

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Zur gruppentheoretischen Bestimmung der Molekülzustände

Von

KARL HEINZ HANSEN

Man kann mit Hilfe einer neuen Reduktionsformel auf der Basis von Slaters antisymmetrischen Spineigenfunktionen Rasse und Multiplizität der Molekülzustände auch ohne die Theorie der Permutationsgruppen ermitteln. Die Anwendung dieser Formel ermöglicht eine einheitliche Bestimmung der Molekülzustände in der Methode der Valenzstrukturen und der Methode der Molekülzustände.

Die Erweiterung der für lineare Moleküle geltenden Regeln von E. WIGNER und E. E. WITMER auf nicht lineare Moleküle wird beschrieben.

Die räumlichen Strukturen der Hydride leichter Elemente lassen sich in der Theorie der Spinvalenz auf elementarer Stufe verstehen.

A unified determination of molecular states based on Slater's antisymmetric spin-orbitals, which avoids the use of the permutation group, has been achieved by means of a new reduction formula.

The extension of the WIGNER-WITMER rules for diatomic molecules to non-linear molecules is given.

Spin valence theory provides a basis for the simple explanation of the structure of some hydrids.

A l'aide d'une nouvelle formule de réduction et sur base des spin-orbitales antisymétriques de Slater, on peut obtenir les représentations irréductibles et les multiplicités des états moléculaires, sans faire usage de la théorie des groupes de permutations.

Les règles de WIGNER et WITMER pour les molécules linéaires sont étendues sur les molécules non-linéaires.

La structure stérique de quelques hydrures des éléments légers peut être comprise simplement au cadre de la théorie de la spin-valence.

A. Einleitung

Kürzlich wurde in dieser Zeitschrift [4] eine Formel abgeleitet, mit deren Hilfe man Rasse und Multiplizität der Atomzustände in Ligandenfeldern ermitteln kann*. Diese Formel ist in ihrer Anwendung nicht auf Einzentrenprobleme, wie sie bei Atomen oder Ionen in Ligandenfeldern vorkommen, beschränkt. Sie ist, wie hier gezeigt werden soll, auf Mehrzentrenprobleme anwendbar und daher bei der Bestimmung der Molekülzustände nützlich.

Einleitend wollen wir die wesentlichen Bedingungen aus den Abschnitten B und C der eben zitierten Arbeit sinngemäß auf den Molekülfall übertragen. Es sei

$$\mathbf{H} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i>j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$(i = 1, \dots, n; k = 1, \dots, m)$

* Formel (12) der zitierten Arbeit. In der ersten der beiden Gleichungen (16) dieser Arbeit muß es $3 \alpha^{c_2}$ heißen.

der Hamiltonoperator für ein System von n Elektronen in einem Gerüst von m Kernen mit der (effektiven) Kernladung Z_k . Der Hamiltonoperator (1) enthält keine Spinkoordinaten, weil die Spin-Bahnwechselwirkung als vernachlässigbar klein angenommen wird. Weiter wollen wir annehmen, daß man \mathbf{H} , entsprechend dem Vorgehen bei einer Störungsrechnung, aufteilen kann in \mathbf{H}^0 und eine Störung \mathbf{H}' , die vom gegenseitigen Abstand der Elektronen abhängt und daher deren Bewegungen koppelt. Die Schrödingergleichung mit \mathbf{H}^0 als Hamiltonoperator sei separierbar und a, b, c, \dots seien die Lösungen des repräsentativen Einelektronenproblems. Dann wollen wir im Anschluß an SLATER [13] für die Lösungen der Schrödingergleichung mit \mathbf{H}^0 als Hamiltonoperator antisymmetrische Linearkombinationen Φ_λ von Produktfunktionen aus je einem Orts- und einem Spinanteil verwenden, die man nach HEISENBERG [6] in Determinantenform schreiben kann:

$$\Phi_\lambda = | a^+ b^- \dots \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} a_1 \alpha_1 & b_1 \beta_1 \dots \\ a_2 \alpha_2 & b_2 \beta_2 \dots \\ \dots & \dots \end{vmatrix} \quad (2)$$

Die Eigenwerte von \mathbf{H}^0 sind im allgemeinen entartet, d. h. zu einem Eigenwert von \mathbf{H}^0 gibt es mehrere Funktionen $\Phi_\lambda, \Phi_{\lambda'}$, usw. Vor einer Störungsrechnung mit \mathbf{H}' als Störoperator muß man dann die sog. richtigen Linearkombinationen 0. Näherung der $\Phi_\lambda, \Phi_{\lambda'}$, usw. finden.

Wenn man jetzt fordert, daß diese Linearkombinationen in bezug auf Drehungen \mathfrak{S} des Spinkoordinatensystems zu Darstellungen ${}^{2S+1}I$ der Kugeldrehgruppe gehören, hat man die Äquivalenz der Elektronen bereits berücksichtigt [16], die Anwendung der Permutationsgruppen erweist sich als unnötig.

Die Ortsanteile a, b, c, \dots sind entweder Atomfunktionen oder Linearkombinationen aus solchen. Die Φ_λ sind deshalb im Unterschied zum Atomproblem, bei dem die Ortsanteile zu einem Zentrum gehören, Mehrzentrenfunktionen. Sie sind im allgemeinen noch keine Funktionen, die sich nach bestimmten Darstellungen I_j der Symmetriegruppe des Moleküls transformieren und müssen deshalb zu solchen Funktionen linear kombiniert werden. Insgesamt müssen die oben erwähnten richtigen Linearkombinationen 0. Näherung zu irreduziblen Darstellungen ${}^{2S+1}I_j = {}^{2S+1}I \times I_j$ der Produktgruppe $\mathfrak{Q} = \mathfrak{S} \times \mathfrak{X}_R$ gehören (\mathfrak{X}_R sind die den Symmetrieeoperationen R der Molekülgruppe entsprechenden Koordinatentransformationen).

Um herauszufinden, welche Darstellungen ${}^{2S+1}I_j$ überhaupt vorkommen, müssen wir also die durch die Basis der Φ_λ induzierte Darstellung von \mathfrak{Q} nach irreduziblen Darstellungen dieser Produktgruppe ausreduzieren. Dabei verfahren wir wie in [4]. Nachdem man so die bei Einschaltung der Störung \mathbf{H}' entstehenden Spaltterme nach irreduziblen Darstellungen ${}^{2S+1}I_j$ klassifiziert hat, lassen sich die zugehörigen richtigen Linearkombinationen 0. Näherung der Φ_λ meistens ohne große Mühe angeben, was die Durchführung der eigentlichen Störungsrechnung erleichtert.

Das oben entwickelte allgemeine Schema ist dem bei Atomproblemen verwendeten weitgehend analog. Es unterscheidet sich von diesem wesentlich nur durch die andere Gestalt des Hamiltonoperators (1) und die dadurch bedingte andere Form der verwendeten Einelektronenfunktionen, also der Ortsanteile a, b, c, \dots . In den folgenden Abschnitten sollen einige Spezialfälle dieses allgemeinen Schemas behandelt werden.

Zur angenäherten Lösung der Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (1) stehen vor allem drei Methoden zur Verfügung, die alle in der Frühzeit der Theorie der chemischen Bindung entwickelt wurden [5]. Es sind dies

1. die Methode der Molekülzustände,
2. die Methode der Valenzstrukturen,
3. die Theorie der Spinvalenz.

Jede dieser drei Methoden geht von bestimmten Vereinfachungen aus, die ihrerseits ein verschiedenes Vorgehen bei der gruppentheoretischen Bestimmung der Molekülzustände bedingen.

B. Die Methode der Molekülzustände

Wenn wir in 0. Näherung von der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen ganz absehen, kann man

$$\mathbf{H}^0 = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_i \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (1a)$$

setzen. Die Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (1a) ist separierbar. Die Separation führt auf das repräsentative Einelektronenproblem mit dem Hamiltonoperator

$$\mathbf{H}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (1b)$$

für das i . Elektron. Die Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (1b) ist der Ausgangspunkt für die Methode der Molekülzustände (MO in der angelsächsischen Literatur). Da die Symmetriegruppe von \mathbf{H}_i mit der des fertigen Moleküls (bis auf die Invarianz gegen Vertauschung der Elektronen) identisch ist, müssen die Lösungen dieser Schrödingergleichung, die Einelektronenfunktionen a , b , c , ... zu bestimmten Darstellungen γ der Symmetriegruppe des Moleküls gehören, d. h. sie müssen sich nach irreduziblen Darstellungen γ dieser Gruppe transformieren, z. B. $a(\gamma)$, $b(\gamma)$, $c(\gamma')$ usw. Man erhält die verschiedenen Molekülkonfigurationen $(\gamma\gamma')$, indem man die Einelektronenzustände γ , γ' usw. mit Elektronen besetzt. Immer, wenn diese Zustände nicht vollbesetzt sind, gibt es mehrere Gesamteigenfunktionen (2) zu einer Konfiguration. Die Gesamtheit aller Funktionen (2) zu einer Konfiguration induziert eine im allgemeinen noch reduzible Darstellung $\Gamma_{\mathfrak{D}}$ der Produktgruppe $\mathfrak{D} = \mathfrak{S} \times \mathfrak{I}_R$. Obwohl es sich bei den Einelektronenfunktionen $a(\gamma)$, $b(\gamma)$, $c(\gamma')$ usw. um Mehrzentrenfunktionen handelt, geschieht die weitere gruppentheoretische Behandlung (d. h. die Ausreduktion von $\Gamma_{\mathfrak{D}}$) völlig analog der Ermittlung der $(\gamma\gamma' I)$ -Terme in Ligandenfeldern [4], da für das Transformationsverhalten der Φ_{λ} und damit das Ergebnis der Ausreduktion nur das Transformationsverhalten der $a(\gamma)$, $b(\gamma)$, usw. wichtig ist, nicht aber deren analytische Gestalt. Dies ist gemeint, wenn in der Literatur gelegentlich von einer Isomorphie der $(\gamma\gamma' I)$ -Methode und der MO-Methode bei Ligandenfeldproblemen die Rede ist. F. HUND hat diese Isomorphie zwischen dem Ein- und Mehrzentrenproblem bereits im Jahre 1930 benutzt, um die aus den MO-Konfigurationen zweiatomiger Moleküle hervorgehenden Molekülterme zu ermitteln [8]. Man kann deshalb die bei Ligandenfeldproblemen gewonnenen Ergebnisse direkt für Molekülprobleme übernehmen und verifiziert dann eine von M. KOTANI, K. OHNO und K. KAYAMA gegebene Zusammenstellung [11].

C. Die Methode der Valenzstrukturen

In dieser Methode geht man von einem hypothetischen Molekül aus, bei dem man nicht nur von der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen absieht, sondern auch die Wechselwirkung zwischen den Elektronen eines Atoms und den „fremden“ Kernen (Rümpfen) vernachlässigt. Man baut also das Molekül aus Atomen (oder Ionen) auf, in denen man zusätzlich die Wechselwirkung zwischen den Elektronen vernachlässigt:

$$H^0 = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_i' \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}}. \quad (1a')$$

Der Strich am Summenzeichen besagt, daß in der Summe nur über die jeweils zu einem Kern k gehörenden Valenzelektronen i summiert wird. Auch die Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (1a') ist separierbar. Der Hamiltonoperator des repräsentativen Eielektronenproblems lautet

$$H_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z_k}{r_{ik}} \quad (1b')$$

für das zum Kern k gehörende Elektron i . Die Lösungen der Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (1b') sind als Atomeigenfunktionen $a_k(nl)$, $b_k(nl)$, $c_k(n'l')$ usw. bekannt. In der Methode der Valenzstrukturen baut man also die Molekülfunktionen aus Atomeigenfunktionen auf, also den $1s$, $2s$, $2p$, usw. Um Eielektronenfunktionen mit „Richtungseigenschaften“ zu bekommen, verwendet man auch bisweilen Linearkombinationen der Eigenfunktionen jeweils eines Atoms, sogenannte hybridisierte Bindungseigenfunktionen [10], z. B. die aus $2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ des Kohlenstoffatoms gebildeten tetraedrischen Funktionen a , b , c , d .

Jede Verteilung von Elektronen auf die atomaren Eielektronenzustände (nl), ($n'l'$), \dots der m Atome beschreibt eine Elektronenkonfiguration des Moleküls. Im Unterschied zum atomaren Problem, bei dem man nur Konfigurationen eines Atoms berücksichtigt, werden die Gesamteigenfunktionen (2) unter Verwendung von Atomeigenfunktionen aufgebaut, die zu Konfigurationen verschiedener Atome gehören, die Molekülfunktionen (2) des Methans z. B. aus den oben erwähnten a_1, \dots, d_1 des Kohlenstoffs (Index 1) und den ($1s$)-Funktionen e_2, \dots, h_5 der vier Wasserstoffatome (Index 2 — 5). Die Gesamtheit der 2^n Funktionen $|a_1^+ b_1^+ \dots\rangle^*$ induziert eine im allgemeinen noch reduzible Darstellung Γ_Ω der Produktgruppe $\Omega = \mathfrak{S} \times \mathfrak{T}_R$, mit deren Ausreduktion wir uns nun beschäftigen wollen.

Wir betrachten das Beispiel des Methanmoleküls. Die Gesamtheit der 2^8 Funktionen vom Typ $|a_1^+ b_1^+ \dots e_2^+ \dots h_5^-\rangle$ induziert eine 256-dimensionale Darstellung der Produktgruppe $\Omega = \mathfrak{S} \times \mathfrak{T}_R$, wobei R ein Symmetrieelement der Tetraedergruppe T_d ist. Von diesen 256 Funktionen, die Eigenfunktionen des Operators \mathcal{S}_z mit dem Eigenwert M_S sind, gehören 70 zum Eigenwert $M_S = 0$, je 56 zu $M_S = \pm 1$, je 28 zu $M_S = \pm 2$, je 8 zu $M_S = \pm 3$, je 1 zu $M_S = \pm 4$. In der Theorie der Valenzstrukturen interessiert man sich vorwiegend für die Singulettfunktionen und unter diesen für diejenigen, die sich nach der totalsymmetrischen Darstellung der betreffenden Symmetriegruppe transformieren. Man möchte also in unserem

* Jeder Eielektronenzustand ist nur einfach besetzt, es gibt dann 2^n Möglichkeiten, n Elektronen mit der Spinfunktion α oder β auf die Eielektronenzustände zu verteilen.

speziellen Fall erfahren, wie oft die Darstellungen 1T_j in der reduziblen Darstellung enthalten sind. Diese Zahl ergibt sich aus Formel (12) von [4] zu

$$A_{1,j} = \frac{1}{24} \sum_R \alpha_1^R \chi_j(R).$$

Speziell gilt für die totalsymmetrische Darstellung 1A_1

$$A_{1,1} = \frac{1}{24} \sum_R \alpha_1^R$$

Wenn nur die Rasse der Singulettis interessiert, benötigt man lediglich die α_1^R , also die Zahlen a_1^R und a_3^R . Man braucht deshalb zur Ermittlung der Charaktere

$$\chi(\omega, R) = \dots + a_1^R + a_3^R e^{i\omega} + a_5^R e^{2i\omega} + \dots$$

nur die $a_1^E = 70$ Funktionen mit $M_S = 0^*$ und die $a_3^E = 56$ Funktionen mit $M_S = 1$ in die Transformationstabelle aufzunehmen. Es gibt demzufolge insgesamt $\alpha_1^E = a_1^E - a_3^E = 14$ Singulettfunktionen. Aus diesen 14 Funktionen besteht beim Methan der kanonische Satz [5], das ist die Gesamtheit von ungekreuzten Rumerischen Schemata. Um die Rasse der Singulettzustände in der Methode der Valenzstrukturen zu ermitteln, war es bislang üblich, die durch die Basis der kanonischen Strukturen induzierte Darstellung des betreffenden Moleküls zu ermitteln und auszureduzieren [5]. Dieses Verfahren führt bei ebenen Molekülen schneller zum Ziel, als das oben skizzierte. Bei nicht ebenen Molekülen, wie bei CH_4 , muß man jedoch das Transformationsverhalten der räumlichen Analoga der Rumerstrukturen untersuchen. Dann kann die Aufstellung einer Transformationstabelle einfacher sein und das oben angedeutete Verfahren schneller zum Ziel führen.

Überdies ergibt sich bei Molekülen, die aus sogenannten Sätzen einander äquivalenter Atome bestehen, eine weitere wesentliche Vereinfachung. Von einem äquivalenten Satz wollen wir dann sprechen, wenn die Atome des Satzes bei den Symmetrieoperationen des Moleküls „unter sich bleiben“, d. h. entweder in sich oder andere Mitglieder des Satzes übergehen. Die Moleküle CH_2 , CH_3 , CH_4 , C_2H_4 und C_2H_6 zerfallen z. B. jeweils in zwei äquivalente Sätze, nämlich Kohlenstoffatome einerseits und Wasserstoffatome andererseits. Wir wollen bei diesen Molekülen in dem aus der Chemie der Komplexverbindungen geläufigen Sinne von Zentralatomen und Liganden sprechen. Entfernt man jetzt in einem Gedankenexperiment die Liganden von den Zentralatomen unter Beibehaltung der Molekülsymmetrie, so kann man den Austausch von Elektronen zwischen Zentralatomen einerseits und Liganden andererseits vernachlässigen. Man kann dann etwa beim Beispiel des Methans statt der Basis der oben erwähnten 2^8 Funktionen vom Typ $|a_1^+ b_1^+ \dots d_1^- e_2^- \dots h_5^+ \rangle$ die Basis der ebenfalls $2^4 \times 2^4$ Produktfunktionen vom Typ $|a_1^+ \dots d_1^- \rangle |e_2^- \dots h_5^+ \rangle$ betrachten. Bei Transformationen, die Symmetrieoperationen der Tetraedergruppe entsprechen, bleiben die a_1 , b_1 , c_1 , d_1 und die e_2 , f_3 , g_4 , h_5 unter sich, da sie Funktionen von Atomen sind, die verschiedenen äquivalenten Sätzen angehören. Da sich weiterhin das repräsentative Produkt (vgl. [4]) von $|a_1 b_1 \dots d_1 e_2 \dots h_5 \rangle$ genau so transformiert, wie das Produkt der repräsentativen Produkte von $|a_1 b_1 c_1 d_1 \rangle$ und $|e_2 f_3 g_4 h_5 \rangle$, ist auch das Transformationsverhalten von $|a_1 \dots h_5 \rangle$ und $|a_1 \dots d_1 \rangle |e_2 \dots h_5 \rangle$ gleich und die

* Von diesen genügt die Hälfte, da die Funktionen mit $M_S = 0$ in α und β symmetrisch vorkommen.

Basis der $|a_1 \cdots d_1\rangle |e_2 \cdots h_5\rangle$ induziert dieselbe Darstellung der Produktgruppe Ω , wie die Basis der $|a_1 \cdots d_1 e_2 \cdots h_5\rangle$. Diese Darstellung ist das direkte Produkt der durch die „Faktoren“ $|a_1 \cdots d_1\rangle$ und $|e_2 \cdots h_5\rangle$ einzeln induzierten Darstellungen von Ω . Man kann deshalb jeden „Faktor“ einzeln nach Darstellungen von Ω ausreduzieren, was eine wesentliche Arbeitersparnis bedeutet.

Hinzu kommt, daß die durch die beiden „Faktoren“ induzierte Darstellung gleich ist, sofern die tetraedrischen Zustände a, \dots, d nur mit jeweils einem

Tabelle 1. Vier H-Atome in tetraedrischer Anordnung

| T_a | E | $8 C_3$ | $3 C_2$ | $6 \sigma_d$ | $6 S_4$ | \mathfrak{S}_ω |
|--|---|--|--|--|---|-----------------------|
| $ e_1^+ f_2^+ g_3^+ h_4^+\rangle$ | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | $e^{2i\omega}$ |
| $ e_1^+ f_2^+ g_3^+ h_4^-\rangle$ | 1 | . | . | -1 | . | $e^{i\omega}$ |
| $ e_1^+ f_2^- g_3^+ h_4^+\rangle$ | 1 | . | . | -1 | . | $e^{i\omega}$ |
| $ e_1^+ f_2^- g_3^+ h_4^-\rangle$ | 1 | . | . | . | . | $e^{i\omega}$ |
| $ e_1^- f_2^+ g_3^+ h_4^+\rangle$ | 1 | 1 | . | . | . | $e^{i\omega}$ |
| $ e_1^+ f_2^+ g_3^- h_4^-\rangle$ | 1 | . | 1 | -1 | . | 1 |
| $ e_1^+ f_2^- g_3^- h_4^+\rangle$ | 1 | . | . | . | . | 1 |
| $ e_1^- f_2^+ g_3^- h_4^-\rangle$ | 1 | . | . | . | . | 1 |
| $\chi(\omega, R)$ | $6^* + 4 e^{i\omega} + e^{2i\omega}$ | $e^{i\omega} + e^{2i\omega}$ | $2^* + e^{2i\omega}$ | $-2^* - 2e^{i\omega} - e^{2i\omega}$ | $-e^{2i\omega}$ | |
| a_{2S+1}^R und α_{2S+1}^R | $a_1 = 6$ $\alpha_1 = 2$ $a_3 = 3$ $\alpha_3 = 4$ $a_5 = 1$ $\alpha_5 = 1$ | $a_1 = 0$ $\alpha_1 = -1$ $a_3 = 1$ $\alpha_3 = 0$ $a_5 = 1$ $\alpha_5 = 1$ | $a_1 = 2$ $\alpha_1 = 2$ $a_3 = 0$ $\alpha_3 = -1$ $a_5 = 1$ $\alpha_5 = 1$ | $a_1 = -2$ $\alpha_1 = 0$ $a_3 = -2$ $\alpha_3 = -1$ $a_5 = -1$ $\alpha_5 = -1$ | $a_1 = 0$ $\alpha_1 = 0$ $a_3 = 1$ $\alpha_3 = 0$ $a_5 = -1$ $\alpha_5 = -1$ | |

* Siehe Fußnote S. 357

Elektron besetzt werden. Man kann sich deshalb bei dem vorliegenden Beispiel darauf beschränken, die durch die Ligandenfunktionen induzierte Darstellung von Ω zu ermitteln.

Von den $2^4 = 16$ Funktionen vom Typ $|e_1^+ f_2^+ g_3^+ h_4^-\rangle^*$ gehören 6 zu $M_S = 0$, je 4 zu $M_S = \pm 1$ und je 1 zu $M_S = \pm 2$. Von diesen braucht man nur die Hälfte

* Der Index bezeichnet die Elektronen, die zusätzliche Indizierung der Wasserstoffatome ist überflüssig.

in eine Transformationstabelle (Tab. 1) aufzunehmen. Die Anwendung der Formel (12) aus [4]

$$A_{2S+1, j'} = \frac{1}{h} \sum_R \alpha_{2S+1}^R \chi_{j'}(R)$$

ergibt unter Verwendung der in Tab. 1 angegebenen Größen α_{2S+1}^R , sowie von $h = 24$ für die Tetraedergruppe die folgenden Zahlen $A_{2S+1, j'}$:

$$A_{1,3} = A_{3,4} = A_{5,2} = 1$$

Alle anderen $A_{2S+1, j'} = 0$, dabei steht

$$\begin{array}{llll} j' = 1 & \text{für die Darstellung} & A_1 & \\ = 2 & \text{„ „ „ „} & A_2 & \\ = 3 & \text{„ „ „ „} & E & \\ = 4 & \text{„ „ „ „} & T_1 & \\ = 5 & \text{„ „ „ „} & T_2 & \end{array}$$

Das Ergebnis der Ausreduktion lautet also

$$\Gamma(4H; T_a) = {}^5A_2 + {}^3T_1 + {}^1E.$$

Das Ergebnis bedeutet, daß der Zustand mit zwei Bindungen zwischen den vier Wasserstoffatomen zweifach entartet ist und zur Darstellung E gehört. Der Zustand mit einer Bindung zwischen zwei Wasserstoffatomen ist dreifach entartet (Darstellung T_1) und der Zustand ohne Wasserstoffbindungen gehört zur eindimensionalen antisymmetrischen Darstellung A_2 . Für den Fall des tetravalenten Zustands ($a^1 b^1 c^1 d^1$) des Kohlenstoffs ergibt sich für die Singulettzustände des Methanmoleküls aus dem obigen Ergebnis

$$\Gamma(a^1 b^1 c^1 d^1) = 3 {}^1A_1 + {}^1A_2 + 2 {}^1E + {}^1T_1 + {}^1T_2 + \dots \text{ (höhere Multipletts).}$$

Weiter bekommt man

$$\Gamma(a^2 b^1 c^1) = 3 {}^1A_1 + 2 {}^1A_2 + 5 {}^1E + 7 {}^1T_1 + 8 {}^1T_2 + \dots \text{ (höhere Multipletts)}$$

für den divalenten Zustand ($a^2 b^1 c^1$), sowie

$$\Gamma(a^2 b^2) = {}^1A_1 + {}^1A_2 + 2 {}^1E + {}^1T_1 + {}^1T_2 + \dots \text{ (höhere Multipletts)}$$

für den nullvalenten Zustand ($a^2 b^2$).

Die höheren Multipletts kann man, wenn erwünscht, ebenfalls sofort angeben. Insgesamt bekommt man in Übereinstimmung mit einem von H. VOGÉ [14] auf anderem Wege gefundenen Ergebnis für das Methanmolekül die folgenden Singulett:

$$\Gamma = 7 {}^1A_1 + 4 {}^1A_2 + 9 {}^1E + 9 {}^1T_1 + 10 {}^1T_2.$$

Ähnlich wie oben bei der tetraedrischen Anordnung von vier Wasserstoffatomen, kann man nun Multiplizität und Rasse derjenigen Zustände ermitteln, die ein System von n ($n = 2, \dots, 6$) Wasserstoffatomen annehmen kann. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tab. 2 für die wichtigsten Symmetriefälle angegeben. Wir werden diese Ergebnisse weiter unten noch benötigen.

In Tab. 2 sind bis auf T_a statt I_a , T_1 und T_2 statt F_1 und F_2 die Darstellungssymbole verwendet worden, die in dem Buch „Molecular Vibrations“ von WILSON, DECIUS, CROSS [17] angegeben sind. Während in diesem Buch die

ausgezeichnete Achse stets die z -Achse ist, ist hier das Koordinatensystem so gewählt, daß die Zentralatome (vgl. Abschn. D) stets auf der z -Achse liegen. Abweichungen in der Bezeichnung der Symmetrieelemente treten immer dann auf, wenn — wie bei C_{2v} und C_{2h} — diese Achsen nicht zusammenfallen. In diesen Fällen ist die Bezeichnung der Symmetrieelemente durch die in der Tabelle ebenfalls angegebenen Transformationseigenschaften der Koordinaten x, y, z festgelegt. In anderen Fällen (z. B. D_{2h}) benötigt man zur Erklärung des Ausreduktionsergebnisses zusätzliche Angaben über die Orientierung des Moleküls, z. B. die Angabe der Molekülebene ME . Einige der in Tab. 2 angegebenen Ergebnisse sind

Tabelle 2. Die Zustände symmetrischer Anordnungen von Wasserstoffatomen

| | |
|--------------------------|--|
| $n = 2 \quad (2^2 = 4)$ | |
| $D_{\infty h}$ | $\Gamma = {}^3\Sigma_u^+ + {}^1\Sigma_g^+$ |
| C_{2h} | $\Gamma = {}^3B_u + {}^1A_g \quad (ME = \sigma_{xz}, x: B_u, z: B_u)$ |
| C_{2v} | $\Gamma = {}^3B_2 + {}^1A_1 \quad (ME = \sigma_{xz}, x: A_1, z: B_2)$ |
| $n = 3 \quad (2^3 = 8)$ | |
| $D_{\infty h}$ | $\Gamma = {}^4\Sigma_u^+ + {}^2\Sigma_u^+ + {}^2\Sigma_g^+$ |
| $C_{\infty v}$ | $\Gamma = {}^4\Sigma^+ + 2{}^2\Sigma^+$ |
| D_{3h} | $\Gamma = {}^4A_2' + {}^2E'$ |
| C_{3v} | $\Gamma = {}^4A_2 + {}^2E \quad (D_{3h})$ |
| C_{2v} | $\Gamma = {}^4B_2 + {}^2B_2 + {}^2A_1 \quad (D_{3h}; ME = \sigma_{yz})$ |
| $n = 4 \quad (2^4 = 16)$ | |
| T_d | $\Gamma = {}^5A_2 + {}^3T_1 + {}^1E$ |
| D_{4h} | $\Gamma = {}^5B_{1g} + {}^3E_u + {}^3A_{2g} + {}^1B_{1g} + {}^1A_{1g}$ |
| C_{4v} | $\Gamma = {}^5B_1 + {}^3E + {}^3A_2 + {}^1B_1 + {}^1A_1 \quad (D_{4h})$ |
| C_{3v} | $\Gamma = {}^5A_2 + {}^3E + {}^3A_2 + {}^1E \quad (T_d)$ |
| D_{2d} | $\Gamma = {}^5B_1 + {}^3E + {}^3A_2 + {}^1B_1 + {}^1A_1 \quad (T_d, D_{4h})$ |
| D_{2h} | $\Gamma = {}^5A_g + {}^3B_{2g} + {}^3B_{1u} + {}^3B_{3u} + 2{}^1A_g \quad (ME = \sigma_{xz})$ |
| $n = 5 \quad (2^5 = 32)$ | |
| D_{5h} | $\Gamma = {}^6A_1' + {}^4E_1' + {}^4E_2' + {}^2E_1' + {}^2E_2' + {}^2A_1'$ |
| C_{3v} | $\Gamma = {}^6A_2 + {}^4E' + 2{}^4A_2 + 2{}^2E' + {}^2A_2$ |
| $n = 6 \quad (2^6 = 64)$ | |
| O_h | $\Gamma = {}^7A_{2u} + {}^5T_{2g} + {}^5E_u + {}^3T_{1g} + {}^3T_{1u} + {}^3E_u + {}^3A_{2u} + {}^1T_{2g} + {}^1A_{1u} + {}^1A_{1g}$ |
| D_{6h} | $\Gamma = {}^7B_{1u} + {}^5E_{2g} + {}^5E_{1u} + {}^5A_{1g} + {}^3E_{2g} + 2{}^3E_{1u} + 2{}^3B_{1u} + {}^3A_{2g} + {}^1E_{2g} + {}^1B_{2u} + 2{}^1A_{1g}$ |
| D_{3d} | $\Gamma = {}^7A_{2u} + {}^5E_g + {}^5E_u + {}^5A_{1g} + {}^3E_g + 2{}^3E_u + 2{}^3A_{2u} + {}^3A_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1u} + 2{}^1A_{1g}$ |
| D_{3h} | $\Gamma = {}^7A_2'' + {}^5E'' + {}^5E'' + {}^5A_1' + {}^3E' + 2{}^3E'' + 2{}^3A_2'' + {}^3A_2' + {}^1E' + {}^1A_1'' + 2{}^1A_1'$ |

mit Hilfe von Korrelationstabellen (s. das eben zitierte Buch) aus Ergebnissen für Obergruppen gewonnen worden. Die entsprechenden Obergruppen sind dann (in Klammern) angegeben. Weitere Ergebnisse, z. B. für $n = 6$, D_{4h} aus $n = 6$, O_h , können ebenfalls durch Korrelation zwischen Ober- und Untergruppen gewonnen werden.

Wir hatten beim Methanproblem festgestellt, daß der totalsymmetrische Singulettzustand 1A_1 insgesamt dreimal vorkommt, wenn man nur den tetravalenten Zustand ($a^1 b^1 c^1 d^1$) des Kohlenstoffs berücksichtigt. Man hat also, wenn man die Energie des Grundzustands berechnen will, ein Säkularproblem dritten Grades zu lösen. Ein Blick auf Tab. 2 zeigt, daß man entsprechend für CH_2 ($a^1 b^1$), planares

und pyramidales CH_3 ($a^1 b^1 c^1$) je ein Säkularproblem zweiten Grades bekommt, wenn die einander gleichwertigen Zustände a , b bzw. a , b , c mit jeweils einem Elektron besetzt werden [14].

D. Die Theorie der Spinvalenz

In dieser Theorie [7] nimmt man die inneratomaren Wechselwirkungen als groß gegenüber den zwischenatomaren an, untersucht also die Wechselwirkungen „fertiger Atome“.

$$\mathbf{H}^0 = \sum_k \mathbf{H}_k \quad (1a'')$$

$$\mathbf{H}_k = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) - \sum_i \frac{Z_k}{r_{ik}} + \sum_{i>j} \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \quad (1b'')$$

Dabei wird nur über die zum Kern k gehörenden Valenzelektronen i , j aufsummiert. Da hier bereits in 0.Näherung ein Teil der Wechselwirkung zwischen den Elektronen berücksichtigt wird, ist die Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (1a'') nicht mehr separierbar in dem Sinne, daß wir, wie bisher, ein repräsentatives Einelektronenproblem angeben könnten. Insofern ist das eingangs erwähnte Schema auf die Theorie der Spinvalenz nicht anzuwenden. Dennoch ist die Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (1a'') „teilweise separierbar“, wie aus der obigen Schreibweise bereits hervorgeht. Die Lösungen der Schrödingergleichung mit dem Hamiltonoperator (1b'') sind als Termfunktionen der freien Atome bekannt*. Die Eigenwerte von \mathbf{H}_k sind $(2S_k + 1)(2L_k + 1)$ -fach entartet. Zu einem Eigenwert von \mathbf{H}^0 gehören deshalb

$$g = \prod_k (2S_k + 1)(2L_k + 1)$$

verschiedene Eigenfunktionen. Man muß also vor einer Störungsrechnung mit dem Störoperator \mathbf{H}' , der die Summe der Wechselwirkungen zwischen einem Elektron und den jeweils „fremden“ Kernen und Elektronen enthält, auch hier zunächst die richtigen Linearkombinationen 0.Näherung aufsuchen, die ebenfalls zu irreduziblen Darstellungen der Produktgruppe \mathcal{Q} des Moleküls gehören müssen. Dazu ist es nützlich zu wissen, welche irreduziblen Darstellungen ${}^{2S+1}I_j$ überhaupt vorkommen können.

Das Problem, die Zustände eines Moleküls zu ermitteln, die entstehen, wenn zwei (oder mehrere) Atome zur Wechselwirkung kommen, ist für den Fall linearer Moleküle (Symmetrie $D_{\infty h}$ bzw. $C_{\infty v}$) von E. WIGNER und E. E. WITMER gelöst worden [15]. So entstehen z. B. aus zwei Atomen im 2S -Zustand die Molekülzustände ${}^1\Sigma_g^+$ und ${}^3\Sigma_u^+$, während aus zwei Atomen im 4S -Zustand die Molekülzustände ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^3\Sigma_u^+$, ${}^5\Sigma_g^+$ und ${}^7\Sigma_u^+$ entstehen. Die Zahl der Molekülzustände nimmt mit g , also mit der Zahl k der an der Molekülbildung beteiligten Atome und wachsenden Werten der Quantenzahlen L bzw. S rasch zu. Für ein Molekül, das aus zwei Atomen im 3P -Zustand aufgebaut wird, bekommt man bereits 18 Molekülzustände ${}^{2S+1}I_j$. Wir wollen deshalb die Erweiterung der Regeln von E. WIGNER und E. E. WITMER auf den Fall nichtlinearer Moleküle, mit der wir uns nachstehend beschäftigen, nur für die Hydride der leichten Atome** durchführen.

* Wir wollen für die freien Atome Russell-Saunders-Kopplung annehmen.

** Die Voraussetzung der Russell-Saunders-Kopplung ist nur für leichte Atome eine gute Annahme.

Zu diesem Zweck teilen wir das Molekül abermals in Sätze äquivalenter Atome auf und entfernen die Atome voneinander, wobei die Molekülsymmetrie erhalten bleibt. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen, die bei einer Verringerung der Kernabstände eintritt, denken wir uns unterteilt. Zuerst schalten wir die Wechselwirkung zwischen den Atomen innerhalb der äquivalenten Sätze ein, danach erst die Wechselwirkung zwischen Atomen verschiedener äquivalenter Sätze. Wir bestimmen also zunächst die Zustände von hypothetischen Teilmolekülen, die jeweils aus Atomen eines äquivalenten Satzes bestehen und „koppeln“ daraufhin die Zustände der Teilmoleküle zu denen des Moleküls. Diese Reihenfolge der Wechselwirkungen ist für die gruppentheoretische Betrachtung belanglos. Sie hat jedoch den Vorteil, daß man die Zustände für die Teilmoleküle gewissermaßen vorrätig hat. Man kann dann aus ihnen ebenso einfach die Zustände verschiedener Moleküle ermitteln, wie man aus den äquivalenten Sätzen verschiedene Moleküle aufbaut. Das erspart eine umständliche Tabellierung der Molekülzustände für jede mögliche Kombination von Atomtermen und Molekülsymmetrie. Es kann nämlich die Kombination von Atomen in bestimmten Atomzuständen für verschiedene Molekülsymmetrien zu einem unterschiedlichen Ergebnis führen. So bekommt man beispielsweise aus drei Atomen im 2S_g -Zustand und einem Atom im 4S_u -Zustand bei einem Molekül der Symmetrie C_{3v} einen totalsymmetrischen Singulettzustand, nicht aber bei einem Molekül mit der Symmetrie D_{3h} .

Wir nehmen zur weiteren Vereinfachung der Diskussion an, daß das Molekül aus zwei äquivalenten Sätzen aufgebaut werden kann, daß alle Wasserstoffatome einen äquivalenten Satz bilden und daß der zweite Satz entweder aus einem Zentralatom oder aus Atomen in linearer Anordnung $D_{\infty h}$ besteht. Diese Bedingungen treffen für die meisten Hydride leichter Atome zu. Dann können wir für das aus Wasserstoffatomen bestehende Teilmolekül die Ergebnisse aus Abschnitt C übernehmen, weil für Atome mit einem Valenzelektron die Theorie der Spinvalenz mit der Theorie der Valenzstrukturen identisch ist. Für den zweiten Satz äquivalenter Atome können wir im ersten Fall (nur ein Zentralatom) die Ergebnisse der (*LI*)-Methode*, im zweiten Fall (linear angeordnete Zentralatome) die Ergebnisse von E. WIGNER und E. E. WITMER [15] verwenden.

1. Nur ein Zentralatom

Nahezu alle der infrage kommenden Molekülsymmetrien gehören zu den Symmetriegruppen O_h , D_{6h} , D_{5h} oder deren Untergruppen. Um also zu erfahren, welche Terme ${}^{2S+1}I_J$ aus den Termen ${}^{2S+1}L_\sigma$ des Zentralatoms** in einem Feld mit der Molekülsymmetrie entstehen, genügt es, die durch die Quantenzahlen L und σ bezeichneten Darstellungen der Kugeldrehspiegelgruppe nach irreduziblen Darstellungen der Untergruppen O_h , D_{6h} und D_{5h} auszureduzieren. Das Ergebnis dieser Ausreduktion (vgl. [3]) ist in Tab. 3 angegeben. Für alle Untergruppen von O_h , D_{6h} und D_{5h} bekommt man das Ergebnis der Ausreduktion mit Hilfe der in [17] angegebenen Korrelationstabellen.

Als Beispiel wollen wir die Molekülzustände von CH_2 (C_{2v}), CH_3 (C_{3v}) und CH_4 (T_d) ermitteln, wobei wir im Anschluß an G. NORDHEIM-PÖSCHL [12] nur die

* Diese Bezeichnung wurde in [4] für die Methode des schwachen Komplexfelds vorgeschlagen.

** $\sigma = g$ steht für gerade, $\sigma = u$ für ungerade Terme.

Tabelle 3. Ausreduktion von Darstellungen der Kugeldrehspiegelgruppe nach irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppen O_h , D_{6h} und D_{5h}

| | O_h | D_{6h} | D_{5h} |
|-------|----------------------------------|--|---|
| S_g | A_{1g} | A_{1g} | A'_1 |
| P_g | T_{1g} | $A_{2g} + E_{1g}$ | $A'_2 + E'_1$ |
| D_g | $E_g + T_{2g}$ | $A_{1g} + E_{1g} + E_{2g}$ | $A'_1 + E'_1 + E'_2$ |
| F_g | $A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$ | $A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + E_{1g} + E_{2g}$ | $A'_2 + E'_1 + E'_2 + E''_2$ |
| G_g | $A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$ | $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_{1g} + 2 E_{2g}$ | $A'_1 + E'_1 + E''_1 + E'_2 + E''_2$ |
| S_u | A_{1u} | A_{1u} | A''_1 |
| P_u | T_{1u} | $A_{2u} + E_{1u}$ | $A''_2 + E''_1$ |
| D_u | $E_u + T_{2u}$ | $A_{1u} + E_{1u} + E_{2u}$ | $A''_1 + E''_1 + E''_2$ |
| F_u | $A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$ | $A_{2u} + B_{1u} + B_{2u} + E_{1u} + E_{2u}$ | $A''_2 + E''_1 + E''_2 + E''_2$ |
| G_u | $A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$ | $A_{1u} + B_{1u} + B_{2u} + E_{1u} + 2 E_{2u}$ | $A''_1 + E''_1 + E''_1 + E''_2 + E''_2$ |

beiden Terme 3P_g ($s^2 p^2$) und 5S_u ($s p^3$) des Kohlenstoffs berücksichtigen. Diese Atomterme gehen, wie man mit Hilfe von Tab. 3 und der Korrelation

$$D_{5h} \rightarrow C_{2v}, D_{6h} \rightarrow C_{3v}, O_h \rightarrow T_d$$

feststellt, in einem Feld mit der Symmetrie C_{2v} , C_{3v} und T_d in die folgenden Terme des Zentralions über:

$$\begin{aligned} {}^5A_2 + {}^3A_2 + {}^3B_1 + {}^3B_2 & (C_{2v}) \\ {}^5A_2 + {}^3A_2 + {}^3E & (C_{3v}) \\ {}^5A_2 + {}^3T_1 & (T_d). \end{aligned}$$

Um die daraus entstehenden Molekülzustände zu bekommen, bildet man das direkte Produkt (Tab. 2) mit:

$$\begin{aligned} {}^3B_2 + {}^1A_1 & (C_{2v}) \\ {}^4A_2 + {}^2E & (C_{3v}) \\ {}^5A_2 + {}^3T_1 + {}^1E & (T_d). \end{aligned}$$

Man erhält so die folgenden Molekülzustände mit kleiner Multiplizität:

$$\begin{aligned} CH_4: & 2 {}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_1 + {}^1T_2 + \dots \\ CH_3: & 3 {}^2A_1 + {}^2A_2 + 3 {}^2E + \dots \\ CH_2: & {}^1A_1 + {}^1B_1 + {}^1A_2 + 3 {}^3B_1 + \dots \end{aligned}$$

2. Mehrere linear angeordnete Zentralatome

Um die von E. WIGNER und E. E. WITMER ermittelten Ergebnisse für unseren Zweck verwerten zu können, müssen wir noch die Korrelation zwischen der Gruppe $D_{\infty h}$ und den interessierenden Symmetriegruppen aufsuchen. Das Ergebnis der Ausreduktion ist in Tab. 4 enthalten. Die linear angeordneten „Zentralatome“ liegen stets auf der z-Achse: $C_\varphi = C_\varphi^z$, auch wenn, wie bei C_{2h} und C_{2v} , diese Achse keine Symmetrieachse des Moleküls ist (s. oben).

Als Beispiel betrachten wir die Moleküle C_2H_2 ($D_{\infty h}$), C_2H_4 (D_{2h}) und C_2H_6 (D_{3d}). Wir wollen die totalsymmetrischen Singulets ermitteln, die aus der Kombination von zwei, bzw. vier, bzw. sechs Wasserstoffatomen im 2S -Zustand und

zwei Kohlenstoffatomen im 3P_g ($s^2 p^2$)-Zustand hervorgehen. Die Zustände des aus Wasserstoffatomen aufgebauten Teilmoleküls entnehmen wir abermals Tab. 2:

$${}^3\Sigma_u^+ + {}^1\Sigma_g^+ \quad (D_{\infty h})$$

$${}^5A_g + {}^3B_{2g} + {}^3B_{1u} + {}^3B_{3u} + 2 {}^1A_g \quad (D_{2h})$$

$${}^7A_{2u} + {}^5E_g + {}^5E_u + {}^5A_{1g} + {}^3E_g + 2 {}^3E_u + 2 {}^3A_{2u} + {}^3A_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1u} + 2 {}^1A_{1g} \quad (D_{3d})$$

Die 18 Zustände eines Moleküls, das aus der Kombination zweier Atome im 3P -Zustand entsteht, entnehmen wir den Angaben von E. WIGNER und E. E. WITMER [15]. Sie sind in Tab. 5 links (unter $D_{\infty h}$) eingetragen. Aus diesen Zuständen entstehen im Feld der Symmetrie D_{2h} bzw. D_{3d} die in den entsprechenden Spalten eingetragenen Zustände. Man bekommt sie mit Hilfe von Tab. 4.

Tabelle 4. Korrelation zwischen der Gruppe $D_{\infty h}$ und einigen Symmetriegruppen

| $D_{\infty h}$ | Σ_g^+ | Σ_u^- | Σ_g^- | Σ_u^+ | Π_g | Π_u | Δ_g | Δ_u | Φ_g | Φ_u | Γ_g | Γ_u |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| D_{6h} $C_{\varphi} = C_6^z$ | A_{1g} | A_{1u} | A_{2g} | A_{2u} | E_{1g} | E_{1u} | E_{2g} | E_{2u} | B_{1g} B_{2g} | B_{1u} B_{2u} | E_{2g} | E_{2u} |
| D_{3d} $C_{\varphi} = C_3^z$ | A_{1g} | A_{1u} | A_{2g} | A_{2u} | E_g | E_u | E_g | E_u | A_{1g} A_{2g} | A_{1u} A_{2u} | E_g | E_u |
| D_{3h} $C_{\varphi} = C_3^z$ | A'_1 | A'_1 | A'_2 | A''_2 | E'' | E' | E' | E'' | A''_1 A''_2 | A'_1 A'_2 | E' | E'' |
| C_{3v} $C_{\varphi} = C_3^z$ | A_1 | A_2 | A_2 | A_1 | E | E | E | E | A_1 A_2 | A_1 A_2 | E | E |
| D_{4h} $C_{\varphi} = C_4^z$ | A_{1g} | A_{1u} | A_{2g} | A_{2u} | E_g | E_u | B_{1g} B_{2g} | B_{1u} B_{2u} | E_g | E_u | A_{1g} A_{2g} | A_{1u} A_{2u} |
| D_{2d} $C_{\varphi} = C_2^z$ | A_1 | B_1 | A_2 | B_2 | E | E | B_1 B_2 | A_1 A_2 | E | E | A_1 A_2 | B_1 B_2 |
| D_{2h} $C_{\varphi} = C_2^z$ | A_g | A_u | B_{1g} | B_{1u} | B_{2g} B_{3g} | B_{2u} B_{3u} | A_g B_{1g} | A_u B_{1u} | B_{2g} B_{3g} | B_{2u} B_{3u} | A_g B_{1g} | A_u B_{1u} |
| C_{2h} $C_{\varphi} = C_{\varphi}^z$ $C_2 = C_2^y$ | A_g | A_u | B_g | B_u | A_g B_g | A_u B_u | A_g B_g | A_u B_u | A_g B_g | A_u B_u | A_g B_g | A_u B_u |
| C_{2v} $C_{\varphi} = C_{\varphi}^z$ $C_2 = C_2^x$ | A_1 | A_2 | B_1 | B_2 | A_2 B_2 | A_1 B_1 | A_1 B_1 | A_2 B_2 | A_2 B_2 | A_1 B_1 | A_1 B_1 | A_2 B_2 |

Bildet man jetzt das direkte Produkt der zu den beiden Zentralatomen gehörenden Darstellung mit der oben angegebenen, zu den Wasserstoffatomen gehörenden Darstellung, so bekommt man für C_2H_2 insgesamt 4, für C_2H_4 14 und für C_2H_6 22 totalsymmetrische Singulettts. Die Herkunft dieser Singulettts ist in den einzelnen Spalten angegeben. Die Ergebnisse stimmen in einigen Fällen mit denen von G. NORDHEIM-PÖSCHL überein, in anderen, wie z. B. beim CH_3 , C_2H_4 und C_2H_6 , weichen sie ab.

Ähnlich wie oben bestimmt man mit Hilfe der Tab. 2 — 4 die in der Theorie der Spinvalenz interessierenden Molekülzustände der anderen nichtlinearen Hydride leichter Atome.

E. Molekülstruktur in der Theorie der Spinvalenz

Um eine Erklärung der Molekülgestalt im Rahmen der Theorie der Spinvalenz haben sich vor allem G. NORDHEIM-PÖSCHEL [12] und K. ARTMANN [1, 2] bemüht. In diesem Abschnitt soll versucht werden, ohne Rechnung, d. h. nur mit den oben besprochenen Methoden, zu Aussagen über die Molekülstruktur der Hydride zu kommen.

Zu diesem Zweck wollen wir zunächst annehmen, daß der Grundzustand der betrachteten Moleküle ein totalsymmetrischer Zustand A_1 mit möglichst geringer Multiplizität ($S = 0$ bei gerader Anzahl von Valenzelektronen, $S = 1/2$ bei ungerader Anzahl) ist. Diese Annahme wird in vielen Fällen durch das Experiment

Tabelle 5. Die aus der Atomkombination ${}^3P + {}^3P$ in Feldern der Symmetrie $D_{\infty h}$, D_{2h} und D_{3d} hervorgehenden Molekülterme

| $D_{\infty h}$ | | D_{2h} | | D_{3d} | |
|---------------------|---|-------------------------|----|-----------------|----|
| $2\ {}^1\Sigma_g^+$ | 2 | $2\ {}^1A_g$ | 4 | $2\ {}^1A_{1g}$ | 4 |
| $1\ \Sigma_u^-$ | . | $1\ A_u$ | . | $1\ A_{1u}$ | 1 |
| $1\ \Pi_g$ | . | $1\ B_{2g} + 1\ B_{3g}$ | . | $1\ E_g$ | 1 |
| $1\ \Pi_u$ | . | $1\ B_{2u} + 1\ B_{3u}$ | . | $1\ E_u$ | . |
| $1\ \Delta_g$ | . | $1\ A_g + 1\ B_{1g}$ | 2 | $1\ E_g$ | 1 |
| | | | | | |
| $2\ {}^3\Sigma_u^+$ | 2 | $2\ {}^3B_{1u}$ | 2 | $2\ {}^3A_{2u}$ | 4 |
| $3\ \Sigma_g^-$ | . | $3\ B_{1g}$ | . | $3\ A_{2g}$ | 1 |
| $3\ \Pi_g$ | . | $3\ B_{2g} + 3\ B_{3g}$ | 1 | $3\ E_g$ | 1 |
| $3\ \Pi_u$ | . | $3\ B_{2u} + 3\ B_{3u}$ | 1 | $3\ E_u$ | 2 |
| $3\ \Delta_u$ | . | $3\ A_u + 3\ B_{1u}$ | 1 | $3\ E_u$ | 2 |
| | | | | | |
| $2\ {}^5\Sigma_g^+$ | . | $2\ {}^5A_g$ | 2 | $2\ {}^5A_{1g}$ | 2 |
| $5\ \Sigma_u^-$ | . | $5\ A_u$ | . | $5\ A_{1u}$ | . |
| $5\ \Pi_g$ | . | $5\ B_{2g} + 5\ B_{3g}$ | . | $5\ E_g$ | 1 |
| $5\ \Pi_u$ | . | $5\ B_{2u} + 5\ B_{3u}$ | . | $5\ E_u$ | 1 |
| $5\ \Delta_g$ | . | $5\ A_g + 5\ B_{1g}$ | 1 | $5\ E_g$ | 1 |
| | 4 | | 14 | | 22 |

gestützt, obwohl durch das Theorem von H. A. JAHN und E. TELLER [9] nur eine Entartung des Molekülgrundzustands ausgeschlossen wird. Dann tragen offenbar alle Zustände der Zentralatomgesamtheit, die, mit Zuständen des aus Wasserstoffatomen bestehenden Teilmoleküls kombiniert, einen Molekülzustand der Rasse 1A_1 (bzw. 2A_1) ergeben, zur Molekülbildung bei (vgl. Tab. 5), am meisten jedoch diejenigen Zustände ${}^{n+1}X$ (bzw. ${}^{n+2}X$), bei denen zur Bindung der n Wasserstoffatome gerade n ungepaarte Spins vorhanden sind, deren Multiplizität also $n + 1$ (bzw. $n + 2$) ist. Alle etwaigen „überschüssigen“ Spinvalenzen müssen sich innerhalb der Zentralatomgesamtheit absättigen, da sonst insgesamt kein Singulett (bzw. Dublett)-Zustand resultiert. Der Zustand maximaler Multiplizität ${}^{n+1}Y$ der Gesamtheit der n Wasserstoffatome ist uns für die verschiedenen Symmetriefälle aus Tab. 2 bekannt. Er wird im allgemeinen von den ${}^{n+1}X$ verschieden sein. Wenn nun aber, wie in der Theorie der Spinvalenz angenommen wird [7], die Zustände ${}^{n+1}X$ ausschlaggebend für die Molekülbildung sind, so muß sich offenbar die Symmetrie des Gesamtmoleküls soweit erniedrigen, bis mindestens einer der

Zustände ${}^{n+1}X$ gleich ${}^{n+1}Y$ ist; nur dann enthält das direkte Produkt die Darstellung 1A_1 , d. h. nur dann kann einer der Zustände ${}^{n+1}X$ zur Stabilisierung des Grundzustands beitragen.

Beispielsweise ist für die Bildung eines Moleküls vom Typ XH_3 der Zustand 4X des Zentralatoms X entscheidend, also der Atomterm 4P_g (sp^2) bei C^+ und der Atomterm 4S_u ($s^2 p^3$) bei N . Andererseits ist 4Y für die Gesamtheit von drei Wasserstoffatomen nach Tab. 2 gleich ${}^4A'_2$ bei planarer Symmetrie (D_{3h}), jedoch gleich 4A_2 bei pyramidalen Symmetrie (C_{3v}). Aus dem Atomterm 4P_g geht nun bei planarer Symmetrie ein Zustand der Rasse ${}^4A'_2$ hervor, während aus dem Atomterm 4S_u ein Zustand der Rasse ${}^4A''_1$ wird:

| | D_{3h} | C_{3v} |
|---------|----------------------|-----------|
| 4X | ${}^4A'_2 + {}^4E''$ | |
| | ${}^4A''_1$ | 4A_2 |
| 4Y | ${}^4A'_2$ | 4A_2 |

Im letzten Fall muß man also die Symmetrie weiter (bis auf C_{3v}) erniedrigen, um zu einer Übereinstimmung von 4Y und 4X zu kommen. Das heißt, während das Molekül CH_3^+ planare Gestalt haben sollte, sollte NH_3 im Grundzustand pyramidale Struktur annehmen. In den folgenden Tab. 6 und 7 ist das Ergebnis ent-

Tabelle 6. Totalsymmetrische Molekülzustände mit maximaler Anzahl von Bindungen und kleinster Multiplizität (ein Zentralatom)

| Hydrid | Zahl der X-H-Bindg. | ${}^{n+1}X$ | Totalsym. Zustände |
|----------|---------------------|-------------|-----------------------------------|
| BeH_2 | 2 | 3P_u | $D_{\infty h}$: ${}^1\Sigma_g^+$ |
| BH_3 | 3 | 4P_g | D_{3h} : ${}^1A'_1$ |
| CH_2 | 2 | 3P_g | $D_{\infty h}$: — |
| NH_2^+ | | | C_{2v} : 1A_1 |
| CH_3 | 3 | 5S_u | D_{3h} : — |
| | | | C_{3v} : 2A_1 |
| BH_4^- | 4 | 5S_u | D_{4h} : — |
| CH_4 | | | T_d : 1A_1 |
| NH_4^+ | | | |
| NH_2 | 2 | 4S_u | $D_{\infty h}$: — |
| | | | C_{2v} : — |
| NH_3 | 3 | 4S_u | D_{3h} : — |
| H_3O^+ | | | C_{3v} : 1A_1 |
| H_2O | 2 | 3P_g | $D_{\infty h}$: — |
| | | | C_{2v} : 1A_1 |

sprechender Überlegungen für eine Reihe von Hydriden mit ein und zwei Zentralatomen mitgeteilt. In diesen Tabellen ist neben der Molekülformel die Anzahl der X—H-Bindungen bzw. das (ungefähre) Strichsymbol angegeben, daneben die entsprechenden Ursprungsterme ${}^{n+1}X$ der Zentralatomgesamtheit für die totalsymmetrischen Molekülzustände bei den verschiedenen Symmetriefällen, anschließend die Zahl der entstehenden totalsymmetrischen Molekülzustände.

Demzufolge sollte BeH_2 linear sein, für CH_2 , NH_2^+ und H_2O wird jedoch gewinkelte Struktur nahegelegt. BH_3 und CH_3^+ sollten planar, dagegen CH_3 , NH_3 und H_3O^+ pyramidal sein. Ebenso wird für die Moleküle BH_4^- , CH_4 und NH_4^+ die planare Gestalt ausgeschlossen und Tetraederstruktur nahegelegt. Für NH_2 bekommt man weder in der linearen noch in der gewinkelten Form einen totalsymmetrischen Dublettzustand. Wenn man weniger Bindungen als die maximale Anzahl zuläßt, gibt es weitere totalsymmetrische Molekülzustände geringster Multiplizität eventuell schon bei höherer Symmetrie. Zum Beispiel könnte das Molekül CH_3 mit nur zwei $C-H$ -Bindungen aus dem 3P_g -Zustand des Kohlenstoffs entstehen, und man bekommt dann bereits bei planarer Symmetrie einen totalsymmetrischen Dublettzustand $^2A_1'$.

Auch bei den Hydriden mit zwei Zentralatomen werden bis auf H_2O_2 (das nicht linear ist) die tatsächlich gefundenen Molekülsymmetrien nahegelegt. So

Tabelle 7. *Totalsymmetrische Molekülzustände (Singulettis) mit maximaler Anzahl von Wasserstoffbindungen (zwei Zentralatome)*

| Hydrid | Strichformel | $n+1X$ | Totalsym. Zustände |
|----------|------------------------------------|--|---|
| B_2H_6 | $\geq B \quad B \leq$ | $^7\Sigma_u^+ (^4P_g + ^4P_g)$ | D_{6h} : — D_{3d} : $2 \ ^1A_{1g}$ D_{3h} : $2 \ ^1A_1'$ $D_{\infty h}$: $2 \ ^1\Sigma_g^+$ |
| C_2H_2 | $-C-C-$ $-C \equiv C -$ | $^3\Sigma_u^+ (^3P_g + ^3P_g)$ $^3\Sigma_u^+ (^5S_u + ^5S_u)$ | $D_{\infty h}$: $1 \ \Sigma_g^+$ D_{4h} : $1 \ A_{1g}$ |
| C_2H_4 | $> C \quad C <$ $> C = C <$ | $^5\Delta_g (^3P_g + ^3P_g)$ $^5\Sigma_u^- + ^5\Delta_g (^3P_g + ^3P_g)$ $^5\Sigma_g^+ + ^5\Delta_g (^3P_g + ^3P_g)$ $^5\Sigma_g^+ (^5S_u + ^5S_u)$ | D_{2d} : $2 \ ^1A_1$ D_{2h} : $3 \ ^1A_g$ D_{4h} : — D_{2d} : — D_{2h} : $1 \ A_g$ |
| C_2H_6 | $\geq C-C \leq$ | $^7\Sigma_u^+ (^5S_u + ^5S_u)$ | D_{6h} : — D_{3d} : $1 \ A_{1g}$ D_{3h} : $1 \ A_1$ |
| N_2H_4 | $> N-N <$ | $^5\Sigma_g^+ (^4S_u + ^4S_u)$ | D_{4h} : — D_{2d} : — D_{2h} : $1 \ A_{1g}$ |
| H_2O_2 | $-O-O-$ | $^3\Sigma_u^+ (^3P_g + ^3P_g)$ | $D_{\infty h}$: $2 \ ^1\Sigma_g^+$ |

sind beispielsweise bei B_2H_6 und C_2H_6 die Molekülsymmetrien D_{3d} und D_{3h} „gleichberechtigt“, bei C_2H_4 und N_2H_4 sollte jedoch die planare Form (D_{2h}) gegenüber der Symmetrie D_{2d} (bei der die beiden CH_2 -Gruppen gegeneinander um 90° verdreht sind) bevorzugt sein. Hier gilt, daß man, wenn man bei gleicher (maximaler) Zahl von $X-H$ -Bindungen weniger Bindungen zwischen den Zentralatomen als maximal möglich zuläßt, bereits bei höherer Symmetrie durchweg einen oder mehrere totalsymmetrische Molekülzustände geringster Multiplizität bekommt (vgl. C_2H_4 in Tab. 7). Es wäre also denkbar, daß solchen angeregten Molekülzuständen mit weniger als der maximalen Zahl von Bindungen eine andere Molekülsymmetrie als dem Molekülgrundzustand zukommt.

Abschließend sei die Bemerkung erlaubt, daß man, wie die Betrachtungen des letzten Abschnitts zeigen, auch im Rahmen der vorwiegend von H. HETTLER und Mitarbeitern entwickelten Theorie der Spinvalenz die räumliche Struktur vieler Moleküle bereits auf elementarer Stufe verstehen kann.

Literatur

- [1] ARTMANN, K.: Z. Naturforsch. **1**, 426 (1946).
- [2] — Z. Elektrochem. **61**, 860 (1957).
- [3] BETHE, H. A.: Ann. Physik, 5. Folge **3**, 133 (1929).
- [4] HANSEN, K. H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 159 (1963).
- [5] HARTMANN, H.: Theorie der chemischen Bindung, S. 154 ff. und S. 185 ff. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954.
- [6] HEISENBERG, W.: Z. Physik **39**, 499 (1926).
- [7] HEITLER, H.: Handbuch der Radiologie VI, Teil 2, 485 (1934).
- [8] HUND, F.: Z. Physik **63**, 719 (1930).
- [9] JAHN, H. A., and E. TELLER: Proc. Roy. Soc. A, **161**, 220 (1937).
- [10] KIMBALL, G.: J. chem. Physics **8**, 188 (1940).
- [11] KOTANI, M., K. OHNO and K. KAYAMA: In: Handbuch der Physik, Bd. XXXVII/2 Moleküle II, S. 43. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1961.
- [12] NORDHEIM-PÖSCHL, G.: Ann. Physik [5] **26**, 258 (1936).
- [13] SLATER, J. C.: Physic. Rev. **34**, 1293 (1929).
- [14] VOGE, H.: J. chem. Physics **4**, 581 (1936).
- [15] WIGNER, E., und E. E. WITMER: Z. Physik **51**, 859 (1928).
- [16] — Gruppentheorie und ihre Anwendung auf die Quantenmechanik der Atomspektren. Braunschweig: Vieweg 1931.
- [17] WILSON jr., E. B., J. C. DECUS and P. C. CROSS: Molecular Vibrations. New York und London: McGraw-Hill 1955.

(Eingegangen am 11. Juni 1963)