

# Technische Universität München

Quantentheoretische Untersuchungen intermolekularer  
Wechselwirkungen in ionisch-wässrigen Lösungen und  
Dampfphasen.

Geerd H.F. Diercksen

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik  
München

Lehrbefugnis erteilt  
mit Befristung vom 20.12.1973

## Zusammenfassung

Die Solvatation von Ionen spielt eine wesentliche Rolle in der Chemie, insbesondere für chemische Umsetzungen in polaren Lösungsmitteln sowie für Lösungsreaktionen in Dampfphasen. Zum Verständnis der auf der Solvatation beruhenden Vorgänge ist die Kenntnis der Eigenschaften der Ionen-Solventmolekül-Komplexe notwendig. Von besonderem Interesse sind hierbei die geometrische Gleichgewichtskonfiguration der Ionen-Solvatkomplexe sowie die Elektronenverteilung in diesen Komplexen, und darüber hinaus die Solvatisierungsenergie als Funktion der Anzahl der Solventmoleküle und des Abstandes zwischen Ion und Solventmolekül.

Eine Anzahl dieser Eigenschaften wurde für verschiedene Ionen und Solventmoleküle quantentheoretisch mit Hilfe des "self-consistent-field" Verfahrens berechnet. Die Molekülwellenfunktion für Systeme mit abgeschlossenen Elektronenschalen wurde im Rahmen dieses Verfahrens durch eine Determinante von Einelektronenspinfunktionen approximiert (Hartree-Fock-Näherung). Die Einelektronenfunktionen wurden durch eine Linearkombination von Gaußfunktionen dargestellt. Die Linearkombinationskoeffizienten, die die beste Approximation der exakten Wellenfunktion geben, wurden so bestimmt, daß die Gesamtenergie des Systems minimal wird (Variationsprinzip).

Die berechneten und experimentell bestimmten Größen wurden, soweit möglich, verglichen und stimmen im allgemeinen gut überein. Die quantentheoretischen Untersuchungen wurden interpretiert, insbesondere im Hinblick auf die Struktur der Solvathüllen von Ionen und den Dissoziationsvorgang in wäßriger Lösung.

## Inhaltsverzeichnis

1)	Einleitung	1
2)	Quantentheoretische Untersuchungsmethode	7
3)	Intermolekulare Kräfte zwischen Wassermolekülen und anderen Hydriden der 2. Periode	16
4)	Intermolekulare Kräfte zwischen Ionen und Hydriden verschiedener Elemente der 2. Periode, insbesondere Wasser.	36
5)	Abschätzung der Reaktionsenthalpie der Gasphasenreaktion: $\text{NO}^+ + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58
6)	Enthalpieänderung und intermolekulare Kräfte bei der elektrolytischen Dissoziation von Lithiumfluorid in Wasser	65

Tabelle L1

Tabelle L2

Literatur

Tabellen

Abbildungen

Anhang

## 1) Einleitung

Die Erscheinung des Zerfalls einer großen Anzahl elektrisch neutraler und chemisch stabiler Moleküle in elektrisch (entgegengesetzt) geladene Teile unter dem Einfluß elektrischer Kräfte ist von grundlegender Bedeutung für die gesamte Chemie.

Bereits im Verlaufe des vergangenen Jahrhunderts wurden die Argumente, die auf eine derartige Zerfallsmöglichkeit insbesondere in wäßrigen Lösungen hindeuteten, immer zahlreicher und überzeugender. Doch erst 1887 formulierte S. Arrhenius [55] klar und mit Nachdruck, daß aufgrund des damals vorliegenden experimentellen Erfahrungsmaterials die Gesamtheit der Eigenschaften zahlreicher Lösungen von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus nur dann zu verstehen sei, wenn man einen Zerfall der gelösten Moleküle in sogenannte Ionen annehme. Da sich diese ionischen Lösungen durch eine größere elektrische Leitfähigkeit auszeichnen, wurden sie als Elektrolyt-Lösungen und der zugrundeliegende Zerfallsvorgang als elektrolytische Dissoziation bezeichnet. Es war damit möglich geworden, eine große Gruppe von chemischen Reaktionsvorgängen wie Säure- und Basereaktionen, chemische Neutralisierungsreaktionen und die Erscheinung der Solvolyse (oder der Hydrolyse in wäßrigen Lösungen) von einem einheitlichen Prinzip her zu verstehen.

So konnten im Rahmen dieser Vorstellungen Säuren und Basen zum Beispiel zunächst dadurch charakterisiert werden, daß sie in wäßrigen Lösungen (hydratisierte)  $H^+$  bzw.  $OH^-$  Ionen

bilden. Die Erscheinung der Dissoziation ist jedoch keineswegs nur auf Wasser als Lösungsmittel beschränkt. Sie wird vielmehr bei einer ganzen Reihe von Lösungsmitteln, vorwiegend bei solchen mit polarem Charakter, beobachtet. Der ursprüngliche Säure-Base-Begriff wurde daher entsprechend erweitert. In dieser von J.N. Brönsted [56] vorgeschlagenen, verallgemeinerten Definition werden in einem bestimmten Säure-Base-Reaktionspaar diejenigen Partner als Säuren bezeichnet, die Protonen abspalten (Protonendonator), und diejenigen Partner als Basen, die die abgespaltenen Protonen anlagern (Protonenakzeptor). Eine noch weitergehende Verallgemeinerung des chemischen Reaktionsgeschehens, die einerseits formal eine einheitliche Schematisierung sowohl von Säure-Base-Reaktionen als auch von Oxydations-Reduktions-Reaktionen zulässt, andererseits aber bisweilen zu einem Widerspruch zu den vorausgehenden Säure-Base-Definitionen führt, wurde von G.N. Lewis [98] vorgeschlagen. Nach dieser Lewis'schen Begriffsbestimmung werden die chemischen Verbindungen lediglich nach ihren relativen Elektronendonator- bzw. -akzeptoreigenschaften unterschieden. Für all diese Versuche einer logischen Ordnung des vielfältigen chemischen Reaktionsgeschehens stellt das Prinzip der elektrolytischen Dissoziation eine gemeinsame Grundlage dar.

Wegen dieser besonderen Bedeutung des elektrolytischen Dissoziationsvorganges ist es verständlich, dass die Eigenschaften elektrolytischer Lösungen bereits frühzeitig experimentell untersucht worden sind. Einige der charakteristischsten und bekanntesten dieser Eigenschaften sind der osmotische Druck und

insbesondere die elektrische Leitfähigkeit. Eine erste umfassende quantitative Theorie der Wechselwirkungen in ionischen Lösungen wurde 1923 von P. Debye und E. Hückel [57] entwickelt. Danach ist im Idealfall extrem geringer Elektrolytkonzentrationen jedes einzelne Ion in erster Näherung von einer Anzahl Ionen entgegengesetzter Ladung (Ionenwolke) umgeben. Mit Hilfe dieses Modells und des Coulombschen Gesetzes konnten unter der Annahme, dass sich die Ionen wie elektrische Punktladungen behandeln lassen, Formeln zur quantitativen Beschreibung einer Reihe von Eigenschaften stark verdünnter Elektrolyt-Lösungen abgeleitet werden.

Die Behandlung der Wechselwirkungen in elektrolytischen Lösungen führt zwangsläufig zu einer Untersuchung der Frage, warum eine Verbindung spontan in entgegengesetzt geladene Teilchen zerfällt, obwohl im Molekül starke Bindungskräfte wirken. Zweifellos spielt bei diesem elektrolytischen Dissoziationsvorgang die Wechselwirkung zwischen den entstehenden Ionen und den Lösungsmittelmolekülen (Solvatation) die entscheidende Rolle. Bereits 1893 haben W. Nernst [58] und J.J. Thomson [59] darauf hingewiesen, dass der Dissoziationsgrad einer chemischen Verbindung in einer Lösung von der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  des Lösungsmittels abhängt; und zwar ist er umso größer, je grösser  $\epsilon$  ist (Nernst-Thomson Regel). Wegen der direkten Proportionalität zwischen dem Dipolmoment der einzelnen Lösungsmoleküle und der Dielektrizitätskonstanten wird der Dissoziationsgrad einer Verbindung besonders in polaren Lösungsmitteln gross sein. In wässrigen Elektrolyt-Lösungen führt die Wechselwirkung zwischen Elektrolyt und Lösungsmittel zur Ausbildung von Hydrathüllen um die ionischen Dissoziationsprodukte herum. Neuere

Forschungen haben gezeigt, dass bei Anwesenheit von Wasserdampf eine derartige Hydratisierung auch in der Gasphase eine ganz wesentliche Rolle spielt. In der Gasphase sind unter entsprechenden Bedingungen chemische Reaktionen und Gleichgewichte gemessen worden, die den Säure-Base Reaktionen in wässrigen Lösungen völlig analog sind. Ausser in Laborexperimenten wurden solche Beobachtungen vor allem in der ionosphärischen D-Region gemacht [60]. Sie sind in dieser Schicht von besonderer Bedeutung zum Verständnis der dortigen Bildung von (hydratisierten)  $H^+$  und  $OH^-$  Ionen [61] sowie für die Stabilisierung aller übrigen dort vorkommenden Ionenarten [60].

Wie alle spontan ablaufenden Reaktionen ist auch die elektrolytische Dissoziation ein irreversibler Vorgang. Spontane Reaktionen sind (bei konst. Temperatur und Druck) mit einer Verringerung der freien Energie des abgeschlossenen Gesamtsystems verbunden, die ihr Minimum für den Gleichgewichtszustand erreicht. Die freie Energie (F) ist definiert als Differenz von Enthalpie (H) und dem Produkt von Temperatur (T) und Entropie (S):

$$(1.1) \quad F = H - T \cdot S$$

Da es sich bei der Dissoziation um einen spontanen Prozess handelt, muss sie darüber hinaus mit einem Entropiegewinn verbunden sein (2. Hauptsatz). Die Entropieänderung ist daher dem Betrag nach positiv. Daraus folgt, dass die elektrolytische Dissoziation sowohl mit negativer wie auch mit positiver Enthalpieänderung verbunden sein kann. Das heisst, die elektrolytische Dissoziation kann sowohl unter Wärmeabgabe wie auch unter

Wärmeaufnahme verlaufen.

Die Entropie ist eine statistische Größe und wird als ein Maß für den "Grad der Unordnung" eines Systems interpretiert. Als solche ist sie prinzipiell nicht bestimmbar durch die Betrachtung einiger weniger Individuen und ihrer gegenseitigen Wechselwirkungen. Es ist daher nicht möglich, die Dissoziation einer Verbindung allein aufgrund theoretischer Untersuchungen der Wechselwirkungen zwischen (kleinen) Teilsystemen zu erklären.

Ausgehend von den Gesetzen der statistischen Mechanik sind eine Anzahl von Verfahren entwickelt worden, die es ermöglichen, die Struktur von Flüssigkeiten in großen elektronischen Rechenmaschinen zu simulieren [63, 64] und einige ihrer Eigenschaften, wie z.B. die Entropie, zu berechnen [62]. Diese Verfahren beruhen auf einer Anzahl von Näherungen (Modellvorstellungen). Eine Voraussetzung für die sinnvolle Anwendung der Verfahren ist allerdings ein möglichst genaues Kenntnis der intermolekularen Kräfte (Potentiale). Ein quantitatives Kenntnis dieser intermolekularen Potentiale kann auf theoretischem Wege nur durch die Verfahren der Quantenchemie gewonnen werden.

Die folgende Untersuchung beschäftigt sich daher mit der quantentheoretischen Berechnung der Wechselwirkungen zwischen neutralen Molekülen oder Ionen einerseits und Wasser andererseits. Im einzelnen wird die Anlagerung von ein bzw. zwei Wassermolekülen an verschiedene repräsentative Moleküle und Ionen diskutiert. Insbesondere wird versucht, die Bindungskräfte in wässrigen ionischen Lösungen quantitativ zu beschrei-



ben. Da die in Lösungen zu erwartenden ausgedehnten Strukturen (Kluster) einer angemessenen theoretischen Behandlung nicht zugänglich sind, dient hierfür als vereinfachtes Modell vor allem das System  $\text{LiF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 2) Quantentheoretische Untersuchungsmethode

Die Physik der Atome und Moleküle unterliegt den Gesetzen der Quantentheorie [65]. Stationäre (zeitunabhängige) Eigenschaften von Atomen und Molekülen, die nur von der Elektronenverteilung im System abhängen, lassen sich näherungsweise (Born-Oppenheimer Approximation) mit Hilfe der Wellenfunktion  $\Psi$  bestimmen, die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung des Systems ist. In dieser Näherung ist die Wellenfunktion  $\Psi$  lediglich eine Funktion der Elektronenkoordinaten (Orts- und Spin-)  $\tau$ , und sie enthält die Kernkoordinaten  $R$  nur als Parameter. Während die Wellenfunktion  $\Psi$  selbst keine direkte Bedeutung hat, wird nach Born [66] der Ausdruck

$$(2.1) \quad \Psi^* \Psi d\tau$$

als statistische Wahrscheinlichkeit dafür interpretiert, daß sich die Elektronen im "Volumen"element  $d\tau$  befinden.

Allgemein ist in der Quantentheorie jeder meßbaren Größe  $L$  ein Operator  $O_L$  zugeordnet und der Erwartungswert  $\langle L \rangle_{AV}$  (Meßwert) der Größe im stationären Zustand gegeben durch das Integral

$$(2.2) \quad \langle L \rangle_{AV} = \int \Psi^* O_L \Psi d\tau$$

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung hat die Form

$$(2.3) \quad \underline{H} \Psi(\tau, R) = E(R) \Psi(\tau, R) \quad .$$

Dabei ist  $\underline{H}$  der Hamiltonoperator des betrachteten Systems und  $E(R)$  die Gesamtenergie des Systems als Funktion der

Atomlagen  $R$  im Raum (Energiehyperfläche). Der Hamiltonoperator  $\underline{H}$  für ein System mit  $N$  Zentren und  $n$  Elektronen ergibt sich unter Vernachlässigung sämtlicher Spin-Kopplungen und relativistischer Effekte im einzelnen zu:

$$(2.4) \quad \underline{H} = \sum_{i=1}^n H(i) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} + W$$

mit

$$(2.4a) \quad H(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_{\lambda}}{r_{\lambda i}}$$

$$(2.4b) \quad W = \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=\lambda+1}^N \frac{Z_{\lambda} Z_{\mu}}{r_{\lambda \mu}}$$

wobei  $Z_{\lambda}$  die Ladung des Atoms  $\lambda$  bedeutet,  $r_{ij}$ ,  $r_{\lambda i}$  und  $r_{\lambda \mu}$  durch

$$(2.4c) \quad \begin{aligned} r_{ij} &= |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \\ r_{\lambda i} &= |\vec{r}_{\lambda} - \vec{r}_i| \\ r_{\lambda \mu} &= |\vec{r}_{\lambda} - \vec{r}_{\mu}| \end{aligned}$$

erklärt werden und  $\vec{r}_i$  bzw.  $\vec{r}_{\lambda}$  den Vektor vom Koordinatenursprung zum Elektron  $i$  bzw. Zentrum (Atom)  $\lambda$  bedeutet.

Die zeitunabhängige Schrödingergleichung ist exakt nur für Systeme lösbar, die physikalisch und insbesondere chemisch von untergeordnetem Interesse sind (harmonischer Oscillator, Wasserstoffatom, wasserstoffähnliche Ionen). Für alle Probleme von physikalischem Interesse muß die Schrödingergleichung daher

approximativ gelöst werden. Hierfür stehen das Energievariationsverfahren und die Störungstheorie zur Verfügung. Nach dem Energievariationsverfahren wird die angenäherte Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}$  so bestimmt, daß der Ausdruck

$$(2.5) \quad \tilde{E} = \frac{\int \tilde{\Psi}^* H \tilde{\Psi} d\tau}{\int \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi} d\tau}$$

minimal wird. In diesem Falle ist die Energie  $\tilde{E}$  eine obere Schranke für die exakte Energie  $E$

$$(2.6) \quad \tilde{E} \geq E,$$

die dann erreicht wird, wenn die Funktion  $\tilde{\Psi}$  die zeitunabhängige Schrödingergleichung (2.3) erfüllt. Für die Näherungsfunktion  $\tilde{\Psi}$  werden im folgenden nur solche Funktionsklassen zugelassen, die rechnerisch zu handhaben sind.

Über diesen Ansatz hinaus können im Hamiltonoperator Approximationen eingeführt werden. So kann der exakte Hamiltonoperator aufgrund physikalisch begründeter Vorstellungen durch einen "Modell"operator ersetzt werden, und es können auftretende Integrale parametrisiert oder ganz vernachlässigt werden. Solches Vorgehen führt auf die sogen. semiempirischen Methoden der theoretischen Chemie (z.B. extended Hückel- (EHT) [67] und CNDO-Verfahren [68]). In diesen Fällen braucht die Beziehung (2.6) nicht mehr zu gelten, die berechnete Energie  $\tilde{E}$  ist also keine obere Schranke mehr für die exakte Energie  $E$ .

In den hier beschriebenen Untersuchungen wird der exakte Hamiltonoperator verwendet. Die im Variationsverfahren auftretenden Integrale  $\int \tilde{\Psi}^* \underline{H} \tilde{\Psi} d\tau$  und  $\int \tilde{\Psi}^* \tilde{\Psi} d\tau$  sind dann  $3n$ -dimensional (ohne die Spinkoordinaten). Für mehr als zwei Elektronen wird die Integration daher so hochdimensional, daß sie praktisch nicht mehr durchführbar ist. Daher muß in der Wellenfunktion eine Approximation eingeführt werden. Eine sehr einfache Möglichkeit besteht darin, die Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}$  als eine einzige Determinante linear unabhängiger Funktionen aufzubauen, die jeweils nur von den Koordinaten eines Elektrons abhängen:

$$(2.7a) \quad \tilde{\Psi} = \text{Det} \{ \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_n(n) \} \quad .$$

Diese Approximation wird als Eindeterminanten-Näherung bezeichnet. Die Eielektronenspinortsfunktion  $\phi$  läßt sich weiter in ein Produkt von Orts- und Spinfunktionen aufspalten, da der Hamiltonoperator (2.4) keine spinabhängigen Terme enthält:

$$(2.8) \quad \phi = \phi \begin{Bmatrix} \alpha \\ \beta \end{Bmatrix} \quad .$$

Da im Hamiltonoperator nur Terme auftreten, die maximal von den Koordinaten zweier Elektronen gleichzeitig abhängen, können bei Verwendung der Näherungsfunktion (2.7a) höchstens 6 dimensionale Integrale auftreten.

In atomaren Einzentrenproblemen

lassen sich die Eielektronen(orts)funktionen  $\phi$  als Produkt von Radial- und Winkelfunktionen darstellen (Einführung von Kugelkoordinaten)

$$(2.9) \quad \phi = R(r) Y_{\ell}^{(m)}(\theta, \phi')$$

Die Radialfunktionen können iterativ so bestimmt und tabelliert werden, daß die Gesamtenergie minimisiert wird (Energievariation). Dieses Verfahren wurde von Hartree und Fock erstmals angewendet und wird als "numerisches Hartree-Fock" oder allgemein als "self-consistent-field"-(SCF)-Verfahren bezeichnet [69].

Für mehrzentrige Systeme ist die Einelektronenfunktion nicht mehr in der obigen Form darstellbar und kann nicht mehr numerisch bestimmt werden. Für solche Systeme müssen die Einelektronenfunktionen daher analytisch dargestellt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Molekülelektronenfunktion  $\phi$  (molecular orbitals, MO's) als Linearkombination von sog. Atomfunktionen  $\chi$  darzustellen, die dadurch charakterisiert sind, daß jede von ihnen relativ zu einem (beliebigen) Zentrum definiert ist [70]:

$$(2.10) \quad \phi = \sum_i c_i \chi_i$$

Das daraus resultierende Verfahren wird als "analytisches Hartree-Fock" Verfahren bezeichnet, bzw. als SCF-MO-LCAO Verfahren [70] (linear combination of atomic orbitals, LCAO). Die Basisfunktionen  $\chi_i$  sowie die freien Koeffizienten  $c_i$  werden dann so bestimmt, daß die Gesamtenergie minimiert wird (Energievariation). Die Variation der Entwicklungskoeffizienten  $c_i$  führt auf ein Gleichungssystem, aus dem die  $c_i$  (nur) iterativ bestimmbar sind.

Es liegt nahe, als analytische Atomfunktionen wasserstoffähnliche Funktionen (sogen. Slaterfunktionen) des Typs:

$$(2.11) \quad \chi_i = (r - r_i)^{n_i-1} e^{-\xi_i(r-r_i)} Y_{\ell}^{(m)}(\theta_i, \phi_i)$$

zu verwenden. Dabei bezeichnet  $r_i$  den Vektor vom Zentrum der Funktion  $\chi_i$ . Grundsätzlich kann selbstverständlich jeder (mathem.) vollständige Funktionssatz zur Entwicklung der Ein-elektronenfunktionen herangezogen werden. Da aber aus praktischen Gründen immer nur relativ wenige Terme in der Entwicklung (2.10) verwendet werden können, sind solche Funktionssätze besonders geeignet, die mit einer möglichst kurzen Entwicklung eine hinreichend genaue Approximation der exakten Wellenfunktionen erlauben. Ein Funktionssatz, der neben den oben genannten Slaterfunktionen diesen Bedingungen ebenfalls nahe kommt, ist der der "allgemeinen" Gaußfunktionen des Typs [71]

$$(2.12) \quad \chi_i = (x - x_i)^{\ell} (y - y_i)^m (z - z_i)^n e^{-\alpha_i(r - r_i)^2}$$

Diese Funktionen haben gegenüber Slaterfunktionen den ganz wesentlichen Vorteil, daß die im Energievariationsverfahren auftretenden Integrale bedeutend leichter zu berechnen sind. Erst die Verwendung von Gaußfunktionen, zusammen mit der Entwicklung leistungsfähiger Großrechenanlagen, hat es (in den letzten 5-7 Jahren) ermöglicht, quantenchemische Untersuchungen an einer Vielzahl von repräsentativen Systemen durchzuführen [72].

Für die Atome der 1., 2. und 3. Periode und für einige Übergangselemente wurden für Basissätze mit einer verschiedenen Anzahl von Termen in der Entwicklung (2.10) die nichtlinearen Parameter, das heißt die Orbitalexponenten  $\xi_i$  und  $\alpha_i$ , sowie die linearen Parameter  $c_i$  bestimmt, die die Gesamtenergie des Einzentrenproblems minimisieren (optimierte Basissätze). Die auf diese Weise bestimmten Orbitalexponenten  $\xi_i$  oder  $\alpha_i$  können für viele Untersuchungen im wesentlichen unverändert auch zur Entwicklung der Molekülelektronenfunktionen verwendet werden. Darüber hinaus ist es üblich, einige der in Atomrechnungen optimierten Koeffizienten  $c_i$  in die Basissätze größerer Systeme als Konstante zu übernehmen (contracted functions), um die Zahl der im Variationsverfahren freien Parameter zu reduzieren. Die Dichteverteilung der Elektronen in Molekülen kann sich insbesondere im Bereich der Valenzelektronen jedoch ganz wesentlich von der in Atomen unterscheiden. Zur besseren Approximation der Molekülwellenfunktionen dieser Valenzelektronen wird der Basissatz daher wenn notwendig um entsprechende Funktionen erweitert (sogen. Polarisationsfunktionen).

Über optimierte Basissätze liegt eine umfangreiche Literatur vor [73]. Die in dieser Untersuchung verwendeten Basissätze von Gaußfunktionen sind im Anhang beschrieben [74]. Die Basissätze für Sauerstoff und Wasserstoff wurden durch Rechnungen am Wassermolekül getestet [3, 12]. Die Gesamtenergie liegt etwa 0.01 bzw. 0.03 a.u. oberhalb der Schätzung für den im "self-consistent-field" Verfahren unter Verwendung einer einzigen



Determinante erreichbaren besten Energiewert (Hartree-Fock limit) [12, 75]. Die Erwartungswerte für eine große Zahl weiterer Eigenschaften wurden gleichfalls bestimmt und sind, verglichen zu den experimentellen Werten, von sehr unterschiedlicher Genauigkeit. So ergibt sich, z.B. das Dipolmoment des Wassermoleküls aufgrund der Berechnungen um etwa 20% zu groß, [12].

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchung sind wir vor allem an der Berechnung von Bindungsenergien interessiert. Sie lassen sich bestimmen als Differenz der "self-consistent-field" (SCF) Energien des Gesamtsystems und der Dissoziationsprodukte (Teilsysteme). Die auf diese Weise erhaltenen Bindungsenergien können von sehr unterschiedlicher Genauigkeit sein. Hierfür sind im wesentlichen zwei Gründe verantwortlich: Mangelnde Flexibilität der verwendeten Basissätze und Vernachlässigung der Korrelationsenergie.

Die mangelnde Flexibilität der Basissätze führt dazu, daß die Elektronenverteilung in den verschiedenen Systemen mit unterschiedlicher Genauigkeit beschrieben wird. Solche Fehler können vor allem dann auftreten, wenn die Elektronenverteilung in den Teilsystemen stark von der im Gesamtsystem abweicht, also insbesondere wenn starke chemische Bindungen gebildet oder gebrochen werden.

Im "self-consistent-field" Verfahren der oben skizzierten Art (Verwendung von Einteilchenfunktionen in einem Eindeterminanten-Ansatz) kann prinzipiell nur ein ganz bestimmter Teil der Gesamtenergie eines Systems erfaßt werden. Die Differenz zwischen

dem mit diesem Verfahren bestenfalls erreichbaren Energiewert, dem sogenannten Hartree-Fock Limit (Verwendung unendlicher Funktionsentwicklungen in (2.10)), und der exakten, nicht-relativistischen Energie des Systems ist als Korrelationsenergie definiert. Über dieses SCF-Verfahren hinausgehende Untersuchungen haben gezeigt, daß die Korrelationsenergie im wesentlichen eine Eigenschaft der Elektronenpaare ist. Daher kann erwartet werden, daß die Korrelationsenergie immer dann weitgehend unverändert bleibt, wenn bei der Bildung oder Dissoziation eines Systems sich die Zahl der Elektronenpaare nicht ändert. Das ist, mit einer Ausnahme, bei allen hier zu diskutierenden Untersuchungen der Fall. Dies macht verständlich, daß die hier berechneten Bindungsenergien in allen Fällen, in denen ein Vergleich mit experimentellen Werten möglich ist, innerhalb von 3-5% mit diesen übereinstimmen.

### 3) Intermolekulare Kräfte zwischen Wassermolekülen und anderen Hydriden der 2. Periode

Das Wasser, Dihydrid des Sauerstoffs, spielt eine ganz wesentliche Rolle für alles irdische Leben. Darüber hinaus scheint es auch von Bedeutung für eine Reihe von Vorgängen sowie für Stabilitätsverhältnisse in der Ionosphäre (D-Region) zu sein [60, 61]. Es stellt außerdem das verbreitetste Lösungsmittel und Reaktionsmedium in der Chemie dar.

Die Struktur des Wassers war daher frühzeitig das Ziel zahlreicher Untersuchungen und Überlegungen. Bereits 1920 erkannten W. Latimer und W. Rodebush [76], daß im Vergleich zu anderen analogen Hydriden viele Abnormalitäten in den Eigenschaften des Wassers auf der Neigung zur Bildung eines verzweigten, hochsymmetrischen Systems sogenannter "Wasserstoffbrückenbindungen" zwischen den Wassermolekülen beruhen. Der Begriff "Wasserstoffbrückenbindung" hat keine allgemein akzeptierte Definition: Er wird von G. Pimentel und A. McClellan [77] verwendet, um Bindungen zu beschreiben zwischen einer Gruppe A-H und einem Atom oder einer Gruppe B in demselben oder einem anderen Molekül, wenn zwischen diesen beiden Gruppen eine Bindung vorliegt, die unter der maßgeblichen Beteiligung des H-Atoms zustande kommt. Dabei ist eine starke Verminderung der Elektronenabschirmung des H-Kerns zu beobachten (Protonencharakter des H-Atoms). Von den zwei funktionellen Gruppen, die an diesem Bindungsmechanismus teilnehmen, bezeichnet man daher A-H als Protonen-Donor und B als Protonen-Akzeptor. Die bekanntesten Protonendonator-Gruppen sind die Carboxyl- (-COOH), Hydroxyl- (-OH),

Amin- ( $-\text{NH}_2$ ) und Amid- ( $>\text{NH}$ ) Gruppen. Auch Protonen gebunden an Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Selen und insbesondere an Fluor oder die übrigen Halogene können an Wasserstoffbrückenbindungen teilnehmen. Die bekanntesten Protonenakzeptoren sind Sauerstoff in Carbonyl-, Äther- ( $>\text{C} = \text{O}$ ) und Hydroxyl-Gruppen, Stickstoff in Aminen und N-heterocyclische Verbindungen, sowie Halogenatome in einer Reihe von Verbindungsformen.

Die ersten theoretischen Untersuchungen [78] der Wasserstoffbrückenbindung wurden von L. Pauling (1928) [79] unternommen. Sie beruhen auf der Annahme, daß die Wasserstoffbrückenbindung als schwache elektrostatische Wechselwirkung zwischen den ungestörten Ladungsverteilungen der beiden Gruppen A-H und B betrachtet werden kann. Die tatsächlich durch H-Brückenbindung hervorgerufenen Änderungen der Ladungsverteilungen in den funktionellen Gruppen AH und B sind jedoch so stark, daß diese einfachen elektrostatischen Theorien nur in sehr unvollkommener Weise in der Lage waren, den Wasserstoffbrückenbindungs-Mechanismus zu beschreiben. Die erste quantentheoretische Untersuchung der Wasserstoffbrückenbindung wurde im Rahmen des "valence-bond" Verfahrens von N. Sokolov (1947) [80] durchgeführt. Eine Anzahl von Untersuchungen dieser Art folgten, überwiegend mit dem Ziel, den ionischen und kovalenten Anteil an der Wasserstoffbrückenbindung zu bestimmen. Das "molecular orbital"-Verfahren wurde erstmals von G. Pimentel (1951) [81] auf die Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindung angewendet. Seitdem wurden eine Vielzahl von Untersuchungen

suchungen über Wasserstoffbrückenbindungen durchgeführt, die unter anderem verschiedene semiempirische Methoden verwenden. Im Rahmen dieser semiempirischen Verfahren waren insbesondere Arbeiten beachtenswert, die das erweiterte Hückel-Verfahren (extended Hückel theory, EHT) und das "molecular orbital"-Verfahren unter vollständiger Vernachlässigung der differentiellen Überlappung (CNDO) verwendeten. Auch störungstheoretische Untersuchungen der Wasserstoffbrückenbindung liegen vor [84].

Die Entwicklung elektronischer Rechenanlagen mit kurzen Operationszeiten und großen, direkt zugreifbaren Speichern hat es ermöglicht, das SCF-MO-LCAO Verfahren ohne Vernachlässigungen im molekularen Hamiltonoperator und in den zur Energievariation zu berechnenden Integralen durchzuführen. Die "Güte" solcher Rechnung, d.h. die Zuverlässigkeit der berechneten Erwartungswerte, im Rahmen des SCF-MO-Verfahrens ist eindeutig festgelegt durch die Genauigkeit der LCAO-Approximation der Molekülelektronenfunktionen. Sie ist ihrerseits gegeben einmal durch den Typ der verwendeten Basisfunktionen und im Zusammenhang damit durch die sinnvolle Festlegung der nichtlinearen Parameter (der Orbitalexponenten  $\xi_1$  oder  $\alpha_1$  im Falle von Slater- bzw. Gaußfunktionen) sowie zum anderen durch die Zahl der verwendeten Terme in der Entwicklung (2.10), das heißt durch die Anzahl der innerhalb des Variationsverfahrens frei zu bestimmenden linearen Parameter  $c_1$ . Eine Reihe von Rechnungen haben gezeigt, daß Slaterfunktionen die Molekülwellenfunktion besser approximieren als Gaußfunktionen, insbesondere was das Verhalten der MO's in unmittelbarer Kernnähe oder in

großen Abständen von den Atomkernen betrifft. Mit ersterem Funktionstyp kann also eine kürzere Entwicklung als mit letzterem zu einer gleich guten Approximation führen. Allgemein gilt, daß eine um so bessere Approximation möglich ist, je größer die Zahl der verwendeten Terme in (2.10) ist, je mehr Parameter  $c_i$  also durch Energievariation am entsprechenden System optimiert werden.

In der Literatur ist es üblich geworden, alle Verfahren, die den exakten Hamiltonoperator verwenden und in denen keine Integrale (oberhalb einer gewissen, sehr kleinen, nur durch die numerische Rechengenauigkeit vorgegebenen Schranke) approximiert werden, als ab-initio Verfahren zu bezeichnen [82]. Die Genauigkeit der mit diesen Verfahren berechneten Erwartungswerte hängt nach dem oben Gesagten ganz wesentlich von der Approximation der Wellenfunktion ab. Es gibt eine Zahl von Beispielen [83] die zeigen, daß die Verwendung entweder zu kleiner und unflexibler oder nicht ausgewogener (unbalanced) [111] Basissätze, zu widersprüchlichen Ergebnissen führen kann. Die ab-initio Rechnungen mit solchen Basissätzen liefern Ergebnisse, die in ihrer Zuverlässigkeit solchen mit semiempirischen Verfahren erzielten unterlegen sein können. Der Begriff "ab-initio" Rechnungen ist daher kein Gütezeichen für Zuverlässigkeit und Genauigkeit "an sich" ohne eine gleichzeitige detaillierte Charakterisierung des verwendeten Basissatzes.

Es ist aus experimentellen Untersuchungen bekannt, daß eine Anzahl Hydride der 2. und 3. Periode homomolekulare wie auch heteromolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bilden, wie z.B. in Ammoniak, Wasser, Flußsäure, Schwefelwasserstoff

und in ammoniakalisch-wässrigen Lösungen. Über die Ermittlung der intermolekularen Kräfte, die zu den entsprechenden H-Brückenbindungsassoziaten führen, liegen eine große Anzahl von ab-initio und semi-empirischen Untersuchungen vor. Eine Literaturübersicht findet sich in den Tabellen L1 und L2.

In der flüssigen Phase werden experimentell nur relativ hohe Assoziate der entsprechenden Verbindungen beobachtet. Quantentheoretische Untersuchungen mit Hilfe von ab-initio Rechnungen sind jedoch von ihrer praktischen Durchführbarkeit her auf relativ kleine Kluster von wenigen Molekülen beschränkt, die, sofern überhaupt beobachtbar, nur in der Gasphase zu erwarten sind. Untersuchungen an solch kleinen Klustern sollten jedoch bereits Aufschluß geben über eine Reihe von allgemeinen Phänomenen, die mit der Bildung von Klustern zusammenhängen. Es wird erwartet, daß aus den Ergebnissen Rückschlüsse auf die Stabilität größerer Assoziate möglich sind.

Zwei Wassermoleküle können in einer großen Zahl von räumlichen Anordnungen Wasserstoffbrückenbindungen bilden, die sich alle auf drei Anordnungen zurückführen lassen. Diese drei geometrischen Anordnungen sind durch eindeutig definierte Proton-Akzeptor/Donor Eigenschaften ausgezeichnet. Sie werden als lineares (sequential) (L), gegabeltes (bifurcated) (B) und ringförmiges (cyclic) (C) Dimeres bezeichnet (Fig. 1). Im linearen und gegabelten Dimeren wirkt ein Wassermolekül als Donor eines Protons bzw. beider Protonen, während das andere Wassermolekül als Protonenakzeptor dient. Im ringförmigen Dimer wirkt jedes der zwei Wassermole-

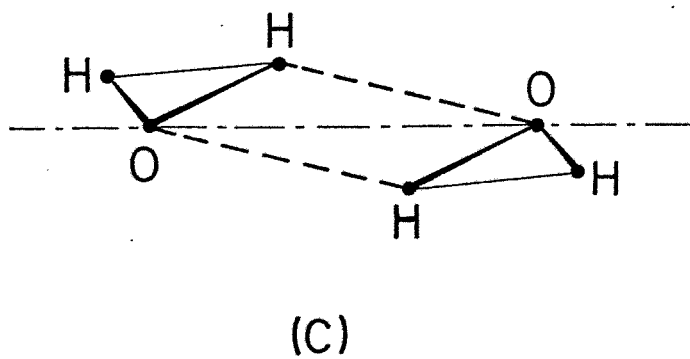
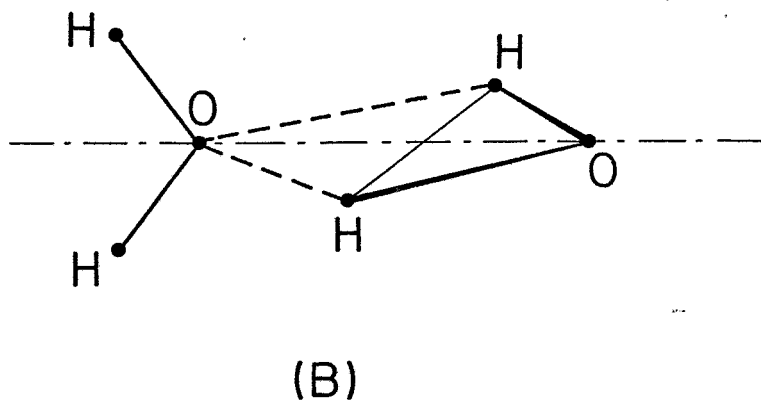
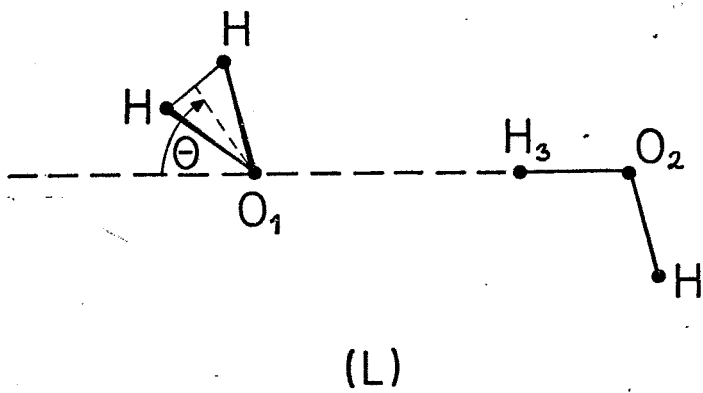


Abbildung: 1

Geometrische Anordnung der Wassermoleküle im dimeren Wasser. (L) lineares, (B) gegabeltes, planares Dimer, (C) ringförmiges, planares Dimer.



küle sowohl als Protonendonor wie auch als Akzeptor. Die Ergebnisse der in der Literatur vorliegenden Untersuchungen an diesen geometrischen Anordnungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es ergibt sich, daß alle drei Dimere stabil sind gegenüber der Dissoziation in zwei Wassermoleküle. Die energetisch stabilste Form zweier Wassermoleküle ist die lineare Anordnung. Die Bindungsenergie nimmt ab in der Reihenfolge: lineare, gegabelte und ringförmige Anordnung. Allen drei Dimeren läßt sich ein Punkt auf einer entsprechenden, mehrdimensionalen Energiehyperfläche zuordnen. Weitergehende Untersuchungen haben gezeigt, daß die dem gegabelten und linearen Dimeren entsprechenden Punkte nicht durch eine Energiebarriere voneinander getrennt sind [12]. Das gegabelte Dimere ist demnach keine semistabile Form sondern geht, sofern es während einer Reaktion in dieser geometrischen Anordnung gebildet wird, ohne Aktivierungsenergie unter Energieabgabe in die stabile, lineare Anordnung über.

Für die energetisch stabilste Form des Wasserdimeren wurden zahlreiche theoretische Untersuchungen durchgeführt. Die wichtigsten Ergebnisse sind für verschiedene ab-initio Rechnungen in Tabelle 2 zusammengestellt: Charakteristik des verwendeten Basissatzes, Bindungslänge  $d(OO)$ , Bindungswinkel  $\theta$  (Fig. 1), Bindungsaufweitung  $\Delta d(O_2H_3)$ , SCF-Gesamtenergie und SCF-Bindungsenergie. Für die Geometrieparameter der einzelnen Wassermoleküle wurden die experimentellen Werte verwendet ( $d(OH) = 0.9572 \text{ \AA}$ ,  $\angle HOH = 104.52^\circ$ ), sofern nicht anders angegeben.

Tabelle: 1

Quantentheoretisch berechnete Bindungsenergien für verschiedene geometrische Anordnungen der Wassermoleküle im Dimer

BASISSATZCHARAKTERISTIKEN (a)	BINDUNGSENERGIE B <sup>SCF</sup> [kcal/Mol]		REF.
	SEQUENCIEL	BIFURCATED CYCLIC	
MED.GTO (5.3/3)	12.6	9.2	[1]
MED.GTO (10.5/5), [3.1/1]	5.27	4.45	[2]
EXT.GTO + POL (11.7.1/6.1), [5.4.1/3.1]	4.84	3.42	[3, 12]
MED.GTO (10.5/5) [4.2/2]	7.9	6.1	[8]

(a)

$(n_1, n_2, n_3/m_1, m_2) \equiv n_1 s_0$ -type,  $n_2 p_0$ -type,  $n_3 d_0$ -type,  $m_1 s_H$ -type,  $m_2 p_H$ -type  
uncontracted gaussian function

$[n_1', n_2', n_3'/m_1', m_2'] \equiv n_1' s_0$ -type,  $n_2' p_0$ -type,  $n_3' d_0$ -type,  $m_1' s_H$ -type,  $m_2' p_H$ -type  
contracted gaussian functions

Tabelle: 2

Quantentheoretisch berechnete Geometrieparameter und Energien  
des energetisch stabilsten (sequential) Wasserdimers (a).

BASISSATZ CHARAKTERISTIKEN	$d(O_1O_2)$ [Å]	$\theta$ [deg]	$\Delta d(O_2H_3)$ [Å]	$E_{SCF}$ [kal/Mol]	B [kcal/Mol]	REF.
MED.GTO (5.3/3)	2.68	0°	0.012	-151.12335	12.6	[1]
MED.GTO (10.5/5), [3.1/1]	3.00	25°	0.010	-151.95768	5.3	[2]
EXT.GTO + POL (11.7.1/6.1), [5.4.1/3.1]	3.00		0.004	-152.11167	4.84	[3, 12]
MIN.STO-4G (2.1/1)	2.73	58°		-151.00998	6.09	[4, 7]
EXT.GTO + POL (10.5.1/4.1), [5.3.1/2.1]	3.00	40°		-152.09069	4.72	[5, 11]
MIN.STO (2.1/1)	2.78	53.8°	0.0026	-151.420506	6.55	[6]
MED.GTO (10.5/5), [4.2/2]	(2.94 (b))	(24° (b))			7.9	[8]

(a) Die Geometrieparameter sind in Fig. 1 definiert

(b) Die Werte sind durch Interpolation angegebener Werte berechnet

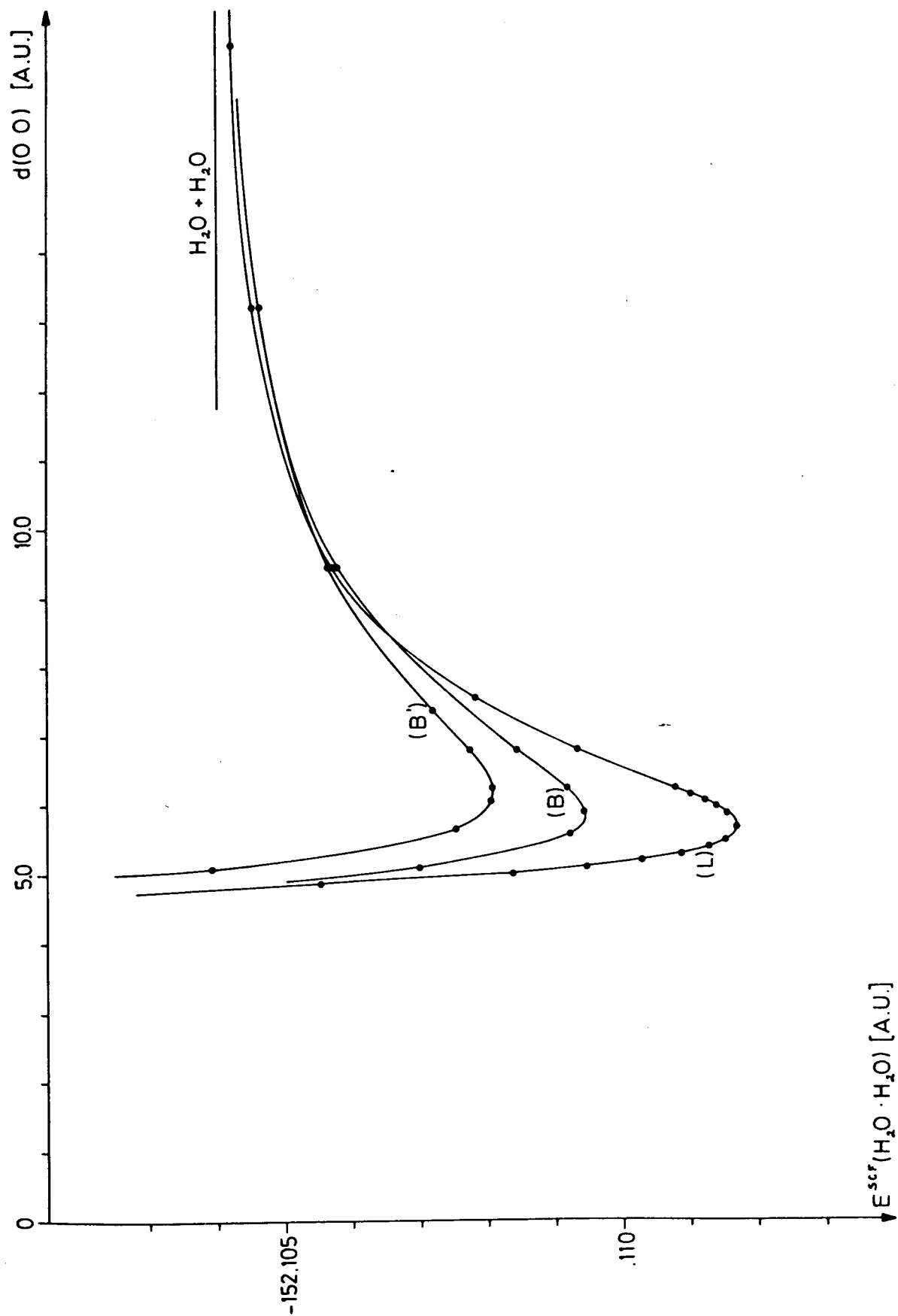


Abbildung: 2

Potentialkurven für verschiedene Anordnungen des dimeren Wassers. (L) lineares, sequenzielles Dimer, (B) gestaffeltes, gegabeltes Dimer, (B') planares, gegabeltes Dimer.

Die für das lineare Dimere bestimmte Bindungsenergie schwankt für die verschiedenen Rechnungen zwischen 4.72 kcal/Mol [5, 11] und 12.6 kcal/Mol [1]. Die starken Abweichungen der berechneten Bindungsenergien untereinander beruhen auf der Verwendung von Basissätzen sehr unterschiedlicher Güte. Mit zu kleinen Basissätzen berechnen sich SCF-Gesamtenergien, die, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, bis zum hunderfachen des Betrages der Bindungsenergie vom Hartree-Fock Grenzwert (HF-limit) abweichen können. Die Verwendung zu unflexibler Basissätze führt dazu, daß die Elektronenverteilung im Gesamtsystem und den Dissoziationsprodukten mit unterschiedlicher Genauigkeit beschrieben wird. Die Bestimmung von Bindungsenergien als Differenzen von SCF-Gesamtenergien ist aber nur dann sinnvoll und führt zu einigermaßen zuverlässigen Ergebnissen, wenn die Elektronenverteilung in allen beteiligten Systemen mit möglichst ähnlicher Näherung beschrieben wird.

Mit umfangreichen Basissätzen berechnet sich die Bindungsenergie zu  $B = 4.72$  kcal/Mol [5, 11], bzw.  $B = 4.84$  kcal/Mol [3, 12] in guter Übereinstimmung untereinander und mit dem experimentellen Wert von 5 kcal/Mol [77].

Der berechnete Bindungsabstand  $d(OO)$  schwankt für die verschiedenen Untersuchungen gleichfalls. Erfahrungsgemäß ist der mit unzureichenden Basissätzen bestimmte Bindungsabstand grundsätzlich zu klein, verglichen mit dem experimentellen Wert. Das Energievariationsverfahren bestimmt nämlich die Wellenfunktion in einer Weise, daß die Elektronenverteilung im Bereich größter Potentiale (also in der Nähe der Kerne) besonders gut beschrieben wird. Sind die Basissätze unzureichend, so erweist

es sich als energetisch günstig, teilweise von den Basisfunktionen an benachbarten Zentren Gebrauch zu machen. Dies führt dann zur Berechnung zu kleiner Bindungsabstände im SCF-Verfahren. Aus den beiden zuverlässigsten Rechnungen [3, 5] bestimmt sich für das lineare Dimere der Bindungsabstand zu  $d(OO) = 3.00 \text{ \AA}$ . Dieser Bindungsabstand ist etwa 10% größer als der im kubischen und hexagonalen Eis gemessene Wert von  $d(OO) = 2.74 \text{ \AA}$  bzw.  $d(OO) = 2.77 \text{ \AA}$  [85]. Diese Differenz in den Bindungslängen findet eine vernünftige Erklärung in der Annahme, daß im Kristall aufgrund der stärkeren gegenseitigen Verknüpfung der Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen Kräfte wirken können, die zu einer Verringerung des Bindungsabstandes  $d(OO)$  führen.

Die berechnete Aufweitung des OH-Abstandes in der Brückenbindung ist sehr klein; der numerische Wert liegt außerhalb der Rechengenauigkeit.

In einigen Modifikationen des kristallisierten Wassers sind die Sauerstoffatome so angeordnet, daß sie als Donor zweier Protonen und als Akzeptor zweier anderer Protonen wirken [85]. In diesen Kristallformen gehen vom Sauerstoff vier Bindungen aus, die ungefähr im Tetraederwinkel von  $109.47^\circ$  zueinander angeordnet sind, welches einem Winkel von  $\theta = 54.73^\circ$  entspricht. Es ist untersucht worden, ob eine ähnliche gewinkelte Anordnung des sequenziellen Dimeren energetisch günstiger ist als die ungewinkelte Form ( $\theta = 0^\circ$ ). Wie Tabelle 2 zeigt, schwanken die theoretisch bestimmten Werte zwischen  $\theta = 0^\circ$  und  $\theta = 60^\circ$ .

Die für diese Winkelvariation berechneten Potentialkurven sind sehr flach, und der Energieunterschied im angegebenen Winkelbereich beträgt im allgemeinen weniger als 1 kcal/Mol (z.B. 0.23 kcal/Mol [12]). Diese Energiedifferenzen liegen außerhalb der erzielbaren Rechengenauigkeit. Im dimeren Wasser sind demnach alle Bindungswinkel  $\theta$  im angegebenen Bereich energetisch gleich günstig. In höheren Polymeren des Wassers und im Kristall wird der Bindungswinkel  $\theta$  im wesentlichen von der Koordinatenzahl des Sauerstoffs und dem daraus resultierenden Einfluß benachbarter Moleküle und Bindungen abhängen.

Für die energetisch stabilste Form des dimeren Wassers wurden eine große Zahl von Eigenschaften berechnet [12]. In diesem Zusammenhang ist die Diskussion des berechneten Dipolmoments von Interesse. Ein Vergleich mit dem sich durch Vektoraddition der Dipolmomente zweier nicht wechselwirkender Wassermoleküle in entsprechenden Lagen ergebenden Wert deutet hin auf eine Ladungsverschiebung in Richtung des Protonendonorsystems. Dies braucht nicht notwendigerweise als eine Ladungsübertragung ("charge transfer") zwischen den beiden Wassermolekülen gedeutet zu werden. Bereits eine geringfügige Verschiebung (Polarisation) der Elektronenverteilung innerhalb der beiden Wassermoleküle genügt, um die beschriebene Beobachtung ausreichend zu erklären. Eine Entscheidung zugunsten einer dieser beiden Deutungen ist aufgrund der verfügbaren Informationen nicht möglich.

Für die energetisch bevorzugte Anordnung des dimeren Wassers wurden Elektronendichtedifferenzen berechnet und

graphisch in Form von Höhenschichtlinien dargestellt (Fig. 3) [12]. Sie bestimmen sich als Differenz der Elektronendichte des Gesamtsystems (dimeres Wasser) und der Summe der Elektronendichten der Teilsysteme (zwei nicht wechselwirkende Wassermoleküle in entsprechender räumlicher Lage). Aufgrund der berechneten Elektronendichtedifferenzen lassen sich Ladungsverschiebungen diskutieren. Die Elektronendichtedifferenzen zeigen für das dimere Wasser, daß sich die Ladungsverteilung im ganzen Molekül ändert und nicht nur im Bereich der Wasserstoffbrückenbindung. Im Protonenakzeptor-System ist die Elektronendichte an den Wasserstoffatomen erniedrigt und am Sauerstoffatom vergrößert, mit einer leichten Polarisierung auf die Wasserstoffbrückenbindung zu. Im Protonendonor-System ist die Elektronendichte am Wasserstoffbrückenatom erniedrigt, am endständigen Wasserstoffatom erhöht und am Sauerstoffatom auf wenig überschaubare Weise polarisiert. Dieses Bild steht im Einklang mit den aus der Diskussion des Dipolmomentes erhaltenen Ergebnissen. Die Verringerung der Elektronendichte am Wasserstoffbrückenatom erklärt qualitativ die experimentell beobachtete Verschiebung des Protonenresonanzsignals zu geringeren Feldstärken [77, 86]. An das dimere Wasser können sich weitere Wassermoleküle so anlagern, daß die beobachtete Ladungsverschiebung entweder verstärkt oder aber verringert wird. Im ersteren Fall sollten für die höheren Wasserpolymeren größere Bindungsenergien pro Wasserstoffbrückenbindung sowie kürzere Bindungsabstände  $d(OO)$  als im dimeren Wasser zu erwarten sein. Die Bindungsenergien höherer Wasserpolymere werden sich demnach nicht additiv aus den für das dimere Wasser berechneten Bindungsenergien zusam-



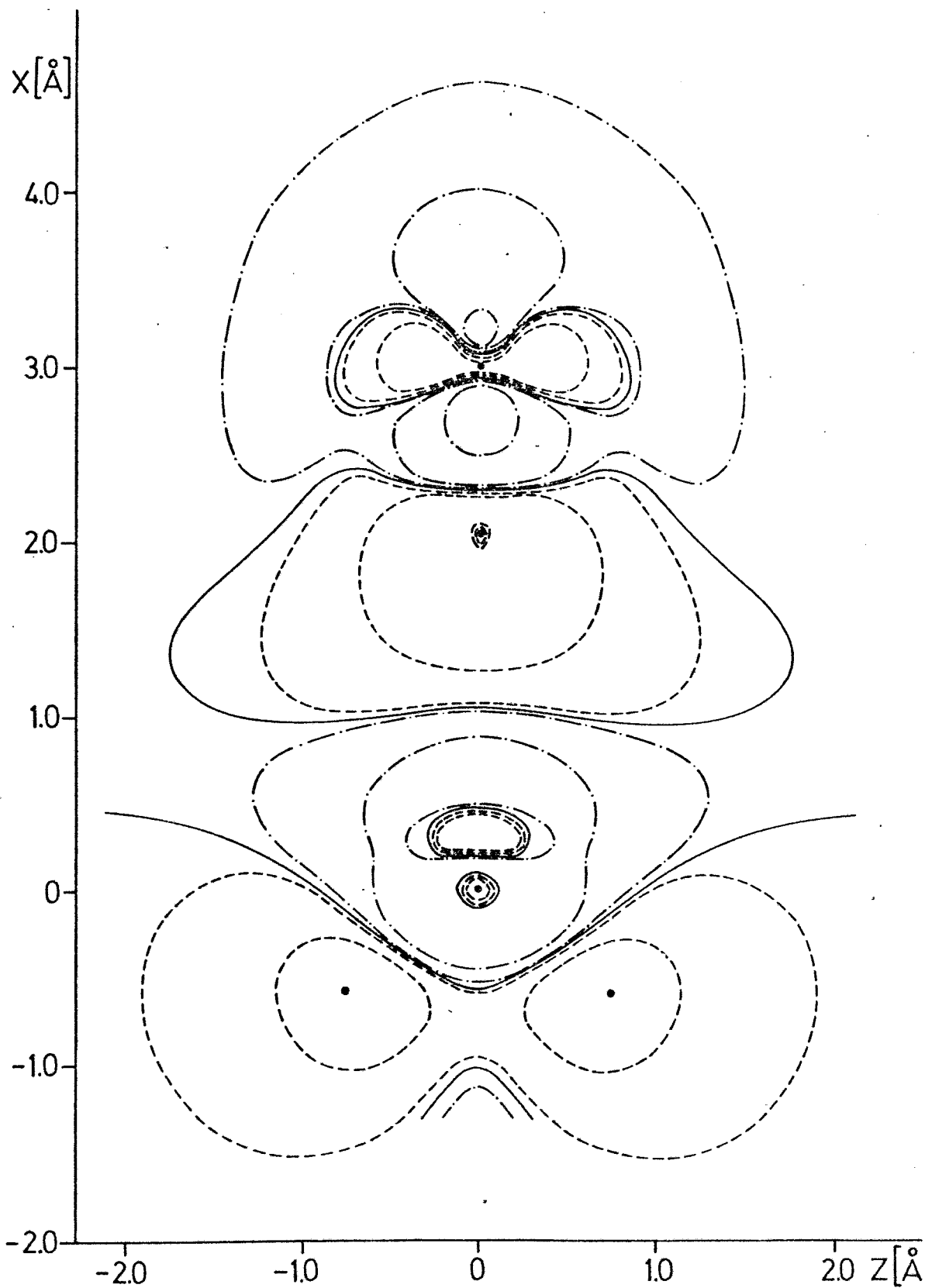


Abbildung: 3a

Elektronendichtedifferenzen im linearen, sequenziellen, dimeren Wasser beim energetischen Gleichgewichtsabstand  $d(00) = 3.0 \text{ \AA}$ . Positive  $-\cdot-\cdot-\cdot-$ , Null  $-\cdot-\cdot-\cdot-$ , und negative  $-\cdot-\cdot-\cdot-$  Elektronendichtedifferenzen mit den relativen Höhenwerten

$\pm 0.0$ ,  $\pm 0.0001$ ,  $\pm 0.001$ ,  $\pm 0.01$ ,  $\pm 0.1$ ,  $\pm 1.0$

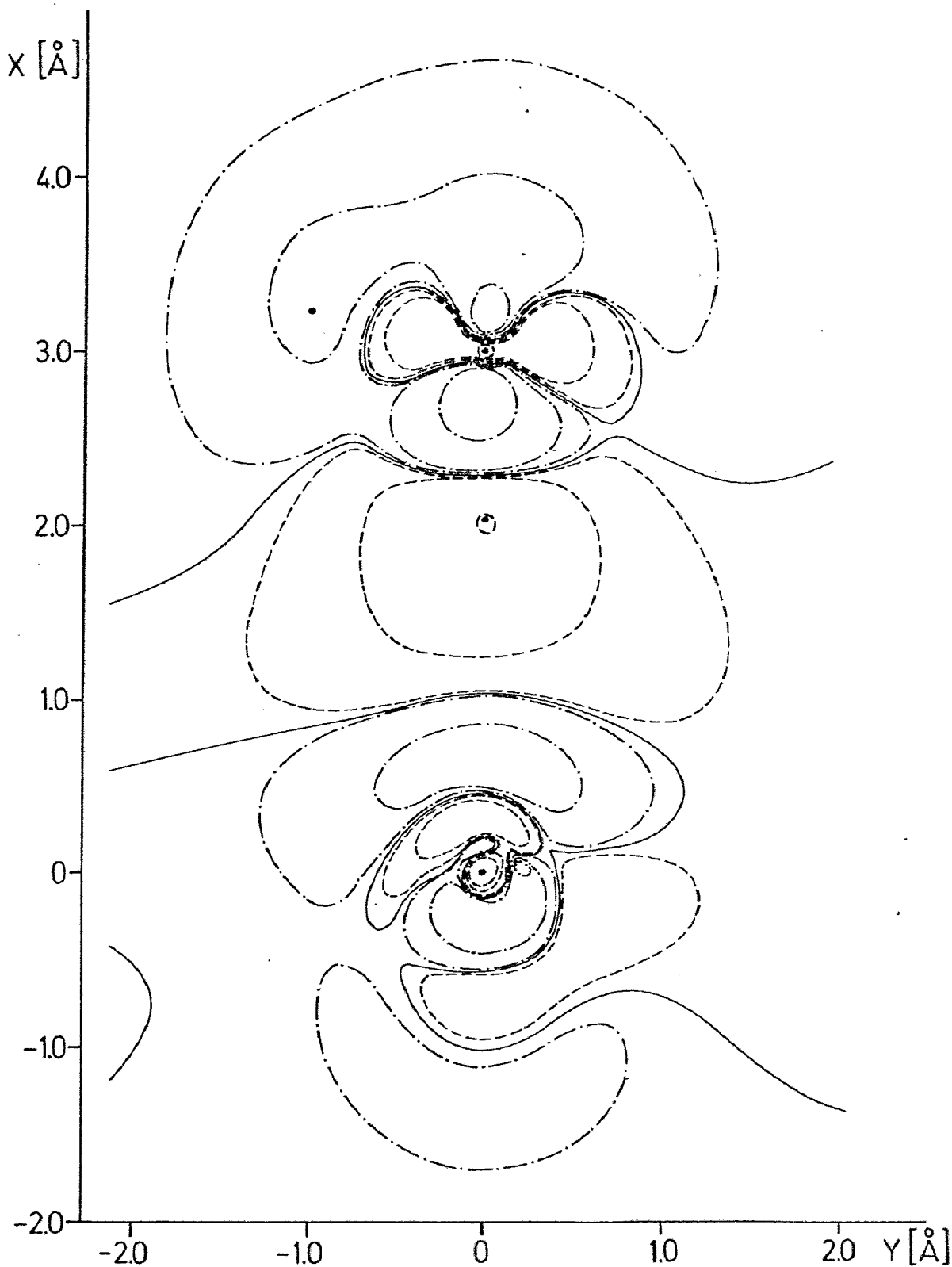


Abbildung: 3b

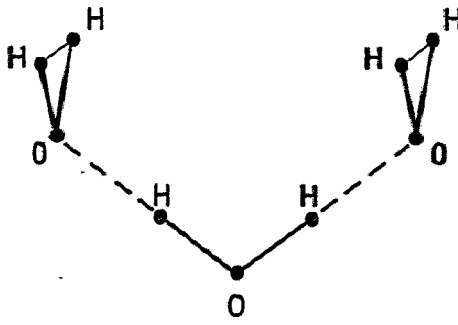
Elektronendichtedifferenzen im linearen, sequenziellen, dimeren Wasser beim energetischen Gleichgewichtsabstand  $d(00) = 3.0 \text{ \AA}$ . Positive , Null , und negative Elektronendichtedifferenzen mit den relativen Höhenwerten

$\pm 0.0$ ,  $\pm 0.0001$ ,  $\pm 0.001$ ,  $\pm 0.01$ ,  $\pm 0.1$ ,  $\pm 1.0$

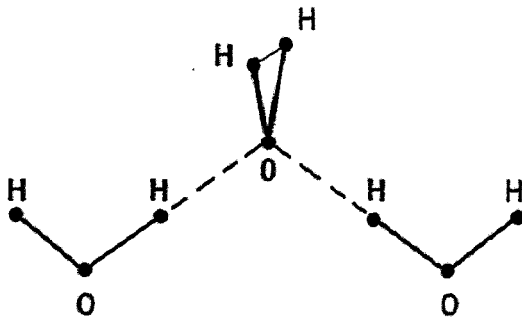
mensetzen. Diese Fragen können teilweise ausführlicher am trimeren Wasser diskutiert werden.

Es gibt eine Vielzahl von räumlichen Anordnungen dreier Wassermoleküle zu einem Wassertrimeren, und es ist nicht möglich, alle von ihnen hier zu untersuchen. Am interessantesten sind solche Anordnungen wie sie im Eiskristall vorkommen [85, 87], und wie man sie auch im geschmolzenen Kristall (Wasser) nahe des Schmelzpunktes noch erwarten sollte. Diese Anordnungen werden mit großer Wahrscheinlichkeit die energetisch stabilsten sein. Die infrage kommenden geometrischen Anordnungen sind in Fig. 4 dargestellt und werden als sequencielles (S), Doppeldonor- (DD) und Doppelakzeptor-Trimeres (DA) bezeichnet. In der sequenciellen Anordnung wirkt das in der Mitte liegende Wassermolekül als Akzeptor eines Protons und als Donor eines anderen. In der Doppeldonor-Anordnung wirkt das zentral liegende Wassermolekül als Donor zweier Protonen und in der Doppelakzeptor-Form als Akzeptor zweier Protonen.

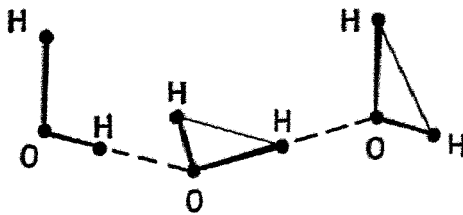
Die Gesamtenergie  $E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M)$  von  $M$  wechselwirkenden Molekülen oder Ionen hängt eindeutig von den "Lage"-Vektoren  $\vec{r}_i$  der verschiedenen Teilsysteme ab (Hankins, Moskowitz, Stillinger) [11]. Die Gesamtenergie kann daher in Energiebeträge zerlegt werden, die von einem Teilsystem  $E^{(1)}(\vec{r}_i)$ , von zweien  $V^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ , usw. abhängen:



(DD)



(DR)



(S)

Abbildung: 4

Geometrische Anordnung der Wassermoleküle im trimeren Wasser. (S) sequenzielles Trimer, (DD) Doppeldonor-Trimer (DA) Doppelakzeptor-Trimer.

$$\begin{aligned}
 (3.1) \quad E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M) &= \sum_{i=1}^M E^{(1)}(\vec{r}_i) \\
 &+ \sum_{i < j=1}^M V^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \\
 &+ \sum_{i < j < k=1}^M V^{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) \\
 &+ \dots + V^{(M)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M)
 \end{aligned}$$

Die Energie  $E^{(1)}(\vec{r}_i)$  ist eindeutig die Gesamtenergie eines Teilsystems, nämlich des  $i$ -ten Teilsystems. Die Energiebeträge  $V^{(2)}$ ,  $V^{(3)}$ , etc. kann man rekursiv bestimmen, indem man jeweils Systeme von zwei, drei, ... Teilsystemen betrachtet:

(3.2a)

$$\begin{aligned}
 E^{(1)}(\vec{r}_i) &= E(\vec{r}_i) \\
 V^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) &= E(\vec{r}_i, \vec{r}_j) - E^{(1)}(\vec{r}_i) - E^{(1)}(\vec{r}_j) \\
 V^{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) &= E(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) - E^{(1)}(\vec{r}_i) - E^{(1)}(\vec{r}_j) \\
 &\quad - E^{(1)}(\vec{r}_k) - V^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) - V^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) \\
 &\quad - V^{(2)}(\vec{r}_j, \vec{r}_k)
 \end{aligned}$$

Für die vorhergehend beschriebenen räumlichen Anordnungen des trimeren Wassers wurden ab-initio Rechnungen durchgeführt unter Verwendung eines umfangreichen und flexiblen Basissatzes von Gaußfunktionen [5, 11]. Danach ist die sequenzielle Anord-

nung des Wassertrimeren die energetisch stabilste Form. Seine Gesamtbindungsenergie bezüglich eines Zerfalls in drei unabhängige Wassermoleküle wurde zu 9.8 kcal/Mol bestimmt. Die sich daraus berechnende mittlere Bindungsenergie pro H-Bindung von 4.9 kcal/Mol ist größer als die mit dem gleichen Basisatz für das stabilste Dimere bestimmte von 4.72 kcal/Mol. Darüber hinaus sind die Energieterme  $V^{(2)}$  und  $V^{(3)}$  für alle drei geometrischen Anordnungen und verschiedene Abstände  $d(00)$  der Wassermoleküle berechnet. Es zeigt sich, daß der Energieterm  $V^{(3)}$  nicht vernachlässigbar klein ist und für verschiedene Anordnungen und Abstände verschieden groß ist und von verschiedenem Vorzeichen sein kann. Für das energetisch stabilste Trimer beträgt dieser Energieterm ungefähr 10% der Gesamtbindungsenergie. Der Energieterm  $V^{(3)}$  beschreibt für einen aus drei Teilsystemen bestehenden Komplex die Abweichung des direkt berechneten Gesamtpotentials von dem Wert, der durch Addition der Energien  $E^{(1)}(r_1)$  der Teilsysteme und der Paarpotentiale  $V^{(2)}$  erhalten wird (vergl. (3.2)). Das Gesamtpotential höherer Polymere läßt sich demnach nur näherungsweise aus der Energie  $E^{(1)}(r_1)$  der isolierten, nicht wechselwirkenden Teilsysteme und den Paarpotentialen  $V^{(2)}$  aufbauen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen, die aus der berechneten Ladungsverschiebung (Polarisation) bei der Bildung des dimeren Wassers abgeleitet wurden. Es ist bemerkenswert, daß im Falle des Trimers der Energieterm  $V^{(3)}$  weitgehend unabhängig ist von einer Rotation der Teilsysteme um die jeweiligen Wasserstoffbrückenbindungsachsen.

Eine Analyse der Winkelabhängigkeit der SCF-Energie des Trimeren zeigt, daß sich die Bindungswinkel am Sauerstoff dem für hochpolymere Systeme erwarteten Tetraederwinkel stärker nähern.

Zur Klärung der intermolekularen Kräfte zwischen Wassermolekülen im flüssigen und im kristallinen Zustand wäre es notwendig, auch Systeme von mehr als drei Wassermolekülen zu untersuchen. Dies würde eine Bestimmung der Potentiale  $v^{(4)}$ ,  $v^{(5)}$ , ... ermöglichen, und eine Abschätzung ihres Beitrages zur Gesamtenergie in hochpolymeren Klustern liefern. Leider liegen nur ab-initio Rechnungen vor für Systeme bis zu 6 Wassermolekülen, die mit äußerst beschränkten (minimalen) Basissätzen durchgeführt wurden (del Bene, Pople) [7]. Nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen sind zyklische Anordnungen der Wassermoleküle energetisch stabiler als sequenzielle, beginnend bereits bei der Assoziationsstufe des Trimeren. Dies Ergebnis ist insofern erstaunlich, als bisher keine experimentellen Anhaltspunkte vorliegen, die auf die Existenz eines zyklischen Wassertrimers hindeuten. Nach bisherigen Erfahrungen sollten im zyklischen Wassertrimer hohe Ringspannungen auftreten, die die Existenz dieser Form auch vom theoretischen Standpunkt aus als unwahrscheinlich erscheinen ließen. Dieses unerwartete Ergebnis dürfte sich dagegen zwanglos aufgrund des verwendeten minimalen Basissatzes deuten lassen. Wie bereits angedeutet, werden im Falle einer unzureichenden Approximation der Wellenfunktion die Elektronenverteilungen an den einzelnen Kernzentren unter nicht zu vernachlässigender Zuhilfenahme von Basisfunktionen der "benachbarten" Zentren beschrieben. In einer zyklischen

Anordnung haben die Wassermoleküle insgesamt mehr nächste Nachbarn als in jeder anderen Form und damit mehr Möglichkeiten zur "verbesserten" Beschreibung der Elektronendichte im Bereich großer Potentiale insbesondere an den Zentren der Sauerstoffatome. Dies führt zu einer tieferen Gesamtenergie der zyklischen gegenüber der sequenziellen Anordnung. Die hier diskutierten Ergebnisse dürften demnach weitgehend basissatzabhängig sein und sind daher nicht geeignet zur Untersuchung der intermolekularen Kräfte in größeren Wasserklustern.

Quantentheoretische Untersuchungen liegen außer am Wasser auch für eine Reihe homo- sowie heteromolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen anderen Hydriden von Elementen der 2. Periode vor. Eine Literaturübersicht findet sich in den Tabellen L1 und L2. Die berechneten Bindungsenergien und Bindungsabstände sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die folgenden Diskussionen beziehen sich ausschließlich auf die mit ab-initio Verfahren erzielten Ergebnisse (Tabelle 3, Spalten 2 und 3):

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, daß die Bindungsenergien umso größer sind, je weiter die Elemente (N, O und F), deren Hydride das Dimer bilden, im Periodensystem voneinander entfernt stehen. Dementsprechend hat das Dimer der Hydride der Elemente Stickstoff und Fluor, die unter den betrachteten den größten Abstand voneinander im Periodensystem haben, die größte berechnete Bindungsenergie von  $B^{\text{SCF}}(\text{NH}_3 \cdot \text{HF}) = 11.7 \text{ kcal/Mol}$  [14]. Innerhalb der Reihe von homomolekularen Dimeren  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HF} \cdot \text{HF}$  ist keine Abhängigkeit



Tabelle: 3

Quantentheoretisch berechnete Bindungsenergien und Bindungsabstände von Verbindungen verschiedener Hydride von Elementen der zweiten Periode.

PROTON		BINDUNGSENERGIEN [kcal/Mol]				BASISSATZCHARAKTERISTIKEN			
DONOR	ACCEPTOR	EXT.GTO+POL	MIN('SPLIT')	GTO	CNDO/2 [22]	CNDO/2 [22]	CNDO/2 [22]	CNDO/2 [22]	CNDO/2 [22]
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>		2.71	[14]	3.96		5.8		
H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	6.28 [15]	5.8	[14]	10.51		11.2		
HF	NH <sub>3</sub>		11.7	(15.9) [14]	13.08		20.0		
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	4.84 [3.12]	5.3	(7.9) [8]	5.94		8.7		
HF	H <sub>2</sub> O		9.4	[8]	10.70		15.4		
HF	HF	4.50 [17]	4.6	(6.5) [8]	6.58		9.4		
BINDUNGSABSTÄNDE d(xy) [Å]									
NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>		3.49	[14]	2.82		2.74		
H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	3.07 [15]	3.12	[14]	2.64		2.58		
HF	NH <sub>3</sub>		2.75	(2.61) [14]	2.47		2.46		
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	3.00 [3,12]	3.01	[8]	2.53		2.54		
HF	H <sub>2</sub> O		2.72	[8]	2.41		2.42		
HF	HF	2.85 [17]	2.87	[8]	2.42		2.44		

der Bindungsenergie von der relativen Stellung der Elemente N, O und F im Periodensystem zu erkennen. Ähnliches gilt für die heteromolekularen Hydride von Elementen, die im Periodensystem benachbart zueinander stehen:  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_3$  und  $\text{HF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Speziell ergibt sich, daß die Bindungsenergien der (energetisch stabilsten) heteromolekularen Dimeren sämtlich größer sind als die der entsprechenden homomolekularen. Daraus wird gefolgert, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Hydride, wie z.B. in ammoniakalisch-wäßrigen Lösungen, grundsätzlich die Bildung von gemischten Polymeren bevorzugt ist, sofern nicht aufgrund stark unterschiedlicher Protonenaffinität Dissoziation eines der Hydride auftritt (Säure-Base Reaktion). In allen heteromolekularen Dimeren sind immer solche Anordnungen die energetisch stabilsten, in denen das Hydrid des Elements, das am weitesten links im Periodensystem steht als Protonenakzeptor wirkt. Dies ist im Einklang mit den Erfahrungen in der Chemie: Ammoniak ist basischer, also ein stärkerer Protonenakzeptor, als Wasser und Flußsäure, und Wasser ist basischer als Flußsäure.

Die Bindungsabstände der untersuchten Dimeren zeigen das erwartete Verhalten: Für die homomolekularen Dimeren nehmen die Bindungsabstände zwischen den Zentralatomen in der Reihe  $\text{NH}_3\cdot\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , und  $\text{HF}\cdot\text{HF}$  ab, entsprechend der Abnahme des sogenannten Atomradius der Zentralatome. Entsprechendes gilt für den Vergleich der Bindungsabstände zwischen heteromolekularen Dimeren.

Die Potentialkurven für eine Variation des (Bindungs)-abstandes der Hydride wurden außer für das Dimere des Wassers auch für die Dimeren  $\text{HF}\cdot\text{HF}$  und  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_3$  für einen großen Abstandsbereich berechnet und in Fig. 2, 5 und 6 graphisch dargestellt. Alle diese Potentialkurven zeigen qualitativ den gleichen Verlauf. Wie ersichtlich, sind die Wasserstoffbrückenbindungskräfte zwischen den neutralen Hydriden nur von kurzer bis mittlerer Reichweite. Die SCF-Energie des Gesamtsystems nähert sich mit wachsendem Abstand der beiden Teilsysteme schnell der Summe der SCF-Energien der (isolierten) Hydride. Im Abstand von etwa 10 a.u. wirken zwischen den Hydriden nur noch Bindungskräfte von etwa 1 kcal/Mol. Für die energetisch stabilste Form des Flußsäuredimeren berechnet sich ein Bindungsabstand von  $d(\text{FF}) = 2.85 \text{ \AA}$  und eine Bindungsenergie von  $B^{\text{SCF}}(\text{HF}\cdot\text{HF}) = 4.50 \text{ kcal/Mol}$  [17]. Die experimentell bestimmte Bindungsenergie beträgt  $6.0 \pm 1.5 \text{ kcal/Mol}$  [88]. Für dieses Dimer wurde in Analogie zum Dimeren des Wassers der Bindungswinkel  $\theta$  variiert. Dieser Winkel  $\theta$  ist definiert als Winkel zwischen der Verlängerung der Achse der Wasserstoffbrückenbindung und der Achse der FH-Bindung im Protonenakzeptormolekül. Es berechnet sich für das stabilste Dimere, im Gegensatz zu dem des Wassers, ein Winkel von  $\theta = 40^\circ$ . Dieser Wert steht in Übereinstimmung mit dem experimentell für die polymere, kettenförmige Flußsäure bestimmten Winkel  $\theta = 40^\circ \pm 5^\circ$  [88]. Die entsprechende Potentialkurve ist jedoch ähnlich wie bei der Winkelvariation im Dimeren des Wassers

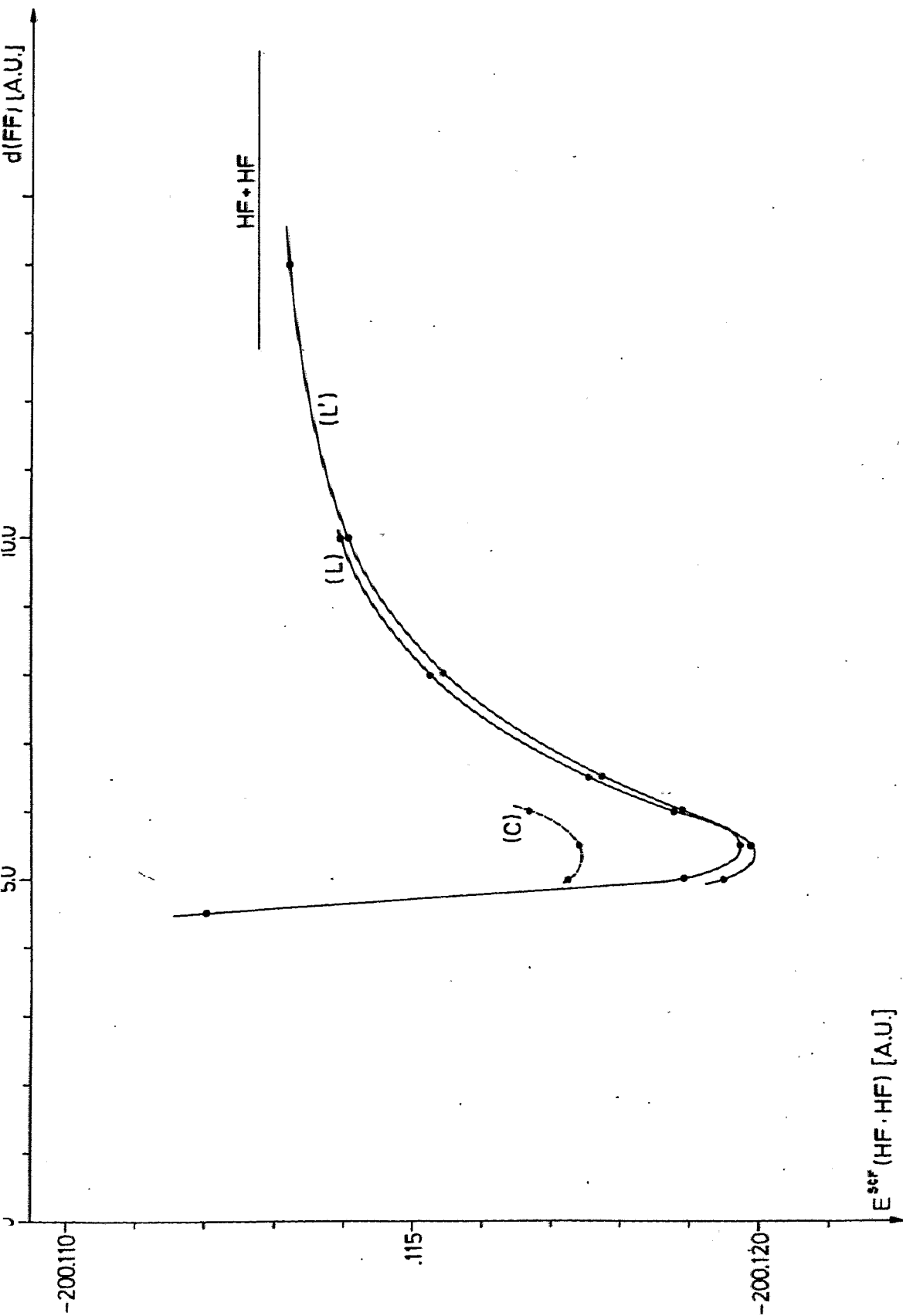


Abbildung: 5

Potentialkurven für verschiedene Anordnungen des dimeren Fluorwasserstoffs. (L) lineares Dimer mit  $\angle(\text{HFH}) = 140^\circ$ , (L') lineares Dimer mit  $\angle(\text{HFH}) = 180^\circ$ , (C) ringförmiges Dimer

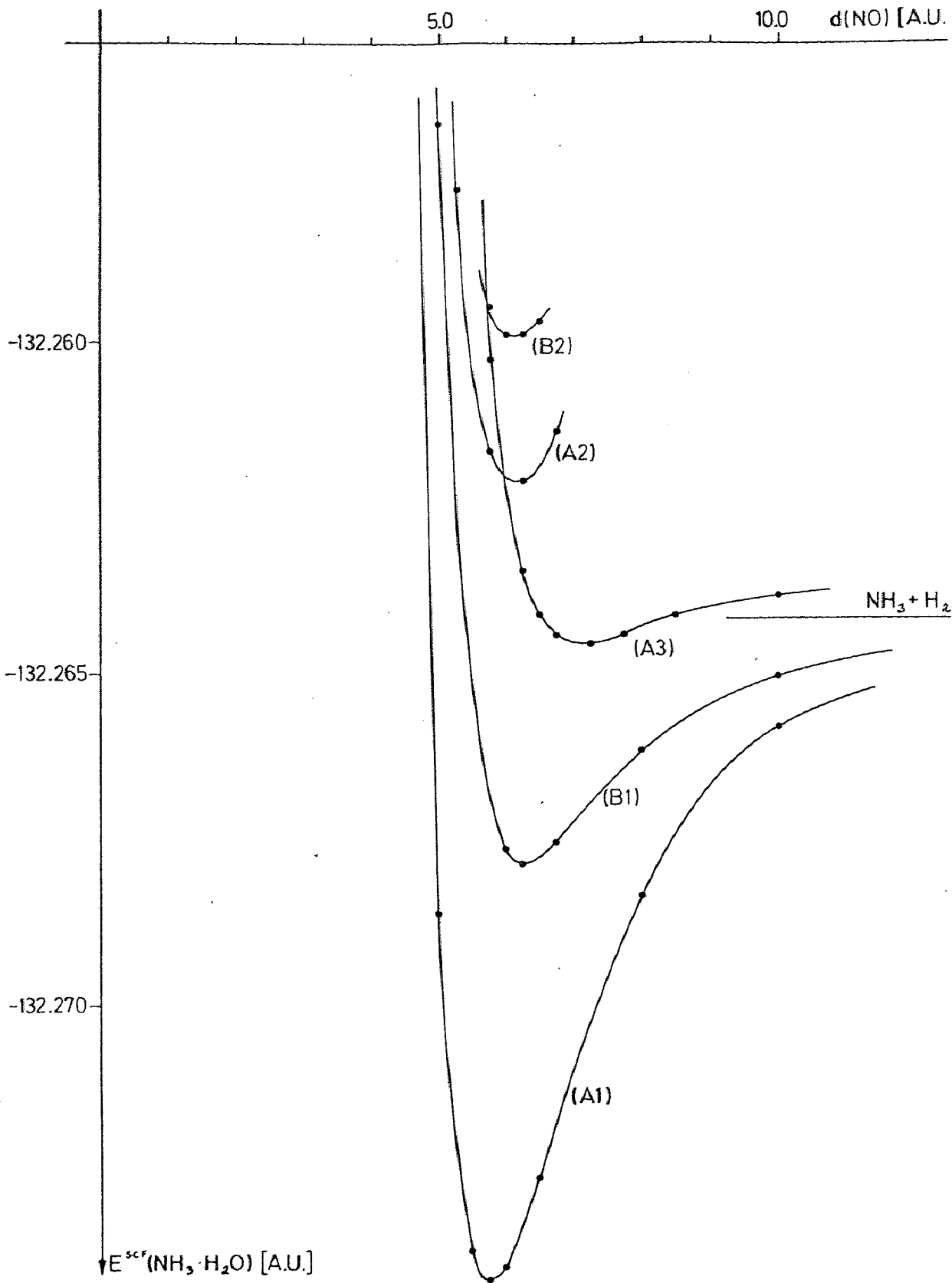


Abbildung: 6

Potentialkurven für verschiedene Anordnungen des gemischten Wasser-Ammoniak Dimeren, mit Wasser als Proton-Donor (A) und Akzeptor (B). Ammoniak in exp. Geometrie, Stickstoff zeigt zum Wasser (A1, B1), Ammoniak in planarer Geometrie (A2, B2), Ammoniak in exp. Geometrie, Wasserstoffatome zeigen zum Wasser. (A3)

sehr flach. Die Energiedifferenz zwischen den Strukturen mit dem Winkel  $\theta = 0^\circ$  und  $\theta = 40^\circ$  beträgt nur etwa 0.1 kcal/Mol und ist damit schon außerhalb der Rechengenauigkeit. Das heißt, daß ähnlich wie beim Dimeren des Wassers der Winkel  $\theta$  im HF-Dimeren über einen weiteren Winkelbereich unbestimmt bleibt. In den höheren HF-Polymeren, wie sie im flüssigen und im kristallinen Zustand vorkommen, wird der Bindungswinkel  $\theta$  wesentlich durch den Einfluß benachbarter Moleküle bzw. Bindungen bestimmt werden. Die Struktur der dimeren Flußsäure wurde weitgehend optimiert durch Variation verschiedener Bindungslängen und Winkel. Die Parameteränderungen sind sehr klein, wie bereits beim dimeren Wasser beobachtet, und die Gesamtenergiedifferenzen liegen an der Grenze der in diesen Rechnungen erzielbaren Genauigkeit. Die höheren Polymeren der Flußsäure wurden wiederum unter Verwendung minimaler Basissatzentwicklungen untersucht (del Bene, Pople) [18]. Als Resultat dieser Rechnungen ergibt sich erneut, daß von der Stufe des Trimeren ab die ringförmigen Strukturen stabiler sind als die kettenförmigen. Für diese Ergebnisse dürfte jedoch die gleiche Kritik zutreffen, wie sie bereits bei den analogen Untersuchungen im Falle der Wasser-Polymeren gemacht wurde.

Das heteromolekulare Dimere  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_3$  bietet die Möglichkeit die "Inversionsschwingung" des wasserstoffbrückengebundenen Ammoniakmoleküls zu untersuchen [15]. Die Inversionsschwingung im "freien" Ammoniakmolekül ist in zahlreichen experimentellen [89] und theoretischen [90] Beiträgen diskutiert worden. Die entsprechende Potentialkurve hat ein symmetrisches

Doppelminimum, und die Barrierenhöhe wurde experimentell zu 5.8 kcal/Mol [89] und quantentheoretisch zu 5.08 kcal/Mol [90] bestimmt. Für die "Inversionsschwingung" im wasserstoffbrücken- gebundenen Ammoniakmolekül ergibt sich erwartungsgemäß eine Potentialkurve mit einem asymmetrischen Doppelminimum (Fig. 6b). Die Höhe des Potentialberges bestimmt sich für das energetisch stabilste Dimere bei festem Abstand  $d(\text{ON})$  (Fig. 7, obere Potentialkurve) relativ zum energetisch tieferen Minimum zu 8.5 kcal/Mol. Der Energieabstand der beiden Minima wurde zu 7.8 kcal/Mol berechnet. Das energetisch höhere Minimum liegt um 1.5 kcal/Mol über der Energie der Dissoziationsprodukte. Nimmt man an, daß die Inversionsschwingung sehr schnell erfolgt im Vergleich zu den intermolekularen Schwingungen der beiden Hydride  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$ , so könnte die "Inversionsschwingung" im Dimeren eventuell möglich sein. Andernfalls muß erwartet werden, daß sie zur Dissoziation des Dimeren führt.

Schließlich wurden für die dimeren Hydride  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$  die Potentialkurven für den Protonenübergang zwischen den Teilsystemen entsprechend den folgenden Reaktionen untersucht [13]:



Die berechneten Potentialkurven sind in Fig. 7a und 7b dargestellt für die energetisch stabilsten Anordnungen und für verschiedene Abstände  $d(\text{ON})$  bzw.  $d(\text{OO})$ . Für den Protonenübergang

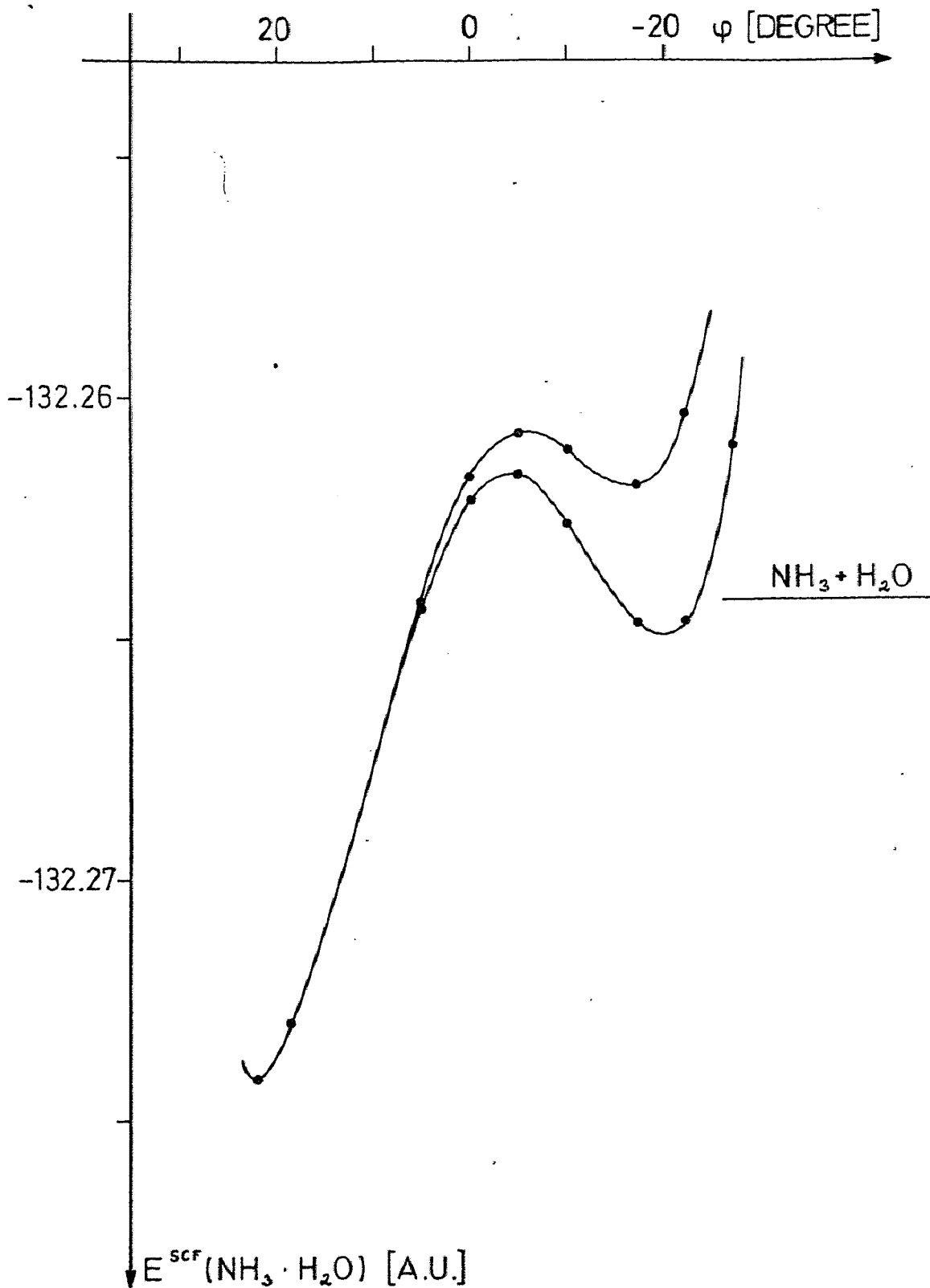


Abbildung: 6a

Potentialkurven für die Inversionsschwingung des Ammoniaks im heteromolekularen Dimer  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$ . Obere Kurve:  $d(\text{ON}) = \text{const.}$ , untere Kurve:  $d(\text{NO}) = \text{begrenzt optimiert.}$



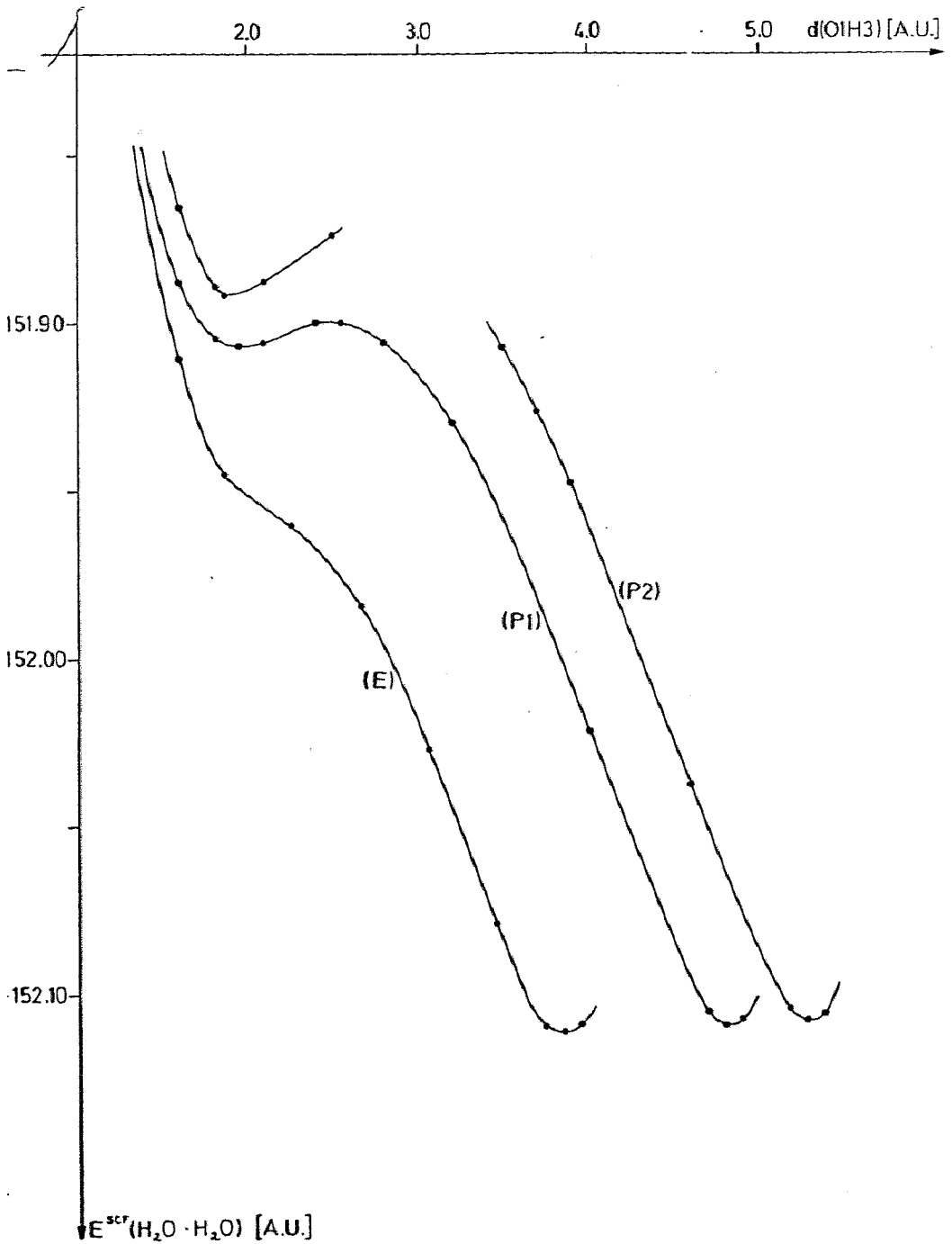


Abbildung: 7a

Potentialkurven des Brückenbindungswasserstoffs im linearen, dimeren Wasser und im gemischten, dimeren Wasser-Ammoniak für verschiedene Abstände  $d(\text{OO})$  bzw.  $d(\text{NO})$ .

$$(E) d(\text{OO}) = 3.00 \text{ \AA}, \quad (P1) d(\text{OO}) = 3.50 \text{ \AA}$$

$$(P2) d(\text{OO}) = 3.75 \text{ \AA}, \quad (M1) d(\text{NO}) = 2.91 \text{ \AA}$$

$$(E) d(\text{NO}) = 3.04 \text{ \AA}, \quad (P1) d(\text{NO}) = 3.44 \text{ \AA}$$

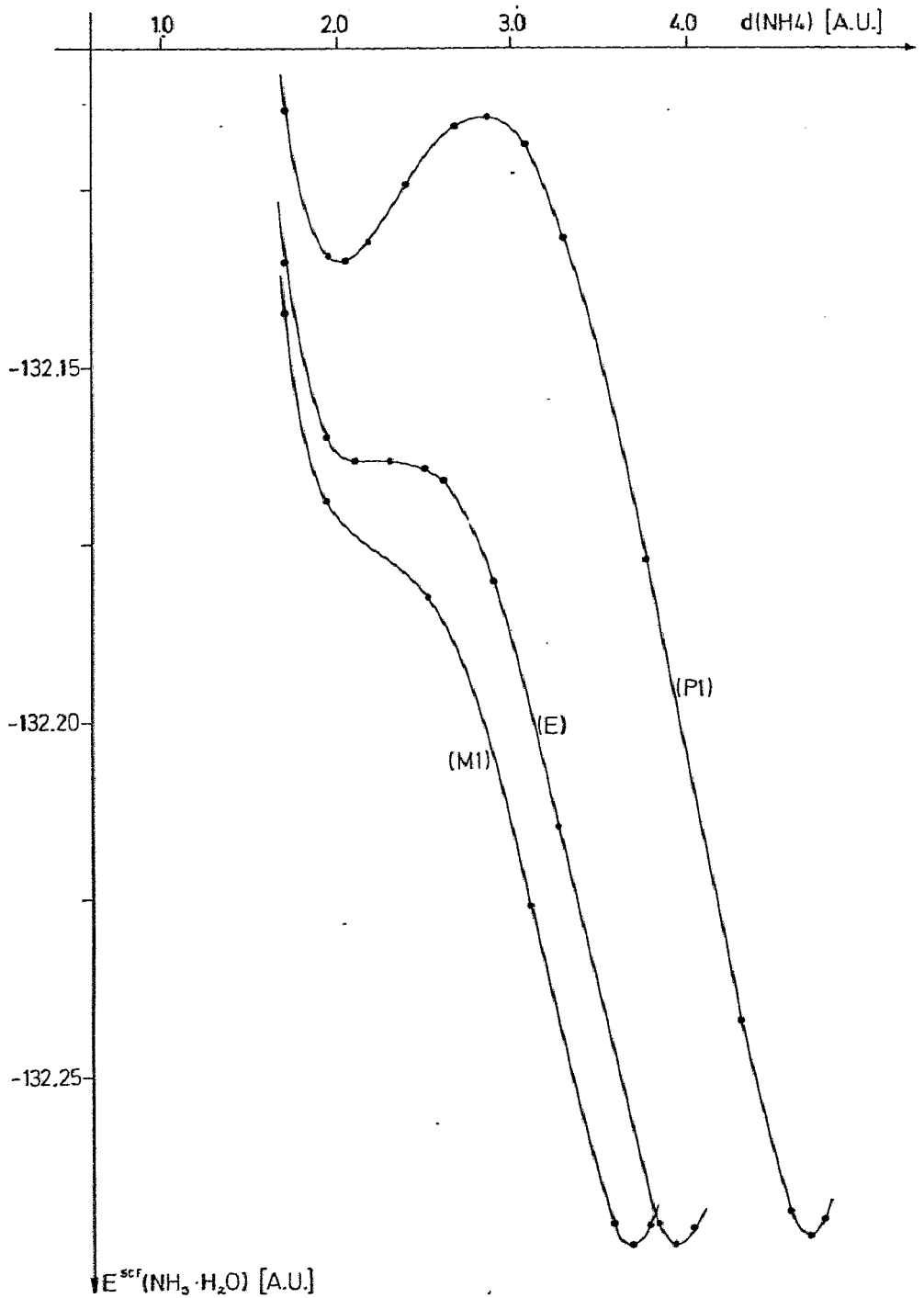


Abbildung: 7b

Potentialkurven des Brückenbindungswasserstoffs im linearen, dimeren Wasser und im gemischten, dimeren Wasser-Ammoniak für verschiedene Abstände  $d(OO)$  bzw.  $d(NO)$ .

$$(E)d(OO) = 3.00 \text{ \AA}, \quad (P1) d(OO) = 3.50 \text{ \AA}$$

$$(P2)d(OO) = 3.75 \text{ \AA}, \quad (M1) d(NO) = 2.91 \text{ \AA}$$

$$(E) d(NO) = 3.04 \text{ \AA}, \quad (P1) d(NO) = 3.44 \text{ \AA}$$

in den Dimeren beim Gleichgewichtsabstand  $d(\text{ON})$  bzw.  $d(\text{OO})$  werden keine Doppelminima beobachtet. Für größere Abstände zwischen den Teilsystemen treten asymmetrische Doppelminima auf. Beim Dimeren  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_3$  werden diese Doppelminima bei kleineren Abständen von der Gleichgewichtslage beobachtet als beim Dimeren  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Diese Tatsache erklärt sich wiederum aus der stärkeren Basizität (Protonenakzeptoreigenschaft) des Ammoniaks gegenüber der des Wassers. Die ionische Struktur ist in beiden Fällen instabiler als die energetisch stabilste Form der Dimeren. Der Energieunterschied zwischen den beiden Strukturen ist im System  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{NH}_3$  bedeutend kleiner als im System  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , was wiederum auf eine stärkere Basizität des Ammoniaks gegenüber dem Wasser hinweist.

- 4) Intermolekulare Kräfte zwischen Ionen und Hydriden verschiedener Elemente der zweiten Periode, insbesondere Wasser.

Wie bereits eingangs erwähnt wurde, ist die Erscheinung der Dissoziation von fundamentaler Bedeutung für das Verständnis der Eigenschaften und Reaktionsmöglichkeiten vieler chemischer Verbindungen. Bei diesem Vorgang müssen offensichtlich starke elektrostatische Kräfte überwunden oder chemische Bindungen gelöst werden. Die dazu erforderliche Energie wird bei der (elektrolytischen) Dissoziation in Lösungsmitteln durch den Energiegewinn aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den entstehenden Dissoziationsprodukten, den Ionen, und den polaren Lösungsmittelmolekülen (Solventmolekülen) geliefert. In der Regel kann man feststellen, daß der Dissoziationsgrad einer chemischen Verbindung in einer Lösung umso größer ist, je größer das Dipolmoment der Solventmoleküle ist. Eine Dissoziation wird nur dann eintreten, wenn für das Gesamtsystem damit eine Verringerung der freien Energie verbunden ist. Die Änderung der freien Energie ergibt sich nach Gleichung (1.1) bei konstanter Temperatur zu:  $(\Delta F)_T = (\Delta H)_T - T(\Delta S)_T$ . Der Ablauf der Dissoziationsreaktion wird daher nicht nur durch die Enthalpieänderung bestimmt, sondern auch durch die Entropieänderung des Gesamtsystems, die für irreversible Prozesse wie die Dissoziation positiv ist. Es kann erwartet werden, daß eine Dissoziation umso wahrscheinlicher wird, je stärker negativ die Enthalpie-

Änderung des Systems ist. Um eine Abschätzung der Enthalpieänderung zu ermöglichen, sollen die intermolekularen Kräfte zwischen Ionen und verschiedenen Solventmolekülen im Folgenden diskutiert werden. Für die Systeme  $X \cdot (ZH_n)$  und  $X \cdot 2(ZH_n)$  einer Anzahl repräsentativer, einwertiger Ionen  $X$  und Hydride  $ZH_n$  von Elementen  $Z$  der zweiten Periode wurden quantentheoretische ab-initio Rechnungen mit großen, flexiblen Basissätzen von Gaußfunktionen durchgeführt, und die energetisch stabilsten, räumlichen Anordnungen sowie die zugehörigen Bindungsenergien (Solvatisierungsenergien) bestimmt. Eine Literaturübersicht zu diesen Arbeiten findet sich in den Tabellen L1 und L2. Die räumliche Anordnung wurde optimiert durch die selektive Variation solcher Bindungsabstände und -winkel, deren Änderung den größten Einfluß auf die Gesamtenergie hat. Für eine weitere Optimierung der Geometrieparameter wird höchstens noch eine geringfügige Erniedrigung der Gesamtenergie von weniger als 5% der Solvatisierungsenergie erwartet. Die Ergebnisse für die Bindungsabstände und -winkel, sowie für die Solvatisierungsenergien für eine Anzahl repräsentativer Systeme sind in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengestellt.

Nach der Brönstedtschen Theorie der Säure-Base-Reaktionen ist eine Säure in einem bestimmten Reaktionspaar dadurch charakterisiert, daß sie an den Reaktionspartner (Base) Protonen abgeben kann. Diesen Vorgang der Protonenaufnahme durch die Base kann man andererseits auch als eine Solvatation des Protons auffassen. Wegen der besonderen Stellung des Protons

Quantentheoretisch berechnete Bindungsenergien und Geometrieparameter von Protonen mit Hydriden verschiedener Elemente (Z) der zweiten Periode

$H^+ \cdot Y$	$d(HZ)$ [Å]	$\angle (HZH)$ [degree]	$B_1^{SCF}(a)$ [kcal/Mol]	$B_1^{EXP}$ [kcal/Mol]	REF. THEOR.
$H^+ \cdot NH_3$	0.99	107.2°	215.84	207	[15]
$H^+ \cdot H_2O$	0.96	(120.0°)	173.05	168.2 ± 3.4	[31]
$H^+ \cdot HF$	0.95	114.7°	118.92		[49]

$H_1^+ \cdot 2Y$	$d(HZ)$ [Å]	$d(H_1Z)$ [Å]	$\angle (HZH)$ [degree]	$B_2^{SCF}(b)$ [kcal/Mol]	$B_3^{SCF}(c)$ [kcal/Mol]	$B_3^{EXP}$ [kcal/Mol]
$H_1^+ \cdot 2NH_3$						
$H_1^+ \cdot 2H_2O$	(0.9572)	1.20		102.70	32.36	36
$H_1^+ \cdot 2HF$	0.93	1.13	121.0°	75.34	31.77	[91]

$$(a) B_1^{SCF} = E^{SCF}(H^+ \cdot Y) - E^{SCF}(Y)$$

$$(b) B_2^{SCF} = (E^{SCF}(H^+ \cdot 2Y) - 2E^{SCF}(Y))/2$$

$$(c) B_3^{SCF} = E^{SCF}(H^+ \cdot 2Y) - E^{SCF}(H^+ \cdot Y) - E^{SCF}(Y)$$

(d) Angaben in Klammern sind nicht optimiert

Tabelle: 5

Quantentheoretisch berechnete Bindungsenergien und Bindungsabstände verschiedener Ionen (X) mit Hydriden (Y) verschiedener Elemente (Z) der zweiten Periode.

Y(Hydrid) X(Ion)	NH <sub>3</sub> (a)		H <sub>2</sub> O(a)		HF(a)	
	d(XZ) [Å]	B <sup>SCF</sup> [kcal/Mol]	d(XZ) [Å]	B <sup>SCF</sup> [kcal/Mol]	d(XZ) [Å]	B <sup>SCF</sup> [kcal/Mol]
Li <sup>+</sup>	1.98	40.61 [45]	1.89 (1.92)	36.11 [34] (34.0) [93]	.	
Na <sup>+</sup>	2.42	28.20 [45]	2.24 (2.26)	25.16 [34] (24.0) [93]		
NO <sup>+</sup> (ONY) (NOY)			2.68 2.59	14.51 [41] 13.74 [41]		
OH <sup>-</sup>			1.16	24.32 [38] (24) [95]		
F <sup>-</sup>			2.51 (2.46)	25.11 [42] (23.3) [94]	2.285	52 [22] (58 + 5) [96]

(a) Angaben in Klammern sind experimentelle Werte

Tabelle: 6

Quantentheoretisch berechnete Bindungsenergien und Bindungsabstände verschiedener Ionen (X) mit zwei Wassermolekülen (H<sub>2</sub>O) in verschiedenen räumlichen Anordnungen.

X(Ion)	X·H <sub>2</sub> O			X·2H <sub>2</sub> O			
	d(XO) [Å]	B <sub>1</sub> <sup>SCF</sup> [kcal/Mol]	STRUKTURFORMEL	d(XO)(d) [Å]	d(OO) [Å]	B <sub>2</sub> <sup>SCF</sup> (b) [kcal/Mol]	B <sub>3</sub> <sup>SCF</sup> (c,d) [kcal/Mol]
Li <sup>+</sup>	1.89	36.11 [34]	H <sub>2</sub> O-Li-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.92 (1.94)	-	34.06	32.00 [37] (25.8) [93]
NO <sup>+</sup>	2.68	14.51 [41]	H <sub>2</sub> O-NO-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.71 (e)	-	12.21	9.91 [41]
	2.59	13.74 [41]		2.62 (e)	-		10.68 [41] (16) [61]
F <sup>-</sup>	2.51 (e)	26.48 [43]	HOH-F-HOH <sup>-</sup>	2.56	-	24.20	21.9 [43] (16.6) [94]
Li <sup>+</sup>	1.89	36.11 [34]	Li-O(H)HOH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.86	2.71	2.73(e)	16.11 [37]
F <sup>-</sup>	2.51 (e)	26.48 [43]	F-H(H)OHOH <sup>-</sup>	2.46	2.75		12.90 [43]
	2.51 (e)	26.48 [43]	F-HOHOH <sub>2</sub> <sup>-</sup>				0.0 [43]

$$(a) B_1^{SCF} = E^{SCF}(X \cdot H_2O) - E^{SCF}(X) - E^{SCF}(H_2O)$$

$$(b) B_2^{SCF} = [E^{SCF}(X \cdot 2H_2O) - E^{SCF}(X) - 2E^{SCF}(H_2O)] / 2$$

$$(c) B_3^{SCF} = E^{SCF}(X \cdot 2H_2O) - E^{SCF}(X \cdot H_2O) - E^{SCF}(H_2O)$$

(d) Angaben in Klammern sind experimentelle Werte

(e) Parameter sind nicht variiert.



Tabelle: 7

SCF-Energien verschiedener Hydrate des Stickstoffmonoxykations  
und deren Zerfallsprodukte

SYSTEM	$E_{SCF}$ a.u.
$NO^+$ (d(NO) optimiert)	- 128.95169
$H_2O$ (exp. Geometrie)	- 76.05199
$NO^+ \cdot H_2O$ (d(NO) optimiert)	- 205.02680
$NO^+ \cdot 2H_2O$	- 281.09503
$NO^+ \cdot 3H_2O$	- 357.15658 (a)
$HNO_2$ (exp. Geometrie)	- 204.69594
$H_3O^+ \cdot 2H_2O$	- 228.51840

(a) Die Werte wurden abgeschätzt (vergl. Text)

unter allen Ionen soll die Diskussion dieses Abschnittes mit einer Untersuchung der Wechselwirkungen des Protons mit einigen einfachen "Lösungsmitteln" begonnen werden. Für die einfache und die doppelte Solvataion des Protons mit den Hydriden Ammoniak, Wasser und Flußsäure wurden die quantentheoretisch berechneten Bindungslängen und -winkel, sowie die Solvatisierungsenergien des Protons in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die durch die Solvatisierung eines Protons mit den drei oben genannten Hydriden gebildeten Kationen  $\text{NH}_4^+$  (tetraedrisch)  $\text{H}_3\text{O}^+$  (planar) und  $\text{FH}_2^+$  (gewinkelt) besitzen alle eine hohe Symmetrie. Die Bindungsabstände  $d(\text{HZ})$  der Wasserstoffatome vom Zentralatom Z sind innerhalb der verschiedenen Kationen jeweils gleich und nur geringfügig aufgeweitet (weniger als 2%) gegenüber dem Bindungsabstand in den entsprechenden unprotonierten Solventmolekülen. Auch die Elektronenverteilungen an den einzelnen Wasserstoffatomen sind in diesen durch Proton-Anlagerung gebildeten Kationen gleich. Das heißt, das das "ursprüngliche" Proton gegenüber den anderen H-Atomen nicht mehr ausgezeichnet ist. Der Energiebetrag, der bei der einfachen Solvatisierung des Protons frei wird, ist identisch mit der sogenannten Protonenaffinität des entsprechenden Lösungsmittels. Die Protonenaffinitäten von Ammoniak, Wasser und Flußsäure berechnen sich in den zugrunde liegenden SCF-Rechnungen zu 215.84, 173.05 bzw. 118.92 kcal/Mol. Sie nehmen

wie erwartet von Ammoniak zur Flußsäure ab: Ammoniak ist nämlich eine schwache Base (Protonenacceptor), während Fluorwasserstoff die stärkste bekannte Säure (Protonendonor) darstellt. Die experimentell bestimmten Protonenaffinitäten von Ammoniak und Wasser betragen 207 kcal/Mol [97] bzw. 168 kcal/Mol [9] und stimmen gut mit den theoretischen Werten überein.

Die berechneten Solvatisierungsenergien des Protons sind die größten bekannten Bindungsenergien, die zwischen Ionen und den hier behandelten Hydriden auftreten können. Die Größe dieser Energiebeträge erklärt sich aus dem äußerst kleinen Ionenradius (Kernradius des Protons) und dem daraus folgenden außerordentlich starken Polarisationsvermögen des Protons. Es kann daher erwartet werden, daß das Proton nicht nur ein einziges sondern mehrere Solventmoleküle anzulagern vermag, wobei die Struktur des dabei gebildeten Solvatkomplexes noch näher zu klären ist.

Ein derartiger "vollständiger" Solvatkomplex ist für genauere quantenchemische Rechnungen jedoch zu umfangreich. Als Modell für die Bindungsverhältnisse in den höheren Proton-Solvaten wurden daher hier die zweifach solvatisierten Systeme  $H^+ \cdot 2H_2O$  und  $H^+ \cdot 2HF$  untersucht. Einige charakteristische Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die doppelt solvatisierten Systeme sind derart aufgebaut zu denken, daß an eines der (gleichwertigen!) H-Atome des einfachen Solvats  $H_3O^+$  oder  $H_2F^+$  ein zweites Solventmolekül  $H_2O$  bzw.  $HF$  angelagert wird:  $(H_2O-H-OH_2)^+$  bzw.  $(HF-H-FH)^+$ .

Die Anlagerung des zweiten Solventmolekel erfolgt dabei unter Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung. Wie die SCF-Untersuchungen ergaben, haben diese H-Brückenbindungen eine symmetrische Struktur; das heißt, das brückenbildende H-Atom befindet sich auf der Mitte der Verbindungsachse zwischen den Zentralatomen der beiden Solventmoleküle. Es zeigt sich, daß die Energie, die bei der Bildung eines zweifachen Solvates des Protons gewonnen wird, nur um etwa 10-20% über der Bindungsenergie des einfachen Solvates liegt. Die mittlere Bindungsenergie pro Solventmolekül nimmt also vom einfach zum zweifach solvatisierten Proton beträchtlich ab (etwa um  $1/3$  des Betrages). Denkt man sich andererseits bildlich die Doppelsolvate aus den einfachen Solvaten entstanden, so gelangt man zu den  $B_3^{SCF}$ -Werten der Tabelle 4. Diese hypothetischen "zweiten Solvatisierungsenergien" liegen in der Größenordnung der Solvatisierungsenergien der Atomionen der zweiten Reihe des Periodensystems, wie ein Vergleich mit den entsprechenden Energiewerten der Tabellen 5 und 6 zeigt.

Offensichtlich sind die einzelnen H-Atome in den hier diskutierten Doppelsolvat-Systemen des Protons, für die die oben beschriebenen geometrischen Strukturen angenommen werden, nicht mehr völlig gleichwertig, wie das bei den einfachen Solvaten der Fall war. Jeweils eines der Wasserstoffatome ist beteiligt an einer H-Brückenbindung zwischen den Zentralatomen der beiden Solventmoleküle. Es kann deshalb nicht mehr erwartet werden, daß alle Bindungsabstände  $d(HZ)$  gleich sind.

Diese Frage wurde am System  $H^+ \cdot 2HF$  durch sorgfältige Variation aller Bindungsabstände und -winkel untersucht [49]. Es zeigt sich, daß der Bindungsabstand  $d(H_1F)$  zwischen dem "Brückenwasserstoffatom"  $H_1$  und dem Fluoratom  $d(H_1F)$  um 20% aufgeweitet ist gegenüber dem Abstand  $d(HF)$  im System  $H^+ \cdot HF$ . Der Abstand der beiden anderen Wasserstoffatome von den zugehörigen Fluoratomen  $d(HF)$  ist (innerhalb der Rechengenauigkeit) gleich dem für das freie Fluorwasserstoffmolekül  $HF$  berechneten. Der Bindungswinkel  $\angle (HFH)$  ist im System  $H^+ \cdot 2HF$  gegenüber dem System  $H^+ \cdot HF$  um etwa 5% aufgeweitet.

Aus den oben dargelegten theoretischen Ergebnissen kann nicht in eindeutiger Weise geschlossen werden auf den Solvatisierungsgrad des Protons oder auf die geometrische Struktur der höheren Solvatkomplexe des Protons sowie die entsprechenden Solvatisierungsenergien. Es sollen jedoch im Folgenden einige grundsätzliche Gesichtspunkte qualitativ kurz erläutert werden.

Für den Aufbau der höheren Solvatkomplexe des Protons lassen sich hier zwei Möglichkeiten unterscheiden. Die erste Möglichkeit bestünde darin, daß das Proton in der gleichen Art wie etwa die Metallionen des Kupfers oder Nickels eine bestimmte Anzahl von Solventmolekülen in einer energetisch günstigen symmetrischen Anordnung direkt um sich herum anzulagern vermag (Ausbildung einer Liganden-Hülle). Dabei ist die sogenannte maximale Koordinatenzahl bestimmt durch die Anzahl von Solventmolekülen, die sich in einem energetisch optimalen Bindungsabstand ohne gegenseitige sterische Behinderung um das Zentralion herum anordnen lassen. Die zweite Möglichkeit bestünde

andererseits darin, daß der oben beschriebene Bildungsprozess des Disolvates des Protons sich wiederholt. Das heißt, daß sich im Falle des Wassers als Solvens an die drei gleichwertigen H-Atome des "primär" gebildeten  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ions drei weitere  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle jeweils unter Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung anlagern. Dieser Prozess könnte sich dann möglicherweise an denendständigen H-Atomen des auf diese Weise gebildeten  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  weiter fortsetzen.

Strukturmessungen an Kristallen haben ergeben, daß der kleinste gemessene Abstand zwischen nicht direkt gebundenen Kohlenstoff- oder Sauerstoffzentren ungefähr  $3.5 \text{ \AA}$  beträgt. Ähnliche Werte sind für Stickstoff- und Fluoratome zu erwarten. Nimmt man nun im Rahmen der ersten der beiden eben skizzierten Möglichkeiten an, ein  $\text{H}^+$ -Ion sei zum Beispiel von vier Sauerstoffatomen (Wasser-Liganden) umgeben, die an den Ecken eines Tetraeders angeordnet sind mit einer Tetraeder-Kantenlänge von  $3.5 \text{ \AA}$  in Analogie zu dem experimentell ermittelten O-O-Abstand, so würde sich die Bindungslänge zwischen dem zentralen Proton und den vier Sauerstoffatomen in dieser Anordnung zu  $d(\text{HO}) = 2.13 \text{ \AA}$  ergeben. Dieser Wert ist fast doppelt so groß wie der im stabilsten Dihydrat des Protons quantentheoretisch berechnete Wert von  $d(\text{H}_1\text{O}) = 1.13 \text{ \AA}$  [31]. Für eine so starke Aufweitung des Bindungsabstandes zwischen Proton und Sauerstoffatom sind jedoch aufgrund der theoretischen Untersuchungen am Dihydrat des Protons sehr große Energiebeträge notwendig [31]. Es ist daher mit Sicherheit anzunehmen, daß aus sterischen und energetischen Gründen das Tetrahydrat des Protons mit einer tetraedischen Anordnung der Wassermoleküle um das Proton energetisch

instabil ist gegenüber dem Monohydrat  $\text{H}_3\text{O}^+$  und drei Wassermolekülen  $\text{H}_2\text{O}$ . Ähnliche Überlegungen führen zu dem Ergebnis, daß auch eine Anordnung von drei Wassermolekülen an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks in dessen Mitte sich das Proton befindet energetisch instabil ist gegenüber dem einfach hydratisierten Proton  $\text{H}_3\text{O}^+$  und zwei Wassermolekülen  $\text{H}_2\text{O}$ .

Diese Überlegungen sowie die bisherigen theoretischen Ergebnisse deuten vielmehr darauf hin, daß ein Proton und vier Wassermoleküle einen energetisch stabilen Komplex bilden in der Art der oben skizzierten zweiten Möglichkeit: an ein "primäres"  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion werden über "Wasserstoffbrückenbindungen" drei Wassermoleküle angelagert. Die angelagerten Wassermoleküle behindern sich gegenseitig sterisch am wenigsten und bieten die größte Möglichkeit für die Anlagerung weiterer Wassermoleküle, wenn ihre Ebenen senkrecht auf der des  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ions stehen. Für den beschriebenen Cluster  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wird die "Hydratisierungsenergie" des Protons aufgrund der für das Mono- und Di-hydrat quantentheoretisch berechneten Werte abgeschätzt zu 260 (= 170 + 3 x 30) kcal/Mol. An solche Cluster können wie oben angedeutet weitere Wassermoleküle angelagert werden. Die energetisch günstigsten Positionen werden außer durch sterische Effekte im wesentlichen bestimmt durch die an den verschiedenen Atomen vorhandenen Elektronenverteilungen (-dichten). Wegen der positiven Gesamtladung des Clusters kann angenommen werden, daß die Elektronendichte nicht nur an den endständigen Wasserstoffatomen sondern auch an den vier Sauerstoffatomen erniedrigt ist gegenüber der in einem isolierten Wassermolekül.

Bei einer solchen Elektronenverteilung im Cluster ist eine Anlagerung weiterer Wassermoleküle (über Wasserstoffbrückenbindungen) an die Sauerstoffatome jedoch energetisch ungünstiger als eine Anlagerung an den endständigen Wasserstoffatomen. Die dabei zu erwartenden Bindungsenergien sind aufgrund der bisherigen Untersuchungen aber kaum abzuschätzen. Es läßt sich lediglich feststellen, daß die pro angelagertem Wassermolekül frei werdende Bindungsenergie mit wachsendem Abstand der Bindung vom  $H_3O^+$ -Zentrum gegen den Wert in neutralen Wasserklustern (von etwa 5-7 kcal/Mol) konvergieren muß.

Das Proton bildet im Wasser demnach keine symmetrischen Hydrathüllen im klassischen Stil. Vielmehr bildet sich zunächst ein Monohydrat  $H_3O^+$ , an das dann weitere Wassermoleküle angelagert werden können.

Analoge Überlegungen gelten für die Solvatisierung des Protons in Fluorwasserstoff HF. Auch hier ist die tetraedrische Anordnung der Fluorwasserstoffmoleküle um das Proton aus den bereits für die Hydratisierung des Protons diskutierten sterischen Gründen energetisch instabil. Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, daß sich auch in Fluorwasserstoff primär das Monosolvat  $H_2F^+$  bildet. Wegen des starken Protonencharakters der beiden Wasserstoffatome wird eine Anlagerung weiterer Fluorwasserstoffmoleküle insbesondere an den Wasserstoffatomen energetisch besonders günstig sein. Eine Anlagerung eines Fluorwasserstoffmoleküls (über eine Wasserstoffbrückenbindung)



an das Fluoratom wird wegen der verringerten Elektronendichte an diesem Atom gegenüber der im freien Fluorwasserstoffmolekül dagegen energetisch ungünstig sein. Daher wird erwartet, daß die "Solvatisierung" des Protons in Flußsäure zur Ausbildung von Ketten führt. Für das Trisolvat des Protons  $H_2F^+ \cdot 2HF$  läßt sich die "Solvatisierungsenergie" abschätzen zu 175 (= 115 + 2 x 30) kcal/Mol.

In Lösungen wird die Ausbildung der beschriebenen Kluster durch verschiedene Effekte gestört: Neben Protonen sind in Lösungen grundsätzlich Ionen mit entgegengesetzter elektrischer Ladung vorhanden, die die Ausbildung solcher Kluster nicht unwesentlich beeinflussen können. Weiterhin sind in Lösungen große Protonenbeweglichkeiten gemessen worden. Es muß daher angenommen werden, daß sich in Lösungen keine "statischen", energetisch optimal angeordneten Kluster um die Protonen ausbilden können. Vielmehr wird die Wanderung des Protons die Ausbildung dieser Kluster immer wieder stören, und die Kluster werden deshalb im zeitlichen Mittel eine weniger optimale Anordnung haben. Dementsprechend wird die Solvatisierungsenergie der Protonen kleiner sein als theoretisch möglich.

Zum Abschluß der Untersuchungen über die Solvatisierung des Protons sei noch auf das wichtige Phänomen der hohen Protonenbeweglichkeit in wäßrigen Lösungen genauer eingegangen. Für das oben bereits verwendete Modellsystem  $H^+ \cdot 2H_2O$  wurden zwei verschiedene mögliche geometrische Strukturen untersucht. In der einen, der symmetrischen Struktur, charakterisiert durch

die Schreibweise  $(\text{H}_2\text{O}-\text{H}-\text{OH}_2)^+$ , befindet sich das brückenbindende zentrale H-Atom auf der Mitte der Verbindungsachse zwischen den beiden Sauerstoffzentren (symmetrische lineare Brückenbindung). Die zweite, asymmetrische Struktur, charakterisiert durch die Schreibweise  $(\text{H}_2\text{OH}-\text{OH}_2)^+$ , ist aus den beiden Teilsystemen  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}_2$  aufgebaut, wobei die geometrischen Parameter der beiden isolierten Teilsysteme konstant gehalten werden. Die zugehörigen Potentialkurven für eine  $d(\text{OO})$ -Variation über einen weiten Bereich sind in Figur 8 dargestellt. Das bemerkenswerte Resultat dieser Rechnungen ist, daß die aus den beiden Potentialkurven erhaltenen Gleichgewichtsabstände  $d(\text{OO})$  der beiden geometrischen Strukturen des Protondihydrats sehr ähnlich sind und daß außerdem die zugehörigen Gleichgewichtsenergien praktisch gleich sind. Die Energiedifferenz zwischen beiden Minima beträgt lediglich 0.6 kcal/Mol. Das heißt, daß infolge einer geringfügigen energetischen Anregung die symmetrische Anordnung bei einer gleichzeitigen kleinen Aufweitung des  $d(\text{OO})$ -Abstandes in die dann energetisch stabilere asymmetrische Anordnung übergehen kann: Das Proton ist also aus der symmetrischen Lage zu einem Wassermolekül "gewandert". In Lösung sind die Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen zu größeren Klustern gebunden, und Protonen können daher verhältnismäßig leicht über weite Strecken "von Molekül zu Molekül" wandern. Dieses "Bild" wird weiter gestützt durch eine Analyse der Potentialkurve des "Brückenprotons" (Fig. 9). Für die energetisch stabilste Anordnung des Systems  $\text{H}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hat die Potentialkurve des Brücken-

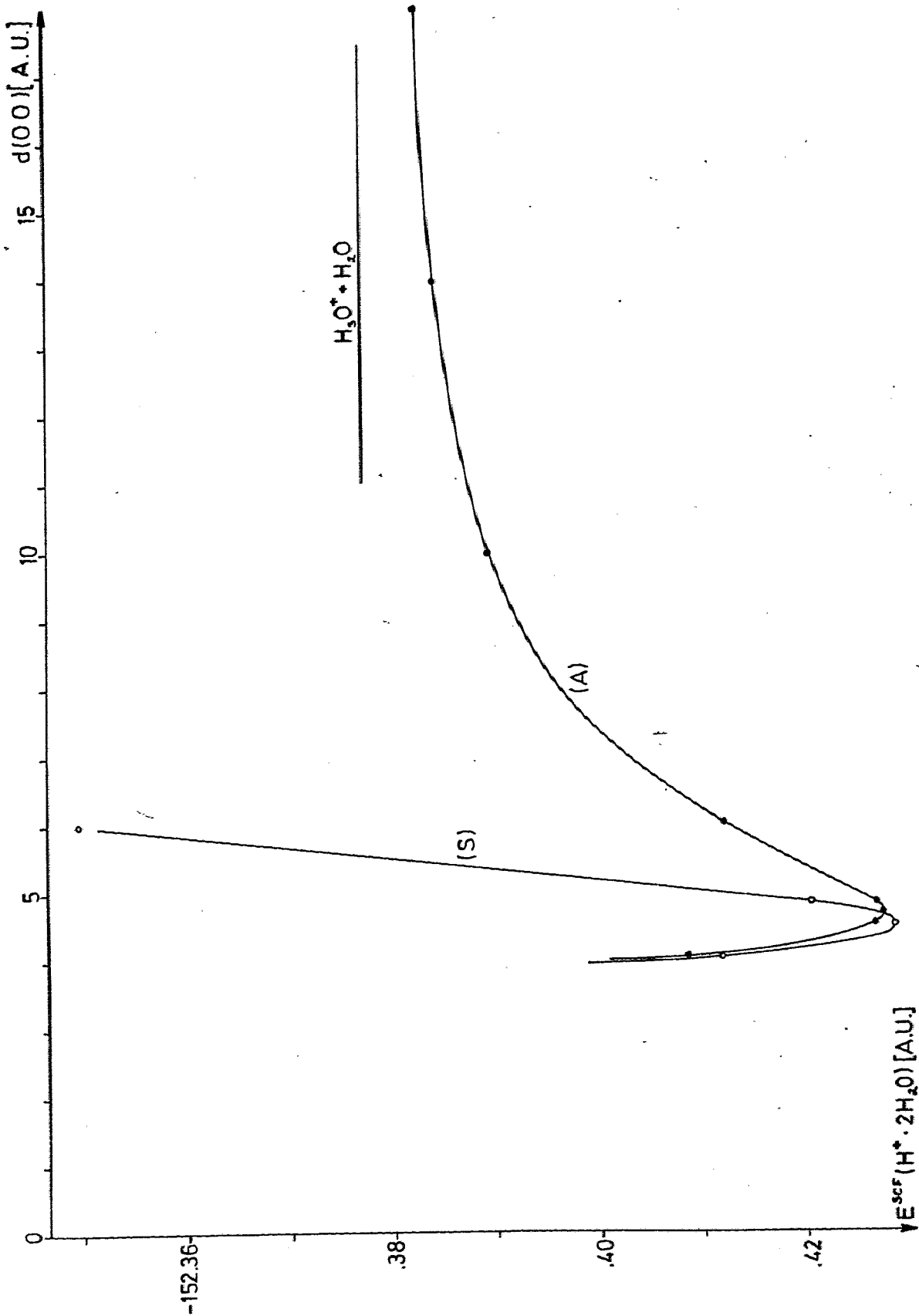


Abbildung: 8

Potentialkurven des Systems  $\text{H}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

(S) symmetrische Anordnung  $(\text{H}_2\text{O} \cdot \cdot \text{H} \cdot \cdot \text{OH}_2)^+$ ,

(B) asymmetrische Anordnung  $(\text{H}_2\text{OH} \cdot \cdot \text{OH}_2)^+$

protons ein einfaches, sehr weites und flaches Minimum. Darüber hinaus wurde die Potentialkurve des "Protons" auch für einen Abstand der zwei Wassermoleküle  $d(00)$  untersucht, der um 0.31 a.u. (7 %) gegenüber dem energetisch stabilsten Abstand aufgeweitet ist. Die Potentialkurve hat in diesem Falle ein symmetrisches Doppelminimum, das um 2.4 kcal/Mol höher liegt als die Gesamtenergie der energetisch stabilsten Form, mit einer Energiebarriere von etwa 2.7 kcal/Mol. Dies zeigt, wie bereits diskutiert, daß bei geringer energetischer Anregung die asymmetrische Anordnung die bevorzugte ist und das Proton leicht "von Molekül zu Molekül" wandern kann.

Nach der ausführlichen Diskussion der Wechselwirkungen des Protons mit einigen Hydriden von Elementen der zweiten Reihe des Periodensystems soll nun übergegangen werden zu den analogen Solvatisierungsvorgängen einer Reihe anderer einfacher Ionen. Entsprechende quantentheoretische Untersuchungen von guter Genauigkeit wurden durchgeführt für die Solvatisierung der Atomkationen  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$ , des einfachen Molekülkations  $\text{NO}^+$  sowie der Anionen  $\text{F}^-$  und  $\text{OH}^-$ . Als Solvens wurde in diesem Zusammenhange im wesentlichen nur das  $\text{H}_2\text{O}$  betrachtet, abgesehen von einigen Vergleichsrechnungen an den Monoammoniakatsystemen  $(\text{Li}\cdot\text{NH}_3)^+$  und  $(\text{Na}\cdot\text{NH}_3)^+$ . Für einige der angeführten Ionen ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{NO}^+$ ) wurden neben den Monohydraten außerdem noch die Dihydrate untersucht als einfache Modelle für die Bindungsverhältnisse in den höheren Solvatkomplexen. Das  $\text{NO}^+$ -Ion dient in diesem Zusammenhange als Beispiel für ein Molekülion; es

ist darüber hinaus von besonderem Interesse, da seine niederen Hydrate in der D-Region der Ionosphäre (Gasphase) eine bedeutende Rolle bei der Bildung und Stabilisierung von Ionen spielen. Die wichtigsten Ergebnisse der zugrunde liegenden SCF-Rechnungen, wie Bindungsenergien und Bindungslängen der betrachteten Systeme, sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

Die ersten theoretischen Untersuchungen über die Solvatisierung von Ionen wurden 1957 von A.D. Buckingham [99] durchgeführt. Sie beruhen auf klassisch elektrostatischen Vorstellungen und beschreiben die Ionen-Solventbindung als eine Dipol-Wechselwirkung. Nach diesen Untersuchungen lagern sich Wassermoleküle an Kationen unter Verwendung der sogenannten "lone pair"-Elektronen des Sauerstoffatoms an, während die Bindung an Anionen über einen Wasserstoffbrückenmechanismus erfolgt. Diese durch einfache elektrostatische Vorstellungen gewonnenen Ergebnisse werden durch die hier vorliegenden quantentheoretischen ab-initio Rechnungen bestätigt. Insbesondere ist es gleichgültig, ob es sich beim Kation um ein Metallion oder um ein Nichtmetall-Molekülion handelt, wie z.B.  $\text{NO}^+$ . Im ersten Fall wird eine Metall-Nichtmetall Bindung gebildet  $((\text{Li}\cdot\text{OH}_2)^+)$ , während sich im zweiten Fall eine Nichtmetall-Nichtmetall-Bindung ausbildet  $((\text{NO}\text{-}\text{OH}_2)^+)$ . Im Gegensatz dazu scheinen bei der Solvatisierung neutraler Moleküle Nichtmetall-Nichtmetall-Bindungen zwischen den Elementen N, O und F grundsätzlich nur über Wasserstoffbrückenbindungen möglich zu sein. Die Energien für eine einzelne Ion-Solvens-Bindung liegen für die hier untersuchten

Solvate zwischen 15 und 40 kcal/Mol. Sie sind damit größer als die Energien, die für die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den neutralen Hydriden berechnet wurden. Auf der anderen Seite sind sie bedeutend kleiner als die für das Proton berechneten Solvatisierungsenergien. Soweit experimentelle Daten vorliegen, stimmen die berechneten und gemessenen Solvatisierungsenergien sehr gut miteinander überein (vergl. Tabelle 5). Die Abweichung beträgt maximal 7.2%. Diese gute Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Werten ist beachtenswert, insbesondere da in der hier verwendeten Eindeterminantennäherung keine Korrelationsenergie berücksichtigt worden ist. Die gleiche gute Übereinstimmung gilt auch für die berechneten und gemessenen Bindungsabstände zwischen Ion und Zentralatom der Solventmoleküle.

Die größte Solvatisierungsenergie wird für das Monohydrat des Lithiumkations berechnet. Dieses Ion könnte deshalb ähnlich wie das  $H^+$  einen starken Einfluß auf die geometrische Struktur des Solventmoleküls (Wasser) haben. Eine sorgfältige Optimierung der geometrischen Struktur des  $(Li \cdot OH_2)^+$  ergibt jedoch eine Aufweitung des Bindungsabstandes und -winkels des Wassermoleküls gegenüber dem ungebundenen Zustand von weniger als 1% [34]. Für weniger starke Solvatbindungen wird dieser Effekt noch geringer sein. Die Verwendung der experimentellen Geometrieparameter der Hydride (Solventmoleküle) scheint deshalb für alle weiteren Untersuchungen gerechtfertigt.

Die Potentialkurven für die Monohydrate  $Li^+ \cdot H_2O$ ,  $Na^+ \cdot H_2O$  und  $F^- \cdot H_2O$  sind für verschiedene geometrische Anord-

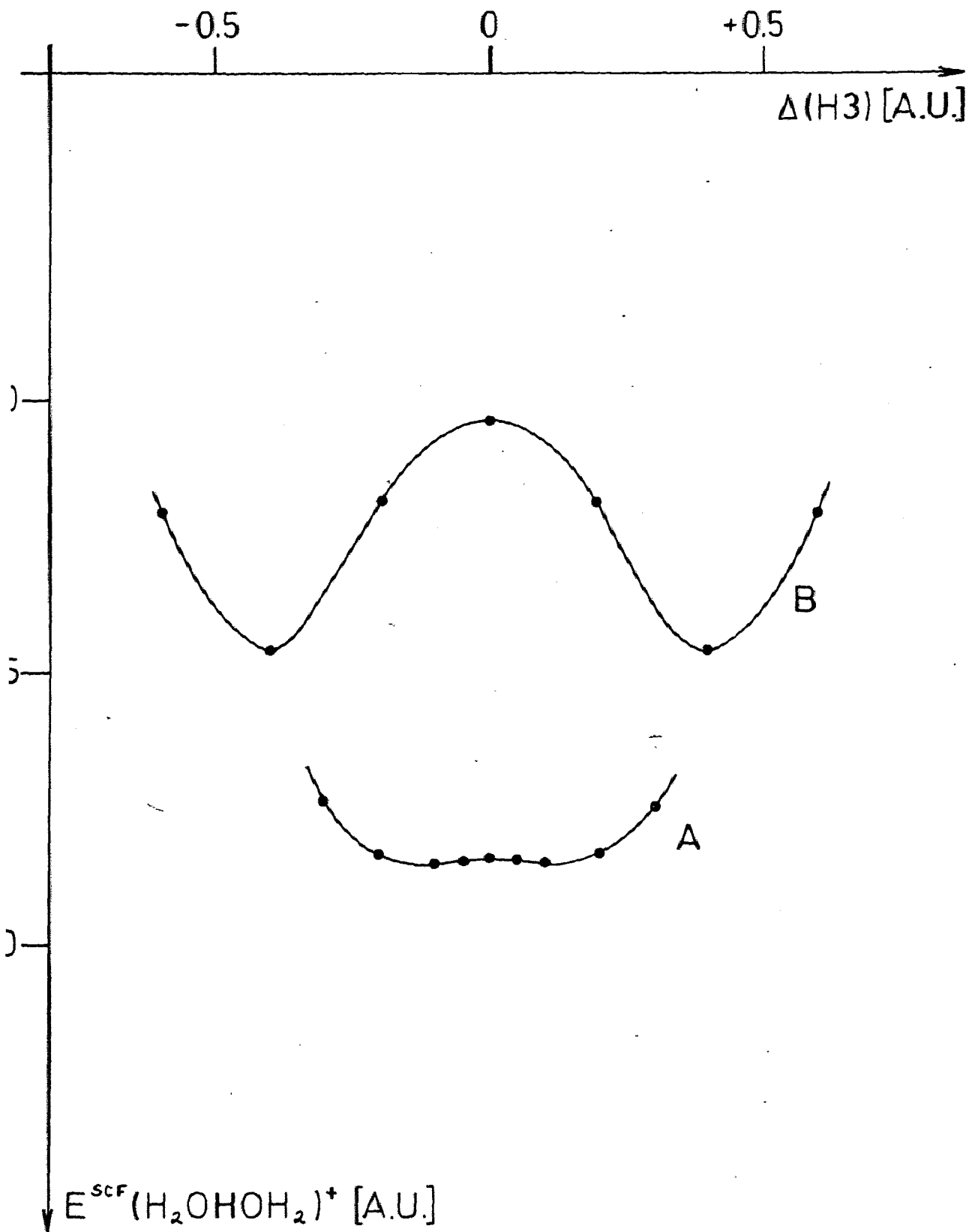


Abbildung: 9

Potentialkurven des Brückenbindungsprotons im System  $\text{H}^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  für verschiedene Abstände  $d(\text{OO})$

(A)  $d(\text{OO}) = 2.39 \text{ \AA}$ , (B)  $d(\text{OO}) = 2.56 \text{ \AA}$

nungen der Systeme in den Abbildungen 10, 11 und 12 dargestellt. Die Kurven zeigen die erwartete Form. Auffällig ist allerdings die lange Reichweite der intermolekularen Kräfte. Im Abstand  $d(\text{LiO})$  von etwa 10 a.u. sind noch Bindungsenergien von etwa 5.4 kcal/Mol wirksam.

Die für die verschiedenen einfach solvatisierten Systeme berechneten Potentialkurven und die daraus gewonnenen Bindungsenergien und Bindungslängen der einzelnen Systeme in ihren energetisch stabilsten Anordnungen zeigen eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten: Die Solvatisierungsenergien sind für die Ammoniakate größer als für die entsprechenden Hydrate. Das Ammoniak ist also nicht nur ein stärkerer Protonenakzeptor als Wasser, sondern ganz allgemein ein stärkerer Akzeptor positiver Ionen. Die Bindungsenergie nimmt zu für gleiches Solvent mit abnehmendem Radius des Ions. Weitgehend gleiche Bindungsenergien werden gefunden für Ionen mit ähnlichen Radien, unabhängig von dem Vorzeichen der Ionenladung, wie z.B. für  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{OH}^-$ . Es ist beachtenswert, daß sich auch das Hydroxylion hier einordnen läßt. Das kleine Proton und die OH-Bindung scheinen die allgemeine Elektronenverteilung und den Ionenradius des Sauerstoffanions im Hinblick auf die Solventbindung nur geringfügig zu stören. Demgegenüber läßt sich das  $\text{NO}^+$  Ion hier nicht einordnen. Die stabile NO-Bindung verändert die Elektronenverteilung an den beiden Atomen entscheidend. Für die Bindungsabstände gelten die aufgrund der Atom- und Ionenradien erwarteten Gesetzmäßigkeiten: Die Abstände nehmen ab vom Ammoniakat zum Hydrat beziehungsweise mit abnehmendem Radius des solvatisierten Ions.



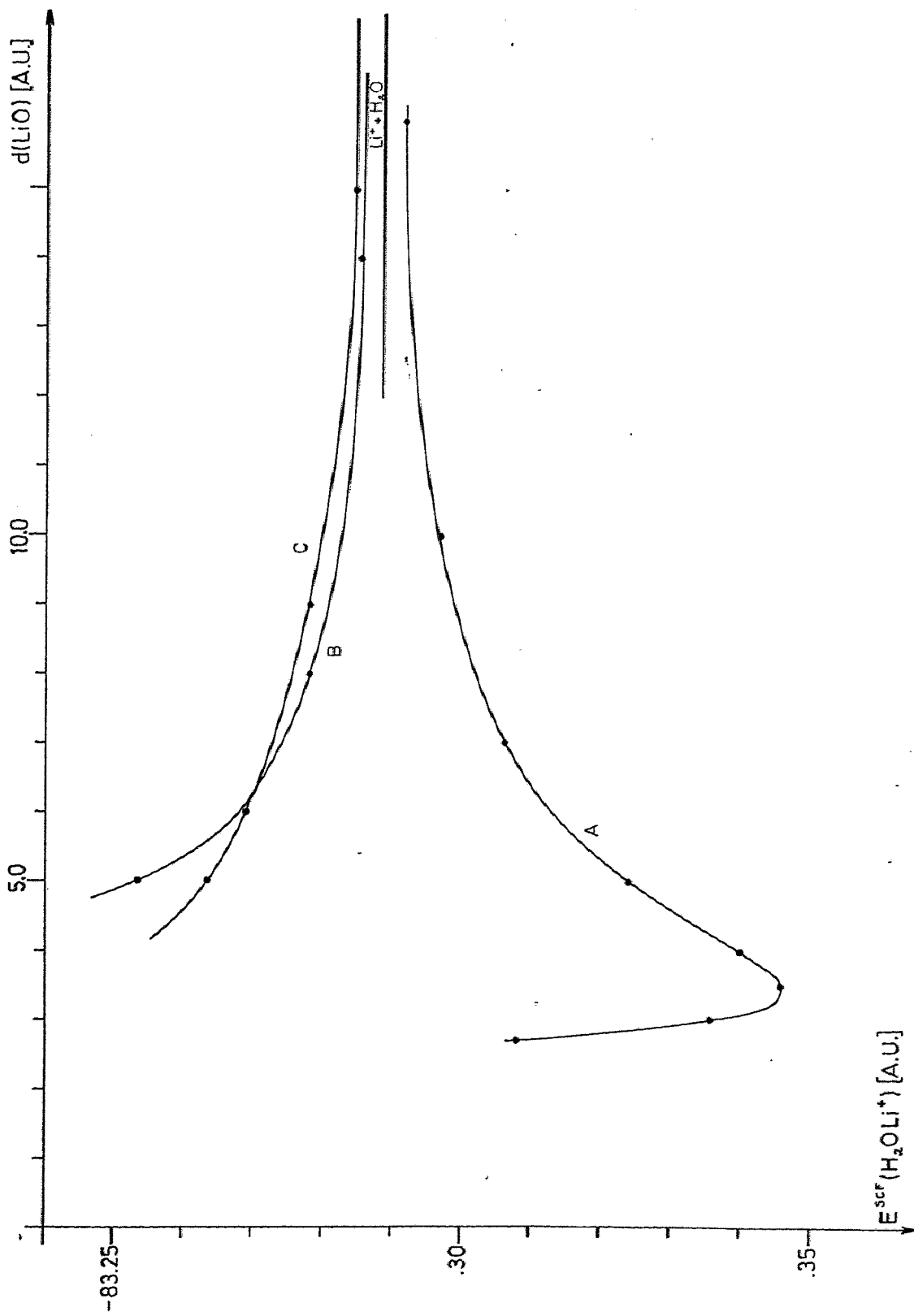


Abbildung: 10

Potentialkurven des Lithiummonohydrats, des Natriummonohydrats und des Fluormonohydrats. (A) Bindungsanordnung: Ion-Sauerstoff, (B) Anordnung: gegabelte Wasserstoffbrückenbindung, (C) Anordnung: lineare Wasserstoffbrückenbindung.

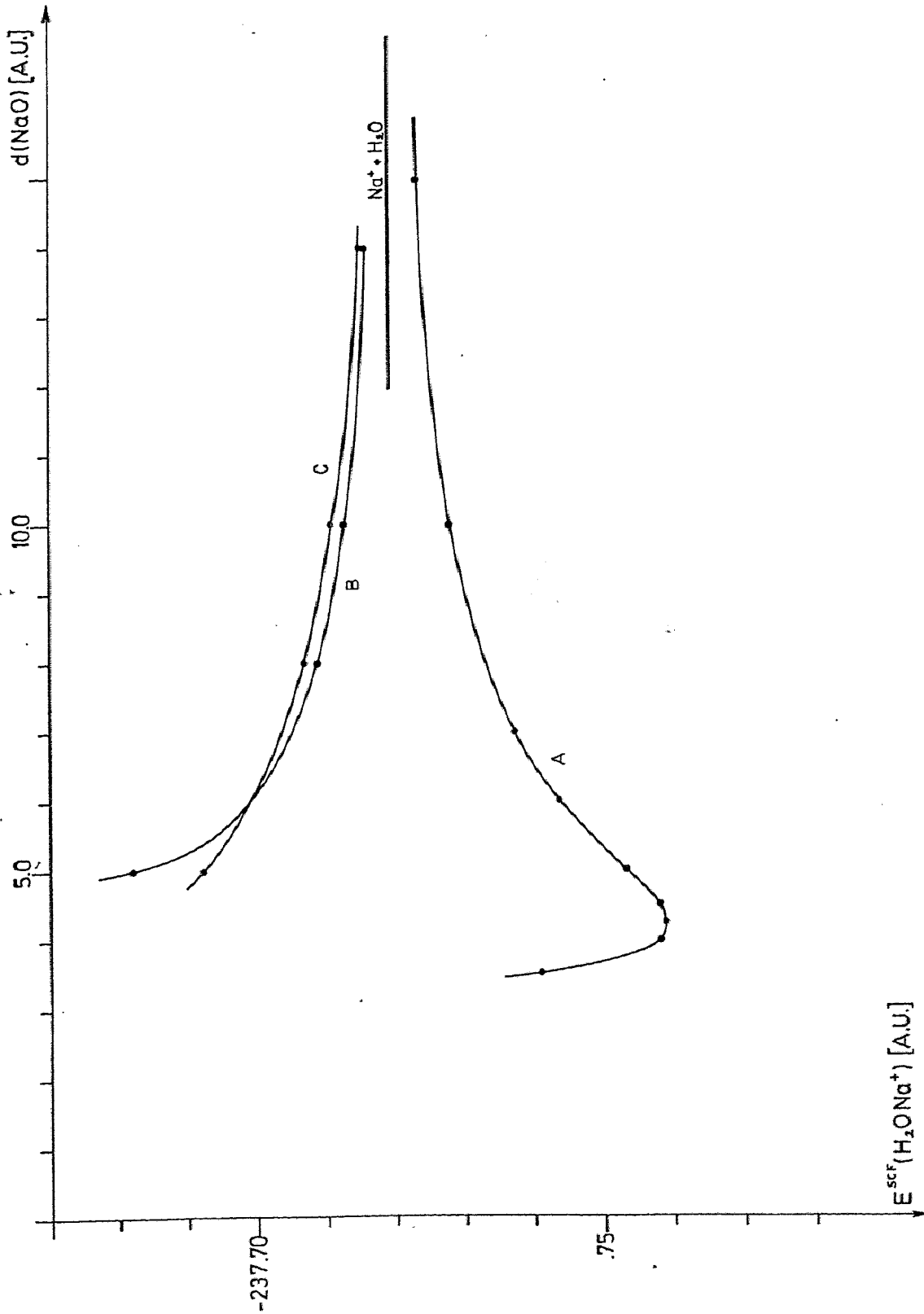


Abbildung: 11

Potentialkurven des Lithiummonohydrats, des Natriummonohydrats und des Fluormonohydrats. (A) Bindungsanordnung: Ion-Sauerstoff, (B) Anordnung: gegabelte Wasserstoffbrückenbindung, (C) Anordnung: lineare Wasserstoffbrückenbindung.

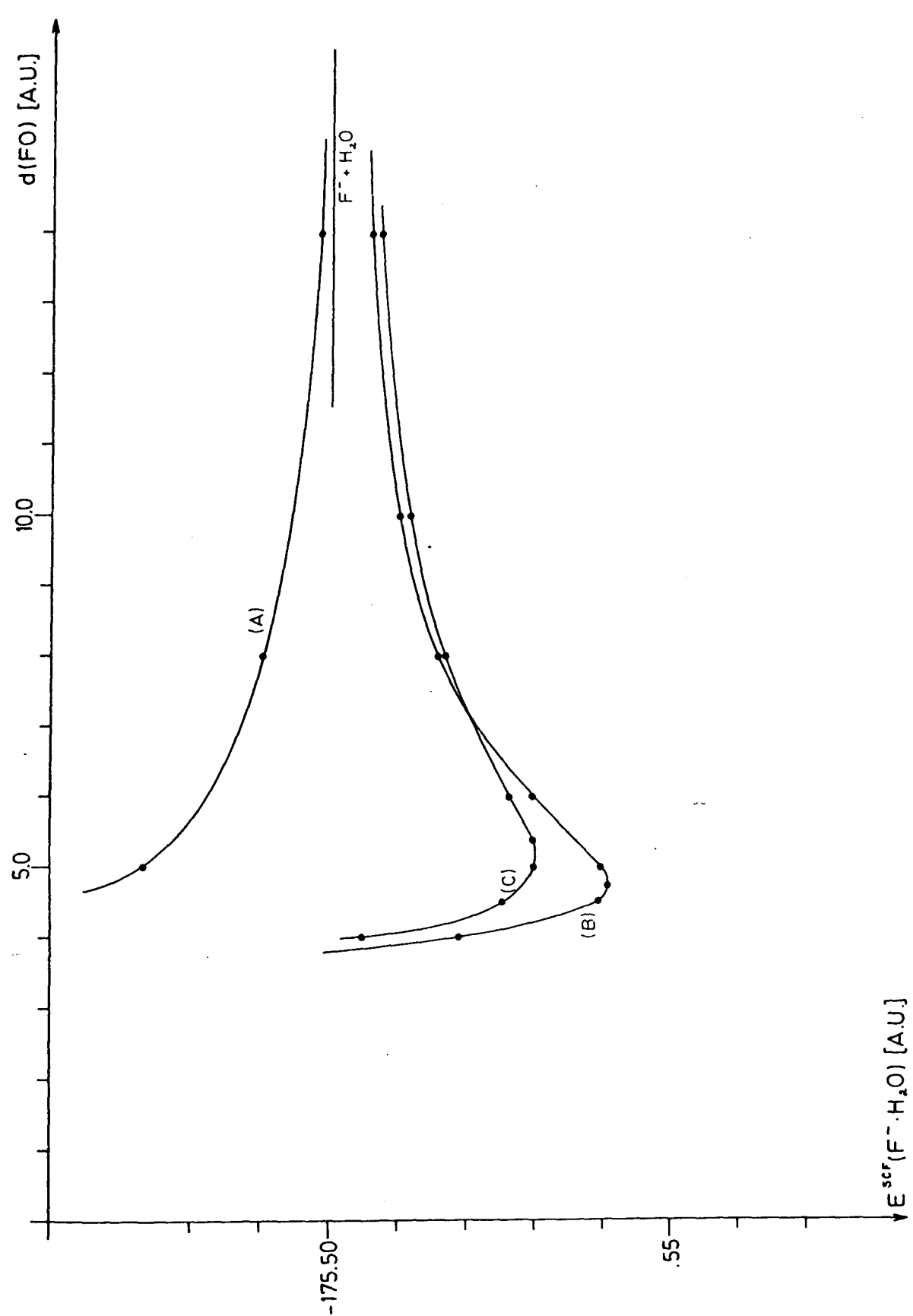


Abbildung: 12

Potentialkurven des Lithiummonohydrats, des Natriummonohydrats und des Fluormonohydrats. (A) Bindungsanordnung: Ion-Sauerstoff, (B) Anordnung: gegabelte Wasserstoffbrückenbindung, (C) Anordnung: lineare Wasserstoffbrückenbindung.

Die Monosolvate der hier behandelten Ionen können nur in der Gasphase auftreten. Derartige einfache Ionen-Hydrate sind auch in der Ionosphäre beobachtet worden. In der flüssigen Phase dagegen bilden die Ionen höhere Solvatkomplexe. Zur Abschätzung der maximalen Koordinatenzahl und der Hydratisierungsenergie solcher Komplexe ist es notwendig, den Bindungsabstand zwischen Ion und Solventmolekülen sowie die Solvatisierungsenergie als Funktion der Koordinatenzahl zu untersuchen. Hierzu wurden vorerst entsprechend dem Vorgehen beim Proton ab-initio Rechnungen an einigen Modellsystemen, den Dihydraten der Ionen  $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{NO}^+$  durchgeführt. Eine Reihe von experimentellen Messungen deuten darauf hin, daß sich bei den zur Diskussion stehenden Ionen im Gegensatz zum oben untersuchten Proton beim Solvationsvorgang sogenannte klassische Solvatkomplexe ausbilden. Das heißt, eine Anzahl von Solventmolekülen (gegeben durch die maximale Koordinatenzahl) ordnen sich direkt um das jeweilige Zentralion in einer energetisch günstigen hochsymmetrischen Konfiguration an. In diesem Zusammenhang ist dann noch eine weitere Frage von Interesse: inwieweit sind die hier untersuchten einwertigen Ionen in der Lage, über diese in erster Sphäre gebundenen Solventmoleküle noch weitere Moleküle zu beeinflussen. Ein qualitativer Aufschluß über die Bildung einer solchen "zweiten" Hydrathülle um die Ionen herum kann erhalten werden durch die Untersuchung des Einflusses der entsprechenden Ionen auf ein Wasserdimer. Verschiedene ab-initio Rechnungen zur Klärung dieser Frage wurden für die Ionen  $\text{Li}^+$  und  $\text{F}^-$  durchgeführt. Die wichtigsten

Ergebnisse der beschriebenen Untersuchungen sind zusammen mit den Vergleichsdaten der entsprechenden Monohydrate in Tabelle 6 zusammengestellt.

Es zeigte sich, daß in den Dihydraten der Ionen  $\text{Li}^+$  und  $\text{F}^-$  der Bindungsabstand Ion-Sauerstoff gegenüber dem in den entsprechenden Monohydraten nur unwesentlich, nämlich um etwa 1-2% aufgeweitet ist. Die mittlere Hydratisierungsenergie pro Ion-Wasser Bindung verringert sich in den Dihydraten beider Ionen gegenüber der in den entsprechenden Monohydraten dagegen beträchtlich, und zwar für das Lithiumkation um 5.7% und für das Fluoranion um 7.9% (exp. Li ~ 12%, F ~ 15%).

Die bisherigen Untersuchungen erlauben die Abschätzung der Hydratisierungsenergie einer tetraedrisch angeordneten Hydrathülle von vier Wassermolekülen um ein Lithiumkation. Für den experimentell wahrscheinlichsten Abstand der nicht gebundenen Sauerstoffatome von etwa  $d(\text{OO}) = 3.5 \text{ \AA}$  berechnet sich der Abstand zwischen Lithium- und Sauerstoffatomen zu  $d(\text{LiO}) = 2.13 \text{ \AA}$ . Dies bedeutet eine Aufweitung des Bindungsabstandes  $d(\text{LiO})$  in einem derartigen Tetrahydrat-Komplex um etwa 10% gegenüber dem für das entsprechende Dihydrat durch Optimierung quantentheoretisch berechneten Wert. Da die entsprechende Potentialkurve für das System  $(\text{H}_2\text{O} - \text{Li} - \text{OH}_2)^+$  bedeutend flacher verläuft als die Potentialkurve für das dihydratisierte Proton, ist für diese  $d(\text{LiO})$ -Aufweitung pro Bindung nur eine Energie von etwa 3-4 kcal/Mol erforderlich [37]. Unabhängig von der Frage, ob diese Bindungsaufweitung tatsächlich stattfindet, läßt sich aus dieser Abschätzung folgern: Eine tetraedrisch

um ein Lithiumkation angeordnete Hydrathülle ist energetisch stabil gegenüber einem Lithiumkation und vier Wassermolekülen, sowie gegenüber allen anderen denkbaren Anordnungen dieser Ausgangssysteme. Die Gesamthydratisierungsenergie für diesen Lithium-Hydratkomplex kann grob abgeschätzt werden zu 120 (4 x 30) kcal/Mol (Tabelle 6).

Zur Untersuchung der Frage, ob das  $\text{Li}^+$ -Kation in der Lage ist, über die in erster Sphäre gebundenen Wassermoleküle hinaus noch eine zweite Hydrathülle anzulagern, wird als Modell die Anlagerung eines zweiten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls über eine H-Brückenbindung an das Wasser im Lithiumkation-Monohydrat  $(\text{Li}-\text{OH}_2)^+$  untersucht. Das entstehende System läßt sich charakterisieren durch die formale Schreibweise  $(\text{Li}-\text{O}(\text{H})\text{H}-\text{OH}_2)^+$ . Der Bindungsabstand zwischen den beiden Sauerstoffatomen ergibt sich zu  $d(\text{OO}) = 2.71 \text{ \AA}$ . Der entsprechende Abstand im einfachen Wasserdimeren war  $d(\text{OO}) = 3.00 \text{ \AA}$  [3, 12]. Für die Anlagerung des zweiten Wassermoleküls an das Lithiumkation-Monohydrat berechnet sich eine Bindungsenergie von 16.1 kcal/Mol (Tabelle 6). Dieser Wert ist mehr als dreimal so groß als die Wasserstoffbrückenbindungsenergie im Wasserdimeren von 4.78 kcal/Mol [3, 12]. Er läßt sich erklären durch eine starke, für die Bildung weiterer Wasserstoffbrückenbindungen energetisch günstige Polarisation des Lithiumkation-Monohydrates.

Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß ein Lithiumkation in flüssiger Phase über die "erste" Hydrathülle hinaus auf weitere Wassermoleküle einen starken, ordnenden Effekt ausübt, der zur Bildung einer "zweiten" Hydrathülle führen

kann. Der Polarisierungseffekt durch das Lithiumkation wird allerdings wegen der tetraedrischen Hydrathülle geringer sein als in dem als Modell betrachteten Cluster  $(Li-O(H)H-OH_2)^+$ . Dementsprechend wird der Abstand  $d(OO)$  zwischen den in erster und zweiter Sphäre gebundenen Wassermolekülen größer sein als der für das Modell berechnete und insbesondere die Energie pro Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Hydrathüllen gegenüber dem Modellwert abnehmen. Eine Abschätzung der "zweiten" Hydrathülle ist aufgrund dieser ab-initio Rechnungen infolgedessen äußerst unsicher. Ihr Wert sollte zwischen 80 und 100 kcal/Mol betragen.

Analoge Überlegungen zur Hydratisierung des Fluoranions führen zu folgenden Ergebnissen: Im Hinblick auf den größeren Ionenradius des  $F^-$ -Ions könnte erwartet werden, daß das Fluoranion in erster Sphäre sechs Wassermoleküle in hexagonaler Anordnung um sich herum anzulagern vermag. Legt man wieder als Mindestabstand zwischen den Sauerstoffzentren dieser Hydratliganden den von Kristallmessungen her gewonnenen Wert von  $d(OO) = 3.5 \text{ \AA}$  als erste Näherung zugrunde, so gelangt man zu Aufweitungen der  $d(FO)$ -Abstände von etwa 2%, die höchstens zu ähnlichen Bindungsenergieverlusten pro FO-Bindung führen, wie sie im Falle des Lithiumkations bestimmt worden waren. Eine grobe Abschätzung der Gesamtbindungsenergie der ersten Hydratschale des  $F^-$ -Anions ergibt dann einen Energiebetrag von ungefähr 120 kcal/Mol ( 6 x 20 kcal/Mol).

Zur Untersuchung der Frage nach einer "zweiten" Hydratschale des Fluoranions wird als vereinfachtes Modell wieder

die Anlagerung eines zweiten Wassermoleküls an das  $F^-$ -Monohydrat herangezogen. In diesem Falle lassen sich prinzipiell zwei hier in Betracht kommende Möglichkeiten unterscheiden: Anlagerung an das enständige Wasserstoffatom (symbolisiert durch die Formel  $(FHOH-OH_2)^-$ ) bzw. an das Sauerstoffatom  $(FH(H)O-HOH)^-$ . Im ersten Fall wirkt das Monohydrat als Protonendonator, im zweiten als Protonenakzeptor. Wegen des Elektronenüberschusses ist zu erwarten, daß das Fluoranionmonohydrat ein besserer Protonenakzeptor ist als ein Protonendonator. Die ab-initio Rechnungen bestätigen diese Überlegung (vergl. Tabelle 6). Das System  $(FHOH \cdot OH_2)^-$  ist nicht stabil hinsichtlich einer Dissoziation in  $(F \cdot HOH)^-$  und  $H_2O$ . Dagegen beträgt für die Anordnung  $FH(H)O-HOH$  die Bindungsenergie 12.9 kcal/Mol [43]. Dieser Energiebetrag ist bereits merklich geringer als der Wert, der beim entsprechenden Modellsystem des Lithiumkations berechnet wurde ( $\Delta B_3 = 3.2$  kcal/Mol). Darüber hinaus ist die Unsicherheit darüber, inwieweit man von diesem Energiewert noch auf eine Bindungsfähigkeit des  $F^-$  auf Wassermoleküle in der "zweiten" Sphäre schließen kann, im Falle des Fluoranions noch größer geworden, da die Abschirmung des zentralen  $F^-$ -Ions durch die sechs  $H_2O$ -Liganden in der ersten Hydratschale beträchtlich größer sein wird.

Die in diesem Abschnitt diskutierten ab-initio Rechnungen insbesondere an den als Modellsystemen dienenden Dihydraten des Protons, des Lithiumkations und des Fluoranions zeigen sehr deutlich, wie stark der Polarisationsinfluß dieser einwertigen Ionen mit wachsendem Ionenradius abnimmt. Während man beim

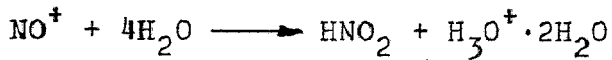


Proton im Hinblick auf die großen Bindungsenergiebeträge noch mit ausgedehnten Klustern ( $H^+ \cdot nH_2O$ ) rechnen muß, übt bereits das  $Li^+$ -Kation einen weit geringeren Einfluß auf seine Hydratliganden aus. Die Wechselwirkung des  $Li^+$  sogar mit den direkt angelagerten Wassermolekülen ist bereits so stark gesunken, daß schon im Monohydrat im Gegensatz zum  $H^+ \cdot OH_2$  keine merkliche Änderung der geometrischen Struktur des  $H_2O$  festzustellen ist. Beim Übergang vom  $Li^+$  zum  $F^-$  setzt sich dieser Trend weiterhin fort, wie ein Vergleich der entsprechenden berechneten Bindungsenergiewerte in der Tabelle 6 deutlich zeigt. Rein qualitativ steht dies in Übereinstimmung mit der thermodynamisch gemessenen Enthalpie-Differenz von 12.1 kcal/Mol [105] zwischen den vollständig hydratisierten Ionen  $Li^+$  und  $F^-$ .

Entgegen der obigen Annahme einer ersten Hydratschale des Fluoranions von sechs Wassermolekülen lassen sich die Ergebnisse gewisser spektroskopischer Untersuchungen nur deuten unter der Annahme, daß das Fluoranion in wäßriger Lösung eine erste, direkt gebundene, tetraedrisch angeordnete Hydratschale von vier Wassermolekülen bindet. Diese Koordinationszahl ist gleich der Anzahl kovalenter Bindungen, die das Fluoranion maximal bilden kann. Die maximale Koordinationszahl des Fluoranions wird demnach durch den kovalenten Anteil der Bindungsenergie bestimmt und nicht durch den ionischen. Die Bindungsenergie dieser tetraedrischen Hydratschale des Fluoranions läßt sich aufgrund der quantentheoretischen Rechnungen abschätzen zu 80 kcal/Mol. Die Differenz der Hydratisierungsenergien der

Ionen  $\text{Li}^+$  und  $\text{F}^-$  in wässriger Lösung ergibt sich danach zu mehr als 40 kcal/Mol. Dieser Wert ist bedeutend größer als der thermodynamisch bestimmte Wert von 12.11 kcal/Mol [105]. Dies deutet darauf hin, daß das durch die erste Hydratschale räumlich nur unvollständig abgeschirmte Fluoranion auf die zweite Hydratschale einen relativ stärkeren Einfluß ausübt als das durch die erste Hydratschale völlig abgeschirmte Lithiumkation.

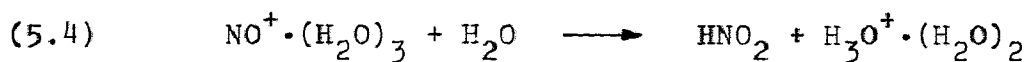
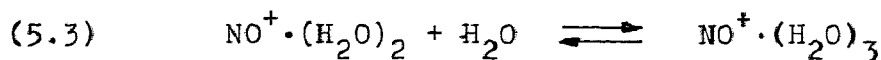
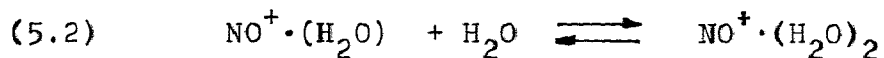
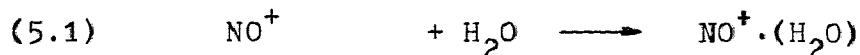
5) Abschätzung der Reaktionsenthalpie der Gasphasen-Reaktion:



Die massenspektroskopische Beobachtung einer Reihe von Komplexverbindungen vom Typ  $\text{A}^+ \cdot \text{B}_n$  zwischen einem positiven oder negativen Ion  $\text{A}^+$  (Atom- oder Molekülion) sowie einem oder mehreren Neutralkmolekülen B ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) in der D-Region der irdischen Atmosphäre durch Narcisi und Bailey (1965) löste in den letzten Jahren ein lebhaftes Interesse an genaueren experimentellen und theoretischen Untersuchungen derartiger Molekülsysteme aus. Von besonderer Bedeutung unter solchen Komplexverbindungen von positiven Ionen sind im Zusammenhange mit den Diskussionen der vorliegenden Arbeit die mit größerer Häufigkeit beobachteten Hydratkomplexe der Molekülionen  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$  und  $\text{O}_2^+$ . Dabei werden die beiden letzteren isolierten Ionen in den stark ionisierten höheren Atmosphärenschichten sehr leicht bei der Kombination von positiven Sauerstoff- oder Stickstoffionen mit neutralen Sauerstoff- oder Stickstoffatomen gebildet. Ausgehend von diesen sogenannten Primärionen  $\text{NO}^+$  und  $\text{O}_2^+$  postulierten Fehsenfeld und Ferguson [101, 102] einen Reaktionsmechanismus, der unter den Reaktionsbedingungen der höheren Atmosphärenschichten bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wassermolekülen über verschiedene Hydratationsstufen des  $\text{NO}^+$  oder  $\text{O}_2^+$  ( $\text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 1, 2, 3$  bzw.  $\text{O}_2^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 1, 2$ ) direkt zur Bildung der häufig beobachteten Hydronium-Hydrate  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  führt. In einer Reihe von Laborexperimenten konnten die vorhergesagten Reaktionsabläufe bestätigt [103, 104] und

die Reaktionskonstanten der einzelnen Teilreaktionen gemessen werden [61, 112, 113, 114].

Im Falle des primären Kations  $\text{NO}^+$  wickelt sich die Gesamtreaktion bis zur Bildung eines Hydronium-Hydratkomplexes über die folgenden vier Teilreaktionen ab [101, 61]:



Fehsenfeld und Ferguson konnten zeigen, daß es unter den Reaktionsbedingungen der in Frage kommenden Atmosphärenschichten zwangsläufig zur Reaktion (5.4) kommt und daß diese Reaktion exotherm abläuft. Die Bildung des in (5.4) entstehenden  $\text{HNO}_2$  (salpetrige Säure) in ionisierter,  $\text{H}_2\text{O}$ -haltiger Luft war schon früher beobachtet worden [115].

Im Folgenden sollen nun die Reaktionsenthalpien der einzelnen Teilreaktionen, soweit dies möglich ist, auf der Grundlage von ab initio Rechnungen bestimmt werden oder aber, falls die beteiligten Molekülsysteme für genaue Rechnungen zu umfangreich sind, durch Extrapolationen abgeschätzt werden. Bevor auf die eigentlichen Ergebnisse dieser Rechnungen eingegangen wird, sollen die zugrundegelegten Näherungsannahmen erläutert werden:

In den numerischen Rechnungen, die im Hinblick auf diese Untersuchungen durchgeführt worden sind, wurden die einzelnen

Teilsysteme  $\text{NO}^+$ ,  $\text{HNO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sämtlich als sogenannte "closed shell"-Systeme behandelt. Das heißt, alle Elektronen wurden als gepaart angenommen (Singlett). Während dies bei den beiden letzteren Molekülen sicherlich im Einklang mit den tatsächlichen Verhältnissen steht, führt diese Annahme im Falle des  $\text{NO}^+$ -Molekülions dazu, daß von den beiden Haupt-Resonanzstrukturen die Singlettstruktur (mit einer positiven Partiaalladung am N) einseitig bevorzugt wird [116]. Dies hat zur Folge, daß bei der Optimierung des Bindungsabstandes im  $\text{NO}^+$  ein  $d(\text{NO})$ -Wert erhalten wurde, der etwas kleiner als der gemessene ist. Infolge der alleinigen Berücksichtigung der Singlettstrukturen des  $\text{NO}^+$  ist es auch verständlich, daß die Wasseranlagerung zum Monohydrat bevorzugt an der Stickstoffseite erfolgt:  $\text{ON}^+\cdot\text{OH}_2$  [41].

Die Tatsache, daß es trotz intensiver experimenteller Bemühungen nie gelungen ist, das Tetrahydrat  $\text{NO}^+\cdot(\text{H}_2\text{O})_4$  zu beobachten, deutet darauf hin, daß die Wasseranlagerung beim  $\text{NO}^+$  nicht wie bei den Atomionen  $\text{Li}^+$  und  $\text{F}^-$  zu einer sphärischen Hydrathülle führt. Es wäre sonst völlig unverständlich, warum sich um das relativ große "Zentralion"  $\text{NO}^+$  nicht mehr als lediglich drei Wasserliganden anordnen ließen. Wie eingehende ab-initio Rechnungen gezeigt haben, erfolgt im Dihydrat jedoch die Anlagerung des zweiten Wassermoleküls am günstigsten an dem bereits vorhandenen  $\text{H}_2\text{O}$  des Monohydrats unter Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung:  $\text{ON}^+\cdot\text{O}(\text{H})\text{H}\cdot\text{OH}_2$ . Aus entsprechenden Rechnungen an der analogen geometrischen

Konfiguration des  $\text{Li}^+$ -Dihydrats ( $\text{Li}^+ \cdot \text{O}(\text{H})\text{H} \cdot \text{OH}_2$ ) ist außerdem bekannt [37], daß das positive Ion in dieser Lage einen merklich stabilisierenden Einfluß auf die Ausbildung solcher benachbarter H-Brückenbindungen auszuüben vermag. Die Annahme einer "linearen Hydratkette" in den  $\text{NO}^+$ -Hydratkomplexen würde darüber hinaus auch zu einer zwanglosen Erklärung der Reaktion (5.4) führen. Bekanntlich laufen Reaktionen um so leichter ab, wenn die elektronische Dichteverteilung sowie die geometrische Struktur der Reaktionsprodukte möglichst weitgehend in den Reaktanden beziehungsweise in dem während der Reaktion gebildeten Übergangssystem "vorgebildet" sind; das heißt, wenn die endothermen Energiebeträge einer Reaktion, die zur "Herstellung" von Konfiguration und Dichteverteilung der Endprodukte aufgewendet werden müssen, möglichst gering sind. Eine lineare Hydratstruktur eines intermediär gebildeten, instabilen Tetrahydrates (siehe die verschiedenen in Figur 13 angedeuteten Möglichkeiten) würden diesen Erwartungen weitgehend entgegenkommen: Zur Bildung der Reaktionsprodukte in (5.4) müßte lediglich eine "kovalente" OH-Bindung gelöst werden. Als Folge dieser Spaltung würden sich dann zwei benachbarte, bereits vorgebildete Bindungen festigen (NO-Bindung im  $\text{HNO}_2$  und OH-Bindung im  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ). Ähnliche Vermutungen über den geometrischen Aufbau der  $\text{NO}^+$ -Hydrate sowie über den Ablauf der Reaktion (5.4) sind auch kürzlich von Fehsenfeld, Mosesman und Ferguson geäußert worden [113].

Da das System des Trihydrates  $\text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$  für ab initio Rechnungen von der in dieser Arbeit erreichten Genauigkeit



bereits zu groß ist, mußte in seinem Falle eine Abschätzung der Energie vorgenommen werden, um für die Teilreaktion (5.3) einen vernünftigen Anhaltspunkt hinsichtlich der zu erwartenden Reaktionsenthalpie zu bekommen. Es wurde hier angenommen, daß in Übereinstimmung mit den voraufgegangenen Ausführungen über den linearen Aufbau der höheren  $\text{NO}^+$ -Hydrate von den beiden möglichen Formen des Trihydrats (Figur 13) die Struktur (III.1) die energetisch bevorzugte sei, zumal auch nur sie allein bei einer weiteren  $\text{H}_2\text{O}$ -Anlagerung zu der für die Reaktion (5.4) günstigen Struktur (IV.1) des Tetrahydrates führt. Die Energieabschätzung erfolgte dann unter Zuhilfenahme der SCF-Energie des linearen Wassertrimeren [11].

Im Zusammenhange mit der Bestimmung der Reaktionsenthalpie der Teilreaktion (5.4) sei schließlich noch darauf hingewiesen, daß infolge der oben beschriebenen Änderungen der Bindungsverhältnisse beim Zerfall des instabilen, intermediären Tetrahydrates in der geometrischen Struktur (IV.1) (Figur 13) in die Reaktionsprodukte  $\text{HNO}_2$  und  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  eine größere Korrelationsenergieänderung auftreten kann. In den einleitenden Abschnitten zu dieser Arbeit war darauf hingewiesen worden, daß der Hauptanteil der Korrelationsenergie durch die sogenannten Intrapaaranteile der einzelnen Elektronenpaare gebildet wird, und daß die Änderungen der Korrelationsenergie immer dann als klein angenommen werden, wenn während einer Reaktion keine starken chemischen Bindungen gelöst oder neu aufgebaut werden. Im



Rahmen dieser Näherung konnten für die bisher diskutierten Hydratisierungsreaktionen aufgrund der verwendeten Eindeterminanten-Approximation (d.h. Vernachlässigung jeglicher Korrelationsenergie) durchaus brauchbare Resultate erzielt werden. Im Falle der Reaktion (5.4) ist jedoch zu vermuten, daß sie mit einer stärkeren Änderung der Korrelationsenergie verbunden sein wird. Eine Untersuchung der Molekülsysteme in (5.4) mit Methoden, die wesentliche Korrelationsenergieanteile mitberücksichtigen, ist zur Zeit wegen der Kompliziertheit dieser Verfahren ausgeschlossen.

Abschließend seien die vorstehend diskutierten Näherungsannahmen, die in die folgenden numerischen Ergebnisse eingehen, noch einmal kurz zusammengefaßt: 1. Behandlung des  $\text{NO}^+$ -Moleküls als reines Singlett-System; 2. Annahme einer linearen Struktur der höheren  $\text{NO}^+$ -Hydrate; 3. Verwendung einer Energieabschätzung im Falle des  $\text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ ; 4. Vernachlässigung eventuell größerer Korrelationsenergieänderungen bei der Reaktion (5.4).

Die berechneten SCF-Energiewerte der Systeme  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{HNO}_2$  sowie  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  sind zusammen mit der geschätzten Energie für  $\text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$  in der Tabelle 7 zusammengestellt. Aufgrund dieser Werte ergeben sich für die einzelnen Teilreaktionen die folgenden Reaktionsenthalpien:

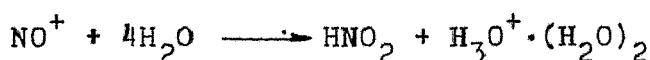
Tabelle: 9

Quantentheoretisch berechnete Bindungsenergien (B) verschiedener Verbindungen von Lithiumfluorid und Wasser für verschiedene Abstände  $d(\text{LiF})$ , relativ zu verschiedenen Bezugssystemen ( $B = 0.00$ ).

SYSTEM (STRUKTURFORMEL)	$d(\text{LiF})$ equ. [Å]	$B_1$ [kcal/Mol]	$d(\text{LiF})$ [Å]	$B_2$ [kcal/Mol]	$d(\text{LiF})$ [Å]	$B_3$ [kcal/Mol]
LiF + 2 H <sub>2</sub> O	1.56	0.00	3.57	- 70.67	5.42	- 94.85
Li..O(H)HF + H <sub>2</sub> O	3.57	21.34	"	0.00	"	- 55.89
LiO(H)H..F + 2 H <sub>2</sub> O	3.57	21.34	"	0.00	"	- 47.74
LiO(H)HO(H)HF	5.42	30.69	"	0.00	"	0.00
Li.....F + 2 H <sub>2</sub> O	∞	187.03	∞	165.69	∞	156.34

		$\Delta H$ [kcal/Mol]
(5.1')	$\text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})$	-14.5
(5.2')	$\text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	-10.2
(5.3')	$\text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$	- 6.0
(5.4')	$\text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	- 3.6

Für die Gesamtreaktion:



erhält man unter den oben diskutierten Näherungsannahmen demnach eine Gesamtreaktionsenthalpie von  $\Delta H = -34.3$  kcal/Mol. Diese Wärmetönung reicht in der Tat aus, um die beschriebene Gasphasen-Reaktion gegenüber anderen Konkurrenzreaktionen (z.B. Polymerisation der vier  $\text{H}_2\text{O}$ ) zu begünstigen.

Es sei hier allerdings darauf hingewiesen, daß Fehsenfeld, Mosesman und Ferguson [113] für die drei ersten Teilreaktionen merklich stärker exotherme Reaktionsenthalpien abschätzen:

$$\Delta H_1 = -19.5 \text{ kcal/Mol}, \Delta H_2 = -17.3 \text{ kcal/Mol}, \Delta H_3 = -13.8 \text{ kcal/Mol}.$$

Da außerdem die Reaktion (5.4) mit Sicherheit exotherm abläuft, gelangt man aufgrund dieser Abschätzung zu einer deutlich stärkeren Wärmetönung für die Gesamtreaktion.

Eine Klärung dieser Unsicherheit kann nur mit Hilfe genauer experimenteller Messungen der Reaktionsenthalpien sowie umfangreicher quantentheoretischer Rechnungen gelingen.

6) Enthalpieänderung und intermolekulare Kräfte bei der elektrolytischen Dissoziation von Lithiumfluorid in Wasser.

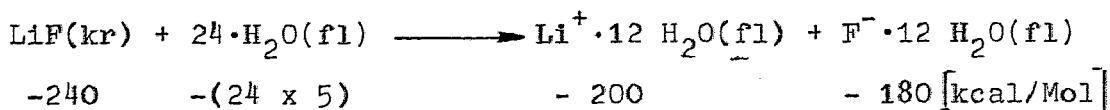
Zahlreiche chemische Verbindungen zerfallen in wäßriger Lösung in elektrisch entgegengesetzt geladene Teilchen. Dieser Vorgang läuft spontan und irreversibel ab und muß daher mit einer Erniedrigung der freien Energie (1.1) und einer Zunahme der Entropie verbunden sein. Die folgenden Untersuchungen beschränken sich auf die quantentheoretische Berechnung der Enthalpiedifferenzen verschiedener denkbarer Reaktionsschritte und die intermolekularen Kräfte bei der elektrolytischen Dissoziation am Beispiel des Lithiumfluorids in Wasser. Solche Reaktionsschritte, für die sich eine negative Enthalpieänderung berechnet, sollten spontan ablaufen unter der Annahme, daß die entsprechende Entropieänderung positiv ist. Zur Auslösung einer thermodynamisch spontanen Reaktion bedarf es jedoch meistens einer dem Reaktionssystem von außen zugeführten "Aktivierungsenergie". Zur Diskussion der Aktivierungsenergie sind gewisse Vorstellungen über den Ablauf des Dissoziationsvorganges notwendig.

Wird Lithiumfluorid in Wasser gelöst, so dissoziiert es spontan in hydratisierte Lithiumkationen und Fluoranionen. Das Lithiumfluorid bildet im festen Zustand Kristalle mit einem Ionengitter vom Typ des Natriumchlorids. In diesem Kristallgitter ist jedes Lithiumzentrum von sechs Fluorzentren umgeben und umgekehrt. Wegen des stark ionischen Charakters

des Lithiumfluorids ist nicht zu erwarten, daß der Kristall in wäßriger Lösung zuerst in Lithiumfluoridmoleküle zerfällt, die dann weiter dissoziieren. Wahrscheinlicher ist ein Ablauf des Dissoziationsvorganges in folgenden Schritten: Zuerst lagern sich Wassermoleküle an die Oberfläche des Kristalls. Dadurch werden die Bindungen zwischen den "hydratisierten Kristallionen" an der Oberfläche und den anderen Gitterzentren geschwächt. Aufgrund dessen können sich Wassermoleküle zwischen diese "hydratisierten Ionen" und die anderen Gitterzentren lagern. Dadurch werden die Bindungen zwischen Ion und Kristall weiter geschwächt und schließlich ganz gelöst. Das hydratisierte Ion diffundiert in die Lösung. Der Übergang zwischen Atom mit stark ionischem Charakter im Kristallgitter und hydratisiertem Ion ist fließend. Bei dem beschriebenen Vorgang können vorübergehend geometrische Anordnungen gebildet werden, die einem hydratisierten Lithiumfluoridmolekül ähneln. Die bei diesen Reaktionsschritten auftretenden Enthalpieänderungen und intermolekulare Kräfte wurden in verschiedenen Modellsystemen quantentheoretisch untersucht.

Die Enthalpieänderung für den gesamten Dissoziationsvorgang läßt sich näherungsweise aus den beiden folgenden Energiebeträgen errechnen: (a) der Gitterenergie, die notwendig ist, um die Ionen aus dem Kristallgitter zu lösen, und (b) der Hydratisierungsenergie der Ionen, die frei wird. Die Gitterenergie des Lithiumfluorids bestimmt sich nach dem Verfahren von M. Born und J.E. Mayer [106] zu 240 kcal/Mol [107] und nach dem Kreisprozeß von M. Born [108] und F. Haber [109] zu 255 kcal/Mol [110]. Die Bindungsenergie zweier

Hydratschalen pro Ion bestimmt sich aufgrund der diskutierten quantentheoretischen Rechnungen für  $\text{Li}^+ \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  zu 200 ( $4 \times 30 + 8 \times 10$ ) kcal/Mol und für  $\text{F}^- \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  zu 180 ( $6 \times 20 + 6 \times 10$ ) kcal/Mol. Die Hydratisierungsenergie der Ionen in wäßriger Lösung ist kleiner als die Bindungsenergie der Hydratschalen und zwar näherungsweise pro "Hydratbindung" um die Wasserstoffbrückenbindungsenergie der Wassermoleküle untereinander im reinen Lösungsmittel. Die Wasserstoffbrückenbindungsenergie zwischen Wassermolekülen in Lösung läßt sich aufgrund der durchgeführten ab-initio Rechnungen abschätzen zu 5 kcal/Mol [3,12, 5, 11]. Mit Hilfe dieser Werte berechnet sich für die Dissoziationsreaktion



eine negative Enthalpieänderung ( $\Delta H = - 20$  kcal/Mol). Demnach ist Dissoziation von kristallinem Lithiumfluorid in Wasser eine spontane, exotherme Reaktion mit einer Wärmetönung von etwa 20 kcal/Mol. Bei der Abschätzung dieses Wertes sind verschiedene Approximationen gemacht worden. Insbesondere wurden solche Energiebeträge nur teilweise berücksichtigt oder ganz vernachlässigt, die sich durch die Umordnung der Wassermoleküle in der elektrolytischen Lösung gegenüber dem reinen Lösungsmittel ergeben, und die durch den Einfluß der Ionen über die zweite Hydratschale hinaus entstehen.

Die Bestimmung thermodynamischer Daten aus quantentheoretisch berechneten Energiewerten stösst im allgemeinen auf Schwierigkeiten. Bei den thermodynamischen Größen handelt es sich um

gemittelte Werte über eine Vielzahl von Einflüssen, während quantentheoretische "ab-initio" Rechnungen nur für einzelne Energiebeiträge in kleinen Systemen durchführbar sind.

Der Ablauf des Dissoziationsvorganges im einzelnen wird bestimmt durch die Wechselwirkungen zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen. Die Abtrennung eines Ions aus dem Kristallgitter und die gleichzeitige Hydratisierung dieses Ions findet im Rahmen eines Reaktionssystems statt, für das direkte quantentheoretische Untersuchungen nicht möglich sind. Daher wurden für einige Modellsysteme, die denkbare Zwischenstufen für die Dissoziation darstellen, und die die Diskussion der wesentlichen, beim Dissoziationsvorgang veränderlichen Energiebeiträge erlauben, quantentheoretische "ab-initio" Rechnungen durchgeführt. In diesen Modellen wurde der Kristall durch ein einzelnes Lithiumfluoridmolekül ersetzt und die Zahl der Wassermoleküle vorerst auf zwei begrenzt. Es wurden also im wesentlichen Übergangszustände im Dissoziationsprozeß des Lithiumfluoridmoleküls in wässriger Lösung untersucht. Der Dissoziationsvorgang besteht in einer Trennung der ionischen Lithium-Fluor Bindung. In wässriger Lösung werden sich, sobald räumlich möglich, zwischen die Lithium- und Fluorionen Wassermoleküle lagern, wobei Bindungsenergie frei wird. Der für die Trennung der Ionen aufzubringende Energiebetrag ist deshalb beim Lösungsvorgang in wässriger Lösung geringer als beim Verdampfungsprozess in wasserdampffreier Gasphase. Für die folgenden drei Systeme  $\text{Li}\cdots\text{F}$  (A),  $\text{Li}\cdots\text{O}(\text{H})\text{HF}$  (B),

$\text{Li(H)OH}\cdot\cdot\text{F}$  (B) und  $\text{Li}\cdot\cdot\text{O(H)HO(H)HF}$  (C) wurden für die Gleichgewichtszustände die geometrischen Konfigurationen und die entsprechenden SCF-Energien, sowie die Potentialkurven für eine Variation des Lithium-Fluor Abstandes  $d(\text{LiF})$  bestimmt. (Dabei erfolgt die Abstandsvariation in den "gepunkteten" Bindungen). Die Gleichgewichtsabstände sind in Tabelle 8 aufgeführt, zusammen mit denen verwandter Systeme. Es zeigt sich, daß sich für ähnliche Verbindungen ähnliche Gleichgewichtsabstände  $d(\text{LiO})$ ,  $d(\text{FO})$ , und  $d(\text{OO})$  berechnen. Abweichungen lassen sich zwanglos aufgrund einer unterschiedlichen Polarisation der Wassermoleküle durch verschiedene "Bindungen" erklären.

Die Potentialkurven für eine Variation des Abstandes  $d(\text{LiF})$  sind in Fig. 14 dargestellt, und die Bindungsenergie-differenzen der Systeme für verschiedene Abstände  $d(\text{LiF})$  sind in Tabelle 9 angegeben. Die Energiekurven für die Systeme (B), (B') und (C) wurden um die SCF-Energie eines bzw. zweier Wassermoleküle verschoben. In der Nähe des Minimums sind die Potentialkurven für die Systeme (B) und (B') flacher als für das Lithiumfluoridmolekül (A). Aus Tabelle 9 folgt, daß die Gleichgewichtskonfiguration der Systeme (B) und (C) energetisch nur um 21.34 kcal/Mol bzw. 30.69 kcal/Mol höher liegen als das energetisch stabilste Lithiumfluoridmolekül (A). Diese Energiebeträge sind aufzubringen, um die entsprechenden Systeme in der Gasphase aus einem Lithiumfluoridmolekül und einem bzw. zwei Wassermolekülen zu bilden. Sie sind bedeutend geringer (vergl. Tabelle 9) als diejenigen, die notwendig wären, um Lithium und Fluor ohne Anwesenheit von Wasser auf den ent-



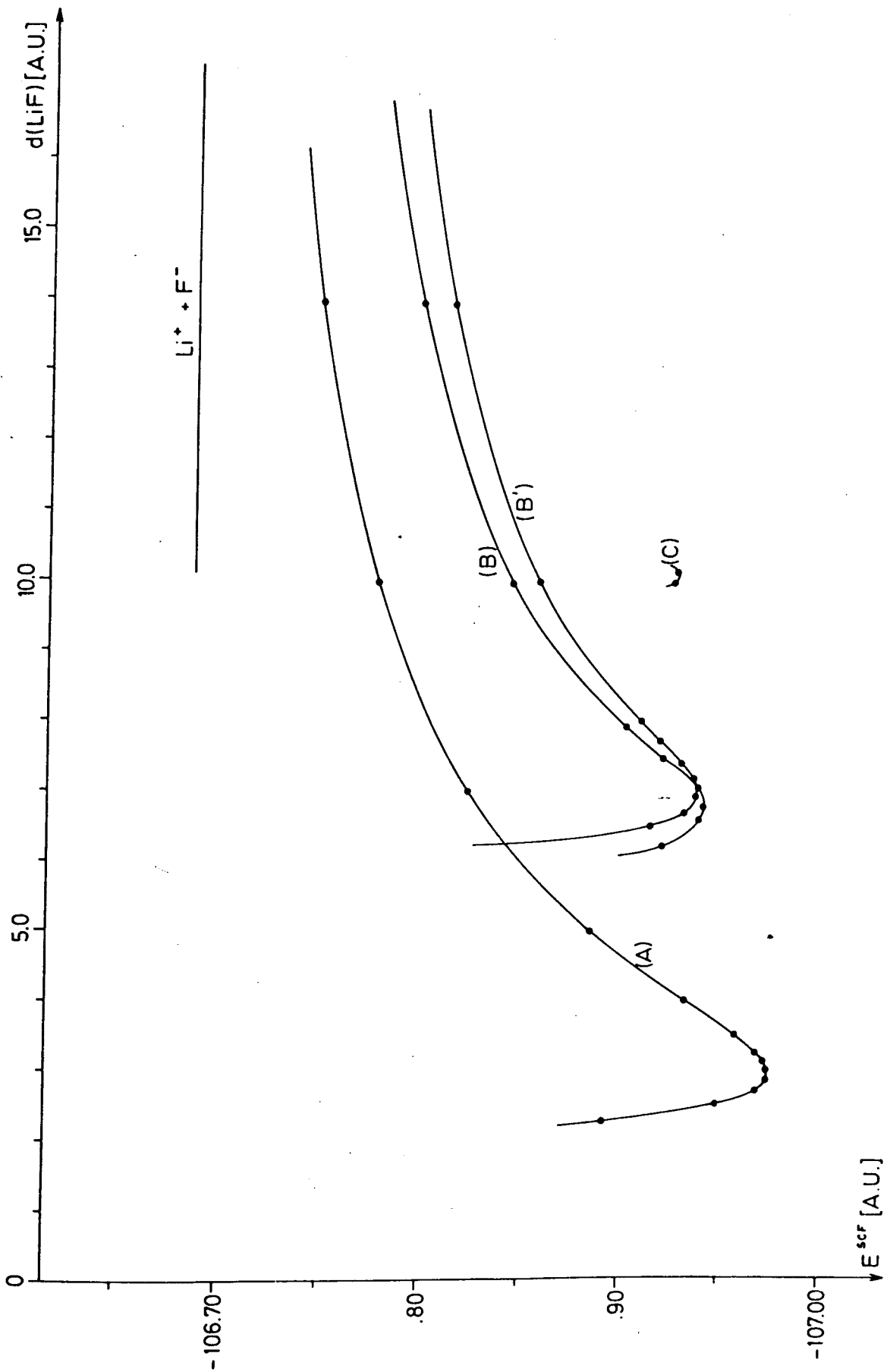


Abbildung: 14

Potentialkurven verschiedener Verbindungen des Lithiumfluorids mit Wasser. (A)  $\text{LiF}$ , (B)  $\text{Li}\cdots\text{O}(\text{H})\text{HF}$ , (B')  $\text{LiO}(\text{H})\text{H}\cdots\text{F}$ , (C)  $\text{LiO}(\text{H})\text{HO}(\text{H})\text{HF}$ .

Tabelle: 8

Bindungsabstände in verschiedenen Verbindungen von  $\text{Li}^+$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{LiF}$  mit Wasser

SYSTEM (STRUKTURFORMEL)	$d(\text{OO})$ [Å]	$d(\text{LiF})$ [Å]	$d(\text{LiO})$ [Å]	$d(\text{OF})$ [Å]	REF.
$\text{H}_2\text{OHOH}$	3.00	-	-	-	[3, 12]
$\text{LiF}$	-	1.56	-	-	[44]
$\text{LiOH}_2^+$	-	-	1.89	-	[34]
$\text{H}_2\text{OLiOH}_2^+$	3.83	-	1.92	-	[37]
$\text{FHOH}^-$	-	-	-	2.52	[42]
$\text{HOHFHOH}^-$	5.11	-	-	2.56	[43]
$\text{H}_2\text{OLiF}$	-	1.56(*)	1.95	-	[44]
$\text{LiFHOH}$	-	1.56(*)	-	2.72	[44]
$\text{LiO(H)HF}$	-	3.57	1.70	2.26	[44]
$\text{H}_2\text{OLiFHOH}$	-	1.60	1.93	2.69	[44]
$\text{H}_2\text{OLiO(H)HF}$	3.60	3.59	1.71	2.28	[44]
$\text{LiO(H)HFHOH}$	4.94	3.60	1.70	2.29	[44]
$\text{LiO(H)HO(H)HF}$	2.44	5.42	1.73	2.31	[44]

(\*) Die Werte wurden nicht optimiert

Tabelle: 10

Quantentheoretisch berechnete Hydratisierungsenergien ( $X \cdot H_2O$ )  
 verschiedener Verbindungen (X) des Lithiumfluorids und dessen  
 Ionen.

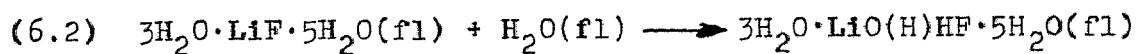
SYSTEM (STRUKTURFORMEL) $X \cdot H_2O$	B [kcal/Mol]
$FLi \cdot OH_2$	18.40
$HOHFLi \cdot OH_2$	19.37
$FHO(H)Li \cdot OH_2$	22.60
$H_2OLi^+ \cdot OH_2$	34.06
$Li^+ \cdot OH_2$	36.11
$LiF \cdot HOH$	10.70
$H_2OLiF \cdot HOH$	11.27
$LiO(H)HF \cdot HOH$	13.24
$HOHF^- \cdot HOH$	24.20
$F^- \cdot HOH$	26.48

sprechenden Abstand zu trennen. In wäßriger Lösung liegen aber sowohl das Lithiumfluoridmolekül als auch die Lithium- und Fluorionen hydratisiert vor. Bei der Aufweitung des Bindungsabstandes  $d(\text{LiF})$  nehmen die Lithium- und Fluoratome mehr und mehr Ionencharakter an. Es ist zu erwarten, daß sich dabei auch die Energie der Hydratschale ändert. Dies muß berücksichtigt werden bei der Berechnung der Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Systemen in wäßriger Lösung.

Zur Abschätzung der Hydratisierungsenergie des Lithiums und Fluors in verschiedenen Verbindungen und damit indirekt als Funktion des Abstandes  $d(\text{LiF})$  wurden die in Tabelle 10 beschriebenen Systeme untersucht und die Hydratisierungsenergie für die Anlagerung eines Wassermoleküls in der angegebenen Position berechnet. Es zeigt sich, daß die Bindungsenergie für ein Wassermolekül zunimmt mit wachsendem Abstand  $d(\text{LiF})$ . Darüber hinaus folgt aus Tabelle 10, daß die Energie pro Hydratbindung zunimmt, wenn Lithium und Fluor gleichzeitig hydratisiert werden. Dies erklärt sich zwanglos als Folge der gleichgerichteten, sich gegenseitig verstärkenden Polarisierung des Lithiumfluorids durch die verschiedenen Hydratbindungen am Lithium und Fluor. Demgegenüber nimmt, wie bereits diskutiert, für isolierte Ionen die Energie pro Hydratbindung ab mit wachsender Zahl der Liganden.

Insbesondere ergibt sich, daß die Energie pro Hydratbindung zunimmt von  $\text{LiF}$  nach  $\text{LiO}(\text{H})\text{HF}$ . Unter Annahme der Koordinationszahlen 4 und 6 für Lithium bzw. Fluor und Beschränkung auf die erste Hydratschale berechnet sich nach Tabelle 10 für diese

beiden Systeme ein Unterschied in der Hydratisierungsenergie von 25.30 kcal/Mol. Nach diesen vereinfachten Vorstellungen bleibt die Gesamtenergie beim "Dissoziationsschritt"



näherungsweise unverändert. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der für die vollständige Dissoziation berechneten Wärmetönung von 20 kcal/Mol.

Über die Aktivierungsenergie des diskutierten Dissoziations-schrittes kann aufgrund der bisher durchgeführten quantentheoretischen Rechnungen noch keine quantitative Aussage gemacht werden. Betrachtungen der geometrischen Anordnung zeigen, daß sich aus dem hydratisierten Lithiumfluorid das hydratisierte  $\text{LiO}(\text{H})\text{HF}$  leicht durch intermolekulare Umlagerung des Lithiums oder Fluors an ein an das jeweils andere Zentrum bereits gebundene Wassermolekül bilden kann. Daher ist anzunehmen, daß die Aktivierungsenergie dieses Reaktionsschrittes klein ist. Der gesamte Dissoziationsvorgang kann über eine Folge solcher oder sehr ähnlicher Reaktionen ablaufen. Daher ist es wahrscheinlich, daß die Aktivierungsenergie für den gesamten Dissoziationsvorgang klein ist. Dies entspricht den experimentellen Beobachtungen.

Tabelle: L1

Übersicht quantentheoretisch behandelte Verbindungen

von Hydriden verschiedener Elemente der 2. und 3. Periode.

(1.1)	$\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$				
(1.2)	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$	(2.2)	$\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$		
(1.3)	$\text{HF} \cdot \text{NH}_3$	(2.3)	$\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	(3.3)	$\text{HF} \cdot (\text{HF})_n$
					(4.4) $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{S}$
(1.5)	$\text{HCl} \cdot \text{NH}_3$				
(1.6)	$\text{H}^+ \cdot \text{NH}_3$	(2.6)	$\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	(3.6)	$\text{H}^+ \cdot (\text{HF})_n$
		(2.7)	$\text{OH}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	(3.7)	$\text{F}^- \cdot \text{HF}$
					(4.7) $\text{HS}^- \cdot \text{H}_2\text{S}$
(1.8)	$\text{Li}^+ \cdot \text{NH}_3$	(2.8)	$\text{Li}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$		
(1.9)	$\text{Na}^+ \cdot \text{NH}_3$	(2.9)	$\text{Na}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$		
		(2.10)	$\text{Be}^{++} \cdot \text{H}_2\text{O}$		
		(2.11)	$\text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$		
		(2.12)	$\text{F}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$		
		(2.13)	$\text{Cl}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$		
		(2.14)	$\text{LiF} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	(3.14)	$\text{LiF} \cdot \text{HF}$

Tabelle: L2

Verzeichnis quantentheoretischer Rechnungen an Verbindungen von Hydriden verschiedener Elemente der 2. und 3. Periode.

Abkürzungen:

SCF	Analytisches 'self-consistent-field' Verfahren (Roothaan, Hall [70])
CNDO/2	Semiempirisches 'molecular orbital'-Verfahren unter 'complete neglect of differential overlap' (Pople [68])
INDO	Semiempirisches 'molecular orbital'-Verfahren unter 'intermediate neglect of differential overlap'
NDDO	Semiempirisches 'molecular orbital'-Verfahren unter 'neglect of diatomic differential overlap'
EHT	'Extended Hückle type'-Verfahren (Hoffmann [67])
GTO	'Gaussian type orbital'
STO	'Slater type orbital'
MIN.GTO	'Minimum size gaussian type orbital' Basis-Satz
MED.GTO	'Medium size gaussian type orbital'
EXT.GTO(+POL)	'Extended gaussian type orbital' Basis Satz mit (Polarisations-Funktionen)

(1.1)	$\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$	[14]	SCF; MED.(SPLIT)GTO
		[21]	CNDO/2
		[22]	CNDO/2
		[24]	CNDO/2
(1.2)	$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$	[14]	SCF; MED(SPLIT)GTO
		[15]	SCF; EXT.GTO + POL
		[13]	SCF; EXT.GTO + POL
		[22]	CNDO/2
		[24]	CNDO/2; INDO
(1.3)	$\text{HF} \cdot \text{NH}_3$	[14]	SCF; MED.(SPLIT)GTO
		[22]	CNDO/2
		[24]	CNDO/2; INDO
(1.5)	$\text{HCl} \cdot \text{NH}_3$	[47]	SCF; EXT.GTO
		[48]	SCF; EXT.GTO
(1.6)	$\text{H}^+ \cdot \text{NH}_3$	[45]	SCF; EXT.GTO + POL
(1.8)	$\text{Li}^+ \cdot \text{NH}_3$	[46]	SCF; MED.GTO (LOBE)
		[45]	SCF; EXT.GTO + POL



- (1.9)  $\text{Na}^+ \cdot \text{NH}_3$  [45] SCF; EXT.GTO + POL
- (2.2)  $\text{H}_2\text{O} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  [ 1] SCF; MED.GTO; n = 1,2; n(cycl) = 2  
[ 2] SCF; MED.GTO; n = 1,2; n(cycl) = 2  
[ 3] SCF; EXT.GTO + POL; n = 1,2  
[ 4] SCF; MIN.STO-4G; n = 1,2,3; n(cycl)=3,4,  
[ 5] SCF; EXT.GTO + POL; n = 1,2,3  
[ 6] SCF; MIN.STO; n = 1,2  
[ 7] SCF; MIN.STO-4(5,6)GTO; n = 1,2,3,4,5;  
n(cycl) = 3,4,5,6  
[ 8] SCF; MED.(SPLIT)GTO; n = 1,2, n(cycl)=2  
[ 9] SCF; MED.GTO; n(cycl) = 1,6  
[10] SCF; MED.GTO; n = 1,2; n(cycl) = 6  
[11] SCF; EXT.GTO + POL; n = 1,2,3  
[12] SCF; EXT.GTO + POL; n = 1,2  
[13] SCF; EXT.GTO + POL; n = 1,2  
[19] EHT; CNDO/2; n = 1,2  
[20] EHT; n = 1,2  
[21] CNDO/2; n = 1,2; n(cycl) = 2  
[22] CNDO/2; n = 1,2; n(cycl) = 2  
[23] CNDO; n(cycl) = 1,4,6  
[24] CNDO/2; INDO; n = 1,2  
[25] CNDO/2; n = 1,4,6,8,10,12  
[26] CNDO/2; INDO, MINDO/1, n = 1,2,3  
[27] EHT; n = 1,2,3,4; n(cycl) = 3,6

(2.3)	$\text{HF} \cdot \text{H}_2\text{O}$	[ 8 ]	SCF; MED.(SPLIT)GTO
		[22]	CNDO/2
		[24]	CNDO/2, INDO
(2.6)	$\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	[30]	VAR.; 1 CENTER; n = 1
		[31]	SCF; EXT.GTO + POL; n = 1,2
		[32]	SCF; EXT.GTO; n = 1,2
		[33]	SCF; STO - 4 - 31G; n = 1,2,3,4,5; n(cycl) = 3,4,5
		[34]	SCF; EXT.GTO + POL; n = 1
		[35]	CNDO/2; n = 1
		[36]	CNDO/2; n = 1,2,3,4; n(cycl) = 2
(2.7)	$\text{OH}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	[33]	SCF; STO - 4 - 31G; n = 1,2,3,4; n(cycl) = 2,3
		[38]	SCF; EXT. GTO + POL; n = 1
		[36]	CNDO/2; n = 1,2,3; n(cycl) = 1
(2.8)	$\text{Li}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	[39]	SCF; MIN.GTO(LOBE); n = 1
		[34]	SCF; EXT.GTO + POL; n = 1
		[37]	SCF; EXT.GTO + POL; n = 2
		[40]	CNDO; n = 1,2,3,4
(2.9)	$\text{Na}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	[34]	SCF; EXT.GTO + POL; n = 1
		[40]	CNDO; n = 1,2,3,4
(2.10)	$\text{Be}^{++} \cdot \text{H}_2\text{O}$	[39]	SCF; MIN.GTO(LOBE)

- (2.11)  $\text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  [41] SCF; EXT.GTO + POL; n = 1,2
- (2.12)  $\text{F}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  [42] SCF; EXT.GTO + POL; n = 1  
 [43] SCF; EXT.GTO + POL; n = 2  
 [40] CNDO; n = 1,2,3,4
- (2.13)  $\text{Cl}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  [40] CNDO; n = 1,2,3,4
- (2.14)  $\text{LiF} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  [44] SCF; EXT.GTO + POL; n = 1,2
- (3.3)  $\text{HF} \cdot (\text{HF})_{n-1}$  [8] SCF; MIN.(SPLIT)GTO; n = 1,2,;  
 n(cycl) = 2  
 [10] SCF; MED.GTO; n = 1,2,4,6  
 [16] SCF; MIN.GTO(LOBE); n = 1,2  
 [17] SCF; EXT.GTO + POL; n = 1,2  
 [18] SCF; MIN.STO-4G, n(lin) = 2,3,4,5;  
 n(cycl) = 3,4,5,6  
 [21] CNDO/2; n = 1,2,3,4,5; n(cycl) = 6  
 [22] CNDO;NDDO; n(lin) = 2,3,...8;  
 n(cycl) = 4,5,6,8  
 [24] CNDO/2; INDO; n = 1,2  
 [28] CNDO/2; n = 6
- (3.6)  $\text{H}^+ \cdot (\text{HF})_n$  [49] SCF; EXT.GTO + POL; n = 1,2
- (3.7)  $\text{F}^- \cdot \text{HF}$  [50] SCF; STO  
 [51] SCF; EXT.STO + POL  
 [52] SCF; EXT.STO + POL  
 [53] SCF; EXT.GTO + (POL)

(3.14)  $\text{LiF}\cdot\text{HF}$  [16] SCF; MIN.GTO(LOBE)

(4.4)  $\text{H}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{S}$  [29] SCF; MIN.GTO; CNDO

(4.7)  $\text{HS}^-\cdot\text{H}_2\text{S}$  [54] SCF; MIN.GTO

Literatur (bis Ende 1971):

- [1] Morokuma, K., Pedersen, L.: J. Chem. Physics 48, 3275 (1968)
- [2] Kollman, P.A., Allen, L.C.: J. Chem. Physics 51, 3286 (1969)
- [3] Diercksen, G.H.F.: Chem. Physics Letters 4, 373 (1969)
- [4] del Bene, J.E., Pople, J.A.: Chem. Physics Letters 4, 426 (1969)
- [5] Hankins, D., Moskowitz, J.W., Stillinger F.H.:  
Chem. Physics Letters 4, 527 (1970)
- [6] Morokuma, K., Winik, J.R.: J. Chem. Physics 52, 1301 (1970)
- [7] del Bene, J.E., Pople, J.A.: J. Chem. Physics 52, 4858 (1970)
- [8] Kollman, P.A., Allen, L.C.: J. Chem. Physics 52, 5085 (1970)
- [9] Sabin, J.R., Harris, R.E., Archibald, T.W., Kollman, P.A.,  
Allen, L.C.: Theoret. chim. Acta (Berl.)  
18, 235 (1970)
- [10] Allen, L.C., Kollman, P.A.: J. Amer. chem. Soc. (eingereicht)
- [11] Hankins, D., Moskowitz, J.W., Stillinger, F.H.:  
J. Chem. Physics 53, 4544 (1970)
- [12] Diercksen, G.H.F.: Theoret. chim. Acta (Berl.) 21, 335 (1971)
- [13] Kraemer, W.P., Diercksen, G.H.F.: Theoret. chim. Acta (Berl.)
- [14] Kollman, P.A., Allen, L.C.: J. Amer. chem. Soc. 93, 4991 (1971)
- [15] Diercksen, G.H.F., Kraemer, W.P., von Niessen, W.:  
Theoret. chim. Acta (Berl.)
- [16] Kollman, P.A., Liebman, J.F., Allen, L.C.:  
J. Amer. chem. Soc. 92, 1142 (1970)
- [17] Diercksen, G.H.F., Kraemer, W.P.: Chem. Physics Letters  
6, 419 (1970)
- [18] del Bene, J.E., Pople, J.A.: J. Chem. Physics 55, 2296 (1971)

- [19] Murthy, A.S.N., Rao, C.N.R.: Chem. Physics Letters  
2, 123 (1968)
- [20] Rein, R., Clarke, G.A., Harris, F.E.: J. Mol. Structure  
2, 103 (1968)
- [21] Hoyland, J.R., Kier, L.B.: Theoret. chim. Acta (Berl.)  
15, 1 (1969)
- [22] Kollman, P.A., Allen, L.C.: J. Amer. chem. Soc. 92, 753 (1970)
- [23] Ažman, A., Koller, J., Hadži, D.: Chem. Physics Letters  
5, 157 (1970)
- [24] Schuster, P.: Theoret. chim. Acta (Berl.) 19, 212 (1970)
- [25] Cignitti, M., Padoni, L.: Theoret. chim. Acta 22, 250 (1971)
- [26] Chognacki, H.: Theoret. chim. Acta (Ber.) 22, 309 (1971)
- [27] Zhagodiv, D.A., Matyash, I.V.: Chem. Physics Letters  
10, 444 (1971)
- [28] Sabin, J.R.: J. Chem. Physics 56, 45 (1972)
- [29] Sabin, J.R.: J. Amer. chem. Soc. 93, 3613 (1971)
- [30] Bishop, D.M.: J. Chem. Physics 43, 4453 (1965)
- [31] Kraemer, W.P., Diercksen, G.H.F.: Chem. Physics Letters  
5, 463 (1970)
- [32] Kollman, P.A., Allen, L.C.: J. Amer. chem. Soc.  
92, 6101 (1970)
- [33] Newton, M.D., Ehrenson, S.: J. Amer. chem. Soc. 93, 4971 (1971)
- [34] Diercksen, G.H.F., Kraemer, W.P.: Theoret. chim. Acta  
(Berl.) 23, 387 (1972)
- [35] Daly, J., Burton, R.E.: Trans. Faraday Soc. 66, 2408 (1970)
- [36] de Paz, M., Ehrenson, S., Treidman, L.:  
J. Chem. Physics 52, 3362 (1970)

- [37] Kraemer, W.P., Diercksen, G.H.F.: Theoret. chim. Acta  
(Berl.) 23, 393 (1972)
- [38] Kraemer, W.P., Diercksen, G.H.F.: Theoret. chim. Acta  
(Berl.) 23, 398 (1972)
- [39] Schuster, P., Preuß, H.-W.: Chem. Physics Letters 11, 35 (1971)
- [40] Lischka, H., Plessner, TH., Schuster, P.: Chem. Physics  
Letters 6, 263 (1970)
- [41] Diercksen, G.H.F., Kraemer, W.P.: Theoret. chim. Acta (Berl.)
- [42] Diercksen, G.H.F., Kraemer, W.P.: Chem. Physics Letters  
5, 570 (1970)
- [43] Kraemer, W.P., Diercksen, G.H.F.: Theoret. chim. Acta (Berl.)
- [44] Diercksen, G.H.F.: unveröffentlichte Ergebnisse
- [45] Diercksen, G.H.F., et al.: unveröffentlichte Ergebnisse
- [46] Nicely, V.A., Dye, J.L.: J. chem. Physics 52, 4795 (1970)
- [47] Clementi, E.: J. chem. Physics 46, 3851 (1967),  
47, 2323 (1967)
- [48] Clementi, E., Gayles, J.N.: J. chem. Physics 47, 3837 (1967)
- [49] Diercksen, G.H.F., von Niessen, W., Kraemer, W.P.:
- [50] Clementi, E.: J. chem. Physics 34, 1468 (1961)
- [51] Clementi, E., McLean, A.D.: J. chem. Physics 36, 745 (1962)
- [52] McLean, A.D., Yoshimine, M.: IBM Journal of Research and  
Development, Suppl. 1967
- [53] Noble, P.N. Kortzeborn, R.N.: J. chem. Physics 52, 5375 (1970)
- [54] Sabin, J.R.: J. chem. Physics 54, 4675 (1971)

- [55] Arrhenius, S.: Z. phys. Chemie 1, 481 (1887)
- [56] Brønsted, J.N.: Chem.Rev. 5, 232 (1928)
- [57] Debye, P., Hückel, E.: Physikal. Zschr. 24, 185, 334 (1923),  
25, 97 (1924)
- [58] Nernst, W.: Gött. Nachr. 12 (1893), Z. phys. Chemie 13, 531 (1894)
- [59] Thomson, J.J.: Phil. Mag. 36, 320 (1893)
- [60] Narcisi, R.S., Roth, W.: Advances in Electronics and Electron  
Physics 29, 79 (1970)
- [61] Howard, C.J., Rundle, H.W., Kaufman, F.: J. Chem. Phys.  
55, 4772 (1971)
- [62] Eyring, H., Henderson, D., Storer, B.J., Eyring, E.M.:  
"Statistical Mechanics and Dynamics", John Wiley +  
Sons, Inc., New York, 1964
- [63] Alder, B.J., Wainwright, T.E.: J. chem. Phys. 33, 1439 (1960)
- [64] Wood, W.W.: J. chem. Phys. 48, 415 (1968)
- [65] Vergl. z.B.: Messiah, A.: "Quantum Mechanics", North Holland  
Publishing Company, Amsterdam, 1969
- [66] Born, M.: Z. f. Physik 37, 863 (1926)
- [67] Hoffmann, R.: J. chem. Phys. 39, 1397 (1963)
- [68] Pople, J.A., Santry, D.P., Segal, G.A.: J. chem. Physics  
43, S129 (1965),  
Pople, J.A., Segal, G.A.: J. chem. Physics 43, S136 (1965)
- [69] Hartree, D.R.: Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89 (1928);  
Fock, V.: Z. Physik 61, 126 (1930);  
vergl.: Hartree, D.R.: "The calculation of atomic structures",  
John Wiley + Sons, Inc., New York, 1957



- [70] Roothaan, C.C.J.: Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951);  
Hall, G.G.: Proc. Roy. Soc. (London), A 205, 541 (1951)
- [71] Boys, S.F.: Proc. Roy. Soc. A 200, 542 (1950)
- [72] Vergl.: Kraus, M.: "Compendium of ab-initio calculations  
of molecular energies and properties, NBS  
Technical Note 438 (1967)
- [73] Vergl.: Huzinaga, S.: "Approximate Atomic Functions I, II",  
Division of Theoretical Chemistry, Department of  
Chemistry; The University of Alberta (1971).
- [74] Salez, C., Veillard, A.: Theoret. chim. Acta (Berl.)  
11, 441 (1968)
- [75] Neumann, D., Moskowitz, J.W.: J. chem. Physics 49, 2056 (1968)
- [76] Latimer, W.M., Rodebush, W.H.: J. Amer. chem. Soc.  
42, 1419 (1920)
- [77] Pimentel, G.C., McLellan, A.D. "The Hydrogen Bond",  
W.A. Freeman + Co, San Francisco 1960.
- [78] Vergl. die Übersichtsartikel: Sokolov, N.D.: Ann. Chim. (Paris)  
10, 497 (1965);  
Bratoz, S.: Advances quant. Chem. 3, 209 (1966)
- [79] Pauling, L.: Proc. nat. Acad. Sci. 14, 359 (1928)
- [80] Sokolov, N.D.: Dokladi 58, 611 (1947)
- [81] Pimentel, G.C.: J. chem. Physics 19, 446 (1951)
- [82] Coulson, C.A.: Rev. Mod. Phys.: 32, 170 (1960)
- [83] Vergl.: [9], [4], [7], [18]
- [84] Vergl.: van Duijneveldt - van de Rijdt, J.G.C.M.,  
van Duijneveldt, F.B.: J. Amer. chem. Soc. 93,  
5644 (1971)

- [85] Hamilton, W.C., Ibers, J.A.: "Hydrogen Bonding in Solids",  
W.A. Benjamin, Inc., New York 1968.
- [86] Pople, J.A., Schneider, W.G., Bernstein, H.J.: "High  
Resolution Nuclear Magnetic Resonance",  
McGraw-Hill, New York 1959
- [87] Eisenberg, D., Kauzmann, W.: "The Structure and Properties  
of Water", Oxford U.P., New York, 1969
- [88] Smith, D.F.: J. Mol. Spectr. 3, 473 (1959)
- [89] Swalen, J.D., Ibers, J.A.: J. chem. Phys. 36, 1914 (1962)
- [90] Rauk, A., Allen, L.C., Clementi, E.: J. chem. Phys. 52,  
4133 (1970)
- [91] Kebarle, P., Searles, S.K., Zolla, A., Scanborough, J.,  
Arshadi, M.: J. Amer. chem. Soc. 89, 6393 (1967)
- [92] Chong, S.-L., Myers, R.A., Franklin, J.L.:  
J. chem. Physics 56, 2427 (1972)
- [93] Džidić, I., Kebarle, P.: J. phys. Chem. 74, 1466 (1970)
- [94] Arshadi, M., Yamadagni, R., Kebarle, P.: J. phys. Chem.  
74, 1475 (1970)
- [95] Payzant, J.D., Yamadagni, R., Kebarle, P.: Canad. J. Chemistry  
49, 3308 (1971)
- [96] Waddington, T.C.: Trans. Faraday Soc. 54, 25 (1958)
- [97] Haney, M.A., Franklin, J.L.: J. chem. Phys.  
50, 2028 (1969)
- [98] Lewis, G.N.: J. Franklin Inst. 266, 293 (1938)
- [99] Buckingham, A.D.: Discussions Faraday Soc. 24, 151 (1957)
- [100] Narcisi, R.S., Bailey, A.D.: J. Geophys. Res.  
70, 3687 (1965)

- [101] Fehsenfeld, F.C., Ferguson, E.E.: J. Geophys. Res.  
74, 2217 (1969)
- [102] Ferguson, E.E., Fehsenfeld, F.C.: J. Geophys. Res.  
74, 5773 (1969)
- [103] Good, A., Durden, D.A., Kebarle, P.:  
J. chem. Physics 52, 222 (1970)
- [104] Lineberger, W.C., Puckett, L.J.: Phys. Rev. 187, 286 (1969)
- [105] Lewis, G.N., Randall, M.: "Thermodynamics", Tabelle 25-7,  
McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, 1961
- [106] Born, M., Mayer, J.E.: Z. Physik 75, 1 (1932)
- [107] Kapustinsky, .: Z. phys. Chemie 22 B, 257 (1933)
- [108] Born, M.: Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 13, 679 (1919)
- [109] Haber, F.: Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 750 (1919)
- [110] Fajans, ., Schwarz, .: Z. phys. Chemie, Bodenstein  
Festb. 717 (1931)
- [111] Mulliken, R.S.: J. chem. Phys. 36, 3428 (1962)
- [112] Puckett, L.J. and Teague, M.W.: J. Chem. Phys.  
54, 2564 (1971)
- [113] Fehsenfeld, F.C., Mosesman, M. and Ferguson, E.E.:  
J. chem. Phys. 55, 2120 (1971)
- [114] Fehsenfeld, F.C., Mosesman, M. and Ferguson, E.E.:  
J. chem. Phys. 55, 2115 (1971)
- [115] Landshoff, R.: Thermal Radiation Phenomena (Lockheed)  
1967
- [116] Kraemer, W.P.: Dissertation, Universität Frankfurt, 1970.

Anhang



HYDROGEN H 1  
1S(1) 2S

GTU/CGTO 6.1/2.1.  
S-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR H(2S),  
P-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR H2O,  
S-TYPE CGTO BEST SET TESTED FOR CH2(LI,1), AND H2O(LI,SIGMA+)  
SCF-EL(GTO)--0.499940A.U. SCF-EL(CGTO)=  
REFERENCES: S.HUJINAGA; J.CHEM.PHYSICS 42(1965),1293  
C.SALEZ AND A.VEILLARD  
THEORET.CHIY.ACTA(BERL) 11(1968),441

CUMMINEU GAUSSIAN TYPE ORBITAL (CGTO) PARAMETER SPECIFICATIONS

CGTO(NORMALIZED)= 'SUM OVER' C\*GTO

NUMBER	LENTER	L	M	N	C	GTU NUMBER	C	GTU NUMBER	C	GTU NUMBER	GTU NUMBER
1	H	0	0	0	0.236535260-01	1	0.17976680D 00	2	0.86080283D 00	3	
2	H	0	0	0	0.392414630 00	4	0.65630447D 00	5			
3	H	0	0	0	0.100000000 01	6					
4	H	1	0	0	0.100000000 01	7					
5	H	0	1	0	0.100000000 01	8					
6	H	0	0	1	0.100000000 01	9					

LITHIUM LI 3  
 1S(2)2S(1) (2S)

GTO/CGTO 11.2./5.2.  
 S-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR LI(2S),  
 P-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR LI(2P),  
 S-TYPE CGTO BEST SET TESTED FOR LIH(1SIGMA+)  
 SCF-E(GTO)=-7.432513A.U. SCF-E(CGTO)=-  
 REFERENCE: C.SALEZ AND A.VAILLARD  
 THEORET.CHEM.ACTA(BERL) 11(1968),441

GAUSSIAN TYPE ORBITAL (GTO) PARAMETER SPECIFICATIONS

GTO(NORMALIZED)\* WURM  
 \*(X\*\*L)\*(Y\*\*\*M)\*(Z\*\*N)  
 \*EXP(ALPHA\*(R\*\*2))

NUMBER	CENTER	NDRM	L	M	N	ALPHA
1	LI	0.1955488D 03	0	0	0	0.1782900D 04
2	LI	0.47088042D 02	0	0	0	0.2670960D 03
3	LI	0.15378468D 02	0	0	0	0.6007180D 02
4	LI	0.59088121D 01	0	0	0	0.1677980D 02
5	LI	0.25258211D 01	0	0	0	0.5403270D 01
6	LI	0.11561319D 01	0	0	0	0.1906030D 01
7	LI	0.55585638D 00	0	0	0	0.7179100D 00
8	LI	0.26470257D 00	0	0	0	0.2669710D 00
9	LI	0.10907016D 00	0	0	0	0.8185800D-01
10	LI	0.54406138D-01	0	0	0	0.3238300D-01
11	LI	0.29354616D-01	0	0	0	0.1422400D-01
12	LI	0.33902177D 01	1	0	0	0.2000000D 01
13	LI	0.59931148D 00	1	0	0	0.5000000D 00
14	LI	0.33902177D 01	0	1	0	0.2000000D 01
15	LI	0.59931148D 00	0	1	0	0.5000000D 00
16	LI	0.33902177D 01	0	0	1	0.2000000D 01
17	LI	0.59931148D 00	0	0	1	0.5000000D 00

LITHIUM LI 3  
 15(2)25(1) (25)

GTO/CGTO 11.2.75.2.  
 S-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR LI(2S),  
 P-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR LI(1S),  
 S-TYPE CGTO BEST SET TESTED FOR LI(1S10MA+)  
 SCF-E(GTO)=7.432513A.U. SCF-E(CGTO)=  
 REFERENCE: C.SALEZ AND A.VEILLARD  
 THEORRET.CHIM.ACTA(BEKL) 11(1968),441

COMBINED GAUSSIAN TYPE ORBITAL (CGTO) PARAMETER SPECIFICATIONS

CGTO(NORMALIZED)= 'SUM OVER' C\*GTO

NUMBER	CENTER	L	M	N	C	GTO NUMBER	C	GTO NUMBER	C	GTO NUMBER	CTU NUMBER	
1	LI	0	0	0	0.34612515D-03	1	0.65826741D-02	2	0.34183456D-01	3	0.13026097D 00	4
2	LI	0	0	0	0.34733438D 00	5	0.592251324D 00	6				
3	LI	0	0	0	0.10000000D 01	7						
4	LI	0	0	0	0.10000000D 01	8						
5	LI	0	0	0	0.10000000D 01	9						
6	LI	1	0	0	0.92626250D 00	10	0.82584184D-01	11				
7	LI	1	0	0	0.10000000D 01	12						
8	LI	0	1	0	0.10000000D 01	13						
9	LI	0	1	0	0.10000000D 01	14						
10	LI	0	0	1	0.10000000D 01	15						
11	LI	0	0	1	0.10000000D 01	16						
					0.10000000D 01	17						



NITROGEN N 7  
 1S(2)2S(2)2P(3) 4S

GTU/GTU 11.7.1.15.4.1.  
 S-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR M(4S),  
 D-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR M(3),  
 S-TYPE CGO SET TESTED FOR JHZ-(1A1)  
 SCF-E(GTU)=54.40007A.U. SCF-E(CGTU)=  
 REFERENCE: C.SALEZ AND A.VAILLARD  
 THE JET. CHIM. ACTA (BERN) 11(1968), 441

GAUSSIAN TYPE ORBITAL (GTU) PARAMETER SPECIFICATIONS

GTU(NORMALIZED)= NORM  
 \*(X\*\*L)\*(Y\*\*M)\*(Z\*\*N)  
 \*EXP(ALPHA\*(R\*\*2))

NUMBER	CENTER	NORM	L	M	N	ALPHA
1	N	0.893365880	03	0	0	0.135153000
2	N	0.213065520	03	0	0	0.193890000
3	N	0.684096520	02	0	0	0.439980000
4	N	0.257852030	02	0	0	0.120890000
5	N	0.110093340	02	0	0	0.384711000
6	N	0.500772700	01	0	0	0.134578000
7	N	0.238050810	01	0	0	0.493299000
8	N	0.104220670	01	0	0	0.165981000
9	N	0.566543210	00	0	0	0.736372000
10	N	0.284302300	00	0	0	0.293664800
11	N	0.148833720	00	0	0	0.124902000
12	N	0.125307180	03	1	0	0.359111000
13	N	0.206232220	02	1	0	0.848042000
14	N	0.494624470	01	1	0	0.270563000
15	N	0.142895750	01	1	0	0.100199000
16	N	0.454309490	00	1	0	0.400617000
17	N	0.153306280	00	1	0	0.168433000
18	N	0.569254590	-01	1	0	0.769810000
19	N	0.125307180	03	1	0	0.359111000
20	N	0.206232220	02	1	0	0.848042000
21	N	0.494624470	01	1	0	0.270563000
22	N	0.142895750	01	1	0	0.100199000
23	N	0.454309490	00	1	0	0.400617000
24	N	0.153306280	00	1	0	0.168433000
25	N	0.569254590	-01	1	0	0.769810000
26	N	0.125307180	03	0	1	0.359111000
27	N	0.206232220	02	0	1	0.848042000
28	N	0.494624470	01	0	1	0.270563000
29	N	0.142895750	01	0	1	0.100199000
30	N	0.454309490	00	0	1	0.400617000
31	N	0.153306280	00	0	1	0.168433000
32	N	0.569254590	-01	0	1	0.769810000
33	N	0.994870760	00	2	0	0.750000000
34	N	0.172316670	01	1	1	0.750000000
35	N	0.172316670	01	1	1	0.750000000
36	N	0.994870760	00	2	0	0.750000000
37	N	0.172316670	01	0	1	0.750000000
38	N	0.994870760	00	0	2	0.750000000

NITROGEN N 7  
 1S(2)2S(2)2P(3) 4S

CGTO/CGTO 11.7.1.75.4.1.  
 S-P-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR N(4S),  
 D-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR NH3,  
 S-TYPE CGTO BEST SET TESTED FOR NH2-(1A1)  
 SCF-B(GTO)=-54.40007A.U. SCF-E(CGTO)=  
 REFERENCE: C.SALEZ AND A.VAILLARD  
 THEORET.CHIM.ACTA(BERL) 11(1968),441

COMBINED GAUSSIAN TYPE ORBITAL (CGTO) PARAMETER SPECIFICATIONS

CGTO(NORMALIZED)= \*SUM OVER\* C\*GTO

NUMBER	CENTER	L	M	N	C	GTO NUMBER	C	GTO NUMBER	C	GTO NUMBER	C	GTO NUMBER
1	N	0	0	0	0.143846900-02	1	0.116105000-01	2	0.627446470-01	3	0.253273290 00	4
2	N	0	0	0	0.750778060 00	5						
3	N	0	0	0	0.100000000 01	6						
4	N	0	0	0	0.897311380 00	7	0.135924400 00	8				
5	N	0	0	0	0.484161560 00	9	0.553182240 00	10				
6	N	0	0	0	0.100000000 01	11						
7	N	1	0	0	0.172764820-01	12	0.104268430 00	13	0.345586790 00	14	0.659668290 00	15
8	N	1	0	0	0.100000000 01	16						
9	N	1	0	0	0.100000000 01	17						
10	N	0	1	0	0.172764820-01	18						
11	N	0	1	0	0.100000000 01	19	0.104268430 00	20	0.345586790 00	21	0.659668290 00	22
12	N	0	1	0	0.100000000 01	23						
13	N	0	1	0	0.100000000 01	24						
14	N	0	0	1	0.172764820-01	25						
15	N	0	0	1	0.100000000 01	26	0.104268430 00	27	0.345586790 00	28	0.659668290 00	29
16	N	0	0	1	0.100000000 01	30						
17	N	0	0	1	0.100000000 01	31						
18	N	2	0	0	0.100000000 01	32						
19	N	1	1	0	0.100000000 01	33						
20	N	1	1	0	0.100000000 01	34						
21	N	0	2	0	0.100000000 01	35						
22	N	0	1	1	0.100000000 01	36						
23	N	0	0	2	0.100000000 01	37						
					0.100000000 01	38						

OXYGEN O 8  
 1S(2)2S(2)2P(4) 3P  
 GTU/CGTO 11.7,1.5,4.1,  
 S-P-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR U(3P),  
 D-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR H2O(1A1),  
 S-TYPE CGTO BEST SET TESTED FOR H2O(1A1),  
 P-TYPE CGTO BEST SET TESTED FOR H2O(1A1),  
 SCF-E(GTO)=74.80675A.U. SCF-E(CGTO)=  
 REFERENCE: C.SALEZ AND A.VEILLARD  
 THEORET.CHEM.ACTA(BERL) 11(1968),441

GAUSSIAN TYPE ORBITAL (GTO) PARAMETER SPECIFICATIONS

GTU(NORMALIZED)= NURM  
 \*(X\*\*L)\*(Y\*\*M)\*(Z\*\*N)  
 \*EXP(ALPHA\*(R\*\*2))

NUMBER	CENTER	NURM	L	M	N	ALPHA
1	0	0.11096427D 04	0	0	0	0.18045300D 05
2	J	0.26398911D 03	0	0	0	0.26601200D 04
3	U	0.8486845D 02	0	0	0	0.5856300D 03
4	U	0.3200870D 02	0	0	0	0.1609200D 03
5	U	0.13634259D 02	0	0	0	0.5116370D 02
6	U	0.6201375D 01	0	0	0	0.1789660D 02
7	U	0.29477292D 01	0	0	0	0.6639010D 01
8	U	0.12416306D 01	0	0	0	0.2096250D 01
9	U	0.62650693D 00	0	0	0	0.8420820D 00
10	U	0.29444455D 00	0	0	0	0.3072800D 00
11	U	0.15655533D 00	0	0	0	0.1325390D 00
12	U	0.18870387D 03	1	0	0	0.4982790D 02
13	U	0.30149402D 02	1	0	0	0.1148870D 02
14	U	0.70910376D 01	1	0	0	0.3609240D 01
15	U	0.19996778D 01	1	0	0	0.1311040D 01
16	U	0.6028300D 00	1	0	0	0.5023470D 00
17	U	0.18550893D 00	1	0	0	0.1956770D 00
18	U	0.53543070D 01	1	0	0	0.7241200D 01
19	U	0.18870387D 03	1	0	0	0.4982790D 02
20	U	0.30149402D 02	1	0	0	0.1148870D 02
21	U	0.70910376D 01	1	0	0	0.3609240D 01
22	U	0.19996778D 01	1	0	0	0.1311040D 01
23	U	0.6028300D 00	1	0	0	0.5023470D 00
24	U	0.18550893D 00	1	0	0	0.1956770D 00
25	U	0.53543070D 01	1	0	0	0.7241200D 01
26	U	0.30149402D 02	1	0	0	0.1148870D 02
27	U	0.70910376D 01	1	0	0	0.3609240D 01
28	U	0.19996778D 01	1	0	0	0.1311040D 01
29	U	0.6028300D 00	1	0	0	0.5023470D 00
30	U	0.18550893D 00	1	0	0	0.1956770D 00
31	U	0.53543070D 01	1	0	0	0.7241200D 01
32	U	0.30149402D 02	1	0	0	0.1148870D 02
33	U	0.70910376D 01	1	0	0	0.3609240D 01
34	U	0.28508219D 01	1	0	1	0.1000000D 01
35	U	0.10459228D 01	0	2	0	0.1000000D 01
36	U	0.28508219D 01	0	1	1	0.1000000D 01
37	U	0.10459228D 01	0	0	2	0.1000000D 01
38	U	0.16459228D 01	0	0	2	0.1000000D 01

OXYGEN O d  
 IS(2)2S(2)2P(4) 3P  
 GTU/CGTU 11.7.1.5.4.1.  
 S-P-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR H(3P),  
 D-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR H2O(1A1),  
 S-TYPE CGTU BEST SET TESTED FOR H2O(1A1),  
 P-TYPE CGTU BEST SET TESTED FOR H2O(1A1)  
 SCF-E(CGTU)=-74.80675A.U. SCF-E(CGTU)=  
 REFERENCE: C.SALEZ AND A.VEILLARD  
 THEURET.CHIM.ACTA(BERL) 11(1968),441

COMBINED GAUSSIAN TYPE ORBITAL (CGTO) PARAMETER SPECIFICATIONS

CGTJ(NORMALIZED)=- 'SUM OVER' C\*CGTD

NUMBER	CENTER	L	M	N	C	GTU NUMBER	C	GTU NUMBER	C	GTU NUMBER	C	GTU NUMBER
1	0	0	0	0	0.141592250-02	1	0.115000530-01	2	0.621624510-01	3	0.251619790 00	4
2	0	0	0	0	0.752718210 00	5	0.484094330 00	7				
3	0	0	0	0	0.558938250 00	6						
4	0	0	0	0	0.100000000 01	8						
5	0	0	0	0	0.572456760 00	9	0.471725810 00	10				
6	0	0	0	0	0.100000000 01	11						
7	0	1	0	0	0.164559900-01	12	0.106172430 00	13	0.353656520 00	14	0.654097980 00	15
8	0	1	0	0	0.100000000 01	16						
9	0	1	0	0	0.100000000 01	17						
10	0	1	1	0	0.164559900-01	18	0.106172430 00	20	0.353656520 00	21	0.654097980 00	22
11	0	0	1	0	0.100000000 01	19						
12	0	0	1	0	0.100000000 01	23						
13	0	0	1	0	0.100000000 01	24						
14	0	0	1	0	0.100000000 01	25						
15	0	0	0	1	0.164559900-01	26	0.106172430 00	27	0.353656520 00	28	0.654097980 00	29
16	0	0	0	1	0.100000000 01	30						
17	0	0	0	1	0.100000000 01	31						
18	0	0	0	1	0.100000000 01	32						
19	0	1	1	0	0.100000000 01	33						
20	0	1	0	1	0.100000000 01	34						
21	0	0	2	0	0.100000000 01	35						
22	0	0	1	1	0.100000000 01	36						
23	0	0	0	2	0.100000000 01	37						
						38						

OXYGEN (18  
 1S(2)2S(2)2P(4) 3P  
 GTO/GTO 11.7,1.75,3.1.  
 S-P-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR H2O(1A1),  
 D-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR H2O(1A1),  
 S-TYPE GTO BEST SET TESTED FOR H2O(1A1),  
 P-TYPE GTO BEST SET TESTED FOR H2O(1A1)  
 SCF-E(GTO)=74.30675A.U. SCF-E(CGTO)=  
 REFERENCE: C.SALEZ AND A.VAILLARD  
 THE JREI.CHEM.ACTA(BERL) 11(1968),441

GAUSSIAN TYPE ORBITAL (GTO) PARAMETER SPECIFICATIONS

GTO(NORMALIZED)= NORM  
 \*(X\*\*L)\*(Y\*\*M)\*(Z\*\*N)  
 \*EXP(ALPHA\*(R\*\*2))

NUMBER	CENTER	NORM	L	M	N	ALPHA
1	0	0.1109647D 04	0	0	0	0.18045300D 05
2	0	0.26398911D 03	0	0	0	0.26601200D 04
3	0	0.84848845D 02	0	0	0	0.58566300D 03
4	0	0.22200870D 02	0	0	0	0.16092000D 03
5	0	0.13634259D 02	0	0	0	0.51163700D 02
6	0	0.62013750D 01	0	0	0	0.17896600D 02
7	0	0.29477292D 01	0	0	0	0.66390100D 01
8	0	0.12416306D 01	0	0	0	0.20962500D 01
9	0	0.62650693D 00	0	0	0	0.84208200D 00
10	0	0.29414455D 00	0	0	0	0.30729000D 00
11	0	0.15655533D 00	0	0	0	0.13253900D 00
12	0	0.18870387D 03	1	0	0	0.49827900D 02
13	0	0.30149402D 02	1	0	0	0.11488700D 02
14	0	0.70910376D 01	1	0	0	0.36092400D 01
15	0	0.19996778D 01	1	0	0	0.13110400D 01
16	0	0.60233000D 00	1	0	0	0.50234700D 00
17	0	0.18550893D 00	1	0	0	0.19567700D 00
18	0	0.53543070D -01	1	0	0	0.72412000D -01
19	0	0.18870387D 03	0	1	0	0.49827900D 02
20	0	0.30149402D 02	0	1	0	0.11488700D 02
21	0	0.70910376D 01	0	1	0	0.36092400D 01
22	0	0.19996778D 01	0	1	0	0.13110400D 01
23	0	0.60233000D 00	0	1	0	0.50234700D 00
24	0	0.18550893D 00	0	1	0	0.19567700D 00
25	0	0.53543070D -01	0	1	0	0.72412000D -01
26	0	0.18870387D 03	0	0	1	0.49827900D 02
27	0	0.30149402D 02	0	0	1	0.11488700D 02
28	0	0.70910376D 01	0	0	1	0.36092400D 01
29	0	0.19996778D 01	0	0	1	0.13110400D 01
30	0	0.60233000D 00	0	0	1	0.50234700D 00
31	0	0.18550893D 00	0	0	1	0.19567700D 00
32	0	0.53543070D -01	0	0	1	0.72412000D -01
33	0	0.16453228D 01	2	0	0	0.10000000D 01
34	0	0.28508219D 01	1	1	0	0.10000000D 01
35	0	0.29503219D 01	1	0	1	0.10000000D 01
36	0	0.16453228D 01	0	2	0	0.10000000D 01
37	0	0.28508219D 01	0	1	1	0.10000000D 01
38	0	0.16453228D 01	0	0	2	0.10000000D 01

OXYGEN O 8  
 1S(2)2S(2)2P(4) 3P  
 GTU/CGTO 11.7.1.75.3.1.  
 S-P-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR O(3P),  
 D-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR H2O(1A1),  
 S-TYPE CGTO BEST SET TESTED FOR H2O(1A1),  
 P-TYPE CGTO BEST SET TESTED FOR H2O(1A1)  
 SCF-E(CGTO)=-74.80675A.U. SCF-E(CGTO)=  
 REFERENCE: C.SALEZ AND A.VEILLARD  
 THEORET.CHIM.ACTA(BERL) 11(1968),441

COMBINED GAUSSIAN TYPE ORBITAL (CGTO) PARAMETER SPECIFICATIONS

CGTO(NORMALIZED) = SUM OVER C\*GTU

NUMBER	CENTER	L	M	N	C	GTU NUMBER	C	GTU NUMBER	C	GTU NUMBER	C	GTU NUMBER
1	0	0	0	0	0.141592250-02	1	0.115000530-01	2	0.621624510-01	3	0.251619790 00	4
2	0	0	0	0	0.752716210 00	5	0.484094330 00	7				
3	0	0	0	0	0.558338250 00	6						
4	0	0	0	0	0.100000000 01	8	0.471725810 00	10				
5	0	0	0	0	0.572456760 00	9						
6	0	0	0	0	0.100000000 01	11	0.106172430 00	13	0.353656520 00	14	0.654097980 00	15
7	0	1	0	0	0.164559900-01	12						
8	0	1	0	0	0.910605130 00	16						
9	0	1	0	0	0.164559900-01	17	0.116219570 00	18				
10	0	1	0	0	0.100000000 01	19	0.106172430 00	20	0.353656520 00	21	0.654097980 00	22
11	0	0	1	0	-0.910605130 00	23						
12	0	0	1	0	0.164559900-01	24	0.116219570 00	25				
13	0	0	1	0	0.100000000 01	26	0.106172430 00	27	0.353656520 00	28	0.654097980 00	29
14	0	0	1	0	0.910605130 00	30						
15	0	0	1	0	0.100000000 01	31	0.116219570 00	32				
16	0	1	1	0	0.100000000 01	33						
17	0	1	1	0	0.100000000 01	34						
18	0	0	2	0	0.100000000 01	35						
19	0	0	1	1	0.100000000 01	36						
20	0	0	0	2	0.100000000 01	38						

FLUORINE F 9  
 IS(2)2S(2)2P(5) 2P

GTU/CGTO 11.7.1./5.4.1.  
 S-,P-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR F(2P),  
 D-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR FH(SIGMA+),  
 S-TYPE CGTO SET TESTED FOR FH(SIGMA+)  
 SCF=EGTO)--99.40359A.U. SCF=EGGTO)-  
 REFERENCE: G.SALEZ AND A.VAILLARD  
 THEORET.CHIM.ACTA(BERL) 11(1968),441

GAUSSIAN TYPE ORBITAL (GTO) PARAMETER SPECIFICATIONS

GTU(NORMALIZED)= NORM  
 \*(X\*\*LJ)\*(Y\*\*MI)\*(Z\*\*N)  
 \*EXP(ALPHA\*(R\*\*2))

NUMBER	CENTER	NORM	L	M	N	ALPHA
1	F	0.13459113D 04	0	0	0	0.23342200D 05.
2	F	0.31952097D 03	0	0	0	0.34312500D 04
3	F	0.10292452D 03	0	0	0	0.75766700D 03
4	F	0.39202963D 02	0	0	0	0.20919200D 03
5	F	0.16639179D 02	0	0	0	0.86726100D 02
6	F	0.75754964D 01	0	0	0	0.23370500D 02
7	F	0.35865848D 01	0	0	0	0.86237200D 01
8	F	0.15011847D 01	0	0	0	0.27000100D 01
9	F	0.75898299D 00	0	0	0	0.10875000D 01
10	F	0.35614107D 00	0	0	0	0.39653600D 00
11	F	0.19052042D 00	0	0	0	0.17232400D 00
12	F	0.26641006D 03	1	0	0	0.65659300D 02
13	F	0.42846173D 02	1	0	0	0.15218700D 02
14	F	0.10096115D 02	1	0	0	0.47881900D 01
15	F	0.28231137D 01	1	0	0	0.17275500D 01
16	F	0.82891859D 00	1	0	0	0.64812300D 00
17	F	0.24505190D 00	1	0	0	0.24496500D 00
18	F	0.71768841D-01	1	0	0	0.91537000D-01
19	F	0.26641606D 03	0	1	0	0.65659300D 02
20	F	0.10096115D 02	0	1	0	0.15218700D 02
21	F	0.28231137D 01	0	1	0	0.47881900D 01
22	F	0.82891859D 00	0	1	0	0.17275500D 01
23	F	0.24505190D 00	0	1	0	0.64812300D 00
24	F	0.71768841D-01	0	1	0	0.24496500D 00
25	F	0.26641606D 03	0	0	1	0.65659300D-01
26	F	0.42846173D 02	0	0	1	0.15218700D 02
27	F	0.10096115D 02	0	0	1	0.47881900D 01
28	F	0.28231137D 01	0	0	1	0.17275500D 01
29	F	0.82891859D 00	0	0	1	0.64812300D 00
30	F	0.24505190D 00	0	0	1	0.24496500D 00
31	F	0.71768841D-01	0	0	1	0.91537000D-01
32	F	0.23645222D 01	2	0	0	0.12300000D 01
33	F	0.40954726D 01	1	1	0	0.12300000D 01
34	F	0.40954726D 01	1	0	1	0.12300000D 01
35	F	0.23645222D 01	0	2	0	0.12300000D 01
36	F	0.40954726D 01	0	1	1	0.12300000D 01
37	F	0.23645222D 01	0	0	2	0.12300000D 01
38	F	0.40954726D 01	0	0	2	0.12300000D 01





FLUORINE F 9  
 1S(2)2S(2)2P(5) 2P

GTU/CGTO 11.7.1.1/5.3.1.  
 S-P-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR F(12P),  
 D-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR FH(1SIGMA+),  
 S-TYPE CGTO SET TESTED FOR FH(1SIGMA+)  
 SCF-E(GTU)--99.40553A.U. SCF-E(CGTO)=  
 REFERENCE: C.SALEZ AND A.VAILLARD  
 THEJRET.CHEM.ACTA(BERL) 11(1968),441

GAUSSIAN TYPE URBITAL (GTU) PARAMETER SPECIFICATIONS

GTU(NORMALIZED)\*NORM  
 \*(X\*\*L)\*(Y\*\*M)\*(Z\*\*N)  
 \*EXP(ALPHA\*(R\*\*2))

NUMBER	CENTER	NORM	L	M	N	ALPHA
1	F	0.13450113D 04	0	0	0	0.23342200D 05
2	F	0.31352397D 03	0	0	0	0.34312500D 04
3	F	0.10292452D 03	0	0	0	0.75766700D 03
4	F	0.39202963D 02	0	0	0	0.20919200D 03
5	F	0.16639179D 02	0	0	0	0.66726100D 02
6	F	0.75754966D 01	0	0	0	0.23370500D 02
7	F	0.35865846D 01	0	0	0	0.86237200D 01
8	F	0.15011847D 01	0	0	0	0.27000130D 01
9	F	0.75873299D 00	0	0	0	0.19875000D 01
10	F	0.35014167D 00	0	0	0	0.39053600D 00
11	F	0.19002042D 00	0	0	0	0.17232400D 00
12	F	0.26641636D 03	1	0	0	0.65059300D 02
13	F	0.42846173D 02	1	0	0	0.15218700D 02
14	F	0.10096115D 02	1	0	0	0.47881900D 01
15	F	0.28231137D 01	1	0	0	0.17275500D 01
16	F	0.62831859D 00	1	0	0	0.17275500D 01
17	F	0.24565190D 00	1	0	0	0.64812300D 00
18	F	0.71768841D-01	1	0	0	0.24496500D 00
19	F	0.26641636D 03	0	1	0	0.91537000D-01
20	F	0.42846173D 02	0	1	0	0.65059300D 02
21	F	0.10096115D 02	0	1	0	0.15218700D 02
22	F	0.28231137D 01	0	1	0	0.47881900D 01
23	F	0.62831859D 00	0	1	0	0.17275500D 01
24	F	0.24565190D 00	0	1	0	0.64812300D 00
25	F	0.71768841D-01	0	1	0	0.24496500D 00
26	F	0.26641636D 03	0	0	1	0.91537000D-01
27	F	0.42846173D 02	0	0	1	0.65059300D 02
28	F	0.10096115D 02	0	0	1	0.15218700D 02
29	F	0.28231137D 01	0	0	1	0.47881900D 01
30	F	0.62831859D 00	0	0	1	0.17275500D 01
31	F	0.24565190D 00	0	0	1	0.64812300D 00
32	F	0.71768841D-01	0	0	1	0.24496500D 00
33	F	0.26641636D 03	2	0	0	0.91537000D-01
34	F	0.42846173D 02	1	1	0	0.65059300D 02
35	F	0.10096115D 02	1	1	0	0.15218700D 02
36	F	0.28231137D 01	1	1	0	0.47881900D 01
37	F	0.62831859D 00	1	1	0	0.17275500D 01
38	F	0.24565190D 00	1	1	0	0.64812300D 00
39	F	0.71768841D-01	1	1	0	0.24496500D 00
40	F	0.26641636D 03	0	0	2	0.91537000D-01
41	F	0.42846173D 02	0	0	2	0.65059300D 02
42	F	0.10096115D 02	0	0	2	0.15218700D 02
43	F	0.28231137D 01	0	0	2	0.47881900D 01
44	F	0.62831859D 00	0	0	2	0.17275500D 01
45	F	0.24565190D 00	0	0	2	0.64812300D 00
46	F	0.71768841D-01	0	0	2	0.24496500D 00
47	F	0.26641636D 03	0	0	3	0.91537000D-01
48	F	0.42846173D 02	0	0	3	0.65059300D 02
49	F	0.10096115D 02	0	0	3	0.15218700D 02
50	F	0.28231137D 01	0	0	3	0.47881900D 01
51	F	0.62831859D 00	0	0	3	0.17275500D 01
52	F	0.24565190D 00	0	0	3	0.64812300D 00
53	F	0.71768841D-01	0	0	3	0.24496500D 00
54	F	0.26641636D 03	0	0	4	0.91537000D-01
55	F	0.42846173D 02	0	0	4	0.65059300D 02
56	F	0.10096115D 02	0	0	4	0.15218700D 02
57	F	0.28231137D 01	0	0	4	0.47881900D 01
58	F	0.62831859D 00	0	0	4	0.17275500D 01
59	F	0.24565190D 00	0	0	4	0.64812300D 00
60	F	0.71768841D-01	0	0	4	0.24496500D 00
61	F	0.26641636D 03	0	0	5	0.91537000D-01
62	F	0.42846173D 02	0	0	5	0.65059300D 02
63	F	0.10096115D 02	0	0	5	0.15218700D 02
64	F	0.28231137D 01	0	0	5	0.47881900D 01
65	F	0.62831859D 00	0	0	5	0.17275500D 01
66	F	0.24565190D 00	0	0	5	0.64812300D 00
67	F	0.71768841D-01	0	0	5	0.24496500D 00
68	F	0.26641636D 03	0	0	6	0.91537000D-01
69	F	0.42846173D 02	0	0	6	0.65059300D 02
70	F	0.10096115D 02	0	0	6	0.15218700D 02
71	F	0.28231137D 01	0	0	6	0.47881900D 01
72	F	0.62831859D 00	0	0	6	0.17275500D 01
73	F	0.24565190D 00	0	0	6	0.64812300D 00
74	F	0.71768841D-01	0	0	6	0.24496500D 00
75	F	0.26641636D 03	0	0	7	0.91537000D-01
76	F	0.42846173D 02	0	0	7	0.65059300D 02
77	F	0.10096115D 02	0	0	7	0.15218700D 02
78	F	0.28231137D 01	0	0	7	0.47881900D 01
79	F	0.62831859D 00	0	0	7	0.17275500D 01
80	F	0.24565190D 00	0	0	7	0.64812300D 00
81	F	0.71768841D-01	0	0	7	0.24496500D 00
82	F	0.26641636D 03	0	0	8	0.91537000D-01
83	F	0.42846173D 02	0	0	8	0.65059300D 02
84	F	0.10096115D 02	0	0	8	0.15218700D 02
85	F	0.28231137D 01	0	0	8	0.47881900D 01
86	F	0.62831859D 00	0	0	8	0.17275500D 01
87	F	0.24565190D 00	0	0	8	0.64812300D 00
88	F	0.71768841D-01	0	0	8	0.24496500D 00
89	F	0.26641636D 03	0	0	9	0.91537000D-01
90	F	0.42846173D 02	0	0	9	0.65059300D 02
91	F	0.10096115D 02	0	0	9	0.15218700D 02
92	F	0.28231137D 01	0	0	9	0.47881900D 01
93	F	0.62831859D 00	0	0	9	0.17275500D 01
94	F	0.24565190D 00	0	0	9	0.64812300D 00
95	F	0.71768841D-01	0	0	9	0.24496500D 00
96	F	0.26641636D 03	0	0	10	0.91537000D-01
97	F	0.42846173D 02	0	0	10	0.65059300D 02
98	F	0.10096115D 02	0	0	10	0.15218700D 02
99	F	0.28231137D 01	0	0	10	0.47881900D 01
100	F	0.62831859D 00	0	0	10	0.17275500D 01
101	F	0.24565190D 00	0	0	10	0.64812300D 00
102	F	0.71768841D-01	0	0	10	0.24496500D 00

FLUORINE F 9  
 15(2)25(2)2P(5) 2P

GTU/CGTU 11.7.1./5.3.1.  
 S-,P-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR F(2P),  
 D-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR FH(SIGMA+),  
 S-TYPE GTU BEST SET TESTED FOR FH(SIGMA+)  
 SCF-ELC(TU)=.99.40559A.-J. SCF-ELC(GTU)=  
 REFERENCE: C.SALEZ AND A.VEILLARD  
 THEURET-CHIM.ACTA(BERL) 11(1968),441

COMBINED GAUSSIAN TYPE ORBITAL (CGTO) PARAMETER SPECIFICATIONS

CGTO(JOURNALIZED)= 'SUM OVER' C\*GTU

NUMBER	CENTER	L	M	N	C	GTU NUMBER	C	GTU NUMBER	C	GTU NUMBER	C	GTU NUMBER
1	F	0	0	0	0.141542680-02	1	0.115711140-01	2	0.620666640-01	3	0.250601310 00	4
2	F	0	0	0	0.753360000 00	5	0.490782290 00	7				
3	F	0	0	0	0.552758620 00	6						
4	F	0	0	0	0.100000000 01	8	0.400422710 00	10				
5	F	0	0	0	0.577694060 00	9						
6	F	0	0	0	0.100000000 01	11	0.102931360 00	13	0.354656490 00	14	0.654100190 00	15
7	F	1	0	0	0.161732600-01	12						
8	F	1	0	0	0.100000000 01	16	0.123020320 00	18				
9	F	0	1	0	0.904241550 00	17	0.105951360 00	20	0.354656490 00	21	0.654100190 00	22
10	F	0	1	0	0.100000000 01	19						
11	F	0	1	0	0.100000000 01	23						
12	F	0	1	0	0.704241550 00	24	0.123620320 00	25				
13	F	0	0	1	0.161732600-01	26	0.105951360 00	27	0.354656490 00	28	0.654100190 00	29
14	F	0	0	1	0.100000000 01	30						
15	F	0	0	1	0.704241550 00	31	0.123620320 00	32				
16	F	1	1	0	0.100000000 01	33						
17	F	1	1	0	0.100000000 01	34						
18	F	0	2	0	0.100000000 01	35						
19	F	0	1	1	0.100000000 01	36						
20	F	0	0	2	0.100000000 01	37						
						38						

SODIUM NA 11  
K(2)1(8)3S(1) 2S

GTU/CGTQ 14.8.1./8.6.1.  
S-,P-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR NA(2S);  
D-TYPE GTU EXPONENTS OPTIMIZED FOR NAH(SIGMA+);  
S-,P-TYPE CGTQ BEST SET TESTED FOR NA(2S)  
SCF-E(GTU)=-161.85164A.U. SCF-E(CGTO)=-161.84793A.U.  
REFERENCE: MUNICH 1970, UNPUBLISHED RESULTS

GAUSSIAN TYPE ORBITAL (GTU) PARAMETER SPECIFICATIONS

NUMBER	CENTER	NORM	L	M	N	ALPHA
1	NA	0.84313542D 03	0	0	0	0.12511700D 05
2	NA	0.21372629D 03	0	0	0	0.20072300D 04
3	NA	0.73808955D 02	0	0	0	0.48633100D 03
4	NA	0.30101532D 02	0	0	0	0.14708600D 03
5	NA	0.14068252D 02	0	0	0	0.53346600D 02
6	NA	0.72218089D 01	0	0	0	0.21927100D 02
7	NA	0.38242358D 01	0	0	0	0.93941000D 01
8	NA	0.16752310D 01	0	0	0	0.31252600D 01
9	NA	0.86334360D 00	0	0	0	0.129223100D 01
10	NA	0.43506828D 00	0	0	0	0.51784100D 00
11	NA	0.97635078D -01	0	0	0	0.79620000D -01
12	NA	0.89461025D -01	0	0	0	0.62349000D -01
13	NA	0.48462329D -01	0	0	0	0.27754000D -01
14	NA	0.25020260D -01	0	0	0	0.11492000D -01
15	NA	0.70861379D 03	1	0	0	0.14360700D 03
16	NA	0.12298411D 03	1	0	0	0.35377500D 02
17	NA	0.31272115D 02	1	0	0	0.11829700D 02
18	NA	0.55541879D 01	1	0	0	0.43914500D 01
19	NA	0.32124629D 01	1	0	0	0.19156600D 01
20	NA	0.11450858D 01	1	0	0	0.83965400D 00
21	NA	0.42966349D 00	1	0	0	0.34313400D 00
22	NA	0.97991189D -01	1	0	0	0.11743500D 00
23	NA	0.70861379D 03	0	1	0	0.14360700D 03
24	NA	0.12298411D 03	0	1	0	0.35377500D 02
25	NA	0.31272115D 02	0	1	0	0.11829700D 02
26	NA	0.55541879D 01	0	1	0	0.43914500D 01
27	NA	0.32124629D 01	0	1	0	0.19156600D 01
28	NA	0.11456836D 01	0	1	0	0.83965400D 00
29	NA	0.42966349D 00	0	1	0	0.34313400D 00
30	NA	0.97991189D -01	0	1	0	0.11743500D 00
31	NA	0.70861379D 03	0	0	1	0.14360700D 03
32	NA	0.12218411D 03	0	0	1	0.35377500D 02
33	NA	0.31272115D 02	0	0	1	0.11829700D 02
34	NA	0.55541879D 01	0	0	1	0.45814500D 01
35	NA	0.32124629D 01	0	0	1	0.19156600D 01
36	NA	0.11456836D 01	0	0	1	0.83965400D 00
37	NA	0.42966349D 00	0	0	1	0.34313400D 00
38	NA	0.97991189D -01	0	0	1	0.11743500D 00
39	NA	0.67324636D 00	2	0	0	0.60000000D 00
40	NA	0.11603730D 01	1	1	0	0.60000000D 00
41	NA	0.11603730D 01	1	0	1	0.60000000D 00
42	NA	0.67324636D 00	0	2	0	0.60000000D 00
43	NA	0.11603730D 01	0	1	1	0.60000000D 00
44	NA	0.67324636D 00	0	0	2	0.60000000D 00

GTU(NORMALIZED)= NORM  
\*(X\*\*L)\*(Y\*\*M)\*(Z\*\*N)  
\*EXP(ALPHA\*(R\*\*2))

SODIUM NA 11  
K1211813511} 25

GTO/GTO 14.8.1.78.6.1.  
S-P-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR NA(2S),  
D-TYPE GTO EXPONENTS OPTIMIZED FOR NA(1S(CH+)),  
S-P-TYPE GTO BEST SET TESTED FOR NA(2S)  
SLF-E(GTO)=-161.85164A.U. SCF-E(GTO)=-161.84793A.U.  
REFERENCE: MUNICH 1970, UNPUBLISHED RESULTS

COMBINED GAUSSIAN TYPE ORBITAL (CGTO) PARAMETER SPECIFICATIONS

NUMBER	CENTER	L	M	N	CGTO(NORMALIZED) = SUM OVER C G*UO							
					C	GTO NUMBER	C	GTO NUMBER				
1	NA	0	0	0	0.30143982D-02	1	0.20917487D-01	2	0.96795942D-01	3	0.31360681D 00	4
2	NA	0	0	0	0.6564386D 00	5	0.37229214D 03	7				
3	NA	0	0	0	0.65723725D 00	6						
4	NA	0	0	0	0.10000000D 01	8	0.37100115D 00	10				
5	NA	0	0	0	0.66234726D 00	9						
6	NA	0	0	0	0.10000000D 01	11						
7	NA	0	0	0	0.10000000D 01	12						
8	NA	0	0	0	0.10000000D 01	13						
9	NA	0	0	0	0.10000000D 01	14						
10	NA	1	0	0	0.10000000D 01	15	0.2270770D 00	16	0.81675225D 00	17		
11	NA	1	0	0	0.10000000D 01	16						
12	NA	1	0	0	0.10000000D 01	17						
13	NA	1	0	0	0.10000000D 01	18						
14	NA	1	0	0	0.10000000D 01	19						
15	NA	1	0	0	0.10000000D 01	20						
16	NA	1	0	0	0.10000000D 01	21						
17	NA	1	0	0	0.10000000D 01	22						
18	NA	1	0	0	0.10000000D 01	23	0.2271770D 00	24	0.81675225D 00	25		
19	NA	1	0	0	0.10000000D 01	24						
20	NA	1	0	0	0.10000000D 01	25						
21	NA	1	0	0	0.10000000D 01	26						
22	NA	1	0	0	0.10000000D 01	27						
23	NA	1	0	0	0.10000000D 01	28						
24	NA	1	0	0	0.10000000D 01	29						
25	NA	1	0	0	0.10000000D 01	30						
26	NA	1	0	0	0.10000000D 01	31	0.2270770D 00	32	0.81675225D 00	33		
27	NA	1	0	0	0.10000000D 01	32						
28	NA	1	0	0	0.10000000D 01	33						
29	NA	1	0	0	0.10000000D 01	34						
30	NA	1	0	0	0.10000000D 01	35						
31	NA	1	0	0	0.10000000D 01	36						
32	NA	1	0	0	0.10000000D 01	37						
33	NA	1	0	0	0.10000000D 01	38						
34	NA	1	0	0	0.10000000D 01	39						
35	NA	1	0	0	0.10000000D 01	40						
36	NA	1	0	0	0.10000000D 01	41						
37	NA	1	0	0	0.10000000D 01	42						
38	NA	1	0	0	0.10000000D 01	43						
39	NA	1	0	0	0.10000000D 01	44						
40	NA	1	0	0	0.10000000D 01	45						
41	NA	1	0	0	0.10000000D 01	46						
42	NA	1	0	0	0.10000000D 01	47						
43	NA	1	0	0	0.10000000D 01	48						
44	NA	1	0	0	0.10000000D 01	49						
45	NA	1	0	0	0.10000000D 01	50						