

Department of Chemistry, University of New Brunswick, Fredericton, N.B., Canada

## Die Anwendbarkeit von Ein-Zentrum-Wellenfunktionen mit sphärischer Symmetrie bei $BH_4^-$ , $CH_4$ und $NH_4^+$

Von

F. GREIN

An den Beispielen  $BH_4^-$ ,  $CH_4$  und  $NH_4^+$  wird die Anwendbarkeit von Ein-Zentrum-Wellenfunktionen mit sphärischer Symmetrie untersucht. Die Parameter der analytischen Wellenfunktionen (2 für ein 8-Elektronenmodell, 4 für ein 10-Elektronenmodell) werden für den Grundzustand der Moleküle teilweise neu durch Variationsrechnung ermittelt, zum anderen Teil aus der Literatur übernommen.

Aus einer Vielzahl von möglichen Anwendungen werden die folgenden zur Berechnung und Diskussion ausgewählt: Diamagnetische Suszeptibilität, Elektronenpolarisierbarkeit und van der Waalssche Konstante, Bindungsmomente, Elektronenladung innerhalb einer Kugel, deren Oberfläche durch die Protonen geht, Normalfrequenzen, Chemische Verschiebung für den Zentralkern und die Protonen in 1. und 2. Näherungsordnung, Spin-Spin-Kopplung, Ionisierungspotentiale und Dissoziationsenergie von  $CH_4$ .

Vergleichsmöglichkeiten ergeben sich innerhalb dieser Arbeit zwischen dem 8- und dem 10-Elektronenmodell. Ergebnisse anderer Autoren sowie experimentelle Werte werden mit den hier gewonnenen Resultaten in Beziehung gebracht.

The use of one center wave functions with spherical symmetry is investigated for  $BH_4^-$ ,  $CH_4$  and  $NH_4^+$ . The parameters of the analytical wave functions (2 for a model with 8, 4 for another with 10 electrons) for the ground states are partially calculated by variation, partially taken from literature.

The following applications are selected for calculation and discussion: diamagnetic susceptibility, electronic polarizability and van der Waals' constant, bond moments, electronic charge inside a sphere through the protons, normal frequencies, chemical shift for the central nucleus and the protons in first and second order, spin-spin coupling, ionization potentials and dissociation energy of  $CH_4$ .

The results of the eight and ten electron models are compared with each other and with theoretical and experimental values of other authors.

L'utilisation des fonctions d'onde monocentriques à symétrie sphérique est discutée pour  $BH_4^-$ ,  $CH_4$  et  $NH_4^+$ . Les paramètres des fonctions d'onde analytiques (2 pour le modèle à 8, 4 pour celui à 10 électrons) pour l'état fondamental des molécules sont en partie calculés par variation, en partie pris dans la littérature.

Les applications suivantes sont choisies pour être calculées et discutées: susceptibilité diamagnétique, polarisabilité électronique et constante de van der Waals, moments de liaison, charge électronique à l'intérieur d'une sphère passant par les protons, fréquences normales, «chemical shift» pour le noyau central et pour les protons en 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> approximation, couplage spin-spin, énergies d'ionisation et de dissociation pour  $CH_4$ .

Les résultats des deux modèles (à 8 et à 10 électrons respectivement) sont comparés à des valeurs théoriques et expérimentales d'autres auteurs.

### 1. Einleitung

Molekülberechnungen auf der Basis von Ein-Zentrum-Wellenfunktionen erfreuen sich der einfachen Handhabung wegen großer Beliebtheit. Am geeignetsten

für diese Methode erscheinen Moleküle wie  $CH_4$ , die einen Kern im Schwerpunkt der umgebenden Protonen haben. Die nach dem Variationsprinzip berechneten Gesamtenergien sowie Gleichgewichtskernabstände und gegebenenfalls Valenzwinkel zeigen im allgemeinen gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten.

Die Frage, inwieweit die Wellenfunktionen auch sonst die tatsächlichen Verhältnisse wiedergeben, soll hier anhand der drei Beispiele  $BH_4^-$ ,  $CH_4$  und  $NH_4^+$  durch eine Reihe von Anwendungen untersucht werden. Besonders interessant sind die Chemische Verschiebung für die Protonen und die  $X-H$ - und  $H-H$ -Spinkopplungskonstanten ( $X$  steht für den Zentralkern). Einerseits hängen diese Größen wohl am empfindlichsten von der Wellenfunktion  $\Psi$  ab. In den wesentlichen Term der  $H-H$ -Spinkopplungskonstanten geht z. B. nur der Wert der Wellenfunktion am Orte der Protonen ein. Andererseits wird durch das Konzept der Ein-Zentrum-Wellenfunktion mit sphärischer Symmetrie den Elektronen in Protonennähe am meisten Gewalt angetan. Denn die Elektronen, die ursprünglich von den Protonen mit in das zu bauende Molekül gebracht wurden, werden in unserem Falle dem Zentralatom zugeteilt und füllen dessen  $L$ -Schale auf. Auf der Oberfläche der Kugel, die durch die vier Protonen geht, hat jeder Punkt die gleiche Elektronendichte. Wie empfindlich die Abschirmungskonstante sowie die Spinkopplungskonstante darauf reagieren, werden wir später sehen.

Erfreulicherweise läßt sich der Term zweiter Ordnung in der Chemischen Verschiebung nach RAMSEY, der dem paramagnetischen Term in der Van Vleck-Gleichung für die magnetische Suszeptibilität entspricht, nach Anwendung der quantenmechanischen Summenregel vollkommen auswerten. Er kann als Funktion der Variationsparameter durch einen einfachen analytischen Ausdruck dargestellt werden.

Auch andere Anwendungen erfordern ein hohes Maß an Genauigkeit von  $\Psi$ . Es war von vornherein nicht ersichtlich, ob einem 8- oder 10-Elektronenmodell der Vorzug gegeben werden soll. (Im ersteren Falle gehen die beiden inneren Elektronen nicht mit in die Rechnung ein, sondern schirmen lediglich die Ladung des Zentralkernes um zwei Einheiten ab.) Die Behandlung mit zehn Elektronen ist unerlässlich für die Chemische Verschiebung am Zentralkern  $X$  und für die  $X-H$ -Spinkopplungskonstante. Abgesehen von diesen Fällen dürfte nach bisherigen Erfahrungen auch eine Rechnung mit 8 Elektronen zu guten Ergebnissen führen. Eine Nebeneinanderbehandlung von beiden Modellen wird erweisen, daß in einigen Fällen das rechnerisch viel einfachere 8- dem 10-Elektronenmodell sogar vorzuziehen ist.

Während die Arbeiten anderer Autoren gewöhnlich auf  $CH_4$  und  $NH_4^+$  beschränkt blieben, soll hier  $BH_4^-$  mit berücksichtigt werden, da auch hierfür eine Reihe von experimentellen Werten zur Verfügung steht.

## 2. Variationsparameter und Energien

Der Variationsrechnung liegen die folgenden normierten und antisymmetrisierten Funktionen zugrunde:

a) Für das 8-Elektronenmodell

$$\Psi^{(a)} = \frac{1}{\sqrt{8!}} \left| \begin{array}{cccccccc} \psi_{2s}^{(a)+} & (1) \psi_{2s}^{(a)-} & (2) \psi_{2px}^{(a)+} & (3) \psi_{2px}^{(a)-} & (4) \psi_{2py}^{(a)+} & (5) \psi_{2py}^{(a)-} & (6) \psi_{2pz}^{(a)+} & (7) \\ & & & & & & & \psi_{2pz}^{(a)-} & (8) \end{array} \right| \quad (1)$$

mit den Radialanteilen (in atomaren Einheiten)

$$R_{2s}^{(a)} = \frac{Z_0^{3/2}}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{Z_0}{2} r\right) e^{-\frac{Z_0}{2} r} \quad (2)$$

$$R_{2p}^{(a)} = \frac{Z_0^{5/2}}{2\sqrt{6}} r e^{-\frac{Z_0}{2} r} \quad (3)$$

b) Für das 10-Elektronenmodell

$$\Psi^{(b)} = \frac{1}{\sqrt{10!}} \left\{ \begin{array}{l} \psi_{1s}^{(b)+} (1) \psi_{1s}^{(b)-} (2) \psi_{2s}^{(b)+} (3) \psi_{2s}^{(b)-} (4) \psi_{2pz}^{(b)+} (5) \\ \dots \psi_{2pz}^{(b)-} (10) \end{array} \right\} \quad (4)$$

mit den Radialanteilen

$$R_{1s}^{(b)} = 2 Z_1^{3/2} e^{-Z_1 r} \quad (5)$$

$$R_{2s}^{(b)} = \left\{ \frac{3 Z_2^5}{2 (4 Z_1^2 - 2 Z_1 Z_2 + Z_2^2)} \right\}^{1/2} \left( 1 - \frac{2 Z_1 + Z_2}{6} r \right) e^{-\frac{Z_2}{2} r} \quad (6)$$

$$R_{2p}^{(b)} = \frac{Z_3^{5/2}}{2\sqrt{6}} r e^{-\frac{Z_3}{2} r} \quad (7)$$

Die Indices + und - in den Gleichungen (1) und (4) beziehen sich auf die Spinfunktionen.  $Z_0$  ist einer der beiden Variationsparameter für das 8-Elektronenmodell;  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  sind Variationsparameter für das 10-Elektronenmodell. Eine Kontrollrechnung für das einfache Modell ergab, daß getrennte Parameter für die 2s-Funktion (2) und die 2p-Funktion (3) im Hinblick auf Energie und Kernabstand keine nennenswerte Verbesserung bringen.  $\psi_{1s}$  und  $\psi_{2p}$  sind wasserstoffähnliche Eielektroneneigenfunktionen, ebenfalls  $\psi_{2s}$  von Gl. (1). Bei der Funktion Gl. (4) wurde für  $\psi_{2s}$  der Orthogonalität zu  $\psi_{1s}$  wegen eine von M. J. M. BERNAL [4] angegebene Funktion gewählt.

Bei der Aufstellung des Hamilton-Operators wurde angenommen, daß die drei behandelten Moleküle Tetraederstruktur besitzen mit dem Zentralkern X im Schwerpunkt und den Protonen an den Ecken des Tetraeders. Über den Hamilton-Operator geht der Abstand  $X-H$ , der im folgenden  $R$  genannt wird, als weiterer Variationsparameter in die Energiefunktionen ein.

Die Minimierung der Energiefunktionen wurde für  $CH_4$  und  $NH_4^+$  einerseits von H. HARTMANN [8] und H. HARTMANN und G. GLIEMANN [9] mit 8 Elektronen, andererseits von M. J. M. BERNAL [4] mit 10 Elektronen durchgeführt. Letzterer führte die Minimierung nach  $Z_1$  nicht formal aus, sondern paßte diesen Parameter an die Wellenfunktion des Zentralatoms an. Der empfindlichen Anwendungen wegen wurden in eine nochmalige Minimierung auch die Parameter  $Z_1$  mit eingeschlossen. Die sich ergebenden Unterschiede zu den Werten von BERNAL sind unerheblich und rechtfertigen dessen Vorgehen.

In Tab. 1 wurden neben der Energie  $E$  die zwei bzw. vier Variationsparameter eingetragen, welche die Energiefunktionen minimisieren.

Energiefunktionen der verwendeten Art führen nach der Minimierung zu einer Beziehung zwischen potentieller Energie  $V$  und kinetischer Energie  $T$  in der Form  $V = -2 T$ , die mit der Aussage des Virialtheorems identisch ist.

Die experimentellen Werte für  $E_{CH_4}$  sind  $-8,18$  at.E. [9] im 8-Elektronenmodell bzw.  $-40,52$  at.E. [27] im 10-Elektronenmodell. Gemäß J. I. HORVÁTH [13] beträgt die experimentelle 8-Elektronenenergie für  $NH_4^+$   $-11,95$  at.E.

Tabelle 1

	$BH_4^-(8)$	$BH_4^-(10)$	$CH_4(8)$	$CH_4(10)$	$NH_4^+(8)$	$NH_4^+(10)$
$Z_1$ .....	—	4,699	—	5,705	—	6,708
$Z_0$ , bzw. $Z_2$ .....	1,958	2,759	2,577[9]	3,511	3,247[9]	4,336
$Z_3$ .....	—	1,994	—	2,590	—	3,239
$R_{th}$ (at.E.) .....	2,505	2,208	2,186[9]	1,971	2,003	1,835
$R_{exp}$ (at.E.) .....	2,37 [30]		2,065 [5, 28]		1,96 [28]	
$-E$ (at.E.) .....	3,834	26,112	6,64 [9]	39,349	10,54	55,684

Eine Übersicht über andere Berechnungen der 10-Elektronenenergie von  $CH_4$  sowie des  $C-H$ -Bindungsabstandes gibt Tab. 2.

Die eine Gruppe von Autoren arbeitete nach der *SCF*-Methode, die andere benutzte analytische Funktionen, und zwar durchweg Ein-Zentrum-Wellenfunktionen. Terme höherer Ordnung tragen der Abweichung der Elektronenverteilung

Tabelle 2

Autoren	$\Psi$	Terme in $\Psi$	Variations-Parameter	Elektronen-Austausch	$E$ (at.E.)	$R$ (at.E.)
BUCKINGHAM [6] ...	<i>SCF</i>	1	—	nein	$-39,47$	2,0 fest
MILLS [21] .....	<i>SCF</i>	1	—	ja	$-39,53$	2,0 fest
MILLS [21] .....	<i>SCF</i>	Zusatzterme	—	ja	$-39,62$	2,0 fest
ALBASING [1] .....	<i>SCF</i>	bis 3. Ordn.	—	ja	$-39,90$	2,0 fest
BERNAL [4] .....	analyt.	1	3	ja	$-39,33$	1,975 min.
KOIDE [14, 27] .....	analyt.	bis 3. Ordn.	7	ja	$-39,80$	2,0 fest
SATURNO [27] .....	analyt.	1	6	ja	$-39,50$	2,052 min.
SATURNO [27] .....	analyt.	bis 5. Ordn.	18	ja	$-39,85$	2,0 fest

von der Kugelsymmetrie Rechnung. Der bisher beste theoretische Wert für die Energie von  $CH_4$  beträgt  $-39,90$  at.E. [1]. In der *SCF*-Gruppe entspricht dem Werte dieser Arbeit der von J. M. MILLS [21] berechnete mit  $-39,53$  at.E.

Aus Tab. 1 geht hervor, daß der experimentelle Abstand  $R$  in allen drei Beispielen zwischen den berechneten Werten des 8- und des 10-Elektronenmodelles liegt, wobei das erstere einen zu großen und das letztere einen zu kleinen Abstand ergibt. Tab. 2 zeigt, daß sich die gefundene Energie für  $CH_4$  sinnvoll in die Reihe der anderen Berechnungen einordnen läßt. Energien und Bindungsabstände stimmen gut mit den experimentellen Werten überein.

### 3. Diamagnetische Suszeptibilität und Polarisierbarkeit

Eine Berechnung der diamagnetischen Suszeptibilität nach der Stonerschen Formel ergibt

$$\text{bei 8 Elektronen} \quad \chi^d = -0,790 \times 10^{-6} \frac{264}{Z_0^2} \text{ cm}^3/\text{Mol} \quad (7a)$$

und bei 10 Elektronen

$$\chi^d = -0,790 \times 10^{-6} \left[ \frac{6}{Z_1^2} + \frac{72}{4Z_1^2 - 2Z_1Z_2 + Z_2^2} \left\{ 1 - \frac{5}{3} \frac{2Z_1 + Z_2}{Z_2} + \frac{5}{6} \left( \frac{2Z_1 + Z_2}{Z_2} \right)^2 \right\} + \frac{180}{Z_3^2} \right] \text{ cm}^3/\text{Mol} \quad (8)$$

Die Ergebnisse sind zusammen mit experimentellen Werten nach K. E. BANYARD [2] in Tab. 3 enthalten. Für  $CH_4$  gibt das 10-Elektronenmodell, für  $NH_4^+$  dagegen das 8-Elektronenmodell einen sehr guten Wert. Auch hier liegt das experimentelle  $\chi^d$  stets zwischen den Ergebnissen für die beiden Modelle. In dem einfachen Modell werden die Elektronen zu wenig, in dem vollständigen zu stark zur Mitte hin konzentriert.

Die Ein-Zentrum-Wellenfunktionen mit sphärischer Symmetrie liefern gute Resultate für den diamagnetischen Anteil der magnetischen Suszeptibilität, erlauben jedoch nicht, den paramagnetischen Anteil zu berechnen.

Die Elektronenpolarisierbarkeit  $\alpha$  soll nach einer Methode von H. R. HASSÉ [10] ermittelt werden, die von BUCKINGHAM, MASSEY, TIBBS [6] auf  $CH_4$  angewandt wurde. Die genannten Autoren ermittelten aus  $\alpha$  die van der Waalsche Konstante  $C$  gemäß der Beziehung

$$C = \frac{3}{8} \frac{e\hbar}{\pi} \left( \frac{\alpha^3 n}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Hier ist  $n$  die Zahl der Elektronen, die wesentlich zu  $\alpha$  beitragen. Die Konstanten  $C$  wurden zusammen mit den Polarisierbarkeiten ebenfalls in Tab. 3 eingetragen.

Tabelle 3

	$BH_4^-$ (8)	$BH_4^-$ (10)	$CH_4$ (8)	$CH_4$ (10)	$NH_4^+$ (8)	$NH_4^+$ (10)
$\chi^d$ theo. $\times 10^6$ cm <sup>3</sup> /Mol	-54,45	-44,01	-31,43	-26,35	-19,8	-16,97
$\chi^d$ exp. $\times 10^6$ cm <sup>3</sup> /Mol	—	—	—	-26,7	—	-19,4
$\alpha \times 10^{24}$ cm <sup>3</sup> . . . . .	13,44	10,96	4,08	3,77	1,62	1,52
$C \times 10^5$ erg cm <sup>6</sup> . . . . .	15,18	11,18	2,54	2,26	0,63	0,58

Die Autoren [6] berechneten für  $\alpha_{CH_4}$  den Wert  $7,6 \times 10^{-24}$  cm<sup>3</sup> und verglichen ihn mit der geschätzten experimentellen Elektronenpolarisierbarkeit von  $2,5 \times 10^{-24}$  cm<sup>3</sup>. Für  $CH_4$  sollte  $C$  nicht größer sein als  $2,2 \times 10^{-58}$  erg cm<sup>6</sup>. Inwieweit  $\alpha$  und  $C$  auch für  $BH_4^-$  und  $NH_4^+$  von der richtigen Größe sind, kann bei dem Fehlen von experimentellen Werten nicht gesagt werden. In der angewandten Methode reagiert  $\alpha$  sehr empfindlich auf kleine Änderungen von  $Z_2$  und  $Z_3$  bzw.  $Z_0$ , so daß größere Fehler durchaus möglich sind.

#### 4. Bindungsmomente und Q-Werte

Durch  $sp^3$ -Hybridisierung kann man jeder  $X-H$ -Bindung in den Molekülen  $XH_4^{(\pm)}$  ein Paar von Elektronen zuordnen. Die Methode von C. A. COULSON [7] zur Berechnung des Dipolmomentes  $\mu$  der  $X-H$ -Bindung ergibt einen guten Wert für  $NH_4^+$  (s. Tab. 4), doch ist die Richtung des Momentes bei  $CH_4$  im Gegen-

satz zu dem sonst angenommenen (experimentell 0,4 D mit  $C^+H^-$ , berechnet 0,4—0,6 D mit  $C-H^+$ ). Ein ähnliches Resultat findet auch K. E. BANYARD [2] aus einem vereinfachten Modell. Seine berechneten Werte sind 1,2 D für  $NH_4^+$  mit der Polarität  $N-H^+$  und 0,9 D für  $CH_4$  mit der Polarität  $C-H^+$ . Aus der Verschiedenheit der beiden Modelle und nach den Erfahrungen bei der Berechnung von  $X-H$ -Abständen und Suszeptibilitäten war zu erwarten, daß in dem 10-Elektronenmodell die Elektronen mehr zum Zentralkern hin verschoben sind und somit dessen negative Ladung begünstigen. In dem einfachen Modell wird die Polarität bei  $BH_4^-$  im Sinne  $B^+H^-$  umgekehrt, während sich im 10-Elektronenmodell ein Wert nahe bei Null ergibt.

Tabelle 4

	$BH_4^-$ (8)	$BH_4^-$ (10)	$CH_4$ (8)	$CH_4$ (10)	$NH_4^+$ (8)	$NH_4^+$ (10)
$\mu_{theor.}$ (D) . . . .	0,37 $B^+H^-$	0,05 $B-H^+$	0,43 $C-H^+$	0,62 $C-H^+$	1,01 $N-H^+$	1,10 $N-H^+$
$\mu_{exp.}$ (D) . . . . .	—	—	0,4 $C^+H^-$	—	1,31 $N-H^+$	—
$Q$ ( $e_0$ ) . . . . .	5,92	5,92	6,92	6,92	7,91	7,92

Die Elektronenladungen  $Q$ , welche innerhalb der Kugel um das Zentralatom mit dem Radius  $R$  enthalten sind, wurden für die verschiedenen Moleküle ebenfalls in Tab. 4 eingetragen. Auffälligerweise stimmen die Ergebnisse nach beiden Methoden sehr gut untereinander und für  $CH_4$  auch mit dem Werte von H. C. LONGUET-HIGGINS und D. A. BROWN [19] ( $6,92 e_0$ ) überein.

Die Folgerung aus dem Bindungsmoment für  $CH_4$ , daß die Elektronen auch im 8-Elektronenmodell zu stark zur Mitte hin konzentriert sind, steht im deutlichen Gegensatz zu den berechneten diamagnetischen Suszeptibilitäten und den Kernabständen. Dort ergab sich im einfachen Modell eine zu geringe Elektronenkonzentration. Wir werden auch bei späteren Anwendungen sehen, daß die verwendete Art von Wellenfunktionen nicht allen Wünschen gerecht werden kann.

### 5. Normalfrequenzen von $BH_4^-$ , $CH_4$ und $NH_4^+$

Nach einer Methode von J. E. ROSENTHAL [26] berechneten H. HARTMANN und G. GLEIMANN [9] aus dem einfachen Modell mit 8 Elektronen die Normalfrequenzen für  $CH_4$  und  $NH_4^+$ . Während ihre Ergebnisse für  $\omega_1$  und  $\omega_2$  (die Wellenzahlen der symmetrischen Schwingungen) in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten sind, liegen die berechneten  $\omega_3$  und  $\omega_4$  (die Wellenzahlen der antisymmetrischen Schwingungen) erheblich zu hoch. Tab. 5 enthält neben den Ergebnissen der genannten Autoren die Neuberechneten Wellenzahlen für  $BH_4^-$  im 8-Elektronenmodell und außerdem alle  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  und  $\omega_4$ , die sich aus dem 10-Elektronenmodell ergeben. Da im letzteren Fall drei effektive Kernladungen  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$  auftreten, würde sich die Berechnung von  $\omega_1$  recht schwierig gestalten. Experimentelle Ergebnisse und prozentuale Abweichungen der theoretischen von den experimentellen Werten (in Klammern) vervollständigen Tab. 5.

Hinsichtlich  $\omega_2$  (und wohl auch  $\omega_1$ ) ist das 10-Elektronenmodell für  $CH_4$  und  $NH_4^+$  besser geeignet, während die Wellenzahlen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  von  $BH_4^-$  im 8-Elektronenmodell sehr gut ausfallen. Die verwendeten Wellenfunktionen sind nicht in der Lage, neben  $\omega_1$  und  $\omega_2$  auch  $\omega_3$  und  $\omega_4$  in gute Übereinstimmung mit experi-

mentellen Resultaten zu bringen. Das einfache Modell erweist sich bei der Berechnung der antisymmetrischen Schwingungen dem vollständigen Modell durchweg als überlegen.

Tabelle 5  
(Alle Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $R$  in atomaren Einheiten)

	$B^{11}H_4^-$ (8)	$B^{11}H_4^-$ (10)	$C^{12}H_4$ (8)	$C^{12}H_4$ (10)	$N^{14}H_4^+$ (8)	$N^{14}H_4^+$ (10)
$\omega_1$ theor. ....	2189 (-3,6)	—	3009 [9] (+3)	—	3600 [9] (+19)	—
$\omega_1$ exp. ....	2270 [29]		2914 [II]		3033 [II]	
$\omega_2$ theor. ....	1073 (+0,8)	1295 (+20)	1315 [9] (-14)	1536 (+0,7)	1494 [9] (-11)	1711 (+1,5)
$\omega_2$ exp. ....	1065 [29]		1526 [II]		1685 [II]	
$\omega_3$ theor. ....	2907 (+28)	3506 (+54)	3577 <sup>1)</sup> (+18)	4133 (+37)	3784 <sup>1)</sup> (+21)	4258 (+36)
$\omega_3$ exp. ....	2270 [29]		3020 [II]		3134 [II]	
$\omega_4$ theor. ....	2022 (+87)	2440 (+126)	2470 <sup>1)</sup> (+89)	2866 (+120)	2656 <sup>1)</sup> (+90)	3008 (+115)
$\omega_4$ exp. ....	1080 [29]		1306 [II]		1397 [II]	
$\omega_1 \sqrt{R^3} \times 10^{-3}$	8,7	—	9,7	—	10,2	—
$\omega_2 \sqrt{R^3} \times 10^{-3}$	4,25	4,25	4,25	4,25	4,25	4,25
$\omega_3 \sqrt{R^3} \times 10^{-3}$	11,5	11,5	11,6	11,4	10,7	10,6
$\omega_4 \sqrt{R^3} \times 10^{-3}$	8,0	8,0	8,0	7,9	7,5	7,6

<sup>1)</sup> In Formel (50) der Arbeit Ref. [9] wurde  $32 D^2_j \mu$  durch  $8 D^2_j \mu$  ersetzt

L. A. WOODWARD und H. L. ROBERTS [30] finden empirisch eine Beziehung

$$\omega_1 \sqrt{R^3} = C \quad (10)$$

für die Reihe  $BH_4^-$ ,  $CH_4$  und  $NH_4^+$ . Eine solche Beziehung kann schon im Rahmen dieser einfachen Methode von der Theorie her bestätigt werden. Die Wellenzahlen  $\omega_1$  bis  $\omega_4$  lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$\omega_1 \approx \frac{C_1'}{\sqrt{R^3}} f_1'(Z_0 R) + \frac{C_1''}{R} f_1''(Z_0 R) \approx \frac{C_1}{\sqrt{R^3}} \quad (11)$$

$$\omega_2 \cdot \sqrt{R^3} = C_2 \quad (12)$$

$$\omega_{3,4} \sqrt{R^3} = C_{3,4}' f_{3,4}(Z_r R, \mu) \approx C_{3,4} \text{ mit } \mu = \frac{m_x}{m_x + 4 m_H} \quad (13)$$

Aus den Gleichungen (11) bis (13) geht hervor, daß eine der Gleichung (10) entsprechende Beziehung auch für  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  und  $\omega_4$  gilt, und zwar exakt für  $\omega_2$ , annähernd für  $\omega_3$  und  $\omega_4$ . Die Funktionen  $f(Z_r R)$  können deswegen als nahezu konstant angesehen werden, weil sie sich im wesentlichen aus Ausdrücken (Polynom in  $Z_r R$  mit wesentlich positiven Gliedern)  $\times \exp(-Z_r R)$  zusammensetzen, deren Wert in dem hier interessierenden Bereich von  $Z_r R$  sich kaum ändert. Die Massenverhältnisse  $\mu$  in Gleichung (13) unterscheiden sich für die drei Moleküle nur unwesentlich. Die Konstanz des Ausdruckes für  $\omega_1$  ist insofern einigermaßen gewahrt, als der zweite Term in Gleichung (11) viel kleiner ist als der erste. Die Produkte  $\omega \sqrt{R^3}$  aus theoretischen Wellenzahlen und theoretischen Kernabständen

sind in Tabelle 5 enthalten und bestätigen die Aussagen in den Formeln (11) bis (13).

Aus den kleineren Kernabständen im 10-Elektronenmodell folgen die größeren Wellenzahlen, verglichen mit dem 8-Elektronenmodell. Ebenso wie die experimentellen Kernabstände liegen die experimentellen Wellenzahlen  $\omega_2$  für  $CH_4$  und  $NH_4^+$  zwischen den berechneten des einfachen und des vollständigen Modelles. Eine Ausnahme bildet  $BH_4^-$ . Hier ist das theoretische  $\omega_2$  bereits für das 8-Elektronenmodell etwas größer als das experimentelle, viel mehr noch das berechnete  $\omega_2$  für das 10-Elektronenmodell. Der experimentelle Kernabstand dagegen lag — wie für die zwei anderen Moleküle — zwischen den beiden berechneten Werten. Es folgt, daß entweder die Berechnungsart für dieses Molekül besonders ungeeignet ist oder einer der experimentellen Werte einer Revision bedarf.

## 6. Chemische Verschiebung

Für Flüssigkeiten und Gase kann die Abschirmungskonstante  $\sigma$  in der Form

$$\sigma = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (14)$$

geschrieben werden. Gemäß der Ableitung von N. F. RAMSEY [24] und nach Anwendung der quantenmechanischen Summenregel ist

$$\sigma_{xx} = \frac{e^2}{2mc^2} \int \Psi^* \frac{y^2 + z^2}{r^3} \Psi d\tau + \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2 \Delta E} \int \Psi^* \left[ \sum_{j,k} r_k^{-3} \frac{\partial^2}{\partial \Phi_j \partial \Phi_k} \right] \Psi d\tau \quad (15)$$

mit

$$\frac{\partial}{\partial \Phi_j} = \left( y_j \frac{\partial}{\partial z_j} - z_j \frac{\partial}{\partial y_j} \right) \quad (16)$$

Ursprung des Koordinatensystems  $r, x, y, z$  ist der Kern, für den die Chemische Verschiebung berechnet werden soll. Die Doppelsumme in dem zweiten Glied von Gleichung (15) ist über alle Elektronen zu erstrecken.  $\Delta E$  ist eine mittlere Elektronenanregungsenergie. Entsprechende Ausdrücke gelten für  $\sigma_{yy}$  und  $\sigma_{zz}$ . In Analogie zur Theorie der magnetischen Suszeptibilität soll der erste Term in Gleichung (15) mit  $\sigma_{xx}^d$  und der zweite mit  $\sigma_{xx}^p$  bezeichnet werden.

Für den Zentralkern  $X$  sind alle  $\sigma^p = 0$ , da die Wellenfunktion bezüglich  $X$  kugelsymmetrisch ist. Die Abschirmungskonstante für den Zentralkern,  $\sigma_X$ , ist daher

$$\sigma_X = \frac{1}{3} \left( \sigma_{xx, X}^d + \sigma_{yy, X}^d + \sigma_{zz, X}^d \right) = \frac{e^2}{3mc^2} \int \frac{\Psi^* \Psi}{r_X} d\tau \quad (17)$$

Dieser Ausdruck ist als Lambsche Formel [16] bekannt. Als Funktion der Variationsparameter geschrieben, erhält man aus dem 10-Elektronenmodell

$$\sigma_X = 18 \times 10^{-6} \left\{ 2 Z_1 + \frac{3 Z_2^3}{4 Z_1^2 - 2 Z_1 Z_2 + Z_2^2} \left[ 1 - \frac{2}{3} \frac{2 Z_1 + Z_2}{Z_2} + \frac{1}{6} \left( \frac{2 Z_1 + Z_2}{Z_2} \right)^2 \right] + 1,5 Z_3 \right\} \quad (18)$$

Im einfachen Modell ergibt sich

$$\sigma_X = 18 \times 10^{-6} [2 Z_1 + 2 Z_0], \quad (19)$$

wobei für  $Z_1$  die Werte 5, 6 oder 7 zu nehmen sind. Die berechneten Werte  $\sigma_X$  sind aus Tab. 6 zu entnehmen. Erwartungsgemäß liegen sie zwischen den Werten, die für die neutralen Atome  $B$ ,  $C$  und  $N$  gefunden wurden ( $199 \times 10^{-6}$ ,  $261 \times 10^{-6}$  und  $325 \times 10^{-6}$ ) [22], und dem Wert für Neon ( $547 \times 10^{-6}$ ) [22].

Etwas schwieriger gestaltet sich die Berechnung der Abschirmungskonstanten für die Protonen in den Molekülen  $XH_4(\pm)$ . Wegen der Rotationsymmetrie der Wellenfunktion um die  $C-H$ -Achse ist eines der Elemente  $\sigma_{xx,H}^p$ ,  $\sigma_{yy,H}^p$ ,  $\sigma_{zz,H}^p$  gleich Null. Wählen wir  $\sigma_{zz,H}^p = 0$ , dann ist  $\sigma_{xx,H} = \sigma_{yy,H}$  und

$$\sigma_H = \frac{2}{3} \sigma_{xx,H}^d + \frac{1}{3} \sigma_{zz,H}^d + \frac{2}{3} \sigma_{xx,H}^p = \sigma_H^d + \frac{2}{3} \sigma_{xx,H}^p \quad (20)$$

$\sigma_H^d$ ,  $\frac{1}{3} \sigma_{zz,H}^d$  und  $\frac{2}{3} \sigma_{xx,H}^d$  können getrennt berechnet werden. Die Ergebnisse für das 8-Elektronenmodell sind in den Gleichungen (21) bis (23) enthalten. Abgesehen von der etwa dreifachen Länge sehen die Ausdrücke für das 10-Elektronenmodell ganz entsprechend aus.

$$\sigma_H^d = 18 \times 10^{-6} \frac{1}{R} \left\{ 8 - 0,5 e^{-Z_0 R} \left[ (Z_0 R)^3 + 4 (Z_0 R)^2 + 12 (Z_0 R) + 16 \right] \right\} \quad (21)$$

$$\frac{1}{3} \sigma_{zz,H}^d = 9 \times 10^{-6} \frac{1}{Z_0^2 R^3} \left\{ 176 - e^{-Z_0 R} \left[ (Z_0 R)^5 + 6 (Z_0 R)^4 + 28 (Z_0 R)^3 + 88 (Z_0 R)^2 + 176 Z_0 R + 176 \right] \right\} \quad (22)$$

$$\Delta E \frac{2}{3} \sigma_{xx,H}^p = 2,9 \times 10^{-3} \frac{Z_0^3}{48} \left\{ -\frac{10,666 \dots}{Z_0 R} + e^{-Z_0 R} \left[ 2 (Z_0 R)^2 + 5,333 \dots Z_0 R + 10,666 \dots + \frac{10,666 \dots}{Z_0 R} \right] + \frac{16}{3} (Z_0 R)^3 Ei(-Z_0 R) \right\} \text{eV} \quad (23)$$

Tab. 6 enthält die berechneten Werte.  $\sigma_H^d$  und  $\frac{1}{3} \sigma_{zz,H}^d$  im 10-Elektronenmodell sind für 10/8 Elektronen angegeben.  $\frac{2}{3} \sigma_{xx,H}^d$  ist in beiden Modellen nur mit den 8 Elektronen der zweiten Schale berechnet worden.

Tabelle 6

	$BH_4^-(8)$	$BH_4^-(10)$	$CH_4(8)$	$CH_4(10)$	$NH_4^+(8)$	$NH_4^+(10)$
$\sigma_X \times 10^{+6}$ .....	250,5	244	309	302	369	362
$\sigma_H^d \times 10^{+6}$ .....	49,8	72,6/56,3	60,1	84,8/66,5	68,3	94,0/74,4
$\frac{1}{3} \sigma_{zz,H}^d \times 10^{+6}$ .....	12,1	14,0/13,9	13,2	14,9/14,7	13,1	14,4/14,3
$\frac{2}{3} \sigma_{xx,H}^p \times 10^{+6} \Delta E \text{ eV}$	-768	+621	-1662	+1512	-3079	+3489

Verglichen mit der experimentellen Abschirmungskonstanten  $\sigma_H$  für  $CH_4$  (etwa  $30 \times 10^{-6}$ ) dürften die erhaltenen Werte für  $\sigma_H^d$  und  $\sigma_{zz,H}^d$  von der richtigen Größe sein.  $\sigma_{xx,H}^p$  für  $CH_4$  ist dagegen um einen Faktor 5 zu groß ( $\Delta E \approx 11 \text{ eV}$ ) und hat im 10-Elektronenmodell zudem das falsche Vorzeichen.  $\sigma_{xx,H}^p$  ist be-

sonders stark von der Elektronenverteilung am Orte der Protonen abhängig. Den wesentlichen Beitrag geben Differenzen von zweiten Ableitungen von  $\Psi$ , versehen mit einem Faktor  $r_H^{-3}$ . Die hier erhaltenen Ergebnisse sind mehr oder weniger zufällig, wie ein Vergleich der nach den beiden Modellen erhaltenen Werte erkennen läßt. Schreibt man  $\psi_{2s}$  in der allgemeinen Form

$$\psi_{2s} = N (1 - mr) e^{-\frac{Z_0 r}{2}}, \quad (24)$$

so unterscheiden sich die beiden 2s-Funktionen des 8- und des 10-Elektronenmodells wesentlich in  $m$ . Rechnerisch gesehen ist dieses der entscheidende Parameter in  $\sigma_{xx,H}^p$ , und die große Kluft zwischen den Werten für die beiden verschiedenen Modelle rührt fast nur von diesem Faktor her. Durch  $m$  ist der Radius der Kugel bestimmt, auf der die 2s-Funktion den Wert Null hat. Bei großem  $m$  ist dieser Radius klein, die Funktion am Orte der Protonen also stärker negativ (oder kleiner positiv) als bei kleinem  $m$ . Von dem Term zweiter Ordnung in der Chemischen Verschiebung her gesehen, ist  $m$  in der 2s-Funktion des 10-Elektronenmodelles zu groß, in der des 8-Elektronenmodelles dagegen zu klein. Bei glücklicher Funktionenwahl sollte es also durchaus möglich sein, ein gutes  $\sigma_{xx,H}^p$  zu erhalten, was natürlich keinen Rückschluß auf die sonstige Güte der Funktion erlaubt.

## 7. Spin-Spin-Kopplung

Die Spinkopplungskonstante  $J_{NN'}$  zwischen zwei Kernen  $N$  und  $N'$  wird gewöhnlich als Summe von drei Termen dargestellt [23]. Der wichtigste und hier allein berücksichtigte ist der dritte Term  $J_{NN'}^{(3)}$ . Von N. F. RAMSEY [25] aus einer Störungsrechnung in zweiter Ordnung hergeleitet, schreibt er sich nach Anwendung der quantenmechanischen Summenregel in der Form

$$J_{NN'}^{(3)} = -\frac{2}{3\hbar} \left( \frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \left[ 0 \left| \sum_k \sum_j \partial(r_{kN}) \partial(r_{jN'}) \mathfrak{S}_k \cdot \mathfrak{S}_j \right| 0 \right] \quad (25)$$

$\Delta E$  ist die mittlere Anregungsenergie,  $\gamma_N$  und  $\gamma_{N'}$  sind die magnetogyrischen Verhältnisse der Kerne  $N$  und  $N'$  und  $\beta$  ist das Bohrsche Magneton.

Nach Auswertung der Doppelsumme für den speziellen Fall der Moleküle  $XH_4(\pm)$  (mit abgeschlossener Elektronenschale) geht Gleichung (25) über in

$$J_{NN'}^{(3)} = \left( \frac{8}{3} \beta \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} h \frac{1}{\Delta E} \sum_s \sum_t \psi_s^*(N) \psi_t^*(N') \psi_t(N) \psi_s(N') \quad (26)$$

Hier bedeutet z. B.  $\psi_s(N)$  den Wert der Einelektronen-Wellenfunktion  $\psi_s$  am Orte  $N$ . Die folgende Wahl der Koordinaten von  $X$ ,  $H$  und  $H'$ :  $r_H = R$ ,  $\vartheta_H = O$ ,  $\varphi_H = O$ ,  $r_{H'} = R$ ,  $\vartheta_{H'} = \tau$  (Tetraederwinkel),  $\varphi_{H'} = O$ ,  $r_X = O$ , führt auf die endgültigen Ausdrücke

$$J_{XH}^{(3)} \Delta E = 1,167 \times 10^{-5} \gamma_X \gamma_H \left[ \psi_{1s}^2(X) \psi_{1s}^2(H) + \psi_{2s}^2(X) \psi_{2s}^2(H) + 2 \psi_{1s}(X) \psi_{1s}(H) \psi_{2s}(X) \psi_{2s}(H) \right] \text{Gauß}^2 \text{ eV sec} \quad (27)$$

$$J_{HH'}^{(3)} \Delta E = 8,35 \times 10^3 \left\{ \psi_{1s}^4(H) + \psi_{2s}^4(H) + \psi_{2pz}^2(H) \psi_{2pz}^2(H') + 2 \psi_{1s}^2(H) \psi_{2s}^2(H) + 2 \psi_{2pz}(H) \psi_{2pz}(H') \left[ \psi_{1s}^2(H) + \psi_{2s}^2(H) \right] \right\} \text{eV/sec} \quad (28)$$

Vier Elektronen von zwei  $X-H$ -Bindungen (hybridisierte Wellenfunktionen) geben im 8-Elektronenmodell den folgenden Beitrag zu  $J_{HH'}^{(3)} \Delta E$ :

$$J_{HH'}^{(3)*} \Delta E = 8,35 \times 10^3 \frac{Z_0^6 e^{-2 Z_0 R}}{4096} (2 - 2,732 Z_0 R)^2 (2 - 0,423 Z_0 R)^2 \text{ eV/sec} \quad (29)$$

Die nach den Formeln (27) bis (29) ermittelten Kopplungskonstanten sind aus Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7  
(Alle Angaben in eV sec<sup>-1</sup>)

	$B^{11}H_4-(8)$	$B^{11}H_4-(10)$	$C^{13}H_4(8)$	$C^{13}H_4(10)$	$N^{14}H_4+(8)$	$N^{14}H_4+(10)$
$J_{XH}^{(3)} \Delta E$ . . . .	39 (600)	500 (600)	116 (1200)	1008 (1200)	85 (750)	520 (750)
$J_{HH'}^{(3)} \Delta E$ . . . .	0,005	0,12	0,21 (125)	0,01 (125)	0,82	0,2
$J_{HH'}^{(3)*} \Delta E$ . . . .	0,0045	—	0,20	—	0,75	—

In einigen Fällen stehen geschätzte experimentelle Werte in Klammern hinter den berechneten. Wegen der Unsicherheit in  $\Delta E$  können diese nur zu einem groben Vergleich herangezogen werden. Dennoch lassen sie erkennen, daß im 10-Elektronenmodell die Werte  $J_{XH}^{(3)} \Delta E$  recht gut sind, im 8-Elektronenmodell um etwa einen Faktor 10 zu klein. Ein ähnlicher Fall wie bei der Chemischen Verschiebung zweiter Ordnung liegt hier vor. Die 2s-Funktionen des vollständigen Modelles haben einen größeren absoluten Wert am Orte der Protonen als die wasserstoffähnlichen 2s-Funktionen. Außerordentlich klein sind alle berechneten Kopplungskonstanten  $J_{HH'}^{(3)}$ . Unglücklicherweise ist das letzte Glied der Gleichung (28) fast ebenso groß wie die Summe aller anderen Glieder, doch von umgekehrtem Vorzeichen [ $\psi_{2pz}(H')$  ist negativ]. Hier wirkt sich die Auffüllung der  $L$ -Schale des Zentralatoms mit den Elektronen der  $H$ -Atome besonders ungünstig aus. Im Bilde der einfachen M.O.-Methode würden zwar die 2p-Elektronen von  $C$  auch einen negativen Beitrag zu  $J_{HH'}^{(3)}$  geben, doch hätten die vier 1s-Elektronen der  $H$ -Atome überall positive Funktionswerte. Eine Änderung des Vorzeichens des erwähnten letzten Gliedes in Gleichung (28) führt zu einer recht guten Spinkopplungskonstanten.

Trotz ihrer Unzulänglichkeit lassen die Werte  $J_{HH'}^{(3)*} \Delta E$  mit hybridisierten Funktionen erkennen, daß die vier Elektronen der beiden  $X-H$ -Bindungen, durch welche die Kerne  $H$  und  $H'$  „verbunden“ sind, über 90% zu der Kopplungskonstanten beitragen. Die verbleibenden vier Elektronen der zweiten Schale sind für den Rest von weniger als 10% verantwortlich. (Die Beiträge der beiden inneren Elektronen sind vernachlässigbar.) Hiermit kann die Ausdrucksweise, die Kopplung der Kernspins von  $N$  und  $N'$  komme über die Elektronen in den Bindungen von  $N$  nach  $N'$  zustande, gerechtfertigt werden.

Aus einem einfachen Modell mit zwei lokalisierten M.O.-Funktionen für zwei  $C-H$ -Bindungen in  $CH_4$  mit den Werten des  $C$ -Atomes nach Abschnitt 8 ergab sich

$$J_{HH'}^{(3)*} \Delta E (M.O.) = 24 \text{ eV/sec},$$

ein Wert, der immer noch um einen Faktor 5 zu klein ist. M. KARPLUS und Mitarbeiter [15] erhielten aus Valenzstruktur-Wellenfunktionen ein recht gutes Ergebnis für  $CH_4$  ( $J_{HH'}^{(3)} \Delta E = 113 \text{ eV/sec}$ ).

8. Ionisierungspotentiale und Dissoziationsenergie von  $CH_4$ 

In Tabelle 8 wurden die berechneten ersten vier Ionisierungspotentiale  $I_1$  bis  $I_4$  für die betrachteten Moleküle angegeben. In Klammern wurde der experimentelle Wert  $I_1$  für  $CH_4$  hinzugefügt. Die theoretischen Werte stimmen innerhalb der beiden Modelle sehr gut überein. Die zwei letzten Ionisierungspotentiale  $I_9$  und  $I_{10}$  (aus dem 10-Elektronenmodell) werden mit den zwei letzten Ionisierungspotentialen der neutralen Atome  $B$ ,  $C$  und  $N$  verglichen. (Werte in Klammern hinter  $I_9$  und  $I_{10}$ ). Die nicht allzu gute Übereinstimmung zeigt, daß die beiden inneren Elektronen der Zentralatome durch die Molekülbildung beeinflußt werden.

Tabelle 8  
(Ionisierungspotentiale in atomaren Einheiten)

	$BH_4^-$ (8)	$BH_4^-$ (10)	$CH_4$ (8)	$CH_4$ (10)	$NH_4^+$ (8)	$NH_4^+$ (10)
$I_1$	0,115	0,094	0,432	0,424 (0,48) [I2]	0,862	0,859
$I_2$	0,477	0,463	0,909	0,904	1,463	1,459
$I_3$	0,778	0,770	1,305	1,301	1,962	1,956
$I_4$	1,161	1,160	1,81	1,808	2,60	2,59
$I_9$	—	11,33 (9,53) [I7]	—	16,42 (14,41) [I7]	—	22,44 (20,3) [I7]
$I_{10}$	—	14,27 (12,4) [I7]	—	19,99 (17,9) [I7]	—	26,64 (24,4) [I7]

Für die Ermittlung der Dissoziationsenergie von  $CH_4$  wurde mit ganz entsprechenden Wellenfunktionen die Energie des Kohlenstoffatoms berechnet. Die Ergebnisse sind

a)  $C$  im 4-Elektronenmodell:  $Z_0 = 3,096$ ,  $E = -4,79$  at.E.

b)  $C$  im 6-Elektronenmodell:

$Z_1 = 5,71$ ,  $Z_2 = 3,96$ ,  $Z_3 = 3,10$ ,  $E = -37,55$  at.E.

Im Falle a) ist die Differenz zwischen der Energie von  $CH_4$  und der Summe der Energien von  $C$  und vier isolierten  $H$ -Atomen 0,15 at.E. mit  $|E_{CH_4}|$  kleiner als  $|E_C + 4E_H|$ . Dieselbe Differenz im Falle b) beträgt 0,2 at.E., wobei ebenfalls  $|E_{CH_4}|$  kleiner ist als  $|E_C + 4E_H|$ .  $C + 4H$  sollte also in beiden Fällen stabiler sein als  $CH_4$ , im Gegensatz zu dem experimentellen Befund. Die gemessene Dissoziationsenergie von  $CH_4$  beträgt 0,6 at.E. [18], sodaß sich der Fehler dieser Rechnung auf 0,8 at.E. beläuft. Dieses Ergebnis dürfte nicht überraschend sein, denn ein und dieselbe Methode der Berechnung wurde auf  $H$ ,  $C$  und  $CH_4$  angewandt. Die Fehler der Gesamtenergien, verglichen mit den experimentellen Werten, sind 0%, 1,2% und 3%, was sich auf die Differenz der Energien natürlich sehr schlecht auswirken muß.

Da es schwierig ist, die Genauigkeit der  $CH_4$ -Rechnung zu erhöhen, sind hinsichtlich der Dissoziationsenergie solche Methoden erfolgversprechend, die  $H$  und  $C$  benachteiligen. R. K. NESBET [20] gelang es, mit Gaußfunktionen eine Dissoziationsenergie für  $CH_4$  mit dem richtigen Vorzeichen zu erhalten (0,335 at.E.).

## 9. Zusammenfassende Diskussion

Die rechnerisch einfache Methode der Wellenfunktionen mit Zentralsymmetrie ergibt gute Resultate für Energien, Bindungsabstände, diamagnetische Suszeptibilitäten, Polarisierbarkeiten, symmetrische Normalschwingungen und Abschir-

mungskonstanten für die Zentralatome. Alle die genannten Eigenschaften sind der Symmetrie der Wellenfunktion angepaßt, d. h. die zugehörigen Integrale sind vom Zentrum des Moleküles aus kugelsymmetrisch über den gesamten Bereich zu erstrecken.

Ungünstig sollte sich die sphärisch symmetrische Wellenfunktion auswirken auf die Berechnung von antisymmetrischen Normalschwingungen, Abschirmungskonstanten für die Protonen und Spin-Spin-Kopplung mit Einschluß der Protonen. In allen drei Fällen erhielten wir gute und schlechte Ergebnisse. So sind die Wellenzahlen  $\omega_3$  im 8-Elektronenmodell nur um etwa 20% zu hoch, die  $\omega_4$  dagegen bis zu 90%. Die Anteile der Abschirmungskonstanten für  $H$ , die dem Diamagnetismus entsprechen, liegen in dem erwarteten Bereich, jedoch sind die Werte aus den Termen zweiter Ordnung um ein Vielfaches von dem Sollwert entfernt. Ein Vergleich der Ergebnisse für die beiden verschiedenen  $2s$ -Funktionen läßt vermuten, daß nicht so sehr das Prinzip der zentralsymmetrischen Wellenfunktion schuld an diesem Versagen ist als vielmehr die mangelnde Anpassungsfähigkeit der verwendeten Funktionen.

Merkwürdig erscheint das Verhalten der berechneten Spinkopplungskonstanten.  $J_{XH}$  ist besser als erwartet,  $J_{HH'}$  dagegen schlechter. Nur die Werte von  $\Psi$  am Orte der Kerne  $X$  oder  $H$  werden zur Berechnung benötigt. Unter der Annahme, daß diese Funktionswerte richtig sind am Orte  $X$ , jedoch zu klein bei den Protonen, sollte ein zu kleines  $J_{XH}$  und ein entsprechend kleineres  $J_{HH'}$  erwartet werden. Aus den guten Werten  $J_{XH}$  geht hervor, daß  $\psi_{1s}$  und  $\psi_{2s}$  auch am Orte der Protonen gut sind (besonders die Funktionen des 10-Elektronenmodelles). Wie gezeigt werden konnte, sind die außerordentlich kleinen berechneten  $J_{HH'}$  auf das Vorzeichen der  $\psi_{2p}$ -Funktionen zurückzuführen, nicht auf deren Absolutwerte am Orte  $H$ . Das Auffüllen der zweiten Schale von  $C$  mit vier zusätzlichen Elektronen führt zu einem Übergewicht von  $2p$ -Funktionen.

In keinem Falle kann es als erwiesen angesehen werden, daß die „Elektronendichte“ oder  $\Psi^*\Psi$  am Orte der Protonen zu klein ist. Der zweite Term der Abschirmungskonstanten hängt außerordentlich empfindlich von dem Differentialquotienten der Wellenfunktion ab, während bei der  $H$ - $H$ -Spinkopplungskonstanten Vorzeichen von Einelektronenfunktionen den entscheidenden Faktor darstellen.

Herrn Dr. F. J. TOOLE und dem National Research Council von Kanada sei für die Vermittlung und Gewährung eines Postdoctorate Fellowship herzlich gedankt. Herrn Professor W. D. WASSON stellte freundlicherweise den Elektronenrechner „Royal Precision LGP-30“ für die Minimisierung der Energiefunktionen zur Verfügung und war bei der Programmierung behilflich. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. R. KAISER für die rege Anteilnahme an dieser Arbeit, verbunden mit zahlreichen kritischen Diskussionen.

### Literatur

- [1] ALBASING, E. L., and J. R. A. COOPER: Mol. Physics 4, 353 (1961).
- [2] BANYARD, K. E.: J. chem. Physics 34, 338, 2105 (1961)
- [3] BANYARD, K. E.: J. chem. Physics 33, 832 (1960)
- [4] BERNAL, M. J. M.: Proc. phys. Soc. A 66, 514 (1953).
- [5] BOYD, D. R. J., and H. W. THOMPSON: Proc. Roy. Soc. [London] A 216, 143 (1953).
- [6] BUCKINGHAM, R. A., H. S. W. MASSEY and S. R. TIBBS: Proc. Roy. Soc. [London] A 178, 119 (1941).
- [7] COULSON, C. A.: Trans. Faraday Soc. 38, 433 (1942).

- [8] HARTMANN, H.: Zeitschr. Naturforsch. **2a**, 489 (1947).
- [9] HARTMANN, H., und G. GLEIMANN: Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **15**, 108 (1958).
- [10] HASSÉ, H. R.: Proc. Cambridge philos. Soc. **26**, 542 (1930).
- [11] HERZBERG, G.: „Molecular Spectra and Molecular Structure“, Band II, Van Nostrand, New York 1945, S. 167.
- [12] HONTIG, R. E.: J. chem. Physics **16**, 105 (1948).
- [13] HORVATH, J. I.: J. chem. Physics **16**, 851 (1948).
- [14] KOIDE, S., H. SEKIYAMA and T. NAGASHIMA: J. physic. Soc. Jap. **12**, 1016 (1957).
- [15] KARPLUS, M., D. H. ANDERSON, T. C. FARRAR and H. S. GUTOWSKY: J. chem. Physics **27**, 597 (1957).
- [16] LAMB, W. E.: Physic Rev. **60**, 817 (1941).
- [17] LANDOLT-BÖRNSTEIN: „Zahlenwerte und Funktionen“, 6. Aufl., Bd. I, Teil 1, S. 211. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer, 1950
- [18] LANGER, A., J. A. HIPPLE and D. P. STEVENSON: J. chem. Physics **22**, 1836 (1954).
- [19] LONGUET-HIGGINS, H. C., and D. A. BROWN: J. inorg. and nuclear Chem. **1**, 60 (1955).
- [20] NESBET, R. K.: J. chem. Physics **32**, 1114 (1960).
- [21] MILLS, J. M.: Mol. Physics **1**, 99 (1958) und **4**, 57 (1961).
- [22] POPLE, J. A., W. G. SCHNEIDER und H. J. BERNSTEIN: „High Resolution Nuclear Magnetic Resonance“, McGraw-Hill, New York 1959, S. 166.
- [23] siehe Ref. 22, S. 184 ff.
- [24] RAMSEY, N. F.: Physic. Rev. **78**, 699 (1950).
- [25] RAMSEY, N. F.: Physic. Rev. **91**, 303 (1953).
- [26] ROSENTHAL, J. E.: Physic. Rev. **45**, 538 (1934).
- [27] SATURNO, A. F., and R. G. PARR: J. chem. Physics **33**, 22 (1960).
- [28] STEVENSON, D. P., and J. A. IBERS: Ann. Rev. physic. Chem. **9**, 359 (1958).
- [29] WOODWARD, L. A., and H. L. ROBERTS: J. chem. Soc. **1956**, 1170.
- [30] WOODWARD, L. A., and H. L. ROBERTS: Trans. Faraday Soc. **52**, 1458 (1956).

*(Eingegangen am 24. Mai 1962)*