

Spinvalenzrechnung an Molekülen AH_n

I. Molekülgeometrie bei einer Valenzstruktur* **

KARL HEINZ HANSEN und EKKEHARD FRENKEL
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Bonn

Eingegangen am 30. April 1970

Spin Valence Calculations on AH_n Molecules I. Molecular Geometry of a Single Valence Structure

Ab initio calculations using Spin Valence Theory are reported. It is shown, that this theory in its most simple version leads to a correct description of the structure and species for the ground states of the hydrides AH_n ($A = \text{Be, B, C, N, O, F}$).

An den Hydriden AH_n ($A = \text{Be, B, C, N, O, F}$) werden Absolutrechnungen im Rahmen der Spinvalenztheorie durchgeführt. Bereits in ihrer einfachsten Form – Verwendung nur einer Valenzstruktur – erhält man richtige Aussagen über die geometrische Struktur und Rasse des Grundzustandes dieser Moleküle.

Calculs *ab initio* par la théorie de valence de spin. Cette théorie dans sa version la plus simple conduit à une description correcte de la structure et des espèces pour les états fondamentaux des hydrides AH_n ($A = \text{Be, B, C, N, O, F}$).

1. Einleitung

Geometrische Struktur und Rasse des Grundzustandes kleiner Moleküle lassen sich im Rahmen der Spinvalenztheorie in Übereinstimmung mit experimentellen Daten nach einem früher berichteten Verfahren ohne numerische Rechnung bestimmen [5, 6]. Wesentlicher Bestandteil dieser Methode ist die Annahme, daß man Bindung und Geometrie bereits mit einer einzigen Valenzstruktur erklären kann. Dies steht im Widerspruch zu Ergebnissen von Heitler aus den frühen dreißiger Jahren [7], wonach in Molekülen vom Typ AH_n bei alleiniger Berücksichtigung der für die Bindung maßgebenden Valenzstruktur stets die geometrische Konfiguration mit maximalem Abstand zwischen den Wasserstoffatomen vorliegt, d. h. NH_3 wäre in dieser Näherung planar, H_2O linear. Van Vleck nannte die Spinvalenztheorie aus diesem Grund eine "non-directional theory of valence" [14]. Die Rechnungen von Heitler waren naturgemäß durch eine große Zahl von Näherungen gekennzeichnet. In einer neueren qualitativen Untersuchung zeigt er [8], daß ein Teil der vernachlässigten Integrale den Winkel zwischen den AH Bindungen beeinflussen kann. Im folgenden wird die Grundannahme der Methode von Hansen durch exakte Rechnungen überprüft. Zu diesem Zweck werden einfache Spinvalenzrechnungen an den Molekülen AH_n ($A = \text{Be, B, C, N, O, F}$; $n = 1, 2, 3, 4$) durchgeführt. Die einzigen Näherungen betreffen die Festlegung der Atomtermfunktionen.

* Auszug aus der Dissertation von E. Frenkel, Frankfurt a. M. 1968.

** Dem Andenken von Herrn Professor Hans-Ludwig Schläfer gewidmet.

2. Spinvalenztheorie

Die Grundlagen der Spinvalenztheorie sind in einem Übersichtsartikel von Heitler ausführlich dargestellt [7]. Hier soll nur das erwähnt werden, was für die Rechnungen und deren Interpretation notwendig ist.

Wir betrachten ein Molekül AB in der Born-Oppenheimer-Näherung und vernachlässigen relativistische Effekte. Für große Abstände zwischen den Kernen gleicht das molekulare Gebilde einem System von zwei isolierten Atomen. Die Elektronen können in eindeutiger Weise den Atomen zugeordnet werden, die Wellenfunktion läßt sich als Produkt von Atomtermfunktionen schreiben, der effektiv wirksame Hamiltonoperator H_0 besteht aus der Summe der atomaren Hamiltonoperatoren. Die Eigenwerte sind $\Pi(2L_i + 1)(2S_i + 1)$ -fach entartet, wenn L_i, S_i ($i = A, B$) Drehimpuls- bzw. Spineigenwert der betreffenden Termfunktion beschreiben. Bei Verringerung von R wird der volle Molekülhamiltonoperator H wirksam, die Wellenfunktionen müssen bezüglich aller Elektronen antisymmetrisiert werden.

In der Spinvalenztheorie betrachtet man die isolierten Atome als ungestörtes System, den Operator $V = H - H_0$ und die Antisymmetrisierung als Störung. Die Aufhebung bzw. Reduzierung des Entartungsgrades aufgrund dieser Effekte gilt als Grundlage der chemischen Bindung. Energetisch wichtig ist die Kopplung der atomaren Spinfunktionen zu einer Spinfunktion des Gesamtsystems, weil verschiedene Spinquantenzahlen verschiedenes Transformationsverhalten des räumlichen Anteils der Funktion bei Permutation von Elektronen bewirken. Die Aufhebung räumlicher Entartung spielt dagegen eine untergeordnete Rolle. Von ihr soll zunächst abgesehen werden.

Es bezeichne $\psi_i(S_i, M_i)$ eine Termfunktion des Atoms i . Eigenfunktionen des Systems AB in nullter störungstheoretischer Ordnung haben die Form

$$\Psi(S, M) = \Omega \Theta_{SM} \psi_A(S_A, M_A) \psi_B(S_B, M_B). \quad (1)$$

Dabei ist Ω ein geeigneter Antisymmetrieoperator und Θ_{SM} ein Projektionsoperator im Spinraum.

$$\varepsilon(S) = \langle \Psi(S, M) | V | \Theta_{SM} \psi_A \psi_B \rangle / \langle \Psi(S, M) | \Theta_{SM} \psi_A \psi_B \rangle \quad (2)$$

ist die Störenergie 1. Ordnung. In dieser Näherung stimmt die Spinvalenztheorie mit der ursprünglichen Formulierung der "atoms in molecules" Methode von Moffitt überein [12].

Bei mehratomigen Molekülen können aus je einem Term der beteiligten Atome mehrere linear unabhängige Zustände des Moleküls mit gleichen Spinquantenzahlen entstehen. Dann ist bereits in dieser Näherung die Lösung eines Säkularproblems notwendig.

Die Theorie läßt sich erweitern, indem man nicht nur eine, sondern verschiedene Termfunktionen der Atome oder Ionen berücksichtigt und eine Konfigurationswechselwirkung zwischen den daraus gebildeten Valenzstrukturen durchführt. Außerdem kann die Deformation der Termfunktionen bei der Molekülbildung berücksichtigt werden. Auf die damit zusammenhängenden Probleme wird in einer späteren Arbeit eingegangen. Hier beschränken wir uns auf die durch (1) und (2) gekennzeichneten Näherungsstufen.

Heitler vereinfacht die Berechnung von (2) durch

1. Vernachlässigung abgeschlossener Schalen,
2. Nichtberücksichtigung höherer Austauschintegrale,
3. additive Zusammensetzung der Coulomb- und Austauschintegrale mehratomiger Systeme aus den entsprechenden Integralen zweiatomiger Moleküle.

Er weist nach, daß ein Term der Multiplizität $2S+1$ höchstens $2S$ einfache Bindungen eingehen kann. Die Bindigkeit der Atome A aus der zweiten Periode wird deshalb durch tiefliegende Terme hoher Multiplizität erklärt (3P_u für Be, 4P_g für B, 5S_u für C, 4S_u für N, 3P_g für O und 2P_u für F). Nur bei N, O und F bilden diese Terme den Grundzustand. Die einfache Heitlersche Näherung liefert aber nicht die richtige geometrische Struktur kleiner Moleküle. Für die Interpretation dieses Resultats bestehen zwei Möglichkeiten: Entweder wird die Struktur durch die bei Heitler vernachlässigten Größen bestimmt oder die für die Bindung maßgebenden Terme (z. B. 4S_u von N) sind nicht gleichzeitig strukturbestimmend; man muß eine Konfigurationswechselwirkung mit Funktionen aus anderen Termen (z. B. 2P_u , 2D_u von N) durchführen, um Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu erhalten (NH₃ pyramidal). Die qualitativen Betrachtungen von Hansen [5, 6], Artmann [2] und Heitler [8] lassen die erste Möglichkeit als zutreffend erscheinen.

3. Rechenmethode

Die Termfunktionen der Atome A werden bei den folgenden Rechnungen durch die SCF-Funktionen von Huzinaga [11] approximiert, es wird der mit (9,5) bezeichnete Satz verwendet. Dabei handelt es sich um Linearkombinationen von optimierten Gaußfunktionen und zwar 9 für *s*-Orbitale, 5 für *p*-Orbitale. Für die 1*s*-Orbitale von H wird eine Linearkombination von 3 Gaußfunktionen benutzt. Die Berechnung der Ein- und Zweielektronenintegrale erfolgt mit Hilfe einer abgewandelten Version des Programms IBMOL von Davis u. Clementi [3]. Die Störenergie wird direkt berechnet ohne Klassifizierung von Teilbeiträgen nach Permutationsoperatoren. Die Auswertung wird erschwert durch die Nichtorthogonalität der Orbitale an verschiedenen Zentren und die Nichtvertauschbarkeit von *V* mit einem Teil der Permutationsoperatoren. Beide Schwierigkeiten lassen sich durch ein Verfahren eliminieren, das dem von Erdahl [4] und Prosser [13] ähnelt. Als Bezugspunkt für die Störenergie dienen die experimentellen Termenergien der beteiligten Atome.

4. Moleküle AH

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Rechenergebnisse für die bindenden Zustände zusammengefaßt. Experimentell hat man folgende Grundzustände gefunden (in Klammern Gleichgewichtsabstand und Bindungsenergie, beides in at. E.) [9, 15]:

BeH: $^2\Sigma^+$ (2.54, - .085),	NH: $^3\Sigma^-$ (1.96, - .132),
BH: $^1\Sigma^+$ (2.32, - .110),	OH: $^2\Pi$ (1.83, - .161),
CH: $^2\Pi$ (2.11, - .128),	HF: $^1\Sigma^+$ (1.73, - .215).

Tabelle 1. Resultate für Moleküle AH. R_m = Abstand \overline{AH} für das Energieminimum, $E(R)$ ist die Bindungsenergie bezogen auf die Energie der Grundzustände von A und H, $E'(R_m)$ die Bindungsenergie bezogen auf die Energie der Dissoziationsprodukte

A	ψ_A	ψ_{AH}	R_m	$E(R_m)$	$E'(R_m)$
Be	3P_u	$^2\Sigma^+$	2,81	0,0205	-0,0797
	3P_u	$^2\Pi$	3,10	0,0769	-0,0243
B	2P_u	$^1\Sigma^+$	2,85	-0,0586	
	4P_g	$^3\Pi$	2,47	0,0500	-0,0814
	4P_g	$^3\Sigma^-$	2,87	0,1128	-0,0185
C	3P_g	$^2\Pi$	3,21	-0,0014	
	5S_u	$^4\Sigma^-$	2,27	0,0759	-0,0777
N	4S_u	$^3\Sigma^-$	3,73	-0,0032	
	2D_u	1A	2,72	0,0579	-0,0298
O	3P_g	$^2\Pi$	3,38	-0,0047	
F	2P_u	$^1\Sigma^-$	2,80	-0,0142	

Ein Vergleich der experimentellen Werte mit den berechneten zeigt, daß die Rasse der Grundzustände in allen Fällen übereinstimmt. Während aber der Betrag der experimentellen Bindungsenergie von BeH bis FH monoton ansteigt und sich der Bindungsabstand verringert, ist solch ein einheitlicher Gang in Tabelle 1 nicht festzustellen. Die berechneten Bindungsabstände sind um Faktoren 1,2 bis 2,0 zu groß. Neben den Grundzuständen sind in Tabelle 1 auch einige weitere Zustände mit einem Minimum in der Potentialkurve enthalten. Sie entsprechen in allen Fällen experimentell gefundenen niedrig angeregten Termen der betreffenden Moleküle.

5. Moleküle AH₂

Bei Beschränkung auf äquivalente Lagen der Wasserstoffatome relativ zu A gehört AH₂ entweder zur Punktgruppe $D_{\infty h}$ oder C_{2v} . Man erhält alle Spinvalenzstrukturen aus je einem Term der beteiligten Atome, wenn man zunächst aus den Termfunktionen der Wasserstoffatome Funktionen von H₂ bildet und diese anschließend mit der Termfunktion von A koppelt. Aus den Grundzuständen von H entstehen zwei Funktionen von H₂:

$$\begin{aligned}
 &^3\Sigma_u^+ \quad \text{und} \quad ^1\Sigma_g^+ \quad \text{bei Symmetrie } D_{\infty h}, \\
 &^3B_1 \quad \text{und} \quad ^1A_1 \quad \text{bei Symmetrie } C_{2v}.
 \end{aligned}$$

Nur die Triplettfunktion kann Bindungen mit A eingehen. Untersucht wurden sämtliche Valenzstrukturen, die daraus mit niedrig liegenden Termen von A der Konfiguration $(1s)^2(2s)^m(2p)^n$ gebildet werden können.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse für Zustände mit maximaler Zahl von Bindungen zwischen H₂ und A, die ein Minimum in der Potentialfläche besitzen. Sehr flache Minima haben bei großen Abständen ($R > 6$ at. E.) außerdem einige Zustände mit nur einer Bindung (z. B. $^3\Pi_u - ^3A_1$ von CH₂ aus 3P_g von C). Im folgenden werden die Resultate für jedes Molekül einzeln diskutiert.

Tabelle 2. Bindende Strukturen von AH₂, E und E' wie in Tabelle 1

A	ψ_A	ψ_{AH_2}	R_m	α_m	$E(R_m)$	$E'(R_m)$
Be	3P_u	$^1\Sigma_g^+$	2,77	180°	-0,1001	-0,2003
	3P_u	$^1\Pi_g^- - ^1A_2$	3,24	180°	0,0613	-0,0389
	3P_u	1B_2	3,26	81°	0,0235	-0,0766
B	4P_g	2A_2	2,90	90°	0,0668	-0,0644
	4P_g	$^2\Pi_u$	2,47	180°	-0,0524	-0,1836
C	3P_g	1A_1	2,88	87°	-0,0443	
	5S_u	$^3\Sigma_g^-$	2,27	180°	-0,0106	-0,1641
N	4S_u	2B_1	3,60	95°	-0,0073	
	2D_u	2A_g	3,64	180°	0,0770	-0,0107
O	3P_g	1A_1	3,23	97°	-0,0120	
F	2P_u	$^2\Sigma_g^+$	3,69	180°	-0,0039	

BeH₂: Experimentell ist molekulares BeH₂ nicht bekannt. Der hier gefundene Grundzustand ist linear. Er entsteht aus $^2\Sigma^+$ von BeH durch Kopplung mit einem weiteren Wasserstoffterm. Der Abstand R hat sich gegenüber BeH kaum verändert (2,81 für BeH, 2,77 für BeH₂). Die Bindungsenergie $E'(R_m)$ nimmt um mehr als den Faktor zwei zu. Dies stimmt qualitativ mit den Ergebnissen detaillierter Rechnungen an diesem Molekül überein [1].

BH₂: Der berechnete Grundzustand ist linear. Ein Vergleich mit $^2\Pi$ von BH führt zu den gleichen Resultaten bezüglich R_m und Bindungsenergie wie bei BeH und BeH₂. Die 2A_1 Komponente von $^2\Pi_u$ hat eine R abhängige Struktur. Für $R=R_m$ liegt das Minimum bei einem Winkel von 180°, 2A_1 und 2B_1 sind entartet. Mit wachsenden R spaltet $^2\Pi_u$ auf. 2B_1 bleibt linear, 2A_1 geht in eine gewinkelte Form über. Experimentell hat man bei BH₂ die Termreihenfolge 2A_1 , 2B_1 gefunden. Der Grundzustand 2A_1 ist gewinkelt ($\alpha_{\text{exp}} = 131^\circ$), der angeregte Zustand $^2B_1 - ^2\Pi_u$ gestreckt [10].

CH₂: Aus 3P_g von C entsteht ein bindender 1A_1 , aus 5S_u ein ebenfalls bindender $^3\Sigma_g^-$ -Zustand von CH₂. Experimentell sind beide Zustände bekannt mit $^3\Sigma_g^-$ als Grundzustand. Tabelle 2 weist klar 1A_1 als energetisch tiefer liegend aus. Hier liegt ein Fall vor, in dem die störungstheoretische Formulierung der Spinvalenztheorie unter Verwendung experimenteller Termenergien wichtig ist. Hätte man den Erwartungswert des Hamiltonoperators für beide Funktionen von CH₂ direkt berechnet, dann würde man wegen des geringeren Abstandes der Dissoziationsprodukte ($(E(^5S_u) - E(^3P_g))_{\text{exp}} = 0,153$ at. E., $(E(^5S_u) - E(^3P_g))_{\text{SCF}} = 0,094$ at. E.) eine mit dem Experiment übereinstimmende Reihenfolge erhalten, aber nur durch die Kompensation von zwei Fehlern.

NH₂: Grundzustand ist ein stark gewinkelter 2B_1 ($\alpha = 95^\circ$) aus 4S_u von N in Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Der Zustand 2A_g aus 2D_u von N hat zwar ein Minimum bei Beschränkung auf äquivalente Lagen der H-Atome, er zerfällt aber in NH (1A) und H, wenn diese Bedingung fallen gelassen wird. Dies steht in Einklang mit der Regel, wonach ein Dublett maximal ein Wasserstoffatom binden kann.

H₂O: Aus 3P_g von O entsteht ein stark gewinkelter 1A_1 -Zustand. α_m liegt in der Nähe des experimentellen Wertes von 105°.

FH_2 : Es entsteht ein bezüglich der getrennten Atome bindender Zustand, der jedoch instabil ist gegenüber Zerfall in $\text{HF} + \text{H}$. Alles für 2A_g von NH_2 Gesagte trifft auch hier zu.

6. Moleküle AH_3 und AH_4

Aufgrund der Resultate für 2A_g von NH_2 und ${}^2\Sigma_g^+$ von FH_2 kann man in dem hier verwendeten Rechenschema nur dann stabile Zustände der Moleküle AH_3 erwarten, wenn mindestens ein Term von A mit drei oder mehr freien Valenzen existiert. Deshalb beschränken wir die Untersuchung auf BH_3 , CH_3 , NH_3 und für Moleküle vom Typ AH_4 aus analogen Gründen auf CH_4 .

Bei äquivalenter Lage der drei Wasserstoffatome ist die Struktur von AH_3 durch den Abstand R und den Winkel $\alpha = \angle \text{HAH}$ bestimmt. Für $\alpha = 120^\circ$ gehört das Molekül zur Punktgruppe D_{3h} , sonst zu C_{3v} . Aus den drei 2S_g Wasserstofftermen lassen sich bei Verzicht auf ionische Strukturen folgende Funktionen von H_3 bilden:

$${}^4A'_2 \quad \text{und} \quad {}^2E' \quad \text{in der Symmetrie } D_{3h},$$

$${}^4A_2 \quad \text{und} \quad {}^2E \quad \text{in der Symmetrie } C_{3v}.$$

Nur die Quartettfunktionen führen zu stabilen AH_3 -Molekülen. Die stabilen Valenzstrukturen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Aus 4P_g von B entsteht ein planares 1A_1 und ein Zustand der Rasse 1E , der nur wenig von der planaren Form abweicht. Der Abstand R_m ist in den energetisch niedrigsten Zuständen aus 4P_g von B für BH , BH_2 und BH_3 nahezu konstant. Die Bindungsenergie pro Bindung nimmt für BH_3 gegenüber BH_2 zu, und zwar stärker als in BH_2 gegenüber BH . Experimentell ist BH_3 nicht bekannt. Aus 5S_u von C erhält man einen planaren Zustand von CH_3 der Rasse ${}^2A''_2$. Dies ist der experimentell gefundene Grundzustand. Bei NH_3 hat der Grundzustand einen ausgeprägten pyramidalen Charakter.

CH_4 hat maximale Symmetrie in der Punktgruppe T_d . Eine Reduzierung der Symmetrie kann man auf viele Weisen erreichen. Hier wurde nur eine kontinuierliche Verschiebung von T_d nach D_{4h} untersucht. Die Zwischenlagen gehören zu D_{2d} . Man erhält ein Energieminimum in Tetraedersymmetrie beim Abstand $R_m = 2,30$. Die Energieerniedrigung bezüglich der Dissoziationsprodukte beträgt $E'_m = -0,3516$ at. E., dies entspricht einer Bindungsenergie von $E_m = -0,1980$ at. E.

Tabelle 3. Bindende Strukturen von AH_3 , E und E' wie in Tabelle 1

A	ψ_A	Ψ_{AH_3}	R_m	α_m	$E(R_m)$	$E'(R_m)$
B	4P_g	${}^1A'_1$	2,47	120°	-0,1958	-0,3261
	4P_g	1E	2,80	110°	-0,0094	-0,1407
C	5S_u	${}^2A''_2$	2,31	120°	-0,0910	-0,2445
N	4S_u	1A_1	3,53	93°	-0,0130	

7. Vergleich mit den Vorhersagen der gruppentheoretischen Methode

Die Regeln von Hansen über die Struktur und Rasse von Molekülen AH_n beruhen auf zwei Postulaten:

1. Für die Molekülbildung entscheidende Valenzstrukturen entstehen aus Termen von A, die mindestens die Multiplizität $n + 1$ haben, durch Kopplung mit der Funktion höchster Multiplizität aus n Wasserstoffatomen im Grundzustand.

2. Man erhält Rasse und Struktur eines nach 1 gebildeten Zustandes, indem man die Symmetrie, von der höchsten ausgehend, solange verringert, bis ein adiabatischer Übergang in einen tief liegenden Term des vereinigten Atoms möglich ist.

Tabelle 4. Rasse und Struktur von Zuständen der Moleküle AH_n, die aus Termen von A mit einer Multiplizität größer als $n + 1$ entstehen

	Term von A	Gruppentheoretische Methode	Diese Arbeit	
			tiefster	angeregter Zustand
CH ₄	⁵ S _u	¹ A ₁ (T _d)	¹ A ₁ (T _d)	
NH ₃	⁴ S _u	¹ A ₁ (C _{3v})	¹ A ₁ (C _{3v})	
CH ₃	⁵ S _u	² A ₂ '(D _{3h})	² A ₂ '(D _{3h})	
BH ₃	⁴ P _g	¹ A ₁ ' + ¹ E''(D _{3h})	¹ A ₁ '(D _{3h})	¹ E(C _{3v})
H ₂ O	³ P _g	¹ A ₁ (C _{2v})	¹ A ₁ (C _{2v})	
NH ₂	⁴ S _u	² B ₁ (C _{2v})	² B ₁ (C _{2v})	
CH ₂	⁵ S _u	³ Σ _g ⁻ (D _{∞h})	³ Σ _g ⁻ (D _{∞h})	
	³ P _g	¹ A ₁ (C _{2v})	¹ A ₁ (C _{2v})	
BH ₂	⁴ P _g	² Σ _u ⁻ + ² Π _u (D _{∞h})	² Π _u (D _{∞h})	² A ₂ (C _{2v})
BeH ₂	³ P _u	¹ Σ _g ⁺ + ¹ Π _g (D _{∞h})	¹ Σ _g ⁺ (D _{∞h})	¹ A ₂ (D _{∞h}) + ¹ B ₂ (C _{2v})

Tabelle 4 enthält die nach dieser Methode gewonnenen Vorhersagen. Zum Vergleich sind die Resultate der vorhergehenden Abschnitte angegeben. Abweichungen treten auf, wenn die obigen Bedingungen von mehreren Funktionen zugleich erfüllt werden. In diesen Fällen besteht bei den energetisch tiefsten Zuständen Übereinstimmung, die Resultate der numerischen Rechnung für die angeregten Zustände ergeben dagegen eine Struktur niedrigerer Symmetrie.

8. Vergleich mit dem Experiment

Die in dieser Arbeit verwendeten Spinvalenzstrukturen bilden eine gute Näherung für Eigenfunktionen eines Moleküls, wenn die Entfernungen zwischen den Atomkernen so groß sind, daß die Elektronenhüllen eines jeden Atoms durch die Wechselwirkung mit den übrigen Atomen nur wenig deformiert werden. Dies gilt sicher nicht für die Gleichgewichtsabstände. Deswegen kann man nicht erwarten, daß die ermittelten Resultate quantitativ mit experimentellen Daten übereinstimmen. Es kam uns darauf an, zu zeigen, inwieweit bereits eine einzige Spinvalenzstruktur die Eigenschaften eines Moleküls bestimmt.

Bis auf je eine Ausnahme wurden geometrische Struktur und die Rasse des Grundzustandes richtig wiedergegeben. Die Methode versagt bei der Bestimmung der Struktur des Grundzustandes von BH_2 und bei der Vorhersage der Termreihenfolge des Singulets und des Triplets von CH_2 . Die Reihenfolge dieser beiden Zustände wird auch mit sehr viel aufwendigeren Rechenmethoden nicht unbedingt richtig ermittelt. Das Versagen der Heitlerschen Näherung bei der Bestimmung der geometrischen Struktur liegt in den zu großen Vereinfachungen. Eine gesonderte Untersuchung führte zu dem Ergebnis, daß sowohl die bei ihm vernachlässigten Mehrzentrenintegrale zwischen den Valenzelektronen zur Strukturbestimmung beitragen, als auch die Wechselwirkung der Elektronen in den Wasserstofforbitalen mit denen einer abgeschlossenen $2s$ -Schale an A.

Da die bindenden Spinvalenzstrukturen zu einer starken Energieerniedrigung gegenüber den Dissoziationsprodukten führen, liegt es nahe, zu vermuten, daß sie einen bedeutenden Anteil der exakten Wellenfunktion in der Nähe der Gleichgewichtsabstände bilden. Man sollte deshalb durch Hinzunahme weniger ionischer Strukturen und Valenzstrukturen aus weiteren niedrig angeregten Termen der neutralen Atome zu einer auch quantitativ zufriedenstellenden Beschreibung der Moleküle gelangen. Da bei Verwendung hinreichend vieler Valenzstrukturen das Funktionensystem vollständig wird, ist die Konstruktion einer beliebig genauen Wellenfunktion nach dieser Methode im Prinzip möglich. Aufschlußreicher erscheint die Untersuchung eines Minimalansatzes solcher Strukturen. Dies soll in einer folgenden Arbeit geschehen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Die Rechnungen wurden im Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, durchgeführt. Für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit wird ebenfalls gedankt.

Literatur

1. Ahlrichs, R., Kutzelnigg, W.: *Theoret. chim. Acta* (Berl.) **10**, 377 (1968).
2. Artmann, K.: *Z. Naturforsch.* **1**, 426 (1946).
3. Davis, D. R., Clementi, E.: *IBMOL - LCGO-MO-SCF*, Program 92 Quantum chemistry Program Exchange, Indiana Univ., 1966.
4. Erdahl, R. M.: Dissertation 1966, Princeton.
5. Hansen, K. H.: *Theoret. chim. Acta* (Berl.) **3**, 31 (1965) und **6**, 437 (1966).
6. — *Int. J. quant. Chemistry* **1S**, 217 (1967).
7. Heitler, W.: *Marx's Handbuch der Radiol.* **VI**, 2, 485 ff. (1934).
8. — *Int. J. quant. Chemistry* **1**, 13 (1967).
9. Herzberg, G.: *Spectra of diatomic molecules*, Princeton: D. van Nostrand Comp. Inc. 1961.
10. — *Spectra of polyatomic molecules*, Princeton: D. van Nostrand Comp. Inc. 1966.
11. Huzinaga, S.: *J. chem. Physics* **42**, 1293 (1965).
12. Moffitt, W.: *Proc. Roy. Soc. (London) A* **210**, 245 (1957).
13. Prosser, F., Hagstrom, S.: *Int. J. quant. Chemistry* **II**, 89 (1968).
14. van Vleck, D. H., Sherman, A.: *Rev. mod. Physics* **7**, 174 (1935).
15. Vedeneyev, V. I., *et al.*: *Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities* (Engl. Transl.), London: E. Arnold Ltd. 1966.

Dr. E. Frenkel
 Lehrstuhl für Theoretische Chemie
 der Universität Bonn
 BRD-5300 Bonn, Wegelerstraße 12, Deutschland