

## Molekülstruktur in der Theorie der Spinvalenz

### II. Die Struktur der Hydride $MH_n$

KARL HEINZ HANSEN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Eingegangen am 17. Oktober 1966

Struktur und Grundzustand der Hydride  $MH_n$  ( $M = \text{Be, B, C, N, O}$  und isoelektronische Ionen) werden mit Hilfe der Theorie der Spinvalenz und zweier physikalisch plausibler Hypothesen ohne Rechnung und in Übereinstimmung mit der Erfahrung ermittelt. Die Ergebnisse werden mit denen von A. D. WALSH verglichen und einige Folgerungen, die sich für die Anwendung der Theorie der Spinvalenz auf diese Moleküle ergeben, werden diskutiert.

By means of Spin Valence Theory and two physically plausible assumptions one can explain the structures and species of the ground states of the hydrides  $MH_n$  ( $M = \text{Be, B, C, N, O}$  and isoelectronic ions) without the need of numerical computations. The results are compared with predictions of the MO-method (A. D. WALSH 1953). They are in complete agreement with experimental findings. Some implications for the application on these molecules of Spin Valence Theory are discussed.

Au moyen de la théorie des états de valence et de deux hypothèses physiquement plausibles on peut expliquer sans calculs numériques les structures et les natures des états fondamentaux des hydrures  $MH_n$  ( $M = \text{Be, B, C, N, O}$  et les ions isoélectroniques). Les résultats sont comparés aux prédictions de la méthode des orbitales moléculaires (A. D. WALSH 1953). Ils sont en complet accord avec les données expérimentales. Certaines conséquences pour l'application de la théorie des états de valence à ces molécules sont discutées.

#### 1. Einleitung

Es gibt bisher zwei Versuche [1, 2], die Struktur kleiner Moleküle ohne Rechnung, d. h. nur mit Hilfe gruppen- und darstellungstheoretischer Methoden sowie weniger (physikalisch plausibler) Hypothesen zu erklären:

1. G. KIMBALL 1940, mit den Vorstellungen der Theorie der Valenzstrukturen (VB),

2. A. D. WALSH 1953, auf der Grundlage der Theorie der Molekülfunktionen (MO).

Bei beiden Methoden bedient man sich des Einelektronenbilds und des Überlappungskriteriums. In der ersten Methode untersucht man, aus welchen atomaren Einelektronenfunktionen des Zentralatoms  $M$  man gleichwertige Hybridfunktionen herstellen kann. Für die Ligandenatome  $L$  einer Verbindung  $ML_n$  nimmt man an, daß sie sich aus Gründen der maximalen Überlappung in den durch die Hybridfunktionen vorgegebenen Richtungen anlagern.

\* Auszugsweise vorgetragen auf dem Symposium über „Theoretische Chemie“, Zürich, 28. März — 1. April 1966.

In der zweiten Methode stellt man zunächst Molekülfunktionen durch Linearkombination aus den atomaren Einelektronenfunktionen her. Für die qualitative Diskussion der Abhängigkeit der zugehörigen Einelektronenenergien von den Valenzwinkeln verwendet man anschließend Hypothesen, die sich ebenfalls auf das Prinzip der maximalen Überlappung (der Einelektronenfunktionen) zurückführen lassen.

Während die erste Methode Aussagen über die maximal erreichbare Molekülsymmetrie liefert, bekommt man mit Hilfe der zweiten Methode Aussagen über die wahrscheinliche Molekülsymmetrie in Abhängigkeit von der Zahl der Valenzelektronen der bei der Molekülbildung beteiligten Atome. Da man mit dieser Methode ebenfalls Aussagen über die wahrscheinliche Reihenfolge der energetisch tiefsten Molekülterme erhält, kann man etwaige Kenntnisse der Elektronenspektren und des magnetischen Verhaltens für die Diskussion alternativer Strukturen eines Moleküls verwenden.

Dies ist z. B. dann wichtig, wenn, wie beim Grundzustand der Moleküle  $\text{BH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  oder beim ersten angeregten Elektronenzustand von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$ , eine Konkurrenzsituation dadurch entsteht, daß die Energie des obersten (von einem Elektron) besetzten Zustands bei einer Änderung des Valenzwinkels absinkt (ansteigt), während die Energie der anderen besetzten Zustände ansteigt (absinkt). Es ist aber auch dann wichtig, wenn, wie beim  $\text{CH}_2$ , die Wechselwirkungsenergie zweier Elektronen im obersten besetzten Einelektronenzustand größer oder vergleichbar ist mit der Energiedifferenz zwischen diesem und dem tiefsten unbesetzten Zustand.

Die Rolle der Elektronenwechselwirkung bei der Konstruktion der Walsh'schen Diagramme ist verschiedentlich Gegenstand der Kritik gewesen [3, 4, 5]. Das oben angeführte Beispiel des  $\text{CH}_2$  zeigt, daß es bei Strukturproblemen gelegentlich notwendig ist, die Elektronenwechselwirkung — anders als bei jeder Einelektronentheorie — explizit zu berücksichtigen. Es ist deshalb wünschenswert, die Frage der Struktur kleiner Moleküle einmal vom Standpunkt einer Mehrelektronentheorie aus zu betrachten. In einem ersten Schritt sollten dabei, ähnlich wie bei G. KIMBALL und A. D. WALSH, im wesentlichen nur die Methoden der Gruppen- und Darstellungstheorie verwendet werden. Eine der Möglichkeiten, die Elektronenwechselwirkung im Rahmen einer Mehrelektronentheorie gruppentheoretisch zu berücksichtigen, ist durch die Verwendung von Termfunktionen anstelle von Einelektronenfunktionen gegeben. In der Theorie der Spinvalenz baut man nun die Molekülfunktionen aus den Termfunktionen der beteiligten Atome auf. Wir haben deshalb in früheren Arbeiten [6, 7] untersucht, ob man im Rahmen dieser Theorie wie bei den oben erwähnten Einelektronentheorien ohne Rechnung zu Aussagen über die Molekülstruktur kleiner Moleküle kommen kann.

Für Moleküle des Typs  $\text{ML}_n$  mit einem totalsymmetrischen Singulettgrundzustand (sog.  $^1A_1$ -Moleküle) ergab sich dabei eine weitgehende Übereinstimmung mit den Ergebnissen von G. KIMBALL. Wir wollen im folgenden zeigen, daß man bei den Hydriden  $\text{MH}_n$  auch ohne die Annahme eines totalsymmetrischen Singulettgrundzustands zu Ergebnissen kommt, die im wesentlichen mit denen von A. D. WALSH übereinstimmen, und zwar sowohl in bezug auf die Molekülstruktur als auch auf die Rasse der tiefsten Molekülterme.

## 2. Die Zustände maximaler Multiplizität

Wenn wir, wie es in der Theorie der Spinvalenz üblich ist, die Molekülfunktionen aus den Termfunktionen der beteiligten Atome aufbauen, so ergibt sich zunächst die Frage, welche Termfunktionen wir dafür heranziehen wollen. Zunächst wissen wir nur, daß wir um so mehr Termfunktionen benötigen, je genauer wir die interessierenden Größen (Bindungsenergien, Valenzwinkel etc.) erhalten wollen. Wenn wir jedoch nur qualitative Auskünfte wünschen und überdies (wie bei den beiden oben erwähnten Versuchen) an einer möglichst einfachen Theorie interessiert sind, wird die Frage eines geeigneten Ausschnitts aus der Vielzahl möglicher Termfunktionen vordringlich.

Bei sehr großen Atomabständen (im Grenzfall der getrennten Atome) ist es sicher richtig, für den Aufbau von Molekülfunktionen nur die Termfunktionen der Grundzustände der beteiligten Atome heranzuziehen. Wir sind jedoch an einer Theorie interessiert, die auch für kleine Abstände  $M-H$  in  $MH_n$  gilt und müssen dem entsprechend andere Termfunktionen (eventuell zusätzlich) heranziehen. Hier lautet die Antwort der Spinvalenztheorie [8]: *die für die Molekülbildung ausschlaggebenden Zustände der Atome* (bzw. der Teilmoleküle) sind die (energetisch) tiefsten Zustände, welche die maximal mögliche Zahl von Bindungen zwischen den Bindungspartnern erlauben\*. Beim  $H_2$  und  $N_2$  sind dies bereits die Grundzustände  ${}^2S_g$  bzw.  ${}^4S_u$  der beteiligten Atome. Für die betrachteten Hydride  $MH_n$  müssen wir jedoch die (energetisch) tiefsten Zustände berücksichtigen, die  $n$  Bindungen zwischen  $M$  und den  $n$  Wasserstoffatomen erlauben. Das sind  ${}^2S_g(s^1)$  für  $H$  und die energetisch tiefsten Zustände maximaler Multiplizität  ${}^{2S+1}X$  für  $M$ :  ${}^3P_u(s^1p^1)$  für  $Be$ ,  ${}^4P_g(s^1p^2)$  für  $B$ ,  ${}^5S_u(s^1p^3)$  für  $C$ ,  ${}^4S_u(s^2p^3)$  für  $N$ ,  ${}^3P_g(s^2p^4)$  für  $O$ . Die mit diesen Atomen isoelektronischen Ionen  $Li^-$ ,  $B^+$  bzw.  $Be^-$ ,  $C^+$  bzw.  $B^-$ ,  $N^+$  bzw.  $C^-$ ,  $O^+$  bzw.  $N^-$ ,  $F^+$  besitzen dieselben Zustände maximaler Multiplizität.

## 3. Die $n$ Bindungen entsprechenden Molekülzustände

Die Rasse der  $n$  Bindungen entsprechenden Molekülzustände soll nur für die wichtigsten Fälle der Anordnung von  $n$  Wasserstoffatomen bestimmt werden, nämlich für  $T_d$  und  $D_{4h}$  ( $n = 4$ ), für  $D_{3h}$  und  $C_{3v}$  ( $n = 3$ ), für  $D_{\infty h}$  und  $C_{2v}$  ( $n = 2$ ). Die darstellungstheoretische Bestimmung geschieht in zwei Schritten. Zunächst wird aus den  ${}^2S_g$ -Funktionen der  $n$  Wasserstoffatome diejenige Funktion des  $H_n$ -Teilmoleküls aufgebaut, die  $n$  ungepaarten Spins entspricht und für die also  $2S + 1 = n + 1$  ist. Der entsprechende Zustand  ${}^{n+1}Y$  des Teilmoleküls wurde in [7] spezifischer Zustand genannt und dort in die dritte Spalte der Tabelle eingetragen. Im zweiten Schritt stellt man aus dieser Funktion des Teilmoleküls  $H_n$  und den Funktionen von  $M$ , die zu den oben angegebenen energetisch tiefsten Zuständen maximaler Multiplizität gehören, diejenigen Molekülfunktionen her, die  $n$  Bindungen zwischen  $M$  und  $H_n$  entsprechen. Die (hier allein interessierende) Rasse der entsprechenden Molekülzustände bekommt man, indem man das direkte Produkt von  ${}^{2S+1}X$  und  ${}^{n+1}Y$  für die verschiedenen Symmetriefälle bildet,

\* Für diese Zustände ist nämlich das Vorzeichen des (negativen) Austauschintegrals am größten, so daß die entsprechenden Termenergien für kleiner werdenden Atomabstand am stärksten absinken.

wobei man nur die Darstellungen mit der Multiplizität  $2S + 1 - n$  berücksichtigt:

$${}^{2S+1}X \times {}^{n+1}Y = {}^{2S+1-n}Z_1 + {}^{2S+1-n}Z_2 + \dots$$

Das Ergebnis ist in Tab. 1 enthalten.

Die entstehenden Molekülzustände sind nicht notwendig die energetisch tiefsten Zustände der betreffenden Rasse. Dies ist nur zu erwarten, wenn  ${}^{2S+1}X$  der Grundzustand von M ist, wie bei N, O und den entsprechenden isoelektronischen Ionen. Wenn  ${}^{2S+1}X$  ein angeregter Zustand von M ist, wie bei Be, B, C und den damit isoelektronischen Ionen, dann entsteht in der Regel aus der Kombination von energetisch tieferen Zuständen kleinerer Multiplizität mit entsprechenden Zuständen ( $2S + 1 < n + 1$ ) des Teilmoleküls  $H_n$  ein (oder mehrere) Term(e) gleicher Rasse. Diese Zustände entsprechen aber weniger als  $n$  Bindungen zwischen M und  $H_n$ : sie fallen mit kleiner werdenden Atomabständen energetisch um so weniger, je weniger Bindungen sie entsprechen, teilweise steigen sie sogar an. Da der aus dem angeregten Zustand  ${}^{2S+1}X$  entstehende Molekülzustand dieser Rasse auf jeden Fall stärker absinkt, wenn man sich vom Grenzfall der getrennten Atome her den tatsächlichen Atomabständen nähert, kommt es zu einer Termwechselwirkung zwischen den Molekülzuständen gleicher Rasse, und man erwartet den Grundzustand des Moleküls nun auf dem Umweg über diese Termwechselwirkung unter den Molekülzuständen mit der Multiplizität  $2S + 1 - n$ . Die Zustände  ${}^{2S+1}X$  von M sind deshalb auch in diesem Fall die für die Molekülbildung ausschlaggebenden Zustände der Atome (Ionen). Dagegen ist noch unklar, ob sie auch die Molekülstruktur bestimmen.

#### 4. Die Grundzustände der Hydride $MH_n$

Bisher kennen wir nur die Rasse derjenigen Molekülzustände, deren Energie der Spinvalenztheorie zufolge bei der Annäherung der Wasserstoffatome an das Zentralatom am stärksten absinken sollte und die wir deshalb als Grundzustände erwarten. Je nach dem, welche Molekülsymmetrie vorliegt, ist aber das entsprechende Termsymbol verschieden. Deshalb können wir erst, wenn wir die Rasse des Grundzustands kennen, auf die Struktur des Moleküls im Grundzustand schließen. Wir benötigen also eine Annahme über die Rasse des Grundzustands. Wie eingangs erwähnt, wollen wir auch Moleküle in unsere Betrachtung einbeziehen, die keinen totalsymmetrischen Singulettgrundzustand besitzen. An die Stelle der  ${}^1A_1$ -Hypothese muß also eine andere Hypothese treten, welche die  ${}^1A_1$ -Hypothese als Spezialfall enthält. Wir nennen sie die *Schlüsselhypothese*, weil diese Hypothese und die Aussage der Spinvalenztheorie über die für die Molekülbildung entscheidenden Zustände der Atome die Rolle von Schlüssel und Schloß spielen.

Wegen der verhältnismäßig kleinen Abstände M-H ist es plausibel, daß die Hydride von Elementen der zweiten Periode ziemlich nahe beim Grenzfall des vereinigten Atoms liegen. Tatsächlich sind diese Hydride schon häufig mit gutem Erfolg vom Standpunkt des vereinigten Atoms berechnet worden, vgl. [9, 10, 11]. Es erscheint deshalb die Annahme als vernünftig, daß die tiefsten Zustände des Moleküls, insbesondere also der Grundzustand, aus den energetisch tiefsten Zuständen (möglichst kleiner Multiplizität, wegen der weitgehenden Absättigung

Tabelle 1. Die  $n$  Bindungen entsprechenden Molekülzustände nach der Theorie der Spinvalenz

VA	$n = 4$		$n = 3$		$n = 2$	
	$T_a$	$D_{4h}$	$D_{3h}$	$C_{3v}$	$D_{\infty h}$	$C_{2v}$
Ne	$\text{CH}_4: \text{C}(^5S_u) + 4\text{H}(^2S_g)$ $^1A_1$	$^1B_{1u}$	$\text{NH}_3: \text{N}(^4S_u) + 3\text{H}(^2S_g)$ $^1A_2''$	$^1A_1$	$\text{OH}_2: \text{O}(^3P_g) + 2\text{H}(^2S_g)$ $^1\Sigma_u^- + ^1\Pi_u$	$^1A_1 + ^1A_2 + ^1B_1$
F			$\text{CH}_3: \text{C}(^5S_u) + 3\text{H}(^2S_g)$ $^2A_2''$	$^2A_1$	$\text{NH}_2: \text{N}(^4S_u) + 2\text{H}(^2S_g)$ $^2\Sigma_g^-$	$^2B_1$
O			$\text{BH}_3: \text{B}(^4P_g) + 3\text{H}(^2S_g)$ $^1A_1' + ^1E''$	$^1A_1 + ^1E$	$\text{CH}_2: \text{C}(^5S_u) + 2\text{H}(^2S_g)$ $^3\Sigma_g^-$	$^3B_1$
N					$\text{BH}_2: \text{B}(^4P_g) + 2\text{H}(^2S_g)$ $^2\Sigma_u^- + ^2\Pi_u$	$^2A_1 + ^2A_2 + ^2B_1$
C					$\text{BeH}_2: \text{Be}(^3P_u) + 2\text{H}(^2S_g)$ $^1\Sigma_g^+ + ^1\Pi_g$	$^1A_1 + ^1A_2 + ^1B_2$

Tabelle 2. Die energetisch tiefsten Zustände des vereinigten Atoms (VA)

VA	$n = 4$		$n = 3$		$n = 2$	
	$T_a$	$D_{4h}$	$D_{3h}$	$C_{3v}$	$D_{\infty h}$	$C_{2v}$
Ne $^1S_g$	$^1A_1$	$^1A_{1g}$	$^1A_1'$	$^1A_1$	$^1\Sigma_g^+$	$^1A_1$
F $^2P_u$			$^2A_2'' + ^2E'$	$^2A_1 + ^2E$	$^2\Sigma_u^+ + ^2\Pi_u$	$^2A_1 + ^2B_1 + ^2B_2$
O $^3P_g$ $^1D_g$			$^3A_2' + ^3E''$ $^1A_1' + ^1E' + ^1E''$	$^3A_2 + ^3E$ $^1A_1 + 2^1E$	$^3\Sigma_g^- + ^3\Pi_g$ $^1\Sigma_g^+ + ^1\Pi_g + ^1A_g$	$^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2$ $2^1A_1 + ^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2$
N $^4S_u$ $^2D_u$					$^4\Sigma_u^-$ $^2\Sigma_u^- + ^2\Pi_u + ^2A_u$	$^4A_2$ $^2A_1 + 2^2A_2 + ^2B_1 + ^2B_2$
C $^3P_g$ $^1D_g$					$^3\Sigma_g^- + ^3\Pi_g$ $^1\Sigma_g^+ + ^1\Pi_g + ^1A_g$	$^3A_2 + ^3B_1 + ^3B_2$ $2^1A_1 + ^1A_2 + ^1B_1 + ^1B_2$

der Spinvalenzen) des vereinigten Atoms hervorgehen. Durch diese Hypothese ist die große Vielzahl möglicher Grundzustände stark eingeschränkt. In Tab. 2 sind links die energetisch tiefsten Zustände des vereinigten Atoms angegeben und rechts davon, in der gleichen Zeile, die zugehörigen Termsymbole, die den jeweiligen Anordnungen der (beim Übergang zum Molekül vom Kern entfernten) Protonen entsprechen.

Die Moleküle mit dem totalsymmetrischen Singulettgrundzustand stehen in der ersten Zeile. Es sind die Hydride, deren vereinigtes Atom Ne ist, bzw.  $\text{F}^-$  und  $\text{Na}^+$  für die entsprechenden Ionen. Da Ne wegen der abgeschlossenen Schalen einen kugelsymmetrischen Singulettgrundzustand  $^1S_g$  besitzt, kann auch bei einer Symmetrierniedrigung, also beim Übergang zu einer Untergruppe der Kugeldrehspiegelgruppe, nur ein totalsymmetrischer Singulettzustand daraus entstehen.

Aber auch für die Hydride, deren vereinigt Atom ein anderes Element der zweiten Periode ist, bekommen wir mit Hilfe der Schlüsselhypothese Hinweise auf die (Rasse der) energetisch tiefsten Molekülzustände. Anders als in der ersten Zeile von Tab. 2, stehen in den folgenden Zeilen aber jeweils mehrere Termsymbole, da die links aufgeführten Zustände der vereinigten Atome durchweg entartet sind und beim Übergang zu einer niedrigen Symmetrie aufspalten. Dennoch bekommt man, wie sich im nächsten Abschnitt zeigen wird, durch Kombination der in den beiden Tabellen enthaltenen Information eindeutige Ergebnisse.

### 5. Die Struktur der Hydride $MH_n$

Zu Aussagen über die Struktur der betrachteten Verbindungen kommt man durch „adiabatische Korrelation“ der beiden Grenzfälle des vereinigten Atoms und der getrennten Atome. Und zwar nehmen wir an, daß sich die Symmetrie des betrachteten Moleküls nur so lange erniedrigt, bis *erstmal*s mindestens einer der  $n$  Bindungen entsprechenden Molekülzustände mit einem energetisch tiefen Zustand des vereinigten Atoms das Termsymbol gemeinsam hat. Dieser Zustand ist dann nach dem oben gesagten gleichzeitig Grundzustand des Moleküls.

Man kann die in der obigen Annahme implizit vorausgesetzte *Tendenz zur größtmöglichen Symmetrie* mehrfach physikalisch begründen. Zunächst führt die in unserer Betrachtung nicht enthaltene Abstoßung der Kerne bzw. Rumpfe für festgehaltene Abstände M-H zu größtmöglichen Abständen H-H und damit im allgemeinen zu einer Anordnung der Wasserstoffatome mit maximaler Symmetrie. Aber auch im Rahmen der Spinvalenztheorie ist eine Tendenz zur größtmöglichen Symmetrie verständlich, denn das (negative) Austauschintegral für zwei nicht miteinander gebundene Wasserstoffatome hat ein negatives Vorzeichen, so daß es für die gesamte Energiebilanz am günstigsten ist, wenn der Absolutbetrag dieses Austauschintegrals möglichst klein ist. Dies ist abermals für größtmögliche H-H-Abstände der Fall, so daß das weiter oben Gesagte zutrifft.

Tabelle 3. *Tiefste Molekülzustände und Struktur (Punktgruppe) von  $MH_n$  und  $MH_n^\pm$*

	diese Arbeit	nach A. D. WALSH <sup>a</sup>
$NH_4^+$ $CH_4$ $BH_4^-$	$^1A_1(T_d)$	
$OH_3^+$ $NH_3$ $CH_3^-$	$^1A_1(C_{3v})$	$^1A_1(C_{3v})$
$NH_3^+$ $CH_3$ $BH_3^-$	$^2A_2''(D_{3h})$	$^2A_1(C_{3v})$ [ $^2A_2''(D_{3h})$ ]
$CH_3^+$ $BH_3$ $BeH_3^-$	$^1A_1' + ^1E''(D_{3h})$	$^1A_1'(D_{3h})$
$FH_2^+$ $OH_2$ $NH_2^-$	$^1A_1(C_{2v})$	$^1A_1(C_{2v})$
$OH_2^+$ $NH_2$ $CH_2^-$	$^2B_1(C_{2v})$	$^2B_1(C_{2v})$
$NH_2^+$ $CH_2$ $BH_2^-$	$^3\Sigma_g^-(D_{\infty h})$	$^1A_1(C_{2v})$ [ $^3\Sigma_g^-(D_{\infty h})$ ]
$CH_2^+$ $BH_2$ $BeH_2^-$	$^2\Sigma_g^- + ^2\Pi_u(D_{\infty h})$	$^2A_1(C_{2v})$ [ $^2\Pi_u(D_{\infty h})$ ]
$BH_2^+$ $BeH_2$ $LiH_2^-$	$^1\Sigma_g^+ + ^1\Pi_g(D_{\infty h})$	$^1\Sigma_g^+(D_{\infty h})$

<sup>a</sup> In eckigen Klammern sind die Grundzustände angegeben, die A. D. WALSH bei der angeführten höheren Symmetrie erhalten würde.

Um die fraglichen Grundzustände und gleichzeitig die tatsächliche Molekülsymmetrie zu finden, vergleicht man die durch das vereinigte Atom bezeichneten Zeilen von Tab. 1 und 2 und rückt in diesen Zeilen soweit nach rechts, bis man auf ein übereinstimmendes Termsymbol stößt: Dieses bezeichnet den Grundzustand des Moleküls und in der betreffenden Spalte findet man oben die Punktgruppe des Moleküls. Die Ergebnisse eines solchen Vergleichs sind in Tab. 3 zusammengefaßt und werden dort mit den Ergebnissen von A. D. WALSH verglichen. Für die in der Tabelle nicht aufgeführten Moleküle  $\text{NH}_4$ ,  $\text{OH}_3$  und  $\text{FH}_2$  (und die entsprechenden isoelektronischen Ionen) erhält man, wenn diese Moleküle ebenfalls hinreichend nahe beim Grenzfall des vereinigten Atoms (Na) liegen, die folgenden Grundzustände (Strukturen):  ${}^2A_1(T_d)$ ,  ${}^2A'_1(D_{3h})$  und  ${}^2\Sigma_g^+(D_{\infty h})$ .

### 6. Diskussion der Ergebnisse

Was die Struktur der betrachteten Hydride betrifft, so stimmen die hier gewonnenen Ergebnisse mit denen von A. D. WALSH überein, außer für  $\text{BH}_2$  und  $\text{CH}_2$ , die A. D. WALSH als gewinkelt ( $C_{2v}$ ) ermittelt, und  $\text{CH}_3$ , für das er pyramidale Struktur erhält. Während für  $\text{BH}_2$  noch keine experimentellen Ergebnisse vorliegen, sind die Moleküle  $\text{CH}_2$  und  $\text{CH}_3$  G. HERZBERG [12] zufolge in ihren Grundzuständen linear bzw. planar.

Die Rasse der Molekülgrundzustände ergibt sich (außer bei den oben erwähnten Molekülen) ebenfalls in Übereinstimmung mit den Arbeiten von A. D. WALSH. Die Übereinstimmung ist sogar vollständig, wenn man die bei diesen Molekülen experimentell nahe gelegte höhere Symmetrie in den Walsh'schen Diagrammen berücksichtigt.

Für die Anwendung der Theorie der Spinvalenz auf diese Moleküle ergeben sich einige Folgerungen. Wir haben unter 2 die Frage diskutiert, aus welchen atomaren Termfunktionen wir die Molekülfunktionen aufbauen wollen. Aus dem Ergebnis der Spinvalenztheorie, solche Funktionen zu berücksichtigen, die  $n$ -Bindungen zwischen M und  $\text{H}_n$  entsprechen, folgt zunächst nur, daß am Zentralatom mindestens  $n$  ungepaarte Spins vorhanden sein müssen. Erst wenn man mit ein und demselben Satz von Zentralatomfunktionen die ganze Klasse der Hydride ( $n = 2, 3, 4$ ) von Elementen der zweiten Periode beschreiben will, folgt daraus, daß man die Zustände maximaler Multiplizität für M heranziehen muß (also z. B.  ${}^5S_u$  für C). Die vollkommene Übereinstimmung mit der Erfahrung rechtfertigt nachträglich die Wahl dieses Satzes von Funktionen. Wir dürfen also schließen, daß die Zustände maximaler Multiplizität der Zentralatome

1. für die Molekülbildung ausschlaggebend sind und
2. ebenfalls die Struktur dieser Moleküle bestimmen.

Letzteres im Gegensatz zum Ergebnis von G. NORDHEIM-PÖSCHL [13]\*.

Daß die oben getroffene Auswahl der Funktionen von M nicht selbstverständlich ist, zeigt eine Betrachtung der zweiatomigen Hydride MH. Bei diesen Molekülen (die allerdings insofern eine Sonderstellung einnehmen, als sie keine geometrische Alternative zur linearen Struktur besitzen) bekäme man mit dem oben benutzten Ausschnitt aus den Termfunktionen von M die folgenden, einer Bindung

\* Vgl. indes [14].

zwischen M und H entsprechenden Molekülzustände: FH( $^1\Sigma^+$ ), OH( $^2\Pi$ ), NH( $^3\Sigma^-$ ), CH( $^4\Sigma^-$ ) und BH( $^3\Sigma^- + ^3\Pi$ ). Während wir auf diese Weise die Grundzustände der ersten drei Moleküle erhalten, sind  $^4\Sigma^-$  und  $^3\Pi$  die ersten angeregten Elektronenzustände von CH bzw. BH [15]. Bei den zweiatomigen Hydriden kommen wir erst dann zu einer völligen Übereinstimmung mit der Erfahrung, wenn wir einen anderen Ausschnitt aus den Termfunktionen von M wählen, nämlich die Funktionen der Grundzustände von M: F( $^2P_u$ ), O( $^3P_g$ ), N( $^4S_u$ ), C( $^3P_g$ ) und B( $^2P_u$ ). Dies ist der Ausschnitt, den man (vgl. Abschnitt 2) bei vergleichsweise großen Abständen M-H wählen würde. Experimentell ist bekannt [15], daß die Abstände M-H von FH nach BH monoton zunehmen, so daß der Ersatz der Zustände maximaler Multiplizität durch die Grundzustände bei C und B plausibel erscheint.

In diesem Zusammenhang interessiert, welches Ergebnis man für CH<sub>2</sub> erhält, wenn man den Grundzustand C( $^3P_g$ ) anstelle des Zustands maximaler Multiplizität C( $^5S_u$ ) zum Aufbau des Moleküls heranzieht. Die zwei Bindungen zwischen C und H<sub>2</sub> entsprechenden Molekülzustände sind in diesem Fall  $^1A_1 + ^1B_1 + ^1A_2(C_{2v})$ .  $^1A_1$  und  $^1B_1$  sind G. HERZBERG [16] zufolge angeregte Zustände von CH<sub>2</sub> und das Molekül ist in Übereinstimmung mit unserem Ergebnis in diesen Zuständen gewinkelt.

Hinsichtlich des in Abschnitt 5 Gesagten kann man abschließend feststellen, daß die Hydride offenbar die größtmögliche Symmetrie besitzen, die mit der durch die Elektronenkorrelation bestimmten Elektronenverteilung verträglich ist. Wir dürfen daraus schließen, daß bei diesen Molekülen die (aus rein darstellungstheoretischen Gründen) mit einer Symmetrierniedrigung verknüpfte zusätzliche Termwechselwirkung im allgemeinen nicht zu einem Energiegewinn führt.

### Literatur

- [1] KIMBALL, G.: J. chem. Physics 8, 188 (1940).
- [2] WALSH, A. D.: J. chem. Soc. 1953, 2260 ff.
- [3] SCHMIDTKE, H. H., u. H. PREUSS: Z. Naturforsch. 16a, 790 (1961).
- [4] COULSON, C. A., and A. H. NEILSON: Discuss. Faraday Soc. 1963, 71.
- [5] LINNETT, J. W.: Discuss. Faraday Soc. 1963, 217 ff.
- [6] HANSEN, K. H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) 1, 353 (1963).
- [7] — Theoret. chim. Acta (Berl.) 3, 31 (1965).
- [8] HEITLER, W.: Handbuch der Radiologie VI, 2, 485. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellsch. m.b.H. 1934.
- [9] HARTMANN, H.: Z. Naturforsch. 29, 489 (1947) und spätere Arbeiten.
- [10] BISHOP, D. M., J. R. HOYLAND, and R. G. PAER: Molecular Physics 6, 467 (1963).
- [11] BINGEL, W.: J. chem. Physics 30, 1250, 1254 (1959).
- [12] HERZBERG, G.: Disc. Faraday Soc. 1963, 7 ff.
- [13] NORDHEIM-PÖSCHL, G.: Ann. Physik [5] 26, 260, 281 (1936).
- [14] HEITLER, W.: Elementare Wellenmechanik, S. 133. Braunschweig: F. Vieweg u. Sohn 1961.
- [15] HERZBERG, G.: Spectra of diatomic molecules. Princeton, N. J.: D. van Nostrand Comp. Inc. 1950.
- [16] — Proc. Roy. Soc. (London) A 262, 291 (1961).

Dr. K. H. HANSEN  
 Institut für physikalische Chemie  
 6 Frankfurt a. M. 1  
 Robert-Mayer-Straße 11