

wahrscheinlichkeit für Wasserstoff unter den gegebenen Bedingungen im zweiten Schritt ergibt sich $\gamma_{H_2} = 0,14$. Auf gleiche Weise lassen sich auch die Meßwerte des dritten, vierten und fünften Schrittes auswerten. Es sei nochmals betont, daß diese quantitativen Ergebnisse noch unsicher sind, da die genaue Partialdruckzusammensetzung der Argon-Wasserstoffgemische im Kryostaten bis jetzt nicht bekannt ist.

Die Autoren danken Herrn Prof. F. X. EDER und Herrn Dr. W. WIEDEMANN vom Tieftemperaturinstitut der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für ihre Ratschläge und tätige Hilfe bei der Durchführung der Experimente. Sie danken ferner den Herren Dipl.Ing. K. H. SCHMITTER und Ing. HÄGELSPERGER für das am Institut für Plasmaphysik in München-Garching für die Durchführung der Experimente gewährte Gastrecht. Herr W. GSTÖHL hat sich mit großem Einsatz an der Vorbereitung und der Durchführung der Experimente beteiligt.

Die Methode der Atomassoziationen II

Von H. PREUSS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München
(Z. Naturforsch. **18 a**, 489—495 [1963]; eingegangen am 14. Dezember 1962)

Die vom Verfasser in den letzten Jahren entwickelte Methode der Atomassoziationen (LCAA-Methode) wird weiter ausgebaut und im Falle von drei Atomen in ihrem Verhalten näher untersucht. Es wird dabei auf Zusammenhänge zur Methode der Valenzstrukturen (und der Spinvalenz) hingewiesen und gezeigt, daß die LCAA-Methode prinzipiell auf alle Bindungstypen anwendbar ist und auf sogenannte Vereinigungs- und Trennungsgrade führt, die über die innere Struktur des jeweiligen Atomsystems Aufschluß geben. Als Spezialfälle enthält die Methode die Verfahren der „Atome in Molekülen“ und des „Vereinigten Atoms“.

1. Allgemeine LCAA-Methode

Es sei zuerst noch einmal auf das Verfahren der Atomassoziationen eingegangen¹. Es handelt sich dabei um ein Näherungsverfahren zur Behandlung der SCHRÖDINGER-Gleichung

$$(\mathcal{H} - \mathcal{E}) \Psi = 0 \quad (1)$$

für Moleküle (in at. E.)

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda=1}^N \frac{Z_{\lambda}}{r_{\lambda i}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n \frac{1}{r_{ik}}, \quad (2)$$

wobei sich n Elektronen im Felde von N Atomkernen befinden, die die Ladungen Z_{λ} ($\lambda = 1, \dots, N$) haben. Die Lage der N Zentren im Raum soll durch die Vektoren \mathfrak{R}_{λ} ($\lambda = 1, \dots, N$) angegeben werden.

Das Konzept des Verfahrens besteht darin, den Zustand eines Atomsystems durch eine lineare Kombination von fiktiven Grenzzuständen zu beschreiben, die aus dem wirklich vorliegenden System dadurch hervorgehen, daß einige Kernladungen in ihren jeweiligen Ladungsschwerpunkten vereinigt

werden. Die auf diese Weise entstandenen Atome werden im Wellenfunktionsansatz wechselwirkungsfrei angenommen.

Ein solcher Grenzzustand wird Atomassoziation genannt und als

$$[K] \equiv [K_1 | K_2 | \dots | K_{A_K}] \quad (3)$$

geschrieben, wenn sich die Assoziation $[K]$ aus den A_K Atomen (K_j) ($j = 1, \dots, A_K$) zusammensetzt, die die jeweiligen partiellen Ladungsvereinigungen darstellen. Jedes (K_j) wird daher als Teilvereinigung der Assoziation $[K]$ bezeichnet. Unter dem (K_j) wollen wir auch die ursprünglich im System vorliegenden Atome verstehen, wenn diese beim Übergang zu $[K]$ keine Vereinigungen eingegangen sind. Es gilt also immer

$$1 \leq A_K \leq N. \quad (4)$$

Sei ferner die Anzahl der in (K_j) vereinigten Atome mit N_{K_j} bezeichnet*, so muß gelten

$$\sum_{j=1}^{A_K} N_{K_j} = N \quad (5)$$

¹ H. PREUSS, a) Z. Naturforsch. **12 a**, 599 [1957]; **13 a**, 364 [1958]; Naturwiss. **11**, 241 [1960]. b) Technical Report, Quantum Chemistry Group, Uppsala 1959. c) Habilitationsschrift (Universität Frankfurt 1960). d) „Drei Vorträge über Quantenchemie“ 1961 (Preprint).

* Aus drucktechnischen Gründen werden die Teilvereinigungen K_j und K_l an den Stellen, wo sie als Index auftreten, mit Kj und Kl bezeichnet (N_{Kj} , n_{Kj} usw.).



und daneben auch
$$\sum_{j=1}^{A_K} n_{Kj} = n, \quad (6)$$

wenn n_{Kj} die Anzahl der Elektronen in der Teilvereinigung (K_j) angibt. Obwohl eine Atomassoziatio[n] $[K]$ einem neutralen System entsprechen kann

$$\sum_{\lambda=1}^N Z_{\lambda} = n, \quad (7)$$

sind bei den Teilvereinigungen auch solche Bildungen zugelassen, die zu geladenen Systemen führen, was durch

$$\sum_{\lambda}^{(K_j)} Z_{\lambda} = Z_{Kj} \leq n_{Kj} \quad (8)$$

ausgedrückt werden kann, wenn die Summe in (8) über alle Kernladungen zur Teilvereinigung (K_j) läuft.

Die Wellenfunktion des s -ten Zustandes der Teilvereinigung (K_j) sei mit

$$\varphi_{Kj}^{(s)} \equiv \varphi_{Kj}^{(s)}(n_{Kj}) \equiv \varphi_{Kj}^{(s)}(r_1, r_2, \dots, r_{n_{Kj}}) \quad (9)$$

bezeichnet und erfülle die SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\{\mathcal{H}(K_j) - \mathcal{E}_s(K_j)\} \varphi_{Kj}^{(s)} = 0, \quad (10)$$

wobei sich im einzelnen der \mathcal{H} -Operator zu

$$\mathcal{H}(K_j) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{Kj}} \Delta_i - \sum_{i=1}^{n_{Kj}} \frac{Z_{Kj}}{r_{Kji}} + \sum_{i=1}^{n_{Kj}-1} \sum_{k=i+1}^{n_{Kj}} \frac{1}{r_{ik}} \quad (11)$$

ergibt. Die Lage der Teilvereinigung (K_j) ist durch den Vektor \mathfrak{R}_{Kj} angegeben

$$\sum_{\lambda}^{(K_j)} \mathfrak{R}_{\lambda} Z_{\lambda} = Z_{Kj} \mathfrak{R}_{Kj}, \quad (12)$$

so daß sich r_{Kji} von (11) in folgender Weise schreiben läßt:

$$r_{Kji} = |\mathfrak{R}_{Kj} - r_i|. \quad (13)$$

Als Wellenfunktion der Assoziatio[n] $[K]$ ergibt sich dann das antisymmetrische Produkt aller φ_{Kj}

$$\Phi_s(K) = \mathcal{A}_K \prod_{j=1}^{A_K} \varphi_{Kj}^{(s)}(n_{Kj}). \quad (14)$$

Der Antisymmetrieoperator \mathcal{A}_K enthält nicht alle Permutationen P_m , da die Gesamtatomfunktionen φ_{Kj} nach (10) schon antisymmetrisch sind. Wir wollen daher \mathcal{A}_K in der Form

$$\mathcal{A}_K = \sum_m^{(K)} (-1)^{P_m} P_m \quad (15)$$

annehmen, wobei das Zeichen (K) über dem Summenzeichen auf diesen Ausschluß einiger Permutatio-

nen hinweist. Ein Ansatz nach (14) braucht noch nicht Eigenfunktion zu einem bestimmten Spin-zustand zu sein. Gegebenenfalls sind Kombinationen von (14) mit verschiedenen Spinzuständen in φ_{Kj} zu verwenden, damit sich Φ als Eigenfunktion von S^2 und S_z ergibt. Dabei ist zu beachten, daß der s -te Zustand \mathcal{E}_s des Gesamtsystems, welches durch den HAMILTON-Operator (2) und durch die SCHRÖDINGER-Gleichung (1) beschrieben wird, beim Übergang zur Atomassoziatio[n] $[K]$ in den in (14) mit s bezeichneten Zustand stetig übergeht.

Ein solcher Übergang kann auch durch eine Bewegung der Kernladungen Z_{λ} verstanden werden, indem sich zuerst die jeweiligen Z_{λ} zu den Z_{Kj} vereinigen

$$|\mathfrak{R}_{\lambda} - \mathfrak{R}_{Kj}| \rightarrow 0 \quad (16)$$

und dann die Schwerpunkte der Teilvereinigungen gegen unendlich gehen:

$$|\mathfrak{R}_{Kj} - \mathfrak{R}_{Ki}| \rightarrow \infty. \quad (17)$$

Wir wollen einen solchen Übergang (16), (17) zur Atomassoziatio[n] $[K]$ mit $\lim_{[K]}$ bezeichnen.

Nach dem obigen gilt also

$$\lim_{[K]} \Psi_s = \Phi_s(K) \quad (18)$$

und

$$\lim_{[K]} \mathcal{E}_s = \sum_{j=1}^{A_K} \mathcal{E}_s(K_j) = \mathcal{E}_s(K). \quad (19)$$

Im Sinne der Atomassoziatio[n] $[K]$ läßt sich auch der HAMILTON-Operator zerlegen

$$\mathcal{H} = H(K) + V(K), \quad (20)$$

so daß sich
$$H(K) = \sum_{j=1}^{A_K} \mathcal{H}(K_j) \quad (21)$$

ergibt und daher jeder Term in (14) einer Differentialgleichung von der Form

$$\{H(K) - \mathcal{E}_s(K)\} \prod_{j=1}^{A_K} \varphi_{Kj}^{(s)}(n_{Kj}) = 0 \quad (22)$$

genügt.

Der Restoperator $V(K)$ in (20) kann noch allgemein weiter zerlegt werden

$$V(K) = \mathcal{W}_K + U_K, \quad (23)$$

wobei sich \mathcal{W} in der folgenden Form schreiben läßt

$$\mathcal{W}_K = \sum_{l,j}^{A_K} \mathcal{W}(K_j | K_l), \quad (24)$$

wenn $W(K_j|K_l)$ die Wechselwirkung der beiden Teilvereinigungen (K_j) und (K_l) in $[K]$ darstellt.

$$W(K_j|K_l) = - \sum_{i \text{ in } (K_l)}^{n_{Kl}} \frac{Z_{Kj}}{r_{Kji}} - \sum_{i \text{ in } (K_j)}^{n_{Kj}} \frac{Z_{Kl}}{r_{Kli}} + \sum_i^{n_{Kj}} \sum_k^{n_{Kl}} \frac{1}{r_{ik}}. \quad (25)$$

Der letzte Term in (25) stellt die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen von (K_j) und (K_l) dar.

Für U_K folgt

$$U_K = \sum_{j=1}^{A_K} \sum_i^{n_{Kj}} \frac{Z_{Kj}}{r_{Kji}} - \sum_{\lambda=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\lambda}}{r_{\lambda i}}. \quad (26)$$

Die Zerlegung (23) von $V(K)$ zeichnet zwei Atomassoziationen aus, für die entweder

$$U_K = \sum_{\lambda=1}^N Z_{\lambda} \sum_{i=1}^n \frac{1}{r_{Ki}} - \sum_{\lambda=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_{\lambda}}{r_{\lambda i}}; \quad W_K = 0 \quad (27)$$

oder

$$U_K = 0; \quad W = \sum_{\lambda, \mu}^N W_K(\lambda|\mu) \quad (28)$$

ist. Im Falle (27) handelt es sich um die Assoziation $[K]$ des sogenannten „vereinigten Atoms“ (Methode des „united atom“) ²

$$\Phi(K) = [a \ b \ c \ \dots \ N], \quad (29)$$

bei der alle Kernladungen Z_{λ} in ihrem Schwerpunkt \mathfrak{R}_K vereinigt sind. Die Methode der „Atome in Molekülen“ ³, bei der alle im Molekül vorkommenden Atome in erster Näherung wechselwirkungsfrei behandelt werden, wird dagegen durch die Zerlegung nach (20), (23) und (28) repräsentiert. In diesem Falle, wie auch schon in (29), wird die Gesamtwellenfunktion Ψ durch eine Atomassoziation dargestellt

$$\Phi(L) = [a \ | \ b \ | \ c \ | \ \dots \ | \ N], \quad (30)$$

zu der gegebenenfalls höhere Atomzustände in der Form $\Phi(K)$ bzw. $\Phi(L)$ kombiniert werden. Der Ansatz (30) hängt sehr eng mit der Methode der Valenzstrukturen ^{4, 5} zusammen. Dort werden ebenfalls die Atome in nullter Näherung als wechselwirkungsfrei angenommen, wobei Funktionen der Form

(30) so kombiniert werden, daß solche Kombinationen zu bestimmten Spinzuständen des Gesamtsystems gehören. Die linearunabhängigen Spinanteile werden dann, bei gleichem Ortsanteil in den Funktionen, in einem linearen Ansatz zusammengefaßt. Die Methode der „Atome in Moleküle“ mit reinen Gesamtspinzuständen ist also mit der Methode der Valenzstrukturen unter Einschluß der Atomrümpfe identisch.

In der Methode der Atomassoziation tritt an Stelle einer Assoziation eine Linearkombination aller Atomassoziationen *

$$\Psi_s = \sum_K^{\bar{A}_N} C_K^s \Phi_s(K), \quad (31)$$

wobei in (31) alle diejenigen Zustände zusammengefaßt werden sollen, die zum gleichen Energieterm (durch s numeriert) gehören. \bar{A}_N ist die Anzahl aller Assoziationen, die sich bei N Atomen bilden lassen. Dabei kann es vorkommen, daß einige Teilvereinigungen sich als die gleichen fiktiven Atome erweisen, die sich dann nur noch durch die Lage ihrer Vereinigungspunkte unterscheiden.

Mit der Gesamtwellenfunktion (31) wird der Erwartungswert \bar{H} des HAMILTON-Operators

$$\bar{H} = \frac{\langle \Psi_s^* | \mathcal{H} | \Psi_s \rangle}{\langle \Psi_s^* | \Psi_s \rangle} \quad (32)$$

zum Minimum gemacht und liefert \bar{A}_N Gleichungen zur Bestimmung der Koeffizienten C_K^s und der dazugehörigen Näherungswerte für die Energie,

$$\sum_K^{\bar{A}_N} C_K^s \{H_{KL} - S_{KL} \mathcal{E}_s\} = 0 \quad (L = 1, \dots, \bar{A}_N), \quad (33 \ a)$$

$$\det \{H_{KL} - S_{KL} \mathcal{E}_s\} = 0, \quad (33 \ b)$$

wobei

$$\begin{aligned} H_{KL} &= \langle \Phi_s^*(K) | \mathcal{H} | \Phi_s(L) \rangle; \\ S_{KL} &= \langle \Phi_s^*(K) | \Phi_s(L) \rangle. \end{aligned} \quad (33 \ c)$$

Wegen (18), (19) und (31) muß für eine Wurzel der Säkulardeterminante die folgende Beziehung gelten

$$\lim_{[K]} \mathcal{E}_s = \mathcal{E}_s(K); \quad K = 1, \dots, \bar{A}_N. \quad (34)$$

² W. BINGEL, Z. Naturforsch. **12a**, 59 [1956]. — H. SCHERR, J. Chem. Phys. **22**, 149 [1953].

³ W. MOFFITT, Proc. Roy. Soc., Lond. A **210**, 245 [1951]. — F. A. MATSEN, J. Chem. Phys. **21**, 928 [1951].

⁴ J. C. SLATER, Phys. Rev. **38**, 1109 [1937]; **37**, 481 [1931]. — L. PAULING, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1367 [1931].

⁵ H. HEITLER, Handbuch der Radiologie VI, 2; 485 [1934]; Elementare Wellenmechanik, Verlag Vieweg, Braunschweig 1961.

* Da es in der Literatur der Quantenchemie üblich ist, für die verschiedenen Methoden Abkürzungen einzuführen, so wollen wir das hier diskutierte Vorgehen als Methode der Linearkombination von Atomassoziationen nennen und es mit LCAA abkürzen (vgl. Anm. ¹, b).

Das bedeutet, daß mit (31) im Grenzübergang zu den Atomassoziationen $[K]$ die exakte Lösung von (1) für den s -ten Zustand beschrieben wird. Für endliche Abstände $R_{\lambda\mu}$ ist der Ansatz (31) eine Näherung und die Wurzeln von (33 b) sind obere Grenzen für die wirklichen Energieeigenwerte \mathcal{E}_s von (1), wobei für einen Energiewert aus (33 b) das richtige Grenzverhalten erhalten wird.

Sollen alle Lösungen von (33 a, b) das richtige Grenzverhalten zeigen, so sind zum Beispiel nach Bestimmung der C_K^s die einzelnen Ψ_s in einem weiteren linearen Ansatz zusammenzufassen

$$\Psi = \sum_s B_s \Psi_s. \quad (35)$$

Bezüglich einer weiteren Möglichkeit, die verschiedenen Energiewerte mit richtigem Grenzverhalten zu berechnen, sei auf die Literatur verwiesen¹.

Die Anzahl der möglichen Atomassoziationen steigt mit N in starker Progression an. Ergeben sich für $N=3$ fünf Assoziationen ($A_3=5$)

$$[a|b|c]; [a|b c]; [b|a c]; [c|a b]; [a b c], \quad (36)$$

so sind es für $N=4$ schon 15,

$$\begin{aligned} &[a|b|c|d], [a|b c d], [b|a c d], [c|a b d], \\ &[d|a b c], [a b|c d], [a d|b c], [a c|b d], \\ &[a|b|c d], [c|d|a b], [a|c|b d], [a|d|b c], \\ &[b|d|a c], [c|b|a d], [a b c d]. \end{aligned} \quad (37)$$

Man darf annehmen, daß in den meisten Fällen einige der Atomassoziationen physikalisch von geringerer Bedeutung sind, so daß es dann zweckmäßig ist, diese im linearen Ansatz (31) wegzulassen. Wir wollen ein solches Vorgehen als verkürzte LCAA-Methode bezeichnen.

Die Energien, die aus (33 b) erhalten werden, sind wegen (1) und (2) reine Elektronenenergien. Um die Gesamtenergie E zu berechnen, muß noch die Kernwechselwirkungsenergie zu \mathcal{E} addiert werden.

$$E = \mathcal{E} + \sum_{\lambda=1}^{N-1} \sum_{\mu=\lambda+1}^N \frac{Z_{\lambda} Z_{\mu}}{R_{\lambda\mu}}; \quad |\Re_{\lambda} - \Re_{\mu}| = R_{\lambda\mu}. \quad (38)$$

Erst dann können sich für endliche $R_{\lambda\mu}$ stabile Molekülkonfigurationen ausbilden.

Aus den Koeffizienten von (33 a), die von $R_{\lambda\mu}$ abhängen, lassen sich Aussagen über das vorliegende Molekül gewinnen. Während sich aus (38) die geometrische Struktur im Hinblick auf die Gesamtenergie, also die Struktur im Gleichgewicht, bestim-

men läßt, geben die C_K^s bzw. die $B_s C_K^s$, wenn (35) verwendet wird, Aufschluß über die „innere Struktur“ der Verbindung.

Bezeichnen wir mit A_K^s entweder $B_s C_K^s$ oder C_K^s , so wollen wir den Ausdruck

$$A_{\mu\nu} = \sum_s \sum_{K(\mu\nu)} (A_K^s)^2 = \sum_s \gamma_s^{\mu\nu} \quad (39)$$

als ein Maß dafür ansehen, wie stark die beiden benachbarten Atome μ und ν im Molekül miteinander wechselwirken. Die Summe in (39) läuft über alle Assoziationen, in denen μ und ν vereinigt als Teilvereinigung auftreten. Je kleiner $A_{\mu\nu}$ ist, desto leichter wird an der Bindung $\mu-\nu$ eine Spaltung auftreten oder eine Substitution vorgenommen werden können.

Im zweiatomigen Molekül gibt (39) an, wie stark die Dichteverteilung des vereinigten Atoms² an der Gesamtdichte beteiligt ist. Wir wollen daher $A_{\mu\nu}$ als den *Vereinigungsgrad der Atome μ und ν* im Molekül bezeichnen. $\gamma_s^{\mu\nu}$ ist daher der Vereinigungsgrad im Zustand s . $(A_K^s)^2$ selbst ist ein Maß dafür, wie gut die Gesamtwellenfunktion im Zustand s durch die Assoziation $[K]$ beschrieben wird.

Größere $A_{\mu\nu}$ -Werte lassen den Schluß zu, daß zwischen den Atomen μ und ν eine mehrfache Bindung vorliegt.

Wir sehen daraus, daß die LCAA-Methode keine scharfe Trennung zwischen Einfach- und Mehrfachbindung vornimmt, so daß damit auch, neben der bekannten Konjugation von Doppelbindungen bei π -Elektronensystemen, die Resonanz von Einfachbindungen erfaßt wird. Man darf erwarten, daß die $A_{\mu\nu}$ -Werte von benachbarten und gebundenen Atomen eine gewisse Proportionalität mit den Bindungscharakteren der HLSP-Methode oder mit den Bindungsordnungen der MO-LCAO-Methode zeigen werden. Praktische Erfahrungen mit dem LCAA-Verfahren werden Aufschluß darüber geben, ab welcher Größenordnung von $A_{\mu\nu}$ von einer Ein-, Zwei- oder Dreifachbindung im Sinne des Valenzstrichschemas gesprochen werden darf.

Der Begriff des *Vereinigungsgrades* läßt sich auch auf mehrere Zentren erweitern. So schreiben wir allgemein

$$A_{Kj} = \sum_s \sum_{L(Kj)} (A_L^s)^2 = \sum_s \gamma_s^{Kj} \quad (40)$$

und nennen A_{Kj} den Vereinigungsgrad der Atome in der Teilvereinigung (K_j) , die eine vollständige Vereinigung darstellt. L läuft in (40) über alle As-

soziationen, in denen (K_j) vorkommt. Ist (K_j) mit ($\mu\nu$) identisch, so geht (40) in (39) über. Mit (40) läßt sich die Verfestigung studieren, die bestimmte Atomgruppen erfahren, wenn das übrige Molekülgerüst verändert wird. Als Atomgruppen sei zum Beispiel an CH_3 , COOH , NO_2 oder NH_2 gedacht.

Komplementär zur Vorstellung des Vereinigungsgrades läßt sich mit

$$A_\mu = \sum_s \sum_{K(\mu)} (A_K^s)^2 = \sum_s \gamma_s^\mu \quad (41)$$

der *Trennungsgrad des Atoms μ* im Molekül definieren, wobei in K über alle Assoziationen summiert wird, die das Atom μ getrennt enthalten. Je größer A_μ ist, desto lockerer hängt das Atom bezüglich kovalenter Bindungen im Atomverband. Ergibt sich dagegen für A_μ ein großer Wert, wenn das getrennte Atom μ in den Assoziationen $[K]$ als Ion auftritt, so darf auf einen großen Ionenanteil in der Bindung von μ an die übrigen Atome des Moleküls geschlossen werden. Wir sehen daraus, daß die LCAA-Methode zu einer erweiterten Vorstellung der Bindungsvorgänge führt, indem durch (39) eine verallgemeinerte Resonanzvorstellung beschrieben wird und die Größe (40) den Einfluß auf bestimmte Molekülteile vom Restmolekül her wiedergibt. Das LCAA-Verfahren betrachtet das Molekül als eine Gesamtheit, die sich durch die Grenzfälle der Atomassoziationen präsentiert. In (41) schließlich wird der Trennungsgrad vom Atom μ bezüglich aller übrigen Atome betrachtet. Als Beispiel seien etwa die Atome K, Br oder Cs in ihren Dioxyden genannt. Auch das Calcium im Calciumcarbid gehört als Beispiel dazu. A_μ ist ein Maß dafür, wie unverändert in seiner Elektronendichte das Atom im Molekül vorliegt.

Will man Aussagen über den *Trennungsgrad zweier Atome* gewinnen, so ist der Ausdruck

$$A_{\mu|\nu} = \sum_s \sum_{K(\mu|\nu)} (A_K^s)^2 = \sum_s \gamma_s^{(\mu|\nu)} \quad (42)$$

zu bilden, in welchem über alle diejenigen Assoziationen $[K]$ summiert wird, in denen die beiden Atome μ und ν getrennt sind. (42) erlaubt damit die Bindung zwischen zwei Molekülteilen zu diskutieren, die über μ und ν verknüpft sind.

Es lassen sich noch weitere Ausdrücke mit den Koeffizienten A_K^s bilden, die Aussagen über die „innere Struktur“ des jeweils vorliegenden Atomverbands erlauben. Wir wollen in einer späteren Arbeit näher auf diese Möglichkeiten eingehen. Mit den

Ausdrücken (39), (40), (41) und (42) sind jedenfalls schon eine Reihe von Informationen über den Zusammenhang eines Moleküls zu erhalten.

2. Das System von drei Atomen

Wir wollen das Verhalten der Methode ganz allgemein am Beispiel des Systems dreier Atome A, B und C näher erläutern. Nach (36) existieren hier fünf Atomassoziationen. In der Annahme, daß die Assoziation der völligen Atomvereinigung keinen wesentlichen Beitrag zur Gesamtwellenfunktion liefert, betrachten wir nur vier Assoziationen und wollen diese wie folgt numerieren:

1. $[A|B|C]: \Phi_s(1), \mathcal{E}_s(1);$
 2. $[AB|C]: \Phi_s(2), \mathcal{E}_s(2);$
 3. $[A|BC]: \Phi_s(3), \mathcal{E}_s(3);$
 4. $[B|AC]: \Phi_s(4), \mathcal{E}_s(4).$
- (43)

Daneben haben wir die Wellenfunktionen und Energien nach (14) und (22) zu den Assoziationen aufgeschrieben. Hier existieren zu jedem Zustand s sechs Gesamtatomfunktionen $\varphi_{Kj}^{(s)}(n_{Kj})$, wie in den Gln. (9) und (10) angegeben:

$$\varphi_A, \varphi_B, \varphi_C, \varphi_{AB}, \varphi_{AC}, \varphi_{BC}. \quad (44)$$

Über die Anzahl der Elektronen ($n = n_A + n_B + n_C$) wollen wir keine näheren Angaben machen. Es sind also in s auch solche Zustände eingeschlossen, bei denen nicht $Z_\lambda = n_\lambda$ ($\lambda = A, B, C, AB, AC, BC$) erfüllt ist. Wir haben damit auch die Bildung von Ionenbindungen zugelassen.

Der HAMILTON-Operator des Systems hat hier nach (2) die Form

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{i=1}^n \left(\frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{Z_B}{r_{Bi}} + \frac{Z_C}{r_{Ci}} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n \frac{1}{r_{ik}}, \quad (45)$$

wobei die Lage der drei Zentren im Raum ($\mathfrak{R}_A, \mathfrak{R}_B, \mathfrak{R}_C$) noch beliebig sein soll. Für die \mathfrak{R}_{Kj} ($K_j = AB, AC, BC$) gilt Gl. (12).

Nach (14) werden dann mit den Funktionen (44) die Funktionen $\Phi_s(K)$ aufgebaut. Danach sind die vier Atomassoziationen für einen bestimmten Zustand (im Grenzfall) nach der Beziehung (31) linear zusammenzufassen und eine Wurzel des dazugehörigen Säkularproblems stellt eine Näherung für diesen Zustand s dar.

Die Matricelemente (33 c) sind mit den Funktionen (43) zu berechnen. Als Beispiel sei angegeben

$$H_{12} \equiv \langle \Phi_s^*(1) | \mathcal{H} | \Phi_s(2) \rangle \\ \equiv \int \mathcal{A}_1 \varphi_A^{*(s)} \varphi_B^{*(s)} \varphi_C^{*(s)} \mathcal{H} \varphi_{AB}^{*(s)} \varphi_C^{(s)} d\tau, \quad (46)$$

mit \mathcal{H} nach (45).

Wir können jetzt die Grenzfälle dadurch unterscheiden, ob das Atom A, B oder C unendlich weit entfernt wird. Im ersten Falle ($A \rightarrow \infty$) verschwinden bei diesem Übergange, wie man leicht sieht, alle Elemente S_{ik} , H_{ik} bis auf die Diagonalelemente und H_{13} bzw. S_{13} . Von der Linearkombination (31) bleiben nur zwei Terme übrig, nämlich

$$\Psi_s = C_1^{(s)} \Phi_s(1) + C_3^{(s)} \Phi_s(3), \quad (47)$$

und die Wechselwirkungsenergie der beiden Atome B und C muß aus der Säkulardeterminante

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11} \mathcal{E} & H_{13} - S_{13} \mathcal{E} \\ H_{31} - S_{31} \mathcal{E} & H_{33} - S_{33} \mathcal{E} \end{vmatrix} = 0 \quad (48)$$

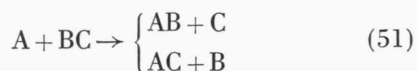
folgen. Entsprechende Ausdrücke (47) und (48) ergeben sich für die beiden anderen Grenzübergänge. Wie zu erwarten, folgt aus (39)

$$\mathcal{A}_{AB} = \mathcal{A}_{AC} = 0, \quad (49)$$

während sich der Trennungsgrad \mathcal{A}_A wegen (47) ungleich Null ergibt. Nach der Definition von $\mathcal{A}_{A|B}$ und $\mathcal{A}_{A|C}$ ist in dem besonderen Falle des unendlich weit entfernten Atoms A hier

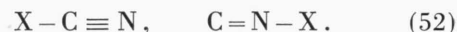
$$\mathcal{A}_A = \mathcal{A}_{A|B} = \mathcal{A}_{A|C}, \quad (50)$$

was für endlichen Abstand $|\mathfrak{R}_A - \mathfrak{R}_B|$ nicht mehr gilt, da dann die Atomassoziation 4, in der ebenfalls A und B getrennt vorkommen, an der Darstellung der Wellenfunktion beteiligt ist. Nach (40) läßt sich auch \mathcal{A}_{BC} berechnen, was ein Maß für den Vereinigungsgrad der beiden Atome B und C darstellt. Für große Abstände des Atoms A vom System BC, welches stabil sei, ist $\mathcal{A}_{AB} \ll 1$ und auch $\mathcal{A}_{AC} \ll 1$. Nähert sich nun A, so kann es vorkommen, daß \mathcal{A}_{AB} und \mathcal{A}_{AC} anwachsen, was besonders dann der Fall sein dürfte, wenn das System der drei Atome ebenfalls eine stabile Konstellation besitzt. Anderenfalls kann aus dem Abfall von \mathcal{A}_{BC} beim Nähern von A geschlossen werden, daß der Vorgang



erfolgt, was im besonderen noch aus dem Energieverlauf zu ersehen wäre. Aus dem Größenverhältnis

von \mathcal{A}_{AB} und \mathcal{A}_{AC} können, neben den Energiediskussionen, Schlüsse auf die beiden Formen ABC oder BCA gezogen werden. Als Beispiel sei auf die Nitril- oder Isonitrilbildung hingewiesen



Inwieweit eine solche Verbindung gestreckt oder gewinkelt ist, hängt davon ab, welche Atomzustände zum jeweiligen Zustand Ψ_s gehören. Liegen bei allen drei Atomen nur kugelsymmetrische Zustände vor, so darf man erwarten, daß die Verbindung linear ist. Der Prozeß



besitzt daher bei gerader Anordnung die geringste Energieschwelle. Auch BeH_2 sollte linear sein. Das gilt besonders dann, wenn die Assoziation [1] der getrennten Atome das größte Gewicht in der Linearkombination besitzt und sich die Atome für den wesentlichsten Term s im Grundzustand befinden. Haben andere Assoziationen das größte Gewicht, so kann es vorkommen, daß das System gewinkelt stabil wird, obwohl nur kugelsymmetrische Zustände berücksichtigt worden sind. Man kann sich dies so vorstellen, daß etwa die Assoziation $[AB|C]$ das größte $|C_K^{(s)}|^2$ besitzt und die Teilvereinigung (AB), die im Ladungsschwerpunkt von A und B liegt, schon im Grundzustand nicht vollbesetzte Winkelanteile aufweist. In der Regel wird allerdings die Assoziation der getrennten Atome den wesentlichen Anteil an der Darstellung der Ψ_s -Funktion haben.

Wir hatten in unserem Beispiel die Atomassoziation der vereinigten Atome weggelassen. Das braucht keineswegs in den meisten Fällen eine gute Näherung zu sein. Beim System H_3 dürfte das vereinigte Atom eine geringe Rolle spielen, was zum Beispiel beim H_2O nicht der Fall ist, wie die Rechnungen gezeigt haben⁶. Dagegen wird im Wassermolekül die Assoziation $[O|HH] \equiv [O|He]$ von geringem Gewicht sein, wenn sich das Sauerstoffatom im Grundzustand 3P befindet. Zu diesem Zustand $\Psi_s(K)$ gehört nämlich ein Triplett-Zustand des Heliums, da die beiden Elektronen der H-Atome parallelen Spin besitzen. Die Atomassoziation des vereinigten Atoms liefert in diesem Falle ein Neonatom im 1S -Grundzustand, welches dicht am Sauerstoff lokalisiert ist. Als weitere Assoziationen

⁶ R. GASPAR u. I. TAMASSY-LENTEI, Acta Phys. Hung. 10, 149 [1959].

kommen noch zwei $[F|H]$ in Frage, die sich nur durch die Lage der Fluoratome (2P) unterscheiden, welche sich auf den beiden Verbindungslinien O – H nahe dem O-Atom befinden.

Nachdem so für einen bestimmten Zustand s die Funktion Ψ_s nach (33) bestimmt werden kann, können in einem weiteren Schritt verschiedene Ψ_s linear-kombiniert werden, wie in Gl. (35) angegeben wurde. Als eine weitere Linearkombination von Assoziationen kann diejenige verwendet werden, die von einem Singulettzustand des freien Sauerstoffatoms (1D oder 1S) ausgeht. Wir wollen diese mit $\Psi_{s'}$ bezeichnen. Hier ergibt sich in der Assoziation $[O|He]$ der Heliumzustand als ein 1S -Term (Grundzustand), so daß diese Atomassoziation nicht mehr vernachlässigt werden kann. Ihr Einfluß besteht in der Stabilisierung eines gewinkelten Moleküls, da der He-Zustand in $\Psi_{s'}$ energetisch tiefer liegt als derjenige in Ψ_s . Dieses Ergebnis der LCAA-Methode stimmt mit den Resultaten der Valenzstrukturmethode überein, wonach die Singulettzustände des O-Atoms, die energetisch über dem $3p$ -Zustand liegen, wesentlich an der Bildung der stabilen gewinkelten Form von H_2O beteiligt sind⁵.

In der Regel werden zu einer befriedigenden Behandlung einer Verbindung mehr als eine Funktion Ψ_s notwendig sein. Zu jeder Funktion Ψ_s gehört eine bestimmte Energiehyperfläche \mathcal{E}_s . Nach der Bestimmung dieser Flächen aus dem Säkularproblem (33) werden diese jeweils ohne Wechselwirkung mit den anderen erhalten. Um ausreichende Näherungen für die Energien als Funktionen der Kernabstände zu erhalten, wird es daher notwendig sein, gerade die Ψ_s zusammenzufassen, die miteinander eine starke Wechselwirkung zeigen. Dies ist dann besonders der Fall, wenn sich zwei Hyperflächen \mathcal{E}_s und $\mathcal{E}_{s'}$ schneiden. Bekanntlich können sich nur „Wechselwirkungsflächen“ von verschiedener Rasse schneiden.

Im anderen Falle sind durch eine weitere Rechnung (Linearkombination von Ψ_s und $\Psi_{s'}$) die Flächenverläufe gerade an diesen scheinbaren Schnitten neu zu bestimmen.

Dies führt dazu, daß auch Ψ_s -Funktionen, deren Energien \mathcal{E}_s in den meisten Bereichen der Kernabstände höher liegen als die Energien anderer $\Psi_{s'}$, obwohl sie für den Fall der separierten Atome den Grundzustand darstellen, doch noch in der Nähe der stabilen Molekülkonstellation an der Gesamtwellenfunktion nicht unwesentlich beteiligt sind.

Dies ist zum Beispiel im CH_4 der Fall, wenn man die beiden Energiehyperflächen betrachtet, bei denen sich der Kohlenstoff im Zustand 3P oder 5S befindet. Im Bilde der Atomassoziationen würde das bedeuten, daß die Zusammenfassung der Assoziationen des Methanmoleküls zu jeweils Ψ_s und $\Psi_{s'}$ in der Darstellung (35) nach diesen Gesichtspunkten durchzuführen ist.

Zu den Energieflächen \mathcal{E}_s sei noch vermerkt, daß sie die Kernbewegungen bei adiabatischen Veränderungen bestimmen. Zur Behandlung der bei Reaktionen vorkommenden Kernbewegungen, die in vielen Fällen nicht mehr adiabatisch behandelt werden können, ist eine weitere Rechnung (Störungsrechnung) erforderlich, die von den Energieflächen \mathcal{E}_s ausgehen muß⁷. Bei chemischen Vorgängen, in denen die Kernbewegungen noch näherungsweise adiabatisch aufgefaßt werden können, erlaubt die Kenntnis der \mathcal{E}_s aus (33) mit (31) oder (35) schon gewisse Schlüsse auf den Reaktionsverlauf.

In weiteren Arbeiten ist daher beabsichtigt, näher auf diese Fragen einzugehen, sowie auf die noch offene Bestimmung der Matrixelemente H_{ik} und S_{ik} (33 c) in der hier diskutierten Methode.

⁷ H. HELLMANN, Einführung in die Quantenchemie, Deuticke, Wien 1937, § 59.