

Al_2O_3 zugewandt sind. Mit $T_{1M} = 5 \cdot 10^{-3}$ sec folgt $\tau_{\text{ion}} = 0,2 \cdot 10^{-9}$ sec bzw. $0,5 \cdot 10^{-9}$ sec für $b = 2,5 \cdot 10^{-8}$ cm bzw. $3,0 \cdot 10^{-8}$ cm (vgl. die Bemerkungen über den Abstand des adsorbierten Moleküls von der Adsorbensoberfläche bei DE BOER²², S. 3 und S. 7).

Mit diesen Werten für τ_{ion} haben wir sicher annähernd die richtige Größenordnung erhalten. Der bei SITNIKOV³⁷ angeführte Wert von $3 \cdot 10^{-9}$ sec in festem $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ bei Zimmertemperatur ist zwar eine Größenordnung größer als unsere Ergebnisse. Aber wir befinden uns wahrscheinlich auch hinsichtlich der Ionenspin-Gitter-Wechselwirkung, also hinsichtlich τ_{ion} in einem Zustand zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Für eine wäßrige Lösung von Fe^{3+} -Ionen gibt BLOEMBERGEN¹⁴ nämlich ein $\tau_{\text{ion}} < 10^{-10}$ sec an. In unserem Fall hängt τ_{ion} offenbar nicht vom Magnetfeld ζ_0 ab, ein Ergebnis, das auch SITNIKOV³⁷ in $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ findet.

4. Schlußbemerkung

Zusammenfassend können wir auf Grund der experimentellen Ergebnisse feststellen, daß das unseren Betrachtungen zugrunde liegende Bild über

den Relaxationsmechanismus offenbar eine gute Näherung ist. Insbesondere diffundiert also ein Proton z. B. in den Mikroporen durch ein hinreichend großes Gebiet in einem genügend kleinen Bruchteil der Beobachtungsdauer, so daß das Wasser in den Mikroporen einphasiges Verhalten zeigt.

Hiermit steht auch folgende Überlegung in Einklang: Angenommen, wir könnten als Diffusionskonstante des sorbierten Wassers die von normalem Wasser, $D = 2 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec, verwenden. Dann würden die H_2O -Moleküle in einer Zeit von 10^{-5} sec, die klein gegen die transversale Relaxationszeit der Mikroporenphase ist, in einer Dimension im Mittel eine Strecke von $2 \cdot 10^{-5}$ cm zurücklegen. Diese Strecke ist mindestens eine Größenordnung größer als die Mikroporenradien unserer Proben (von höchstens 10^{-6} cm³⁰). Entsprechendes gilt für die Makroporen¹.

Für zahlreiche Anregungen und häufige fördernde Diskussionen bin ich Herrn Professor Dr. A. LÖSCHE, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, und Herrn Professor Dr. H. PFEIFER zu ganz besonderem Dank verpflichtet. Aus gleichem Grund habe ich Herrn Dr. G. EBERT zu danken. Den Herren M. BORKENHAGEN, G. SEIFFERT und R. HOOP gilt mein Dank für die Mitarbeit bei den langwierigen Messungen und Auswertungen.

Die Walsh'sche Regel im Rahmen der MO-LCAO-Näherung I (AH₂-Moleküle)

Von H.-H. SCHMIDTKE * und H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München
(Z. Naturforsch. 16 a, 790—799 [1961]; eingegangen am 2. Juni 1961)

Die Behandlung der Moleküle vom Typ AH₂ der ersten Periode nach einer MO-LCAO-Methode mit SLATER-Funktionen ermöglicht eine theoretische Herleitung der WALSH'schen Regel und eine Kritik an den von WALSH zur Ableitung dieser Regel aufgestellten Postulaten. Beim Übergang zu lokalisierten Molekülfunktionen werden die WALSH'schen Kurven (Einteilchenenergien als Funktion vom Valenzwinkel) erhalten. Die Verwendung von wasserstoffähnlichen Atomfunktionen führt dagegen nicht zum Ziele, da in ihnen die Elektronenwechselwirkung durch Abschirmung der Kernladung des Zentralatoms zu wenig berücksichtigt wird. Die Resultate werden in Form von Tabellen und graphischen Darstellungen wiedergegeben.

I. Einleitung

Ein wichtiges Problem der Quantenchemie ist die Frage nach den räumlichen Anordnungen der Atome in Molekülen. Bekanntlich konnten theoretische Untersuchungen bisher nur an drei- und vieratomigen

Molekülen durchgeführt werden, während bei den Rechnungen an größeren Molekülen die geometrische Anordnung der Atome vorausgesetzt werden muß. Zur Diskussion des Valenzwinkelproblems bei drei- und vieratomigen Verbindungen ist im Rahmen der theoretischen Untersuchungen insbesondere die Self-consistent-field-Methode (SCF-LCAO)¹ herangezogen worden, die zu ihrer Durchführung einen großen Rechenaufwand erfordert und beim Übergang

* Neue Anschrift: Cyanamid European Research Institute, Cologne, Genf.

¹ C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 [1951].



zu einem anderen Molekül von vorn beginnen muß, weil nur wenige Informationen in der Regel wieder verwendet werden können.

Das Valenzwinkelproblem steht schon seit Jahren im Mittelpunkt des theoretisch-chemischen Interesses, und es ist bemerkenswert, daß ein Zusammenhang zwischen räumlichem Aufbau und Anzahl der Elektronen zu existieren scheint, der weitgehend vom Molekültyp unabhängig ist². Als erster hat wohl WALSH³ eine halbtheoretische Interpretation des vorliegenden Sachverhalts bei drei- und vieratomigen Molekülen gegeben, die von einer Anzahl plausibler, aber unbewiesener Postulate ausgeht. Seine angegebenen Regeln zeigen, daß je nach Anzahl der Valenzelektronen gestreckte oder gewinkelte Verbindungen zu erwarten sind, wobei die Kernabstände keinen wesentlichen Einfluß haben. Die Voraussagen werden durch die Erfahrung zum größten Teil bestätigt.

Wenn man von seiten der theoretischen Untersuchungsmethoden her diesen Zusammenhang studieren will, so wird man erwarten dürfen, daß diese WALSH'schen Regeln von grundlegender Natur sind und schon im Rahmen einfacher Näherungsverfahren verstanden werden sollten, von Verfahren also, die in durchsichtiger Weise die Molekülparameter enthalten und mit nicht allzu großem Rechenaufwand durchzuführen sind. Aus diesem Grunde werden in der vorliegenden Arbeit mit einer einfachen und modifizierten Methode der Molekülzustände (MO-LCAO-Methode) die Zusammenhänge zwischen Elektronenanzahl und Molekülstruktur vorerst für Hydride der ersten Periode untersucht.

In den letzten Jahren sind weitere halbtheoretische Diskussionen dieser Fragen durchgeführt worden⁴, die die erwähnten Zusammenhänge weiter bestätigt haben. Von rein theoretischer Seite her sind dagegen bisher nur wenige Versuche unternommen worden, diese offenbar sehr generellen Regeln einer kritischen und klärenden Diskussion zu unterziehen⁵. Da das Studium dieser allgemeinen Zusammenhänge auch ein gewisses Licht auf die Anwendungsbereiche der theoretischen Methoden werfen kann, scheinen uns solche Fragestellungen für die quantenchemischen Untersuchungen von Wichtigkeit.

II. Die Walsh'sche Regel

Zunächst sei kurz auf die WALSH'sche Regel eingegangen. Bei der Herleitung geht WALSH³ von der Annahme aus, daß sich der Zusammenhang zwischen Anzahl der Elektronen und geometrischer Struktur des Moleküls schon im Rahmen der Einteilchennäherung ergeben müßte. Infolgedessen ist von Molekülzuständen auszugehen, die von den einzelnen Elektronen besetzt werden, so daß sich in diesem Modell die Gesamtelektronenenergie als Summe der einzelnen Energien der Molekülzustände (Molekülfunktionen, molecular orbitals — MO) ergibt, wenn diese entsprechend dem PAULI-Prinzip besetzt werden.

Obwohl keine Molekülfunktion analytisch eingeführt wird und somit die Untersuchungen ohne jegliche Rechnung und nur qualitativ durchgeführt werden können, werden diese „Molekülbahnen“ als Kombinationen der jeweiligen Atomzustände der im Molekül befindlichen Atome aufgefaßt. Dabei werden nur Valenzelektronen berücksichtigt, so daß sich die Molekülfunktionen aus Valenzzuständen der Atome zusammensetzen.

Im Falle der AH_2 -Moleküle sind im Rahmen dieser Näherung die einzelnen Elektronenenergien Funktionen des Valenzwinkels $\angle HAH$. Infolge des Fehlens einer rechnerischen Methode muß diese Abhängigkeit durch eine Reihe von Forderungen geregelt werden, die möglichst einfach sein und wenn möglich in allen Molekülen gelten sollten.

WALSH geht von drei Postulaten aus, die folgendes enthalten:

1. In einem um 90° gewinkelten Molekül mischt sich (hybridisiert) die $2s$ -Funktion des Zentralatoms A ($2s_a$) nicht mit den anderen Funktionen.

2. Die Bindung A — H ist um so stärker, je mehr in der entsprechenden Molekülfunktion der s_a -Anteil den p_a -Anteil überwiegt.

3. Ist die Beteiligung der Zustände vom Zentralatom an einer Molekülfunktion weitgehend vom Valenzwinkel unabhängig, so soll der Verlauf der entsprechenden Einelektronenenergie durch das Verhalten der Molekülfunktion zwischen den H-Atomen geregelt werden. Handelt es sich um einen sogenannten antibindenden Zustand zwischen den Endatomen, wobei die Molekülfunktion eine Knotenfläche zwischen den H-Atomen aufweist, so fällt die Energie mit wachsendem H — H-Abstand ab. Liegt dagegen ein bindender Zustand vor, so nimmt die Energie für größer werdende Abstände zu.

² J. COSSIE, *Nature*, Lond. **131**, 438 [1933]. — W. G. PENNEY u. G. B. SUTHERLAND, *Proc. Roy. Soc.*, Lond. A **156**, 654 [1936].

³ A. D. WALSH, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2260 und folgende.

⁴ z. B.: R. S. MULLIKEN, *Canad. J. Chem.* **36**, 10 [1958].

⁵ C. E. WULFMAN, *J. Chem. Phys.* **31**, 381 [1959]; **33**, 1567 [1960].

Diese drei Postulate sind im Bilde der LCAO-Näherung zu verstehen, wobei die Energieänderung nach Punkt 2. in der Regel stärker ist als nach der letzten Forderung.

Werden die verschiedenen Atomzustände unter Berücksichtigung der Molekülsymmetrie kombiniert, so erhält WALSH mit Hilfe dieser Postulate ein Diagramm, das den Verlauf der einzelnen Einelektronenenergien vom Valenzwinkel darstellt. Ein solches Diagramm kann nur qualitativ sein. Aus dem Verlauf der nach obiger Vorschrift erhaltenen Molekülenergien schließt WALSH auf die zu erwartende geometrische Struktur der Moleküle, wobei im Falle der dreiatomigen Moleküle nur zwischen gestreckt und gewinkelt unterschieden wird.

Die auf diese Weise erhaltene Regel läßt sich im Falle der AH_2 -Verbindungen so formulieren, daß erst ab fünf Valenzelektronen gewinkelte Moleküle auftreten, wenn sich die jeweiligen Verbindungen im Grundzustand befinden. Auch für angeregte Zustände lassen sich entsprechende Regeln aufstellen.

Die bisher aufgefundenen empirischen Tatsachen, die leider für angeregte Moleküle und Ionenmoleküle noch spärlich sind, decken sich im großen und ganzen mit den gemachten Voraussagen.

III. Verwendetes Verfahren

a) Allgemeine Methodik

In dieser Arbeit soll untersucht werden, inwieweit die Aussagen der WALSHschen Regel für Verbindungen vom Typ AH_2 im Rahmen eines MO-LCAO-Verfahrens erhalten und erklärt werden können. Insbesondere ist näher auf die Bedeutung der drei Postulate einzugehen und wie sich ihre Aussagen in einer theoretischen Untersuchung wiederfinden lassen. Schließlich ist die Frage zu stellen, auf welche Weise eine einfache MO-LCAO-Methode anzusetzen ist, damit ihre Ergebnisse mit den auf oben beschriebene Weise erhaltenen Resultaten verglichen werden können. Die Rolle der Elektronenwechselwirkung soll in diesem Rahmen durch die Wahl des effektiven Einelektronenpotentials besonders studiert werden. Die Anwendung der MO-LCAO-Methode von der theoretischen Seite her empfiehlt sich im Zusammenhang mit den hier vorliegenden Fragen aus zweierlei Gründen: Einmal sind die Aussagen der WALSHschen Regel von solcher Allgemeinheit, daß deren Voraussagen, soweit sie mit der Erfahrung übereinstimmen, mit Hilfe einfacher Näherungsver-

fahren, wie etwa die MO-LCAO-Methode, verstanden werden sollten; zum anderen entspricht der theoretische Hintergrund der WALSHschen Postulate einer angenommenen Kombination von Atomzuständen, wie sie in spezieller Weise in der MO-LCAO-Methode vorliegt. Man wird freilich nicht erwarten dürfen, daß schon die einfachste Fassung der Methode zum Erfolg führt; die Aufgabe wird gerade darin bestehen, zu klären, welche Approximationen in der MO-LCAO-Methode erlaubt sind, damit noch ein Zusammenhang zu den drei Postulaten und zu dem oben erwähnten Diagramm der Einelektronenenergien hergestellt werden kann.

Im Falle der AH_2 -Verbindungen wird die Bewegung eines Elektrons im Felde der drei Zentren a , u , v und im effektiven Feld der übrigen Elektronen im Rahmen der MO-LCAO-Methode betrachtet. Der Einteilchen-HAMILTON-Operator muß dann die Symmetrie des Moleküls enthalten, und die Elektronenwechselwirkungen sollten bei seiner Konstruktion durch die Wahl des effektiven Feldes so weit wie möglich berücksichtigt werden. Eine einfache Form eines solchen HAMILTON-Operators (in atomaren Einheiten) ist

$$H = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z_a}{r_a} - \frac{1}{r_u} - \frac{1}{r_v}. \quad (1)$$

Damit wird angenommen, daß die Elektronen die Kernladungen der beiden Protonen, die in den Zentren u und v lokalisiert sind, nicht abschirmen. Diese Näherung dürfte berechtigt sein, weil sich die Elektronen (da immer $Z_a > 1$ gilt) bevorzugt in der Nähe des Zentralatoms mit der Ladung Z_a aufhalten. Dagegen sei die Abschirmung der Ladung des Zentralatoms durch die Einführung der effektiven Kernladung Z_a im HAMILTON-Operator berücksichtigt. Zur Vereinfachung sei angenommen, daß in guter Näherung die von den Zentren erzeugten Felder als COULOMB-Potentiale angesetzt werden können.

Nachdem so der HAMILTON-Operator festgelegt worden ist, sind die weiteren Rechnungen, bis auf die Abschätzung der auftretenden Dreizentrenintegrale (s. Abschn. III c), ohne Vernachlässigungen durchgeführt worden.

b) Basisfunktionen

Die Molekül-Einelektronenfunktionen Φ_r werden im Sinne der MO-LCAO-Methode als Linearkombinationen der Atomfunktionen φ_s aufgebaut

$$\Phi_r = \sum_s c_{rs} \varphi_s \quad (2)$$

und die Koeffizienten c_{rs} so bestimmt, daß die mit Gl. (2) gebildete Energie

$$E = \int \Phi^* H \Phi d\tau / \int \Phi^* \Phi d\tau \quad (3)$$

minimal wird. Diese Forderung führt bekanntlich zu Säkulargleichungen

$$\sum_s c_{ts} (H_{ts} - E S_{ts}) = 0, \quad (4)$$

aus denen sich die c_{ts} berechnen lassen, wenn die Säkulardeterminante

$$|H_{ts} - E S_{ts}| = 0 \quad (4a)$$

verschwindet. Aus Gl. (4a) erhält man dann die einzelnen Einteilchen-Energien, zu denen immer ein bestimmter Satz von c_{ts} bzw. eine bestimmte Kombination Φ_r nach Gl. (2) gehört. Die Matrixelemente in Gl. (4) und (4a) ergeben sich zu

$$H_{ts} = \int \varphi_t^* H \varphi_s d\tau, \quad S_{ts} = \int \varphi_t^* \varphi_s d\tau. \quad (5)$$

Da es sich in den zu betrachtenden Verbindungen AH_2 um die Hydride der ersten Periode handeln soll, sind als Basis die folgenden Atomfunktionen φ_s zu verwenden:

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_1 = 1s_u \text{ am Zentrum } u, \\ \varphi_2 = 1s_v \text{ am Zentrum } v, \end{array} \right\} \begin{array}{l} \varphi_3 = 2s_a \\ \varphi_4 = 2p_x \\ \varphi_5 = 2p_y \\ \varphi_6 = 2p_z \end{array} \text{ am Zentrum } a. \quad (6)$$

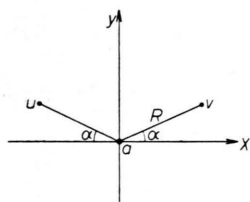


Abb. 1.

Die Abb. 1 zeigt die Lage der Zentren und das gewählte Achsenkreuz. Die Rechnungen vereinfachen sich, wenn an Stelle der φ_s Linearkombinationen χ_i der φ_s verwendet werden, die ein orthonormiertes System bilden

$$\chi_i = \sum_s a_{is} \varphi_s, \quad \int \chi_i^* \chi_j d\tau = \delta_{ij}. \quad (7, 7a)$$

Dann geht Gl. (2) über in

$$\Phi_r = \sum_i d_{ri} \chi_i \quad (8)$$

und die Integrale Gl. (5) sind jetzt mit den χ_i aus Gl. (7) zu bilden, so daß die Matrix der S_{ts} eine Einheitsmatrix wird.

Die Funktionen Gl. (7) werden durch den Prozeß der Orthogonalisierung gleichzeitig der Symmetriegruppe C_{2v} des gewinkelten Systems angepaßt. Ein solcher normierter Funktionssatz ist der folgende, wobei die Symbole der zugehörigen irreduziblen Darstellung angegeben sind:

$$\begin{aligned} a_1: \quad \chi_1 &= N_1 [1s_u + 1s_v - 2K(2s_a) - 2L \sin \alpha(2p_y)], \\ \chi_2 &= 2s_a, \quad \chi_3 = 2p_y; \\ b_2: \quad \chi_4 &= N_2 [1s_u - 1s_v + 2L \cos \alpha(2p_x)], \quad \chi_5 = 2p_x; \\ b_1: \quad \chi_6 &= 2p_z. \end{aligned} \quad (9)$$

Die Normierungsfaktoren ergeben sich zu

$$\begin{aligned} N_1 &= \{2(1 + \lambda) - 4K^2 - 4L^2 \sin^2 \alpha\}^{-1/2}, \\ N_2 &= \{2(1 - \lambda) - 4L^2 \cos^2 \alpha\}^{-1/2}, \end{aligned} \quad (10)$$

wenn die φ_s nach Gl. (6) als normiert vorausgesetzt werden. Der Winkel α ist in Ab. 1 erklärt. Die in Gl. (9) und (10) auftretenden Überlappungsintegrale sind

$$\begin{aligned} \lambda &= \int 1s_u 1s_v d\tau, \\ K &= \int 1s_u 2s_a d\tau = \int 1s_v 2s_a d\tau, \\ L &= \int 1s_u 2p_y d\tau = \int 1s_v 2p_y d\tau. \end{aligned} \quad (11)$$

Die Rechnung wurde mit drei verschiedenen Atomfunktionssätzen durchgeführt, wobei die effektive Kernladung Z_a dem jeweiligen Funktionssatz angepaßt wurde.

1. Wasserstoff-Funktionen:

$$\begin{aligned} 1s &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}, \\ 2s &= \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} Z_a^{3/2} (2 - Z_a r) \exp\{-\frac{1}{2} Z_a r\}, \\ 2p_x &= \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} Z_a^{5/2} r \exp\{-\frac{1}{2} Z_a r\} \sin \vartheta \cos \varphi, \\ 2p_y &= \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} Z_a^{5/2} r \exp\{-\frac{1}{2} Z_a r\} \sin \vartheta \sin \varphi, \\ 2p_z &= \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} Z_a^{5/2} r \exp\{-\frac{1}{2} Z_a r\} \cos \vartheta. \end{aligned} \quad (12)$$

In diesem Fall ist bei der Rechnung $Z_a = Z_A - 2$ gesetzt worden in der Annahme, daß die Wasserstoff-Funktionen nach Gl. (12) einem wechselwirkungsfreien System entsprechen und die $1s$ -Elektronen des Zentralatoms die Kernladung um zwei Einheiten abschirmen. Die Rechnungen wurden für die Winkel $\alpha = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ$ und 45° durchgeführt, deren Resultate für H_2O ($Z_A = 8$) in Tab. 1 zusammen-

	E	$1s_u + 1s_v$	$2s_a$	$2p_y$	$1s_u - 1s_v$	$2p_x$	$2p_z$
a_1	$E_1 = \begin{cases} -2,995 \\ -3,004 \\ -3,045 \\ -3,150 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,772 \\ 0,770 \\ 0,768 \\ 0,767 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,107 \\ -0,206 \\ -0,292 \end{cases}$	0	0	0
	$E_2 = \begin{cases} -5,499 \\ -5,549 \\ -5,618 \\ -5,685 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -78,3 \\ -85,8 \\ -107,1 \\ -117,1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 67,3 \\ 103,4 \\ 124,8 \end{cases}$	0	0	0
	$E_3 = \begin{cases} -5,458 \\ -5,417 \\ -5,370 \\ -5,334 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -81,8 \\ -96,0 \\ -110,8 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ -106,1 \\ -100,9 \\ -105,4 \end{cases}$	0	0	0
b_2	$E_4 = \begin{cases} -3,197 \\ -3,215 \\ -3,260 \\ -3,311 \end{cases}$	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,476 \\ 0,462 \\ 0,421 \\ 0,353 \end{cases}$	0
	$E_5 = \begin{cases} -5,588 \\ -5,579 \\ -5,557 \\ -5,527 \end{cases}$	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -22,8 \\ -22,3 \\ -21,0 \\ -18,7 \end{cases}$	0
b_1	$E_6 = \{-5,458\}$	0	0	0	0	0	{1}

Tab. 1. Energien und Koeffizienten der Eigenfunktionen in atomaren Einheiten für die Rechnung mit Wasserstoff-Funktionen (III b 1) für $\alpha = \{0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ\}$.

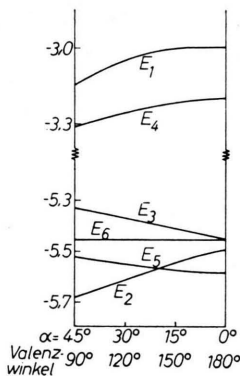


Abb. 2. Rechnung mit Wasserstoff-Funktionen (III b 1).

gefaßt sind. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse enthält Abb. 2.

2. SLATER-Funktionen:

Die SLATER-Funktionen für die Zustände $1s$, $2s$ und $2p$ unterscheiden sich von den Wasserstoff-Funktionen Gl. (12) nur in der $2s$ -Atomfunktion, die hier die Form hat

$$2s_a = \frac{1}{4\sqrt{6}\pi} Z_a^{3/2} r \exp\left\{-\frac{1}{2} Z_a r\right\}. \quad (13)$$

⁶ J. C. SLATER, Phys. Rev. **36**, 57 [1930].

Da die SLATER-Funktionen Näherungen für die bei Wechselwirkung der Elektronen erhaltenen Einteilchenfunktionen in einer antisymmetrischen Gesamtwellenfunktion sind, führen wir in Z_a die Wechselwirkung in Form einer Abschirmzahl σ ein. Wir setzen

$$Z_a = Z_A - \sigma \quad (14)$$

und σ wird nach einer von SLATER⁶ angegebenen Vorschrift bestimmt. Danach liegen die Z_a -Werte für Atome der ersten Achterperiode ungefähr zwischen 2 und 5. Wir verwenden die folgenden drei Werte für Z_a

$$\alpha) Z_a = 2, \quad \beta) Z_a = 3,5, \quad \gamma) Z_a = 4,5, \quad (15)$$

die etwa den Verbindungen BeH_2 , CH_2 und OH_2 entsprechen. Die einzelnen Resultate sind in den Tab. 2, 3 und 4 zu finden (mit III b 2 α, β, γ bezeichnet). Die Abb. 3, 4 und 5 enthalten die graphischen Darstellungen der Ergebnisse.

3. Auf $1s_a$ orthogonale SLATER-Funktionen

Schließlich wurde noch die knotenfreie $2s$ -SLATER-Funktion Gl. (13) durch

$$2\bar{s}_a = \frac{1}{\sqrt{1-\alpha^2}} [(2s_a) + \alpha(1s_a)] \quad (16)$$

	E	$1s_u + 1s_v$	$2s_a$	$2p_y$	$1s_u - 1s_v$	$2p_x$	$2p_z$
a_1	$E_1 = \begin{cases} -0,680 \\ -0,660 \\ -0,644 \\ -0,915 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -1,616 \\ -1,587 \\ -1,525 \\ -1,511 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,328 \\ -0,624 \\ -0,876 \end{cases}$	0	0	0
	$E_2 = \begin{cases} -1,767 \\ -1,775 \\ -1,803 \\ -1,864 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,806 \\ 0,786 \\ 0,674 \\ 0,188 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0,104 \\ 0,173 \\ 0,001 \end{cases}$	0	0	0
	$E_3 = \begin{cases} -1,214 \\ -1,215 \\ -1,216 \\ -1,217 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 3,049 \\ 3,149 \\ 2,052 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ -24,35 \\ -12,94 \\ -7,38 \end{cases}$	0	0	0
b_2	$E_4 = \begin{cases} +1,155 \\ +0,603 \\ -0,138 \\ -0,527 \end{cases}$	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,310 \\ 1,312 \\ 1,316 \\ 1,293 \end{cases}$	0
	$E_5 = \begin{cases} -1,688 \\ -1,685 \\ -1,681 \\ -1,675 \end{cases}$	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,618 \\ -0,563 \\ -0,443 \\ -0,344 \end{cases}$	0
b_1	$E_6 = \{-1,214\}$	0	0	0	0	0	{1}

Tab. 2. Energien und Koeffizienten der Eigenwerte in atomaren Einheiten für die Rechnung mit SLATER-Funktionen und $Z_a=2$ (III b 2 α).

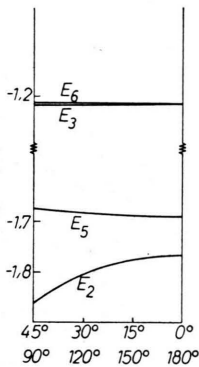


Abb. 3. Rechnung mit SLATER-Funktionen und $Z_a=2$ (III b 2 α).

ersetzt und κ so bestimmt, daß $2\bar{s}_a$ auf der nach SLATER⁶ gebildeten $1s_a$ -Funktion

$$1s_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}} (Z_A - 0,3)^{3/2} e^{-(Z_A - 0,3)r} \quad (17)$$

orthogonal ist. Man erhält damit für κ den Ausdruck

$$\kappa = - \int (2s_a)^* (1s_a) d\tau, \quad (18)$$

so daß damit alle Atomfunktionen $2s_a$ und $2p_a$ auf $1s_a$ orthogonal sind. Die Rechnungen wurden in diesem Falle nur für $Z_A=8$, $Z_a=Z_A-\sigma=4,5$ durch-

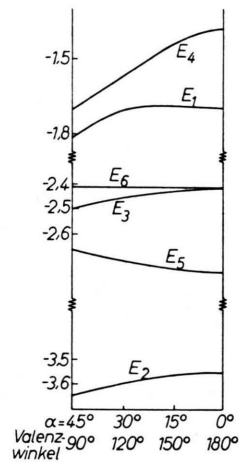


Abb. 4. Rechnung mit SLATER-Funktionen und $Z_a=3,5$ (III b 2 β).

geführt, deren Ergebnisse in Tab. 5 aufgenommen worden sind (III b 3). Abb. 6 enthält dann wieder die zugehörige graphische Darstellung der Einteilchenenergien in Abhängigkeit von α .

c) Integrale

Die in Gl. (5) auftretenden Ein- und Zweizentren-Integrale konnten ausnahmslos den vorliegenden

	E	$1s_u + 1s_v$	$2s_a$	$2p_y$	$1s_u - 1s_v$	$2p_x$	$2p_z$
a_1	$E_1 = \begin{cases} -1,695 \\ -1,689 \\ -1,702 \\ -1,815 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,985 \\ -0,975 \\ -0,947 \\ -0,903 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,264 \\ -0,501 \\ -0,713 \end{cases}$	0	0	0
	$E_2 = \begin{cases} -3,553 \\ -3,564 \\ -3,598 \\ -3,643 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -9,336 \\ -8,790 \\ -7,643 \\ -6,753 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,845 \\ -1,473 \\ -1,916 \end{cases}$	0	0	0
	$E_3 = \begin{cases} -2,413 \\ -2,425 \\ -2,455 \\ -2,495 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -2,887 \\ -2,964 \\ -2,841 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 23,54 \\ 12,26 \\ 7,73 \end{cases}$	0	0	0
b_2	$E_4 = \begin{cases} -1,375 \\ -1,436 \\ -1,573 \\ -1,706 \end{cases}$	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,101 \\ 1,089 \\ 1,052 \\ 0,974 \end{cases}$	0
	$E_5 = \begin{cases} -2,751 \\ -2,740 \\ -2,708 \\ -2,667 \end{cases}$	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -2,982 \\ -2,788 \\ -2,319 \\ -1,783 \end{cases}$	0
b_1	$E_6 = \{-2,413\}$	0	0	0	0	0	$\{1\}$

Tab. 3. Energien und Koeffizienten der Eigenfunktionen in atomaren Einheiten für die Rechnung mit SLATER-Funktionen und $Z_a = 3,5$ (III b 2 β).

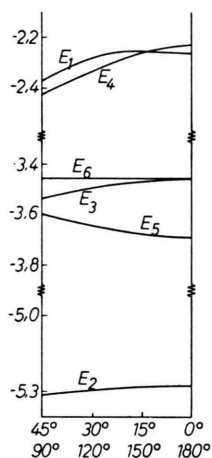


Abb. 5. Rechnung mit SLATER-Funktionen und $Z_a = 4,5$ (III b 2 γ).

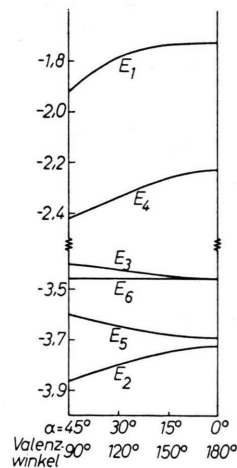


Abb. 6. Rechnung mit auf $1s_a$ orthogonalen SLATER-Funktionen (III b 3).

Tabellen⁷ entnommen werden. Da zur Zeit noch keine ausreichend gute Berechnung der Dreizentren-Integrale vorliegt, wurden diese hier nach einer von MULLIKEN⁸ angegebenen Abschätzungsformel auf geringer zentrierte Integrale zurückgeführt

$$[a^{-1} | bc] = \frac{1}{2} [bc] \{ [a^{-1} | bb] + [a^{-1} | cc] \}. \quad (19)$$

⁷ H. PREUSS, Integraltafeln zur Quantenchemie Bd. I und II, Springer-Verlag, Berlin 1956/57.

⁸ R. S. MULLIKEN, J. Chim. Physique **46**, 497 [1949].

Die drei Zentren der Atomfunktionen sind in Gl. (19) allgemein mit a , b und c bezeichnet worden, und es bedeutet

$$[a^{-1} | bc] = \int \frac{1}{r_a} \psi(r_b) \psi(r_c) d\tau.$$

Ein großer Teil der Integrale ist vom Winkel α abhängig. Der α -abhängige Teil kann jedoch als Faktor aus den Integralen herausgezogen werden, weil sich eine $2p$ -Funktion immer additiv in eine

	E	$1s_u + 1s_v$	$2s_a$	$2p_y$	$1s_u - 1s_v$	$2p_x$	$2p_z$
a_1	$E_1 = \begin{cases} -2,262 \\ -2,262 \\ -2,282 \\ -2,374 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,725 \\ -0,721 \\ -0,710 \\ -0,693 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,193 \\ -0,370 \\ -0,526 \end{cases}$	0	0	0
	$E_2 = \begin{cases} -5,278 \\ -5,284 \\ -5,298 \\ -5,313 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -9,172 \\ -9,077 \\ -8,922 \\ -9,049 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,522 \\ -1,006 \\ -1,458 \end{cases}$	0	0	0
	$E_3 = \begin{cases} -3,458 \\ -3,468 \\ -3,496 \\ -3,534 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -2,902 \\ -3,041 \\ -3,126 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 50,42 \\ 27,20 \\ 19,38 \end{cases}$	0	0	0
b_2	$E_4 = \begin{cases} -2,226 \\ -2,257 \\ -2,335 \\ -2,422 \end{cases}$	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,821 \\ 0,805 \\ 0,754 \\ 0,662 \end{cases}$	0
	$E_5 = \begin{cases} -3,689 \\ -3,678 \\ -3,645 \\ -3,601 \end{cases}$	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -6,557 \\ -6,292 \\ -5,602 \\ -4,678 \end{cases}$	0
b_1	$E_6 = \{-3,458\}$	0	0	0	0	0	{ 1
Lokalisierte Funktionen (aus den Funktionen zu E_2 und E_3):							
la_1	$E_l = \begin{cases} -3,458 \\ -3,515 \\ -3,640 \\ -3,795 \end{cases}$	0	$\begin{cases} 0 \\ -6,174 \\ -5,881 \\ -5,923 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ -50,94 \\ -28,20 \\ -20,84 \end{cases}$			
ba_1	$E_b = \begin{cases} -5,278 \\ -5,237 \\ -5,154 \\ -5,053 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -9,172 \\ -8,917 \\ -8,453 \\ -8,179 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0,800 \\ 1,244 \\ 1,606 \end{cases}$			

Tab. 4. Energien und Koeffizienten der Eigenfunktionen in atomaren Einheiten für die Rechnung mit SLATER-Funktionen und $Z_a=4,5$ (III b 2 γ).

Funktion $2p_\sigma$ in Richtung zu einem Zentrum u oder v und in eine Komponente $2p_\pi$ senkrecht dazu zerlegen läßt. So ergibt sich zum Beispiel mit der in Abb. 1 eingeführten Bezeichnungweise

$$\int 1s_v \frac{1}{r_v} 2p_x d\tau = \left\{ \int 1s_v \frac{1}{r_v} 2p_\sigma d\tau \right\} \cdot \cos \alpha. \quad (20)$$

IV. Ergebnisse

Es folgen nun die Tabellen und Abbildungen der oben angegebenen Rechnungen. Sie enthalten die Energiewerte E_i (Einteilchenenergien) und die Koeffizienten der Atomfunktionen, die man aus Gln. (4) und (4a) erhält, in Abhängigkeit vom Winkel α . Die Energie ist in atomaren Einheiten (at. E.) **

** Die Einheit der Energie ist 27,21 eV, die doppelte Ionisierungsenergie des H-Atoms.

angegeben. Für den Abstand $a-u$, der nach Voraussetzung gleich dem Abstand $a-v=R$ ist, wurde $R=2$ at. E. eingesetzt. Die Funktionen Gl. (7) bzw. (9) werden entsprechend ihrer Konstruktion als symmetrische Funktionen (*symmetry orbitals*) bezeichnet. Diese Funktionen lassen sich unter Beibehaltung ihrer Symmetrie auch so linear kombinieren, daß sie außerdem eine gewisse anschauliche Interpretation erlauben. Man erhält einen Satz von sogenannten lokalisierten Funktionen (*localized orbitals*), indem man die Eigenfunktionen Φ_i in Gl. (8) in der Weise neu linear kombiniert, daß in einer Funktion die $1s$ -Terme verschwinden und die anderen dazu orthogonal gewählt werden. Für den Fall der knotenlosen SLATER-Funktionen ($Z_a=4,5$; III b 2 γ) sind die mit diesen lokalisierten Molekülfunktionen berechneten Diagonalelemente der Energie in Abb. 7 graphisch dargestellt worden. Die

	E	$1s_u + 1s_v$	$2s_a$	$1s_a$	$2p_y$	$1s_u - 1s_v$	$2p_x$	$2p_z$
a_1	$E_1 = \begin{cases} -1,727 \\ -1,736 \\ -1,782 \\ -1,922 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -1,258 \\ -1,254 \\ -1,250 \\ -1,264 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,288 \\ 0,288 \\ 0,287 \\ 0,290 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,163 \\ -0,312 \\ -0,436 \end{cases}$	0	0	0
	$E_2 = \begin{cases} -3,727 \\ -3,747 \\ -3,797 \\ -3,862 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 4,165 \\ 4,278 \\ 4,603 \\ 5,014 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,955 \\ -0,981 \\ -1,056 \\ -1,150 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 1,352 \\ 2,629 \\ 3,787 \end{cases}$	0	0	0
	$E_3 = \begin{cases} -3,458 \\ -3,448 \\ -3,425 \\ -3,402 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 3,843 \\ 3,942 \\ 4,010 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,882 \\ -0,904 \\ -0,920 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ -16,72 \\ -9,53 \\ -7,43 \end{cases}$	0	0	0
b_2	$E_4 = \begin{cases} -2,226 \\ -2,257 \\ -2,335 \\ -2,422 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,821 \\ 0,805 \\ 0,754 \\ 0,662 \end{cases}$	0
	$E_5 = \begin{cases} -3,689 \\ -3,678 \\ -3,645 \\ -3,601 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{cases}$	$\begin{cases} -6,557 \\ -6,292 \\ -5,602 \\ -4,678 \end{cases}$	0
b_1	$E_6 = \{-3,458\}$	0	0	0	0	0	0	{ 1

Tab. 5. Energien und Koeffizienten der Eigenfunktionen in atomaren Einheiten für die Rechnung mit SLATER-Funktionen, die auf $1s_a$ orthogonal sind (III b 3).

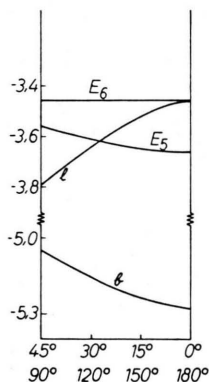


Abb. 7. Rechnung mit lokalisierten Funktionen.

l -Funktion ist diejenige ohne $1s$ -Anteil und ist auf dem b -Zustand orthogonal.

V. Diskussion

Bei der Behandlung des Valenzwinkelproblems an Molekülen AH_2 kann man entweder von den WALSH'schen empirisch aufgestellten Postulaten ausgehen oder sich auf quantenmechanische Rechnungen

(Valence Bond, MO, SCF) stützen. Während die konventionellen Methoden der Quantenchemie für jedes Molekül eine eigene Rechnung erfordert, hat die WALSH'sche Methode den Vorteil, daß sie, wenn auch nur qualitativ, Aussagen für ganze Verbindungsklassen geben kann. Diese Tatsache ist dadurch bedingt, daß schon die WALSH'schen Postulate kernladungsfrei formuliert worden sind. Da jede quantenmechanische Rechnung mit dem HAMILTON-Operator auch die Kernladung enthält, kann auf der theoretischen Seite keine kernladungsfreie Ausgangsbasis gefunden werden.

Die hier verwendete Form der MO-LCAO-Methode ist in ihrem Ansatz ebenfalls nicht von der Kernladung des Zentralatoms unabhängig, sie ermöglicht aber, die Z -Abhängigkeit im Gegensatz zu den anderen Methoden in übersichtlicher Weise zu studieren. Unsere Rechnungen mit den verschiedenen Funktionsbasen (Tab. 1–5, Abb. 2–6) ergeben, daß im wesentlichen nur die SLATER-Funktionen (III b 2) übereinstimmende Kurvenverläufe mit den bisher durchgeführten SCF-LCAO-Rechnungen^{9–11} liefern. Da die SLATER-Funktionen durch die Wahl

⁹ CH_2 : A. PADGETT u. M. KRAUSS, J. Chem. Phys. **32**, 189 [1960].

¹⁰ NH_2 : J. HIGUSHI, J. Chem. Phys. **24**, 535 [1956].

¹¹ OH_2 : F. O. ELLISON u. H. SHULL, J. Chem. Phys. **23**, 2348 [1955].

ihrer Abschirmzahl die Elektronenwechselwirkung im Rahmen der Einteilchennäherung in Atomen teilweise berücksichtigen, kann die erwähnte Übereinstimmung so verstanden werden, daß die MO-LCAO-Methode mit solchen Basisfunktionen und einem HAMILTON-Operator nach Gl. (1) auch die Elektronenwechselwirkung in Molekülen gut beschreibt. Dagegen berücksichtigen Wasserstoff- (III b 1) und wasserstoffähnliche Funktionen (III b 3) die Wechselwirkung entweder gar nicht oder nur in ungenügender Weise. Unsere Rechnungen mit SLATER-Funktionen zeigen weiterhin, daß auch das Charakteristische der WALSHSchen Energiekurven bei den AH_2 -Molekülen wiedergegeben wird. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß in den WALSHSchen Postulaten die Elektronenwechselwirkung implizite enthalten zu sein scheint. Der Verlauf der Koeffizienten der Eigenfunktionen mit dem Valenzwinkel bietet außerdem eine Vergleichsmöglichkeit mit den WALSHSchen Postulaten, da diese Aussagen über die Anteiligkeit der verschiedenen Atomfunktionen in den Molekülzuständen als Funktion vom Winkel und der Energie machen. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Postulate Nr. 2 und 3 im großen und ganzen erfüllt sind, jedoch die Forderung 1 im Verhalten der Koeffizienten am wenigsten zu finden ist. Bilden wir in der Weise lokalisierte Molekülfunktionen, daß wir den $(1s_u + 1s_v)$ -Anteil in einer Funktion zum Verschwinden bringen, wie es das 1. Postulat nahelegt, so liefern die Diagonalelemente der Energie ein Diagramm (Abb. 7), das den WALSHSchen Kurvenverläufen äußerst ähnlich ist¹⁰. Aus der Diskrepanz der so erhaltenen Kurvenverläufe und den Energiekurven der konsistenten Rechnung (Abb. 5) folgt wiederum, daß das 1. WALSHSche Postulat die am wenigsten zutreffende Annahme ist. In dieser Kritik an den WALSHSchen Postulaten, insbesondere an dem ersten, dürfte die Erklärung für den Unterschied zwischen den WALSHSchen Kurven und denen der quantenmechanischen Rechnungen zu suchen sein.

Besetzt man im Sinne des Einteilchenbildes die Elektronenzustände gemäß dem PAULI-Prinzip mit maximal zwei Elektronen, so kann man durch Ad-

dition der Einelektronenenergien der besetzten Zustände Aussagen über die Gesamtelektronenenergie machen. Hinzu käme noch die Kernabstoßung, die einen zusätzlichen Beitrag zur Streckung des Moleküls von etwa 0,1 atomaren Energieeinheiten liefert. Bei WALSH wird die Kernabstoßung überhaupt nicht berücksichtigt, da seine Untersuchungen ebenso wie die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit keinen Anspruch auf quantitative Aussagen erheben. In der Regel ist die Abhängigkeit der Einelektronenenergien vom Winkel bei unseren Rechnungen kleiner im Vergleich zu den oben erwähnten SCF-Rechnungen⁹⁻¹¹, jedoch verlaufen die Kurven im gleichen Sinne. Es ergibt sich weiterhin, daß für größere Kernladungszahlen Z_A des Zentralatoms die hier berechneten Energieverläufe (III b 2 β, γ) den WALSHSchen Kurven ähnlicher sind; folglich wird für diese Fälle die WALSHSche Regel besser bestätigt. Das trifft vor allem zu, wenn man die Rechnung III b 2 γ mit $Z_A = 4,5$ der Diskussion zugrunde legt. In diesem Fall erhält man die WALSHSche Regel auch unter Vernachlässigung der Kernabstoßung, wobei die Ergebnisse für das 5-Elektronensystem, für das die Rechnung eine lineare Struktur ergibt, etwas zweifelhaft sind, weil dieser Fall an der Grenze zwischen dem gestreckten und dem gewinkelten liegt. Da experimentell nichts über den Valenzwinkel von BH_2 oder CH_2^+ bekannt ist, läßt sich vorerst nicht entscheiden, ob unsere Rechnungen in diesem Punkt mit der Erfahrung übereinstimmen.

Für die anderen hier behandelten Fälle mit kleinerer Kernladungszahl (III b 2 α, β) läßt sich die WALSHSche Regel nur erhalten, wenn man auch die Kernabstoßung mitberücksichtigt. Dabei nimmt in Rechnung III b 2 β der 5-Elektronenfall wieder die oben erwähnte Grenzstellung ein.

Die Resultate der Arbeit zeigen, daß mit einer einfachen MO-LCAO-Näherung mit SLATER-Funktionen als Basis und einem HAMILTON-Operator nach Gl. (1) eine Diskussion der Molekülstruktur durchgeführt werden kann.

Frau I. FUNKE danken wir für die numerischen Rechnungen.