der Elektronendichten des schwingenden und rotierenden Wassermoleküls

B. WIRSAM, Gießen

### Allgemeine Vorbemerkungen<sup>1</sup>

Der derzeitige Stand der Theorie der Moleküle bietet den Physikern und Chemikern eine Anzahl von Rechenverfahren an, mit denen Aussagen über die Eigenschaften der Moleküle, z. B. deren Spektren, Geometrien und elektronische Struktur, erarbeitet werden können. Viele dieser Verfahren benutzen Näherungen und Vernachlässigungen in der Rechenmethode oder ersetzen schwierig zu berechnende Größen durch Daten, die aus dem Experiment ermittelt werden (semiempirische Berechnungen). Die exakte Berechnung aller durch die Quantentheorie entstehender Ausdrücke führt zu den Absolutrechnungen (ab initio Berechnungen), bei denen außer universellen Naturkonstanten keine weiteren Informationen aus dem Experiment über das jeweils betrachtete System benötigt werden.

Eines der einfachsten ab initio Verfahren, das SCF-Verfahren (HARTREE [2], ROOThAAN [3]), gehört heute in der Molekülphysik und der Quantenchemie zum alltäglichen Handwerkszeug des Wissenschaftlers. Das Ergebnis einer solchen SCF-Rechnung ist die elektronische Wellenfunktion für die betrachteten Zustände und die Geometrien des Systems. Mit ihrer Hilfe lassen sich dann eine große Zahl weiterer Daten des Systems herleiten: die Ladungsverteilung, die Potentialkurven, daraus wieder die

---

<sup>1</sup> Angaben zum Film und kurzgefaßter Filminhalt (deutsch, englisch, französisch) s. S. 10 u. 11.

stabilste Geometrie, die Normalschwingungen des Systems, Angaben über das elektronische und Infrarotspektrum und weitere elektronische und thermodynamische Eigenschaften.

#### Zur Entstehung des Films

Bei der Darstellung der Elektronendichten des schwingenden und rotierenden Wassermoleküls wurden im Anschluß an die vom Gießener Computer CDC 3300 durchgeführten SCF-Rechnungen die Elektronendichten in einer durch das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül gelegten Ebene berechnet. Linien gleicher Dichte (Äquidensiten), die ein anschließendes Programm ermittelte, zeichnete ein automatischer Plotter<sup>1</sup>. Das Resultat z.B. für

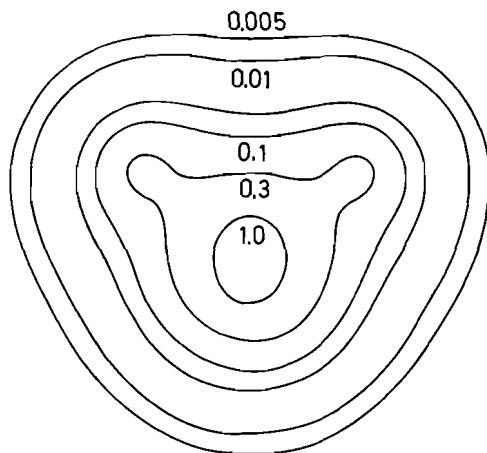


Abb. 1. Die Elektronendichten des Wassermoleküls

die stabilste Geometrie des Wassermoleküls im Grundzustand zeigt Abb.1. Anschließend erfolgte die Darstellung der Ladungsdichten für Filmzwecke mit verschieden durchlässigen Papieren in der Weise, daß die Durchlässigkeit der Papiere umgekehrt proportional zur berechneten Ladungsdichte gewählt wurde. Damit erreicht man im Durchlicht ein möglichst „wirklichkeitstreues“ Abbild der vorliegenden Elektronendichten, wenn auch nur in diskreten Graustufen. Um dem kontinuierlichen Übergang näher zu kommen, wurde eine zusätzliche Weichzeichnung durch eine über das Papierbild geklappte Milchglasscheibe

<sup>1</sup> Mein Dank gilt den Mitarbeitern des Rechenzentrums der Universität Gießen, wo die numerischen Berechnungen und das automatische Zeichnen der Ladungsdichten durchgeführt wurden.

erreicht. Die Abbildung der Bewegungsabläufe und Orientierungen des Moleküls in Form von Spuren, die durch einen Bildwerfer auf den Tricktisch projiziert wurden, half, selbst komplizierte unabhängige Bewegungen vieler Teilchen exakt und synchron wiederzugeben.

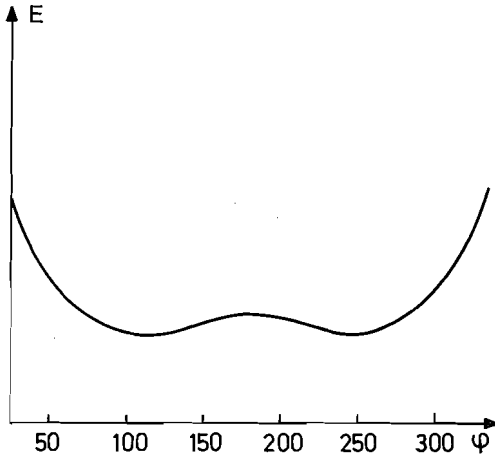


Abb. 2. Potentialkurve für die symmetrische Winkelschwingung  $\varphi$ ; Valenzwinkel

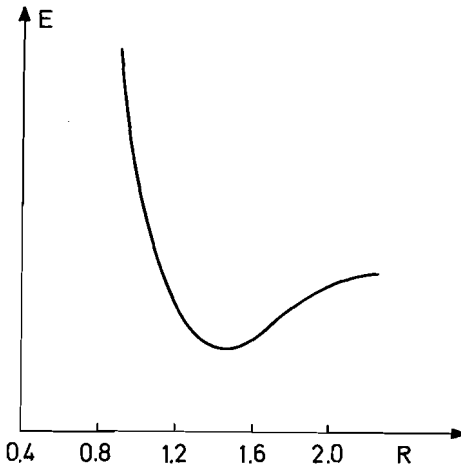


Abb. 3. Potentialkurve für die symmetrische Valenzschwingung  $R$ ; Abstand in atomaren Einheiten

Zur Beschreibung des Wassermoleküls wurden als atomare Basisfunktionen kontrahierte Gauß-Lobe-Funktionen benutzt (WHITTEN [4], [5]), und zwar für das Sauerstoffatom drei s-artige Gaußfunktionen (4-, 3- und 3komponentig), eine p-artige fünfkomponentige Gauß-

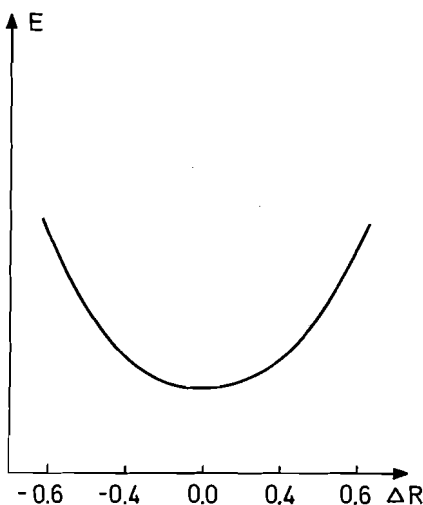


Abb. 4. Potentialkurve für die antisymmetrische Valenzschwingung  
R; Abstand in atomaren Einheiten

funktion (jeweils  $p_x$ -,  $p_y$ - und  $p_z$ -Richtung) und für die beiden Wasserstoffatome jeweils eine fünfkomponentige s-artige Funktion. Aus diesen Atomfunktionen wurden symmetrieangepaßte Linearkombinationen gebildet und diese im SCF-Iterationsverfahren miteinander zu den endgültigen Wellenfunktionen kombiniert. Diese Wellenfunktion lieferte uns die benötigten Ladungsdichten und die Form des Potentials, in dem die Bewegung der Atomkerne erfolgt.

Die Potentialkurven wurden für die drei Normalschwingungen berechnet:

1. Für die symmetrische Winkelschwingung. Hierbei wurde der O—H-Abstand festgehalten und der H—O—H-Winkel variiert.
2. Für die symmetrische Valenzschwingung. Hierbei wurde der H—O—H-Winkel konstant gehalten und der O—H-Abstand gleichmäßig für beide H-Atome geändert.
3. Für die antisymmetrische Valenzschwingung. Hierbei wurde bei festem H—O—H-Winkel der Abstand des einen H-Atoms vom O-Atom

vergrößert und der Abstand des anderen H-Atoms um den gleichen Betrag verkleinert.

Abb. 2, 3 und 4 geben die so erhaltenen Potentialkurven wieder.

## Erläuterungen zum Film<sup>1</sup>

### *Bewegungsformen des Wassermoleküls*

#### *Wechselwirkungen zwischen H- und O-Atom*

Das in Richtung, Geschwindigkeit und Rotationen statistische Verhalten der Wassermoleküle und ihrer Bestandteile, OH-Radikale, O- und H-Atome führen zu Wechselwirkungen aller Teilchen. So können z.B. Stöße zwischen dem O- und H-Atom vorkommen. Besitzen beide Atome bei einem zentralen Stoß zu hohe relative Geschwindigkeiten, so können sie zu nah und somit in den Bereich des steilen abstoßenden Astes ihrer Potentialkurve gelangen und werden wieder auseinandergestoßen. Ebenso braucht keine Bildung des OH-Radikals stattzufinden, wenn der Stoß nicht zentral und mit zu großem Stoßparameter erfolgt. Dann beeinflussen die gegenseitig wirkenden Kräfte lediglich die Bahnkurven der Atome. Bei kleineren Geschwindigkeiten kann beim zentralen Stoß das OH-Radikal gebildet werden. Es wird sich zunächst in angeregten Schwingungszuständen befinden, von denen es nach und nach in den Grundzustand zurückfällt. Nichtzentrale Stöße mit kleinen Stoßparametern die zur Bildung des OH-Radikals führen, können außerdem noch Rotationszustände des Radikals anregen. Hatte das einzelne Atom nur die drei Freiheitsgrade der Translation, so kommen beim zweiatomigen Molekül, wie hier beim OH-Radikal, noch die Freiheitsgrade der Rotation um zwei Achsen und einer Normalschwingung hinzu.

#### *Translation und Rotation des Wassermoleküls*

Wie die einzelnen Atome und das zweiatomige Molekül oder Radikal besitzen das Wassermolekül und alle weiteren mehratomigen Moleküle natürlich auch die Freiheitsgrade der Translation. Sofern die Moleküle nicht linear sind, so daß die Rotation um die Kernverbindungsachse energetisch keinen Beitrag liefert, treten die Rotationen um alle drei Raumachsen als Freiheitsgrade thermodynamisch in Erscheinung. Die drei dargestellten Rotationen haben folgende Drehachsen, die alle durch den Sauerstoffatomkern gehen:

1. Drehachse senkrecht zur Molekülebene;

<sup>1</sup> Die *Kursiv*-Überschriften entsprechen den Zwischentiteln im Film.

2. Drehachse in der Molekülebene, parallel zur Verbindungslinie der beiden H-Atome;
3. Drehachse in der Molekülebene, senkrecht zur Verbindungslinie der beiden H-Atome.

### *Normalschwingungen des Wassermoleküls*

Die meisten Freiheitsgrade eines Moleküls mit vielen Atomen liefern die Normalschwingungen. Beim Wassermolekül handelt es sich dabei um die bereits erwähnten symmetrischen Winkelschwingungen sowie symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen.

#### *Symmetrische Winkelschwingung ( $A_1$ )*

$$\tilde{\nu} = 1596 \text{ cm}^{-1}$$

Die symmetrische Winkelschwingung ist mit den geringsten Verformungskräften verbunden, benötigt daher auch nur kleine Energien zur Anregung und hat eine kleine Frequenz. Bei geringen Schwingungsamplituden befindet sich das Molekül in einer Potentialmulde in der linken oder rechten Hälfte der Potentialkurve (vgl. Abb. 2). Bei höher angeregten Schwingungen kann das Molekül auch von einer Potentialmulde in die andere gelangen, es klappt um. Bei sehr starker Anregung schwingt das Molekül um eine Nullage, die der linearen Geometrie entspricht. Die Schwingung erfolgt so, als hätte das Molekül nicht zwei Minima für gewinkeltes Kerngerüst, sondern nur eines für das lineare Gerüst.

#### *Symmetrische Valenzschwingung ( $A_1$ )*

$$\tilde{\nu} = 3654 \text{ cm}^{-1}$$

Valenzschwingungen, d. h. Schwingungen von Kernen gegeneinander entlang der Bindung, sind in der Regel mit stärkeren Kräften verknüpft. Sie erfolgen daher schneller und benötigen höhere Energien zu ihrer Anregung. Bei zu starker Anregung kann das Molekül in die Atome dissoziieren. Die beiden symmetrischen Schwingungen verhalten sich bei allen Symmetrietransformationen des Kerngerüsts des Wassermoleküls voll symmetrisch. Sie gehören daher zur totalsymmetrischen irreduziblen Darstellung  $A_1$  der Punktgruppe  $C_{2v}$  des gewinkelten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls.

#### *Antisymmetrische Valenzschwingung ( $B_1$ )*

$$\tilde{\nu} = 3756 \text{ cm}^{-1}$$

Aus gruppentheoretischen Überlegungen folgt, daß noch eine weitere Normalschwingung vorhanden ist, und zwar mit einer  $B_1$ -Symmetrie.

Eine Schwingung, die sich nach der irreduziblen Darstellung  $B_1$  transformiert, verhält sich antisymmetrisch bei den Drehungen und Spiegelungen, die jedes der beiden Wasserstoffatome in jeweils das andere überführen. Auch diese Schwingung ist energiereich. Bei starker Anregung kann es geschehen, daß sich ein H-Atom löst und ein OH-Radikal zurückläßt. In der Regel kommen Rotationen und die verschiedenen Schwingungen bei hohen Temperaturen gleichzeitig und gekoppelt vor. Der besseren Übersicht wegen wurden sie hier getrennt dargestellt.

### *Quantelung von Rotation und Schwingung und spezifische Wärme der Gase*

Der experimentelle Nachweis der Quantelung von Rotationen und Schwingungen durch makroskopische Eigenschaften kann durch die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur erfolgen. Nach klassischen Modellen sollte man erwarten, daß wegen der Gleichverteilung alle Freiheitsgrade auch bei tiefsten Temperaturen angeregt werden, daß also als Folge davon die spezifische Wärme eines Gases konstant sei. Das Experiment zeigt aber eine ansteigende Stufenstruktur.

Die Erklärung dafür gibt erst die Quantentheorie. Translationen sind nicht gequantelt, jeder beliebig kleine Energiebeitrag kann in kinetische Energie umgesetzt werden. Anders bei den Rotationen und Schwingungen. Hier lehrt uns die Quantentheorie, daß nur diskrete Rotations- und Schwingungszustände „erlaubt“ sind. Zur Anregung benötigt man daher ein Mindestmaß an Energie.

Die Kurve der Abhängigkeit der spezifischen Wärme der Gase von der Temperatur zeigt dann den schematisierten Verlauf: Bei tiefsten Temperaturen reichen die Energien nicht aus, um Rotationen oder Schwingungen anzuregen. Eine Verteilung der Energie erfolgt allein auf die drei Freiheitsgrade der Translation. Bei etwas höheren Temperaturen können zusätzlich die Rotationen angeregt werden, die spezifische Wärme steigt auf einen neuen Wert, um schließlich bei noch höheren Temperaturen weiter zu steigen, da nun auch die Freiheitsgrade der Schwingungen nicht mehr „eingefroren“ sind und ihren Beitrag zur spezifischen Wärme liefern. Bei sehr hohen Temperaturen kann das Wassermolekül schließlich zerbrechen, und die spezifische Wärme wird durch die Freiheitsgrade der Bruchstücke bestimmt.

Die dargestellte Kurve ist stark schematisiert. Sie berücksichtigt nicht die unterschiedlichen Energien, die die einzelnen Rotationen und die einzelnen Schwingungen zur Anregung benötigen. Außerdem trägt das statistische Verhalten der Moleküle dazu bei, daß die Stufenstruktur der Kurve nicht stark ausgeprägt ist. Eine Temperaturkurve für die spezifische Wärme, die der wirklich gemessenen nahekommt, findet man z.B. für das  $H_2$ -Molekül bei FINKELNBURG [1].



## Literatur

- [1] FINKELNBURG, W.: Einführung in die Atomphysik. J. Springer, Berlin 1967.
  - [2] HARTREE, D. R.: Notes on Iterative Processes. Rep. Progr. Phys. **11** (1948), 113.
  - [3] Roothaan, C. C. J.: New Developments in Molecular Orbital Theory. Rev. Mod. Phys. **23** (1951), 69.
  - [4] WHITTEN, J. L.: Gaussian Expansion of Hydrogen-Atom Wavefunctions. J. Chem. Phys. **39** (1963). 349.
  - [5] WHITTEN, J. L.: Gaussian Lobe Function Expansions of Hartree-Fock Solutions for the First-Row Atoms and Ethylene. J. Chem. Phys. **44** (1966), 359.
- 

## Angaben zum Film

Der Film wurde 1974 veröffentlicht und ist für die Verwendung im Hochschulunterricht bestimmt. Stummfilm, 16 mm, schwarzweiß, 50 m, 4 ½ min (Vorführgeschw. 24 B/s).

Die Herstellung des Films erfolgte im Jahre 1971 durch Dr. B. WIRSAM, Institut für Theoretische Physik der Universität Gießen, mit Unterstützung durch das Institut für den Wissenschaftlichen Film, Göttingen, Dr. G. BEKOW.

## Inhalt des Films

Ausgehend von SCF-Rechnungen am H<sub>2</sub>O-Molekül wurden die Potentialkurven und Elektronenladungsdichten dieses Systems berechnet, um eine theoretische Beschreibung des Verhaltens des rotierenden und schwingenden Wassermoleküls zu erhalten. Der Film demonstriert in Trickdarstellung die Freiheitsgrade und die Normalschwingungen dieses Systems sowie die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur.

## Summary of the Film

SCF calculations for the potential curves and the charge densities of H<sub>2</sub>O were carried out in order to obtain a theoretical description of the behaviour of the rotating and swinging water molecule. The cartoon film demonstrates the degrees of freedom of this system, its normal modes and the specific heat as a function of the temperature.

### **Résumé du Film**

A partir d'opérations "SCF" pratiquées sur la molécule de  $H_2O$ , on a calculé les courbes de potentiel et les densités de charge électronique de ce système, afin d'obtenir une description théorique du comportement de la molécule d'eau en rotation et en oscillation. Le film démontre par des dessins animés les degrés de liberté et les oscillations normales de ce système, ainsi que la manière dont la chaleur spécifique est fonction de la température.