

An Stelle der Gl. (3) bzw. (4) ergibt sich dann

$$\left(C_k + K_k + \sum_{l \neq k} K_{kl}\right) \frac{d^2 U_k}{dt_e^2} + \frac{1}{R_k} \frac{dU_k}{dt_e} + \frac{1}{L_k} U_k - \sum_{l \neq k} \left(\lambda_{kl} K_{kl} \frac{d^2 U_l}{dt_e^2}\right) = -\omega_e^2 K_k V_0 \sin \omega_e t_e, \quad (35)$$

wo $k=1, \dots, n$; $K_{kl}=K_{lk}$, oder umgeformt

$$-\frac{1}{\omega_e^4 L_k} \frac{d^2 U_k}{dt_e^2} + \frac{1}{\omega_e^2 R_k} \frac{dU_k}{dt_e} - \left(C_k + K_k + \sum_{l \neq k} K_{kl}\right) U_k + \sum_{l \neq k} (\lambda_{kl} K_{kl} U_l) = -K_k V_0 \sin \omega_e t_e. \quad (36)$$

Wird analog zu (7) $U_k = -\tau \xi_k$ gesetzt, so folgt mit (9) und (10)

$$\frac{1}{\omega_e^4 L_k} \frac{\tau}{\beta^2} \frac{d^2 \xi_k}{dt^2} + \frac{1}{\omega_e^2 R_k} \frac{\tau}{\beta} \frac{d\xi_k}{dt} + \left(C_k + K_k + \sum_{l \neq k} K_{kl}\right) \tau \xi_k + \sum_{l \neq k} (-\lambda_{kl} K_{kl} \tau \xi_l) = K_k \gamma \mathfrak{E}_0 \sin(\omega_e \beta t). \quad (37)$$

Diese Gleichung geht in Gl. (34) über, falls man auch hier nach (18) $\omega_e \beta = \omega$ und nach (18) und (19) $\omega_e^2 \beta = \sigma$ setzt, L_k durch (22), R_k durch (23) und K_k durch (24) ersetzt und ferner C_k durch (33) und K_{kl} gemäß (32) durch die Beziehung $K_{kl} = -(1/[\tau \lambda_{kl}]) \kappa_{kl}$ festlegt.

Da es nur positive Kapazitäten gibt, κ_{kl} aber positiv oder negativ sein kann, ergibt sich für die λ_{kl} und damit für die anzuwendende Schaltung aus $\kappa_{kl} = -\lambda_{kl} \tau K_{kl}$ die Vorschrift: $\lambda_{kl} = +1$ (Schaltung I), falls κ_{kl} negativ; $\lambda_{kl} = -1$ (Schaltung II), falls κ_{kl} positiv.

Die Walshsche Regel im Rahmen der MO-LCAO-Näherung II (AH₃-Moleküle)

Von H.-H. SCHMIDTKE

Cyanamid European Research Institute, Cologne, Genf, Schweiz
(Z. Naturforschg. 17 a, 121—129 [1962]; eingegangen am 9. Dezember 1961)

In order to find an explanation for the WALSH rules on a more theoretical basis the molecules of type AH₃ were treated for atoms A of the first period by a simple MO-LCAO method with SLATER-Functions. The dependence of the one-electron energies on the valence angle was found more similar to that obtained by accurate SCF-LCAO calculations than to the WALSH energy curves. But the WALSH rules were generally reproduced very well, except perhaps for the 7 electron case, where in agreement with experiment a more planar structure is preferred. The results are presented as tables and graphs.

Die erste Arbeit in dieser Reihe¹ kam zu dem Resultat, daß ein einfacher, dort beschriebener Ansatz der Methode der Molekülzustände (MO-LCAO-Methode) mit SLATER-Funktionen als Basis eine Diskussion der Molekülstruktur ermöglicht. In qualitativer Weise hat vor allem WALSH² die Frage nach den Valenzwinkeln in einer Reihe einfacher Verbindungen theoretisch untersucht und ist, ausgehend von drei Grundpostulaten, zu dem Ergebnis gekommen, daß die Molekülstruktur einer Verbindungs-kategorie in besonderer Weise von der Anzahl der Valenzelektronen abhängt. Dies wird in den sogenannten WALSHschen Regeln (WALSH magic formulas) ausgedrückt. Die Existenz solcher Zahlen, die in Zusammenhang mit der Struktur der Verbindungen

stehen, erinnert an die klassischen Regeln von HUME-ROTHERY³ über die Kristallstruktur intermetallischer Phasen. Obwohl sich nach neueren spektroskopischen Daten in manchen Fällen Abweichungen von den WALSHschen Vorhersagen ergeben, stimmen seine Regeln in der überwiegenden Zahl mit den experimentellen Befunden überein. Solche Unstimmigkeiten treten jedoch nur bei den Grenzfällen auf, wo die Regel von einer bestimmten Valenzelektronenanzahl ab den Übergang von einem gestreckten zu einem gewinkelten Molekül verlangt.

Im Glauben, daß die in den WALSHschen Regeln gemachten Aussagen von grundlegender Natur sind, sollten diese Zusammenhänge auch im Rahmen einfacher theoretischer Ansätze erfaßt und ohne allzu

¹ H.-H. SCHMIDTKE u. H. PREUSS, Z. Naturforschg. 16 a, 790 [1961]; im folgenden mit I bezeichnet.

² A. D. WALSH, J. Chem. Soc. 1953, 2260 ff.

³ Vgl. W. HUME-ROTHERY, The Structure of Metals and Alloys, Institute of Metals, London 1936.



großen Rechenaufwand durchgeführt werden können. Eine quantenmechanische Behandlung dieses Problems bietet sich in der Einelektronennäherung einer modifizierten MO-LCAO-Methode an, wie sie in I beschrieben und durchgeführt ist. Dabei ergibt sich mit dem dort in Gl. (1) definierten HAMILTON-Operator nur dann eine Übereinstimmung mit den WALSHschen Aussagen und den bisher durchgeführten genaueren Self-consistent-field-Rechnungen (SCF-LCAO), wenn man SLATER-Funktionen verwendet, die Elektronenwechselwirkung also in Form eines Abschirmpotentials berücksichtigt. Eine solche Approximation kann, ebenso wie die von WALSH erhaltenen winkelabhängigen Termschemata, keinen Anspruch auf quantitative Aussagen erheben. Rein qualitativ stimmen jedoch die in I erhaltenen Energiekurven in bemerkenswerter Weise mit den bisher durchgeführten SCF-LCAO-Rechnungen überein, bei denen die Elektronenwechselwirkung explizite berücksichtigt ist. Die Abweichungen dieser Kurven von den WALSHschen erklärt sich dadurch, daß bei letzteren sogenannte lokalisierte Funktionen (localized orbitals) vorliegen, deren Verwendung durch eines der WALSHschen Postulate nahegelegt wird. Dadurch wird aber auch eine Kritik an diesen Postulaten möglich.

Die i. allg. recht gute Übereinstimmung der Aussagen über die Moleküle vom Typ AH_2 , wie sie in I vorliegt, und noch mehr die sich daraus ergebende Diskussion über die Abhängigkeit der Molekülstruktur von der Zahl und Art der besetzten Molekülfunktionen (MO) ließ es uns ratsam erscheinen, auch andere Molekültypen mit der gleichen Methode zu untersuchen. Dieses Vorhaben dürfte allein schon deswegen wünschenswert sein, um eventuelle Einwände, die Übereinstimmung der Ergebnisse sei rein zufällig, zu entkräften. In der vorliegenden Arbeit werden nun Moleküle der Reihe AH_3 behandelt, die WALSH² auch schon diskutiert hat. Die Regel lautet für diesen Typ von Molekülen, daß solche mit sechs oder weniger Valenzelektronen im Grundzustande planare Molekülstruktur, die mit mehr Valenzelektronen pyramidale haben sollten.

MO-LCAO-Verfahren

Ansatz

Der hier verwendete Rechengang schließt sich in seiner allgemeinen Methodik eng an den in I benutzten an. Dem WALSHschen Vorgehen liegt als

theoretische Basis die Diskussion von Einelektronenenergien von Molekülfunktionen zugrunde, die durch eine Linearkombination von Atomfunktionen besetzter Zustände angenähert werden. Damit bietet sich auf der rechnerischen Seite sofort die MO-LCAO-Methode an. In I wird diskutiert, welche Approximation im Rahmen dieser Methode die zweckmäßigste ist. Danach empfiehlt es sich, nach den Energietermen in Abhängigkeit vom Valenzwinkel zu suchen, zu denen SLATER-Funktionen als Basis gehören und die mittels einer Variationsrechnung mit

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

als HAMILTON-Operator erhalten werden. Im Falle der AH_3 -Verbindungen bewegen sich danach die Elektronen im Feld von vier Zentren, von denen u, v und w die als nicht abgeschirmt gedachten Wasserstoffkerne und a das Zentralatom A darstellen sollen. Die im Rahmen der Einelektronennäherung berücksichtigte Elektronenwechselwirkung ist also einzig und allein auf die effektive Kernladungszahl Z_a gewälzt, was vom elektrostatischen Gesichtspunkt deshalb eine berechnete Näherung sein dürfte, weil sich die Elektronen wegen $Z_a > 1$ bevorzugt in der Nähe des Zentralatoms A aufhalten.

Mit diesem beschriebenen Ansatz sind die weiteren Rechnungen, bis auf die Abschätzung der um eine Größenordnung kleineren Dreizentrenintegrale, ohne Vernachlässigungen durchgeführt worden. Auch die Nichtorthogonalität der Atomfunktionen an verschiedenen Zentren wurde vollständig berücksichtigt.

Funktionen

Da es sich bei den hier betrachteten Verbindungen AH_3 um Hydride der ersten Reihe im Periodensystem der Elemente handeln soll, sind zur Schaffung der Molekülfunktionen folgende Atomfunktionen als Basis zu verwenden:

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_1 = 1 \text{ s}_u \text{ am Zentrum u; } \varphi_4 = 2 \text{ s}_a \\ \varphi_2 = 1 \text{ s}_v \text{ am Zentrum v; } \varphi_5 = 2 \text{ p}_x \\ \varphi_3 = 1 \text{ s}_w \text{ am Zentrum w; } \varphi_6 = 2 \text{ p}_y \\ \varphi_7 = 2 \text{ p}_z \end{array} \right\} \text{ am Zentrum a.} \quad (2)$$

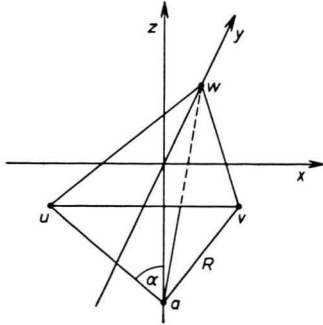
Abb. 1 zeigt die Lage der Zentren und die Wahl des Achsenkreuzes. Die Symmetrie eines solchen Gebildes läßt den Satz der Funktionen Gl. (2) mit Hilfe der Gruppentheorie in mehrere Unterräume zerfallen, wenn man die 1 s-Funktionen an den Zentren u, v und w geeignet linear kombiniert. In Tab. 1 ist für die pyramidale (C_{3v}) und planare (D_{3h}) Sym-

C_{3v} (pyram.)			D_{3h} (planar)		
	H_u, H_v, H_w	A		H_u, H_v, H_w	A
a_1	$1 s_u + 1 s_v + 1 s_w$	$2 s_a, 2 p_z$	a_1'	$1 s_u + 1 s_v + 1 s_w$	$2 s_a$
e	$\begin{cases} 1 s_w - 1 s_v \\ 2(1 s_u) - 1 s_v - 1 s_w \end{cases}$	$\begin{cases} 2 p_x \\ 2 p_y \end{cases}$	a_2''	—	$2 p_z$
			e'	$\begin{cases} 1 s_w - 1 s_v \\ 2(1 s_u) - 1 s_v - 1 s_w \end{cases}$	$\begin{cases} 2 p_x \\ 2 p_y \end{cases}$

Tab. 1.

metrie eine solche Einteilung der Funktionen mit den dazugehörigen Symbolen der irreduziblen Darstellung durchgeführt worden.

Abb. 1. Die Lage der Zentren und die Wahl des Achsenkreuzes. α ist der Winkel zwischen der Verbindung a—u und der Symmetrieachse der gleichschenkligen Pyramide. Es ist $\sin \alpha = (2/\sqrt{3}) \cdot \sin \{ \frac{1}{2} \angle u a v \}$.



Wie ersichtlich, entstehen aus Symmetriegründen in beiden Fällen zwei doppelt entartete Energierterme. Die ursprüngliche Energiematrix zerfällt in eine 3- und eine 4-dimensionale Matrix; letztere läßt sich durch eine geeignete Linearkombination der Funktionen $2 p_x$ und $2 p_y$ in zwei gleiche, 2-dimensionale Matrizen zerlegen. Um die Rechnungen noch weiter zu vereinfachen, gehen wir durch eine Linearkombination der Funktionen zu einer bestimmten irreduziblen Darstellung der Gruppe C_{3v} zu einem Orthogonalsystem über. Ein solcher ortho-normierter Satz ist z. B. mit den zugehörigen irreduziblen Darstellungen:

$$e: \quad \chi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} [1 s_w - 1 s_v], \quad (3)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{\sqrt{6(1-S)}} [2(1 s_u) - 1 s_v - 1 s_w],$$

$$\chi_3 = N_3 \left\{ \frac{\sqrt{3} B \sin \alpha}{(1-S)} [1 s_w - 1 s_v] + [2 p_x] - \sqrt{3} [2 p_y] \right\},$$

$$\chi_4 = N_4 \left\{ \frac{B \sin \alpha}{(1-S)} [2(1 s_u) - 1 s_v - 1 s_w] + \sqrt{3} [2 p_x] + [2 p_y] \right\},$$

$$a_1: \quad \chi_5 = N_5 \{ [1 s_u + 1 s_v + 1 s_w] - 3 A [2 s_a] - 3 B \cos \alpha [2 p_z] \},$$

$$\chi_6 = [2 s_a], \quad \chi_7 = [2 p_z]$$

mit den Normierungsfaktoren

$$N_3 = N_4 = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{3 B^2 \sin^2 \alpha}{2(1-S)} \right\}^{-1/2}, \quad (4)$$

$$N_5 = \{ 3(1 + 2S - 3A^2 - 3B^2 \cos^2 \alpha) \}^{-1/2},$$

wenn die φ_s nach Gl. (2) als normiert vorausgesetzt werden.

Der Winkel α ist in Abb. 1 erklärt; die auftretenden Überlappungsintegrale sind

$$\left. \begin{aligned} S &= \int 1 s_\lambda 1 s_\mu d\tau \quad \text{mit } \lambda, \mu = u, v, w, \\ A &= \int 1 s_\lambda 2 s_a d\tau \\ B &= \int 1 s_\lambda 2 p_\sigma d\tau \end{aligned} \right\} \text{mit } \lambda = u, v, w. \quad (5)$$

Nach den Ergebnissen von I ist es empfehlenswert, die Atomfunktionen in Form von SLATER-Funktionen anzusetzen, in denen der Elektronenwechselwirkung durch das Abschirmpotential wenigstens teilweise Rechnung getragen ist. Solche Funktionen haben folgende analytische Form:

$$1 s = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r},$$

$$2 s_a = \frac{1}{4\sqrt{6}\pi} Z_a^{5/2} r \exp \left\{ -\frac{1}{2} Z_a r \right\}, \quad (6)$$

$$2 p_x = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} Z_a^{5/2} r \exp \left\{ -\frac{1}{2} Z_a r \right\} \sin \vartheta \cos \varphi,$$

$$2 p_y = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} Z_a^{5/2} r \exp \left\{ -\frac{1}{2} Z_a r \right\} \sin \vartheta \sin \varphi,$$

$$2 p_z = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} Z_a^{5/2} r \exp \left\{ -\frac{1}{2} Z_a r \right\} \cos \vartheta.$$

Darin wird bekanntlich die Elektronenwechselwirkung näherungsweise dadurch berücksichtigt, daß die Kernladung Z_A des Atoms A durch die Abschirmzahl σ abgeschirmt wird und sich daraus die effektive Kernladungszahl Z_a ergibt:

$$Z_a = Z_A - \sigma. \quad (7)$$

In Tab. 2 sind die nach dem bekannten Bildungsgesetz von SLATER⁴ errechneten effektiven Kern-

⁴ J. C. SLATER, Phys. Rev. **36**, 57 [1930].

ladungszahlen Z_a der ersten Periode zusammengestellt.

A	Z_a	σ	Z_a
Be	4	2,05	1,95
B	5	2,4	2,6
C	6	2,75	3,25
N	7	3,1	3,9
O	8	3,45	4,55
F	9	3,8	5,2

Tab. 2.

Um die vorhandenen Tabellenwerke über Ein- und Zweizentrenintegrale in der Rechnung benützen zu können, werden in der vorliegenden Arbeit die folgenden drei Werte für Z_a verwendet:

$$\alpha) Z_a = 4,5; \quad \beta) Z_a = 4,0; \quad \gamma) Z_a = 3,5. \quad (8)$$

Ein solches Vorgehen erscheint uns deshalb berechtigt, da nach der allgemeinen, von der Kernladungszahl unabhängig formulierten Aussage von WALSH der Verlauf der Energiekurven mit dem Valenzwin-

kel nicht allzu stark von dem Parameter Z_a abhängen sollte. Der Abstand der Wasserstoffatome vom Zentralatom A ist für alle Fälle konstant $R = 2$ atomare Einheiten gesetzt worden.

Integrale

Die im Variationsverfahren auftretenden Ein- und Zweizentrenintegrale mit den oben angegebenen Parametern konnten den vorliegenden Tabellen⁵ entnommen werden. Die daneben noch vorkommenden Dreizentrenintegrale wurden, genau wie in I, wo auch die Bezeichnungsweise erklärt ist, nach der MULLIKENSchen Formel⁶ approximativ auf geringer zentrique zurückgeführt:

$$[a^{-1} | b c] = \frac{1}{2} [b c] \{ [a^{-1} | b b] + [a^{-1} | c c] \}. \quad (9)$$

Ergebnisse

In den Abb. 2, 3 und 4 ist nun der Verlauf der so berechneten Eielektronenenergien in Abhängigkeit von der Winkelung des Moleküls für die drei in

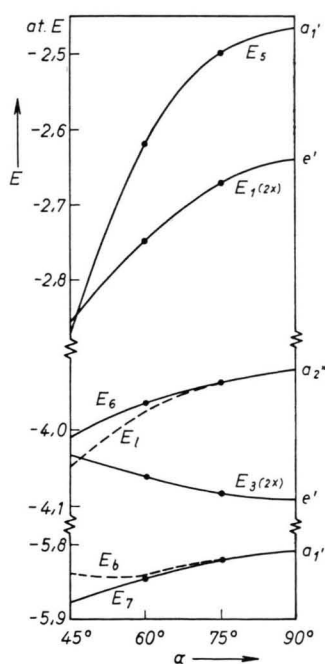


Abb. 2. Eielektronenenergien in Abhängigkeit von der Winkelung α für die effektive Ladungszahl $Z_a = 4,5$. Den gestrichelten Kurven liegen lokalisierte Funktionen zugrunde.

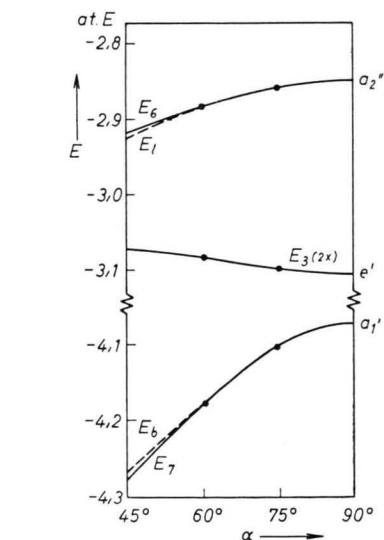
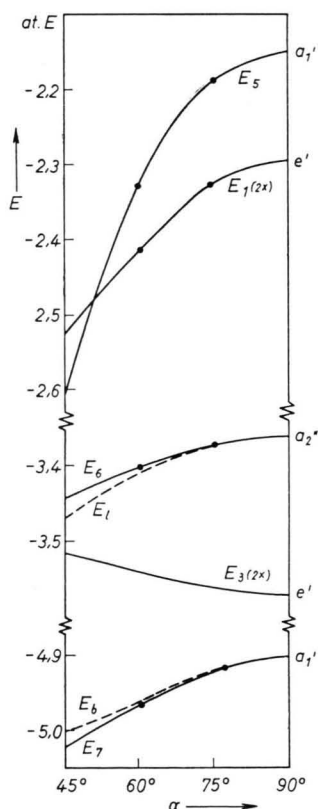


Abb. 4. Eielektronenenergien in Abhängigkeit von der Winkelung α für die effektive Ladungszahl $Z_a = 3,5$. Den gestrichelten Kurven liegen lokalisierte Funktionen zugrunde.

←Abb. 3. Eielektronenenergien in Abhängigkeit von der Winkelung α für die effektive Ladungszahl $Z_a = 4,0$. Den gestrichelten Kurven liegen lokalisierte Funktionen zugrunde.

⁵ H. PREUSS, Integraltafeln zur Quantenchemie Bd. I und II, Springer-Verlag, Berlin 1956/57.

⁶ R. S. MULLIKEN, J. Chim. Phys. 46, 497 [1949].

Gl. (8) erwähnten Fälle graphisch aufgetragen. Zusätzlich wurden, genau wie in I, auch die Energieverläufe der lokalisierten Funktionen (localized orbitals) berechnet und in Form gestrichelter Kurven in diese Abbildungen eingezeichnet. Solche lokalisierte Funktionen, die nur Funktionsanteile von einem Atom herrührend besitzen, werden in dem WALSHschen Formalismus durch sein 1. Postulat gefordert, welches besagt, daß in einem stärker gewinkelten Molekül die 2s-Funktion des Atoms A nicht mit den anderen Atomfunktionen kombiniert (hybridisiert), also somit im speziellen keine 1s-Anteile von den H-Atomen enthält. Eine solche Molekülfunktion ist als am Zentralatom lokalisiert zu betrachten. Man erhält sie, indem man durch geeignete Linearkombination der Eigenfunktionen zu Termen gleicher Rasse die 1s-Anteile in einer von ihnen zum Verschwinden bringt. Die Energietermine zu einer solchen Basis erhält man durch die alleinige Betrachtung der Diagonalelemente der Energiematrix. Diese Funktionen sollten die von WALSH durch qualitative Betrachtungen erhaltenen Energieverläufe besser wiedergeben als die im Rahmen unserer Näherung erhaltenen Eigenfunktionen, da eine solche Basis den WALSHschen Grundpostulaten besser angepaßt ist. Die erhaltenen Energiewerte in atomaren Einheiten (27,21 eV) und der Verlauf der Koeffizienten der dazugehörigen Eigenfunktionen mit der Winkelung sind für die drei Fälle in den Tab. 3, 4 und 5 aufgestellt.

Diskussion

Bekanntlich ist die chemische Bindung eine kleine Energiestörung gegenüber der Gesamtenergie oder auch nur der Elektronenenergie eines Orbitalzustandes der an der Bindung beteiligten Atome. Hinzu kommt, daß wiederum die Energieunterschiede bei Änderung der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül klein gegen die Bindungsenergien sind. So liegt die experimentell gefundene Energie⁷, die nötig ist, um ein NH_3 -Molekül von seinem pyramidalen Grundzustand in die koplanare Konfiguration überzuführen, nur bei 0,25 eV. In der Erkenntnis, daß es sich bei den in dieser Arbeit zur Debatte stehenden Energiegrößen der Natur der Sache nach nur

um eine sehr kleine Störung handelt, steht nicht zu erwarten, daß von einem so einfachen Ansatz, wie er hier vorliegt, viel quantitative Ergebnisse von Bedeutung zu erwarten sind. Vielmehr sollte das Augenmerk darauf gerichtet werden, ob durch die vorliegenden Rechnungen Form und Verlauf der Einlektronenenergiekurven in Abhängigkeit von der Winkelung des Moleküls in Übereinstimmung mit den WALSHschen Energiekurven und den mit analogen Ansätzen durchgeführten genaueren SCF-LCAO-Rechnungen richtig wiedergegeben wird. Wenn das der Fall ist, könnte daraus auf die WALSHschen Regeln geschlossen werden.

Zunächst einmal ist festzustellen, daß sich in unserer Rechnung die Eielektronenenergien fast durchweg weniger abhängig von der Winkelung des Moleküls erweisen im Vergleich zu den bisher bekannt gewordenen SCF-Rechnungen⁸⁻¹². Damit fallen die Energiekurven (Abb. 2–4), wenigstens für die besetzten Zustände, in der Regel flacher aus. HIGUSHI⁹ hat gezeigt, daß es für Konfigurationen, die angeregten Zuständen entsprechen, unerlässlich ist, auch höhere Atomzustände (z. B. 3s) in den Molekülfunktionen mitzunehmen. Damit kommt den unbesetzten Zuständen im Rahmen unserer Näherung weniger Bedeutung zu. Außerdem zeigt der Vergleich der Kurven in Abb. 2–4, daß für größere effektive Ladungszahlen Z_a die Verhältnisse in Übereinstimmung mit den SCF-Rechnungen und den WALSH-Kurven besser wiedergegeben werden. So steigt die energetisch am tiefsten liegende Kurve E_7 , ebenso wie bei der SCF-Rechnung von HIGUSHI¹⁰, mit wachsendem Winkel α an, und zwar um so mehr, je kleiner die effektive Ladungszahl Z_a ist; damit wird die Kurve in ihrer Gestalt in zunehmendem Maße den SCF-Kurven unähnlicher, nach WALSH sollte sie sogar mit dem Winkel α abfallen. Genau das gleiche wurde auch bei der Behandlung der AH_2 -Moleküle in I beobachtet. Überhaupt weichen die hier erhaltenen Ergebnisse nur wenig von denen in I ab.

Gehen wir nun im speziellen auf die Rechnung mit der effektiven Kernladungszahl $Z_a = 4,5$ (vgl. Tab. 3 und Abb. 2) ein und besetzen die einzelnen Elektronenzustände im Sinne des Einteilchenbildes gemäß dem PAULI-Prinzip mit maximal zwei Elek-

⁷ H. KAPLAN, J. Chem. Phys. **26**, 1704 [1957].

⁸ BH_3 : W. L. CLINTON u. B. RICE, J. Chem. Phys. **29**, 445 [1958].

⁹ CH_3 : J. HIGUSHI, J. Chem. Phys. **23**, 2197 [1955]; **28**, 527 [1958].

¹⁰ NH_3 : J. HIGUSHI, J. Chem. Phys. **24**, 535 [1956]; vgl. auch Anm. ⁷.

¹¹ NH_3^+ : J. C. LORQUET u. H. LEFEBVRE-BRION, J. Chim. Phys. **57**, 85 [1960].

¹² OH_3^+ : R. GRAHN, Ark. Fys. **19**, 147 [1961].

	E	$1s_w - 1s_v$	$\frac{2(1s_u) - 1s_v - 1s_w}{1s_v - 1s_w}$	$2p_x$	$2p_y$	$1s_u + 1s_v + 1s_w$	$2p_z$	$2s_a$
e	$E_1 \begin{cases} -2,642 \\ -2,671 \\ -2,749 \\ -2,857 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,927 \\ 0,933 \\ 0,961 \\ 1,038 \end{cases}$	0	$\begin{cases} 0,323 \\ 0,319 \\ 0,309 \\ 0,299 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,560 \\ -0,553 \\ -0,536 \\ -0,517 \end{cases}$	0	0	0
	$E_2 = E_1$	0	$\begin{cases} 0,535 \\ 0,539 \\ 0,555 \\ 0,600 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,560 \\ 0,553 \\ 0,536 \\ 0,517 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,323 \\ 0,319 \\ 0,309 \\ 0,299 \end{cases}$	0	0	0
	$E_3 \begin{cases} -4,091 \\ -4,083 \\ -4,061 \\ -4,034 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,112 \\ -0,119 \\ -0,141 \\ -0,190 \end{cases}$	0	$\begin{cases} 0,465 \\ 0,463 \\ 0,460 \\ 0,454 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,805 \\ -0,803 \\ -0,797 \\ -0,786 \end{cases}$	0	0	0
	$E_4 = E_3$	0	$\begin{cases} -0,0646 \\ -0,0686 \\ -0,0817 \\ -0,1097 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,805 \\ 0,803 \\ 0,797 \\ 0,786 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,465 \\ 0,463 \\ 0,460 \\ 0,454 \end{cases}$	0	0	0
a ₁	$E_5 \begin{cases} -2,466 \\ -2,498 \\ -2,617 \\ -2,864 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} 0,597 \\ 0,591 \\ 0,570 \\ 0,527 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,144 \\ -0,268 \\ -0,359 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,643 \\ -0,632 \\ -0,596 \\ -0,533 \end{cases}$
	$E_6 \begin{cases} -3,921 \\ -3,933 \\ -3,965 \\ -4,008 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} 0 \\ 0,00277 \\ 0,00656 \\ 0,01429 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 0,997 \\ 0,989 \\ 0,973 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,0695 \\ -0,137 \\ -0,200 \end{cases}$
	$E_7 \begin{cases} -5,809 \\ -5,820 \\ -5,847 \\ -5,876 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} -0,106 \\ -0,106 \\ -0,106 \\ -0,100 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0,0926 \\ 0,180 \\ 0,252 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,129 \\ 1,128 \\ 1,120 \\ 1,103 \end{cases}$
	Lokalisierte Funktionen:							
a ₁	$E_l \begin{cases} -3,921 \\ -3,934 \\ -3,972 \\ -4,045 \end{cases}$	0	0	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 0,999 \\ 0,998 \\ 0,999 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,0401 \\ -0,0674 \\ -0,0425 \end{cases}$
	$E_b \begin{cases} -5,809 \\ -5,819 \\ -5,840 \\ -5,838 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} -0,106 \\ -0,107 \\ -0,107 \\ -0,101 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0,0666 \\ 0,119 \\ 0,112 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,129 \\ 1,129 \\ 1,127 \\ 1,120 \end{cases}$

Tab. 3. Energie in atomaren Einheiten und normierte Koeffizienten der Eigenfunktionen mit ihren irreduziblen Darstellungssymbolen für die Rechnung mit $Z_a=4,5$. Die Zahlen gelten, von oben nach unten gelesen, für die Winkel $\alpha=90^\circ, 75^\circ, 60^\circ, 45^\circ$.

tronen, so läßt sich folgendes über die Konfiguration der Verbindungen vom Typ AH_3 sagen: Moleküle mit bis zu vier Valenzelektronen sollten pyramidale Struktur haben, solche mit fünf bis sieben planare und die mit mehr Elektronen sollten wieder pyramidalen Aufbau haben. Moleküle mit vier oder weniger Valenzelektronen (etwa LiH_3) sind unbekannt oder undenkbar. Bei AH_3 Verbindungen mit fünf oder

sechs Valenzelektronen (etwa BeH_3 , BH_3 , CH_3^+) gibt es, soweit bekannt, theoretische und experimentelle Hinweise^{8,13} für ihren koplanaren Aufbau. Nach unserer Rechnung sollte der 7-Elektronenfall (CH_3 , NH_3^+) im Gegensatz zur WALSHschen Regel gerade noch planar sein. Theoretische und experimentelle Untersuchungen von HIGUSHI⁹ bzw. HERZBERG^{14,15} kommen zu dem Schluß, daß das Methyl-

¹³ P. D. BARTLETT u. L. H. KNOX, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3184 [1939].

¹⁴ G. HERZBERG u. J. SHOOSMITH, Canad. J. Phys. **34**, 523 [1956].

¹⁵ G. HERZBERG, Proc. Roy. Soc., Lond. A **262**, 291 [1961].

	E	$1 s_w - 1 s_v$	$\frac{2(1 s_u) - 1 s_v - 1 s_w}{1 s_v - 1 s_w}$	$2 p_x$	$2 p_y$	$1 s_u + 1 s_v + 1 s_w$	$2 p_z$	$2 s_a$
e	$E_1 \begin{cases} -2,293 \\ -2,326 \\ -2,413 \\ -2,525 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,971 \\ 0,974 \\ 0,991 \\ 1,052 \end{cases}$	0	$\begin{cases} 0,404 \\ 0,399 \\ 0,388 \\ 0,378 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,700 \\ -0,691 \\ -0,672 \\ -0,656 \end{cases}$	0	0	0
	$E_2 = E_1$	0	$\begin{cases} 0,560 \\ 0,562 \\ 0,572 \\ 0,608 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,700 \\ 0,691 \\ 0,672 \\ 0,656 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,404 \\ 0,399 \\ 0,388 \\ 0,378 \end{cases}$	0	0	0
	$E_3 \begin{cases} -3,571 \\ -3,562 \\ -3,541 \\ -3,518 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,163 \\ -0,174 \\ -0,211 \\ -0,289 \end{cases}$	0	$\begin{cases} 0,439 \\ 0,437 \\ 0,429 \\ 0,415 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,761 \\ -0,756 \\ -0,742 \\ -0,718 \end{cases}$	0	0	0
	$E_4 = E_3$	0	$\begin{cases} -0,0942 \\ -0,101 \\ -0,122 \\ -0,167 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,761 \\ 0,756 \\ 0,742 \\ 0,718 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,439 \\ 0,437 \\ 0,429 \\ 0,415 \end{cases}$	0	0	0
a ₁	$E_5 \begin{cases} -2,154 \\ -2,191 \\ -2,328 \\ -2,612 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} 0,652 \\ 0,647 \\ 0,626 \\ 0,577 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,177 \\ -0,331 \\ -0,441 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,810 \\ -0,796 \\ -0,748 \\ -0,657 \end{cases}$
	$E_6 \begin{cases} -3,362 \\ -3,373 \\ -3,404 \\ -3,445 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} 0 \\ 0,00124 \\ 0,00494 \\ 0,01682 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 0,996 \\ 0,982 \\ 0,957 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,0911 \\ -0,180 \\ -0,267 \end{cases}$
	$E_7 \begin{cases} -4,902 \\ -4,920 \\ -4,967 \\ -5,021 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} -0,120 \\ -0,124 \\ -0,131 \\ -0,131 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0,125 \\ 0,246 \\ 0,347 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,167 \\ 1,167 \\ 1,163 \\ 1,144 \end{cases}$
	Lokalisierte Funktionen:							
a ₁	$E_l \begin{cases} -3,362 \\ -3,374 \\ -3,406 \\ -3,470 \end{cases}$	0	0	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 0,997 \\ 0,991 \\ 0,993 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,0794 \\ -0,136 \\ -0,119 \end{cases}$
	$E_b \begin{cases} -4,902 \\ -4,919 \\ -4,965 \\ -4,995 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} -0,120 \\ -0,124 \\ -0,131 \\ -0,130 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0,115 \\ 0,208 \\ 0,223 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,167 \\ 1,168 \\ 1,169 \\ 1,169 \end{cases}$

Tab. 4. Energien in atomaren Einheiten und normierte Koeffizienten der Eigenfunktionen mit ihren irreduziblen Darstellungssymbolen für die Rechnung mit $Z_a=4,0$.

radikal planar oder praktisch planar ist; dagegen ergibt sich für NH_3^+ nach genaueren SCF-LCAO-Rechnungen von LORQUET¹¹ u. a. ein pyramidalen Aufbau. Moleküle mit acht oder mehr Elektronen sind dann in Übereinstimmung mit der WALSHschen Vorhersage, der Rechnung und dem Experiment¹⁶⁻¹⁸ pyramidal in ihrer Struktur. In diesem Zusammen-

hang sei auch die Rechnung von HARTMANN und GLIEMANN¹⁹ an den Molekülen CH_3^- , NH_3 und OH_3^+ erwähnt, die mit Hilfe eines Pseudoneonatommodells ein Ansteigen des Valenzwinkels in der obigen Reihe mit der effektiven Kernladungszahl erhalten. Eine gleichartige Tendenz liegt nach unseren Rechnungen vor, wenn man Z_a nach Gl. (8) von 3,5 bis 4,5 wach-

¹⁶ Vgl. G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra, Van Nostrand, New York 1945.

¹⁷ Für H_3O^+ : R. E. RICHARD u. J. A. S. SMITH, Trans. Faraday Soc. **47**, 1261 [1951].

¹⁸ Für H_3O^+ : Y. KAKIUCHI, H. SHONO, H. KOMATSU u. K. KIGOSHI, J. Phys. Soc. (Japan) **7**, 108 [1952].

¹⁹ H. HARTMANN u. G. GLIEMANN, Z. phys. Chem. **19**, 29 [1959].

	E	$1 s_w - 1 s_v$	$\frac{2(1 s_u) -}{1 s_v - 1 s_w}$	$2 p_x$	$2 p_y$	$1 s_u + 1 s_v$ $+ 1 s_w$	$2 p_z$	$2 s_a$
e	$E_1 \begin{cases} -1,901 \\ -1,942 \\ -2,043 \\ -2,160 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,038 \\ 1,034 \\ 1,033 \\ 1,065 \end{cases}$	0	$\begin{cases} 0,505 \\ 0,498 \\ 0,482 \\ 0,469 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,874 \\ -0,862 \\ -0,835 \\ -0,812 \end{cases}$	0	0	0
	$E_2 = E_1$	0	$\begin{cases} 0,599 \\ 0,597 \\ 0,596 \\ 0,615 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,874 \\ 0,862 \\ 0,835 \\ 0,812 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,505 \\ 0,498 \\ 0,482 \\ 0,469 \end{cases}$	0	0	0
	$E_3 \begin{cases} -3,109 \\ -3,102 \\ -3,085 \\ -3,073 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,229 \\ -0,246 \\ -0,301 \\ -0,413 \end{cases}$	0	$\begin{cases} 0,401 \\ 0,396 \\ 0,380 \\ 0,355 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,694 \\ -0,685 \\ -0,659 \\ -0,614 \end{cases}$	0	0	0
	$E_4 = E_3$	0	$\begin{cases} -0,132 \\ -0,142 \\ -0,174 \\ -0,238 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,694 \\ 0,685 \\ 0,659 \\ 0,614 \end{cases}$	$\begin{cases} 0,401 \\ 0,396 \\ 0,380 \\ 0,355 \end{cases}$	0	0	0
a ₁	$E_5 \begin{cases} -1,794 \\ -1,841 \\ -2,019 \\ -2,381 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} 0,743 \\ 0,741 \\ 0,722 \\ 0,622 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,223 \\ -0,415 \\ -0,542 \end{cases}$	$\begin{cases} -1,080 \\ -1,064 \\ -1,000 \\ -0,856 \end{cases}$
	$E_6 \begin{cases} -2,854 \\ -2,864 \\ -2,889 \\ -2,920 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} 0 \\ -0,00661 \\ -0,00796 \\ +0,00726 \end{cases}$	$\begin{cases} 1 \\ 0,995 \\ 0,977 \\ 0,939 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,113 \\ -0,224 \\ -0,338 \end{cases}$
	$E_7 \begin{cases} -4,074 \\ -4,102 \\ -4,180 \\ -4,278 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} -0,129 \\ -0,140 \\ -0,166 \\ -0,185 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0,168 \\ 0,339 \\ 0,490 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,202 \\ 1,210 \\ 1,226 \\ 1,221 \end{cases}$
	Lokalisierte Funktionen:							
a ₁	$E_l \begin{cases} -2,854 \\ -2,867 \\ -2,892 \\ -2,922 \end{cases}$	0	0	0	0	0	$\begin{cases} 1 \\ 0,986 \\ 0,959 \\ 0,957 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ -0,170 \\ -0,283 \\ -0,290 \end{cases}$
	$E_b \begin{cases} -4,074 \\ -4,099 \\ -4,177 \\ -4,276 \end{cases}$	0	0	0	0	$\begin{cases} -0,129 \\ -0,140 \\ -0,166 \\ -0,185 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 \\ 0,215 \\ 0,386 \\ 0,453 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,202 \\ 1,203 \\ 1,214 \\ 1,234 \end{cases}$

Tab. 5. Energien in atomaren Einheiten und normierte Koeffizienten der Eigenfunktionen mit ihren irreduziblen Darstellungssymbolen für die Rechnung mit $Z_a=3,5$.

sen läßt. Nach dem Experiment hat NH_3 bekanntlich einen Valenzwinkel $\angle \text{HNH} = 106^\circ 47'$ und für OH_3^+ errechnet sich aus dem von KAKIUCHI¹⁸ angegebenen Bindungsabständen in Säuremonohydraten ein solcher von 115° . GRAHN¹² errechnet ebenfalls eine nahezu koplanare Struktur für das H_3O^+ -Ion. Legt man unsere Rechnungen für $Z_a = 3,5$ und $4,0$ einer Diskussion der Winkelverhältnisse in der Reihe AH_3 zugrunde, so ergäbe sich bei Nichtberücksichtigung der Kernabstoßung für alle Moleküle eine pyramidale Struktur. Hier und bei WALSH blieb die

Kernabstoßung bislang explizite unberücksichtigt. Ihre Einführung als COULOMB-Potential dürfte in dieser Form aber zu Schwierigkeiten und unseres Erachtens nach zu einer Inkonsistenz führen. Wie wir gesehen haben, ist in unserer Methode die Abhängigkeit der Elektronenenergien vom Valenzwinkel nur näherungsweise bestimmt, und zwar ist sie meist kleiner als in Wirklichkeit. Die Einführung der Kernabstoßung mittels eines COULOMB-Potentials ist aber streng exakt. Es ist einzusehen, daß eine Überlagerung beider Energierterme verschiedener Nähe-

rung durch einfache Addition zu einer Verwischung der Ergebnisse führen kann. Es wäre also in diesem Zusammenhang zu untersuchen, auf welche Weise die Kernabstoßung in einer ähnlichen Näherung einzuführen ist, wie sie in unserer Rechnung vorliegt. Auf diese Frage soll an einer anderen Stelle eingegangen werden.

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit der hier vorliegenden Rechnung mit den von WALSH aufgestellten Forderungen ergibt sich aus dem Verlauf der Koeffizienten in den Eigenfunktionen mit dem Valenzwinkel. So sollte nach WALSH etwa in E_6 der Anteil der 2s-Funktion mit wachsendem Winkel α abnehmen, was auch durch das Kleinerwerden der Koeffizienten vor $2s_a$ in den Tab. 3–5 für alle drei Fälle erfüllt ist. Freilich sollte nach dem 1. WALSHschen Postulat die Funktion für die Konfiguration einer spitzen Pyramide nur noch aus dem $2s_a$ -Anteil bestehen. Aus der Tatsache, daß dies nicht der Fall ist, ergibt sich die Kritik speziell an dieser Forde-

rung, wie sie in I eingehend durchgeführt wurde. Bei Überprüfung anderer Koeffizientenverläufe läßt sich feststellen, daß diese in der Regel alle den von WALSH geforderten Verlauf nehmen.

Zuletzt wurden, ebenso wie in I, die Verhältnisse für lokalisierte Funktionen untersucht. Da man überraschenderweise die Eigenfunktion zu E_6 als weitgehend am Atom A lokalisiert aus der Rechnung erhält, wird beim Übergang zu einer vollkommen 1s-freien Funktion energetisch nicht viel geändert. Die Verschiebung der Kurven erfolgt aber in die Richtung der WALSHschen Kurvenverläufe.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. HEISENBERG und Herrn Prof. BIERMANN vom Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik in München für die Erlaubnis zur Benutzung der elektronischen Rechenmaschine G 3 danken. Herrn Dr. H. PREUSS bin ich zu besonders herzlichem Dank verpflichtet für viele gemeinsame Diskussionen. Ebenso danke ich Frau I. FUNKE für die Durchführung der numerischen Rechnungen.

Über die Zuordnung zwischen Invarianzeigenschaften und Erhaltungssätzen

Von HEINZ STEUDEL

Aus der Arbeitsgruppe für Grundlagenforschung der Theorie der Teilchen und Felder
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin

(Z. Naturforschg. 17 a, 129–132 [1962]; eingegangen am 14. November 1961)

A systematic classification, based on functional criteria, is given for the local conservation laws. Three kinds of conservation laws and current vectors are distinguished. While those of the first and third kind are well-known, those of the second kind are rarely considered. The method of deriving conservation laws due to NOETHER leads to what we call proper current vectors of the first kind, from which all other current vectors of the first kind may be derived by adding some current vector of the third kind. Between the proper current vectors of the first kind and the invariance properties of the Lagrangian there exists a one-one-correlation. The conservation laws of the second kind are not in this way related to invariance properties, but their significance is strongly restricted by a theorem due to FLETCHER.

The results obtained are used in an attempt to shed some light on the problem of the electromagnetic field in the HEISENBERG non-linear spinor theory.

Nach NOETHER kann man aus der Invarianz der LAGRANGE-Dichte $L(x^\mu, q_A, q_{A,i})$ gegenüber einer kontinuierlichen r -parametrischen Gruppe \mathfrak{G}_r von Transformationen der Koordinaten x^μ und der Feldgrößen q_A r Identitäten ableiten (1. NOETHERscher Satz), die für alle Lösungen der Feldgleichungen die Gestalt von Erhaltungssätzen

$$\partial_\nu j_{(e)}^\nu = 0; \quad (e = 1, \dots, r)$$

annehmen. Schon in der Originalarbeit¹ wurde die

Umkehrung des ersten NOETHERschen Satzes bewiesen. Allerdings geht die Umkehrbarkeit verloren, wenn man von den NOETHERschen Identitäten zu den Erhaltungssätzen übergeht. Also gibt der NOETHERsche Satz allein noch keine restlos befriedigende Antwort auf die Frage nach der Zuordnung zwischen Invarianzeigenschaften und Erhaltungssätzen, und diese Frage ist erneut zu stellen.

In Abschnitt I wird eine vollständige Klassifizierung der lokalen Erhaltungssätze gegeben. In Abschnitt II wird mit Hilfe des ersten NOETHERschen

¹ E. NOETHER, Göttinger Nachr. 1918, S. 235.