

Die WALSHsche Regel im Rahmen der MO-LCAO-Näherung III (AB₂-Moleküle)

Von H.-H. SCHMIDTKE

Aus dem Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genf, Schweiz
(Z. Naturforsch. 18 a, 496–504 [1963]; eingegangen am 16. Januar 1963)

In order to find an explanation for the WALSH rules on a more theoretical basis for molecules of type AB₂ (non hydrides) a simple MO-LCAO calculation with SLATER-Functions of the L-shell was carried out. The results are presented as tables and graphs, which give the dependence of the one-electron energies on the valence angle. In accordance with WALSH's rules the apex angle decreases with the number of electrons in the range of 16 to 20 valency electrons, molecules with not more than 16 valency electrons being linear.

However according to the present calculation the reason for this is that with increasing number of electrons more orbitals are occupied which are lower in energy for the bent species, rather than WALSH's explanation which lies in the increasing s-character of the π_u non-bonding orbital.

Die Ergebnisse der ersten beiden Arbeiten dieser Reihe^{1, 2}, die sich mit dem Valenzwinkelproblem von Hydriden zwei- und dreiwertiger Elemente der ersten Reihe im Periodensystem befaßt, lassen den Schluß zu, daß mit Hilfe des gleichen dort beschriebenen modifizierten MO-LCAO-Verfahrens auch Moleküle mit komplizierteren Elektronensystemen, wie etwa die entsprechenden Nichthydride, behandelt werden können. Beim Übergang zu Molekülen vom Typ AB₂ wächst mit der Besetzung der L-Schale in den B-Atomen die Zahl der zu berücksichtigenden Atomfunktionen schnell an. Da wir innere Elektronenzustände nur in Form einer Abschirmung ihrer Kerne berücksichtigen wollen, bringt die bei schweren Elementen immer wichtiger werdende Kernabstoßung zusätzliche Schwierigkeiten, da diese wegen der Frage über die Größe der Abschirmung nicht mehr exakt in die Rechnung eingeht. Mit dem Übergang zu Nichthydriden dürfte die größere Anzahl der Elektronen auch bezüglich der Elektronenwechselwirkung dringendere Probleme schaffen, da sich mit zunehmender Winkelung des Moleküls AB₂ auch die Elektronen an verschiedenen Atomen B stärker abstoßen sollten. Das trifft vor allem zu, wenn die Elektronen sich vornehmlich am Atom B aufhalten, die Elektronegativität von B also wesentlich größer ist als von A. Neben der Frage des Valenzwinkels befaßt sich die vorliegende Reihe von Arbeiten vor allem mit den WALSHschen Kurven³ (Einelektronenergien als Funktion vom Valenzwinkel) und den

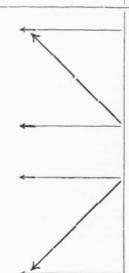
daraus abgeleiteten Regeln. Auch für Moleküle vom Typ AB₂ hat WALSH auf Grund seiner Postulate die entsprechenden Kurven und eine Regel abgeleitet, die beide wegen zusätzlich gemachter Annahmen bezüglich der Kombination von Funktionen gleicher Symmetrie wesentlich unsicherer sind. Nach der WALSHschen Regel für Moleküle vom Typ AB₂ sollten Moleküle mit nicht mehr als 16 Valenzelektronen linear, solche mit 17 – 20 Valenzelektronen gebogen und die mit mehr als 21 Elektronen nahezu linear in ihrem Grundzustand sein. Schon in den Arbeiten I und II haben wir gesehen, daß die WALSHschen Kurven für AH₂- und AH₃-Molekülen schlecht reproduziert werden, die Ergebnisse unserer MO-LCAO-Näherung liegen den genauereren SCF-LCAO-Rechnungen näher als den halbtheoretisch gewonnenen Energiekurven von WALSH. Die angeführten Gründe lassen für Systeme vom Typ AB₂ eine noch weniger ausgeprägte Übereinstimmung mit den WALSHschen Postulaten und seinen Kurven erwarten, da die von ihm notwendigerweise gemachten Annahmen die Verhältnisse für diesen Fall teilweise übersimplifizieren. Wie in Teil I und II erhebt die vorliegende Rechnung keinen Anspruch auf quantitative Gültigkeit. Wichtiger vielmehr ist die Feststellung, ob die Winkelung des einen oder anderen dreiatomigen Moleküls mit Hilfe eines einfachen Ansatzes theoretisch erklärt werden kann und ob eine Abhängigkeit des Valenzwinkels von der Anzahl der Elektronen besteht. Ferner wollen wir untersuchen, in welcher

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

² H.-H. SCHMIDTKE, Z. Naturforsch. 17 a, 121 [1962], im folgenden mit II bezeichnet.

³ A. D. WALSH, J. Chem. Soc. 1953, 2260 ff.



Gruppe C_{2v} (gewinkeltes Molekül)			Gruppe $D_{\infty h}$ (lineares Molekül)		
	B_u, B_v	A		B_u, B_v	A
a ₁	$s_u + s_v; p_{\sigma}^u + p_{\sigma}^v; p_{\pi}^u + p_{\pi}^v$	$s_a; p_y^a$		σ_g	$s_u + s_v; p_{\sigma}^u + p_{\sigma}^v$
b ₁	$p_z^u + p_z^v$	p_z^a		π_u	$\begin{cases} p_{\pi}^u + p_{\pi}^v \\ p_z^u + p_z^v \end{cases}$
a ₂	$p_z^u - p_z^v$	—		π_g	$\begin{cases} p_{\pi}^u - p_{\pi}^v \\ p_z^u - p_z^v \end{cases}$
b ₂	$s_u - s_v; p_{\sigma}^u - p_{\sigma}^v; p_{\pi}^u - p_{\pi}^v$	p_z^a		σ_u	$s_u - s_v; p_{\sigma}^u - p_{\sigma}^v$

Tab. 1. Die Symmetriefunktionen mit den dazugehörigen irreduziblen Darstellungen der Gruppen C_{2v} und $D_{\infty h}$.

Weise die Struktur des Moleküls von den Kernladungen der beteiligten Atome abhängt und in welchem Sinne sich die Eigenfunktionen mit der Winkelung ändern. Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit dem Experiment sowie mit anderen Rechnungen wird in der nachfolgenden Diskussion vorgenommen.

Rechnung

Der für die Rechnung verwendete modifizierte MO-LCAO-Ansatz ist der gleiche, wie er in I und II genauer beschrieben wurde. Im Rahmen der Ein-elektronennäherung wird die Elektronenwechselwirkung nach SLATER⁴ nur durch eine Abschirmung der Kernfelder im HAMILTON-Operator und den Atomfunktionen berücksichtigt. Der HAMILTON-Operator lautet dann für ein System AB_2 in atomaren Einheiten:

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

wenn wir A in das Zentrum a und die beiden B-Atome in die Zentren u und v legen. Z_a, Z_b sind die effektiven Kernladungszahlen der entsprechenden Atome. Es gilt also, die Energieniveaus zu bestimmen, die ein herausgegriffenes Elektron besetzen kann, wenn es sich im Felde der Ladungen bei a, u, v und im effektiven Feld der übrigen Elektronen bewegt. Diese Zustände werden im Rahmen des MO-LCAO-Ansatzes näherungsweise durch eine Linearkombination von Atomfunktionen beschrieben, deren Koeffizienten mittels einer Minimisierung der Energie bestimmt werden. Die gesuchten Energieniveaus ergeben sich aus der zugehörigen Säku-

largleichung. Da es sich bei dem Molekültyp AB_2 um Verbindungen der ersten Reihe im Periodensystem handeln soll, setzen wir die für die Linearkombination benötigten Atomzustände aus den Funktionen der L-Schale zusammen. Wir berücksichtigen also die Zustände $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ jeweils an den Zentren a, u und v, dies ergibt im ganzen 12 Funktionen (s. Abb. 1). Für die p-Zustände an den B-Atomen führen wir eine andere Bezeichnungsweise ein, je nachdem ob die Funktion eine σ - oder eine π -Bindung zu bilden in der Lage ist. Die inneren $1s$ -Funktionen bleiben unberücksichtigt und sollen mit dem zugehörigen Kernen den Atomrumpf bilden. An Stelle des oben beschriebenen Funktionensatzes führen wir noch Symmetriefunktionen ein, die sich nach bestimmten irreduziblen Darstellungen der entsprechenden Symmetriegruppe transformieren und die das ursprüngliche 12-dimensionale Säkularproblem für das gewinkelte Molekül in eine 5-, eine 4-, eine 2- und eine 1-dimensionale Determinante aufspalten. In Tab. 1 sind solche (nicht-normierten) Symmetriefunktionen mit ihren Darstellungssymbolen für die beiden möglichen Symmetriegruppen C_{2v} und $D_{\infty h}$ als Linearkombination der Atomfunktionen zusammengestellt. Von einer Orthogonalisierung der Funktionen wurde Abstand genommen; wir ziehen es lieber vor, das Säkularproblem in der nichtorthogonalen Form

$$|H_{ij} - S_{ij} E| = 0 \quad (2)$$

durch die elektronische Rechenmaschine lösen zu lassen, was eine wesentliche Zeitsparnis bedeutet.

Nach den Ergebnissen von I und II empfiehlt es sich, die Atomfunktionen mit SLATERSchen Radialanteilen anzusetzen. Und zwar haben solche Funk-

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

tionen folgende analytische Form:

$$\begin{aligned} 2s &= \frac{1}{4\sqrt{6}\pi} Z^{5/2} r \exp\left\{-\frac{1}{2}Zr\right\}, \\ 2p_x &= \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} Z^{5/2} r \exp\left\{-\frac{1}{2}Zr\right\} \sin\vartheta \cos\varphi, \\ 2p_y &= \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} Z^{5/2} r \exp\left\{-\frac{1}{2}Zr\right\} \sin\vartheta \sin\varphi, \\ 2p_z &= \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} Z^{5/2} r \exp\left\{-\frac{1}{2}Zr\right\} \cos\vartheta, \end{aligned} \quad (3)$$

deren Koordinatenursprung wir jeweils in die Zentren a, u und v (Abb. 1) legen, so daß im ganzen 12 Basisfunktionen entstehen.

Mit dem so beschriebenen Ansatz, der durch eine MO-LCAO-Näherung mit dem HAMILTON-Operator Gl. (1) und SLATER-Funktionen Gl. (3) gegeben ist, wurde die Rechnung mit voller Berücksichtigung der Nichtorthogonalitäten ohne Vernachlässigung durchgeführt. Nur für die Berechnung der um eine Größenordnung kleineren Dreizentrenintegrale wurde als Näherung die MULLIKENSche Abschätzungsformel⁵ benutzt, wie sie in I und II näher angegeben ist. Alle in der Rechnung vorkommenden Ein- und Zweizentrenintegrale wurden den vorliegenden Tabellenwerken von PREUSS⁶ und SAHNI und COOLEY⁷ entnommen.

Die vorliegende Methode kommt bis auf die effektiven Kernladungszahlen Z_a und Z_b , die durch die Wahl der Atome im Molekül AB_2 gegeben sind, und dem Abstand R zwischen den Atomen A und B (s. Abb. 1) ohne sonstige Parameter aus. Es wurden drei Rechnungen durchgeführt, deren Parametersätze den Molekülen NO_2 , O_3 und OF_2 ungefähr entsprechen. Da die WALSHSchen Aussagen von den Kernladungen unabhängig formuliert sind, darf man erwarten, daß die für diese Moleküle berechneten Energiekurven auch Aussagen über solche Verbindungen zuläßt, deren Atome ähnliche Kernladungszahlen aufweisen. Ein Vergleich unserer Ergebnisse innerhalb der genannten Reihe der Moleküle bestätigt diese Annahme. Die Energiekurven weisen für die drei behandelten Fälle nur geringe Abweichungen voneinander auf.

⁵ R. S. MULLIKEN, J. Chim. Physique **46**, 497 [1949].

⁶ H. PREUSS, Integraltafeln zur Quantenchemie, Bd. I und II, Springer-Verlag, Berlin 1956/57.

⁷ R. G. SAHNI u. J. W. COOLEY, Derivation and Tabulation of Molecular Integrals, National Aeronautics and Space Administration, Technical Note D-146-I, Washington 1959.

Die drei Rechnungen wurden mit folgenden Parametersätzen durchgeführt:

$$\begin{aligned} \alpha) \quad Z_a &= 3,96; & Z_b &= 4,40; & R &= 2,27 \text{ at. E.} \\ & & & & & (\text{NO}_2), \\ \beta) \quad Z_a &= Z_b = 4,56; & & & R &= 2,41 \text{ at. E.} \\ & & & & & (\text{O}_3), \\ \gamma) \quad Z_a &= 4,60; & Z_b &= 4,98; & R &= 2,61 \text{ at. E.} \\ & & & & & (\text{OF}_2). \end{aligned} \quad (4)$$

Für den Abstand E zwischen A und B wurden experimentelle Werte⁸ der entsprechenden Moleküle verwendet. Die effektiven Kernladungen unterscheiden sich geringfügig von den Zahlen, die von SLATER⁴ für die freien Atome angegeben wurden. Der Grund für die Abänderung ist der, daß man für diese Parameterwerte die oben erwähnten Integraltafeln der Mehrzentrenintegrale verwenden kann. Die Abschirmung wird für alle sterischen Konfigurationen konstant gelassen. Die Wechselwirkung der Elektronen an verschiedenen Zentren wird zunächst einmal überhaupt nicht, also auch nicht durch eine Abschirmung, berücksichtigt.

Ergebnisse

In den Abb. 2, 3 und 4 ist der Verlauf der aus Gl. (2) berechneten Einelektronenenergiezustände in Abhängigkeit vom Valenzwinkel des Moleküls für die drei oben erwähnten Fälle graphisch dargestellt. Daneben sind in den Tab. 2 und 3 die zu diesen Energiewerten gehörigen LCAO-MO-Eigenfunktionen durch ihre Koeffizienten vor den Atomfunktionen für die Rechnung α und γ Gl. (4) angegeben. Die Molekülfunktionen sind nach

$$\sum_{jl} c_{ij} c_{kl} S_{jl} = \delta_{ik} \quad (5)$$

normiert. Neben diesen Rechnungen wurde eine weitere mit dem Parametersatz Gl. (4 γ) durchgeführt, bei der die 2s-Atomfunktionen an den beiden B-Atomen weggelassen wurden. Eine solche Untersuchung ist nützlich für die Entscheidung, ob die WALSHSche Vernachlässigung dieser Atomzustände bei der Linearerkombination von Funktionen gleicher Symmetrie berechtigt war. Abb. 5 zeigt, daß der Verlauf der

⁸ H. J. M. BOWEN et al., Tables of Interatomic Distances, Special Publication No. 11, The Chemical Society of London 1958.

	E	$s_u + s_v$	$p_\sigma^u + p_\sigma^v$	$p_\pi^u + p_\pi^v$	s_a	p_y^a	$p_z^u - p_z^v$
$\sigma_g - a_1$	-7,234	0,285	0,1127	0	0,668	0	—
	-7,295	0,253	0,0967	-0,0086	0,686	0,162	—
	-7,356	0,225	0,0818	-0,0118	0,701	0,230	—
	-7,543	0,178	0,0531	-0,0127	0,709	0,349	—
	-6,399	0,772	0,155	0	-0,970	0	—
	-6,471	0,795	0,175	0,0340	-0,977	-0,176	—
	-6,554	0,813	0,196	0,0538	-0,986	-0,252	—
	-6,920	0,827	0,264	0,1168	-1,021	-0,438	—
	-4,734	0,0260	0,793	0	-0,623	0	—
	-4,764	0,0500	0,788	0,171	-0,594	-0,320	—
	-4,814	0,0622	0,803	0,138	-0,585	-0,399	—
	-5,046	0,0685	0,811	-0,091	-0,541	-0,489	—
	-5,608	0	0	0,183	0	0,899	—
	-5,586	-0,106	-0,0104	0,206	-0,114	0,882	—
	-5,567	-0,151	-0,0028	0,234	-0,153	0,860	—
$\pi_u - a_1$	-5,540	-0,245	+0,0902	0,401	-0,178	0,653	—
	-4,841	0	0	0,709	0	-0,518	—
	-4,917	0,0268	-0,166	0,676	0,188	-0,478	—
	-4,994	0,0306	-0,136	0,667	0,202	-0,491	—
	-5,272	0,0235	+0,027	0,546	0,263	-0,718	—
	-5,023	—	—	—	—	—	0,709
	-5,070	—	—	—	—	—	0,710
	-5,120	—	—	—	—	—	0,711
$\pi_g - a_2$	-5,299	—	—	—	—	—	0,719

	E	$s_u - s_v$	$p_\sigma^u - p_\sigma^v$	$p_\pi^u - p_\pi^v$	p_z^a
$\sigma_u - b_2$	-7,127	0,524	0,203	0	-0,289
	-7,158	0,556	0,218	0,0226	-0,244
	-7,203	0,586	0,234	0,0357	-0,200
	-7,420	0,672	0,281	0,0817	-0,089
	-5,425	0,569	-0,337	0	0,631
	-5,482	0,547	-0,308	0,138	0,657
	-5,536	0,513	-0,288	0,188	0,672
	-5,682	0,416	-0,291	0,264	0,646
	-3,795	0,504	0,790	0	1,290
	-4,007	0,444	0,752	-0,167	1,220
	-4,178	0,394	0,715	-0,229	1,163
	-4,556	0,299	0,611	-0,322	1,064
	-5,023	0	0	0,709	0
	-5,069	-0,0693	0,198	0,681	0,0231
	-5,115	-0,0970	0,273	0,657	0,0276
	-5,258	-0,1152	0,393	0,618	0,0534

	E	p_z^a	$p_z^u + p_z^v$	
$\pi_u - b_1$	-5,608	0,899	0,183	Die Zahlen gelten für die Valenzwinkel 180° $143,6^\circ$ $128,3^\circ$ $97,2^\circ$
	-5,615	0,886	0,200	
	-5,624	0,869	0,221	
	-5,673	0,771	0,323	
	-4,841	-0,518	0,709	
	-4,886	-0,540	0,703	
	-4,935	-0,567	0,695	
	-5,113	-0,693	0,645	

Tab. 2. Energien in atomaren Einheiten (1 at. E. = 27,21 eV) und normierte Koeffizienten der Eigenfunktionen mit ihren irreduziblen Darstellungssymbolen für die Rechnung α (NO_2).

	<i>E</i>	$s_u + s_v$	$p_\sigma^u + p_\sigma^v$	$p_\pi^u + p_\pi^v$	s_a	p_y^a	$p_z^u - p_z^v$
$\sigma_g - a_1$	-8,240	0,171	0,0377	0	0,900	0	—
	-8,271	0,166	0,0348	-0,0013	0,895	0,116	—
	-8,332	0,169	0,0325	-0,0011	0,876	0,194	—
	-8,456	0,295	0,0625	+0,0101	0,727	0,236	—
	-7,916	0,698	0,158	0	-0,530	0	—
	-7,957	0,701	0,161	0,0117	-0,532	-0,0627	—
	-8,049	0,702	0,166	0,0227	-0,549	-0,1127	—
	-8,280	0,654	0,167	0,0437	-0,715	-0,2288	—
	-5,720	0,1145	-0,717	0	0,239	0	—
	-5,764	0,0771	-0,499	0,507	0,177	-0,0798	—
	-5,857	0,0451	-0,342	0,620	0,138	-0,0940	—
	-6,112	-0,0053	-0,163	0,672	0,127	-0,1867	—
	-6,319	0	0	0,117	0	0,969	—
	-6,318	-0,0619	0,0531	0,121	-0,123	0,954	—
	-6,320	-0,1059	0,1110	0,129	-0,209	0,918	—
$\pi_u - a_1$	-6,353	-0,1619	0,2653	0,171	-0,304	0,772	—
	-5,701	0	0	0,701	0	-0,271	—
	-5,720	-0,0735	0,516	0,483	-0,146	-0,307	—
	-5,776	-0,0782	0,628	0,318	-0,154	-0,398	—
	-5,937	-0,0529	0,655	0,084	-0,088	-0,613	—
	-5,745	—	—	—	—	—	0,707
	-5,782	—	—	—	—	—	0,707
	-5,864	—	—	—	—	—	0,708
$\pi_g - a_2$	-6,075	—	—	—	—	—	0,710
	-5,745	0	0	0,715	0	0,649	—
	-5,784	-0,0273	0,100	0,702	-0,101	0,645	—
	-5,870	-0,0513	0,174	0,673	-0,174	0,646	—
	-6,069	-0,0847	0,260	0,606	-0,238	0,700	—
	-5,745	0	0	0,707	0	0	—
	-5,784	-0,0273	0,100	0,702	-0,101	0,645	—
	-5,870	-0,0513	0,174	0,673	-0,174	0,646	—
	-6,069	-0,0847	0,260	0,606	-0,238	0,700	—
	-5,745	0	0	0,707	0	0	—
	-5,784	-0,0273	0,100	0,702	-0,101	0,645	—
	-5,870	-0,0513	0,174	0,673	-0,174	0,646	—
	-6,069	-0,0847	0,260	0,606	-0,238	0,700	—
	-5,745	0	0	0,707	0	0	—
	-5,784	-0,0273	0,100	0,702	-0,101	0,645	—
	-5,870	-0,0513	0,174	0,673	-0,174	0,646	—
	-6,069	-0,0847	0,260	0,606	-0,238	0,700	—
$\pi_u - b_2$	-8,019	-0,661	-0,160	0	0	0,0983	—
	-8,057	-0,666	-0,163	-0,0108	-0,0108	0,0830	—
	-8,147	-0,676	-0,169	-0,0219	-0,0219	0,0560	—
	-8,398	-0,693	-0,184	-0,0496	-0,0496	0,0149	—
	-6,591	0,345	-0,178	0	0	0,902	—
	-6,583	0,327	-0,188	0,0292	0,0292	0,894	—
	-6,571	0,293	-0,212	0,0577	0,0577	0,874	—
	-6,568	0,233	-0,287	0,1242	0,1242	0,798	—
	-5,442	0,0260	0,715	0	0	0,649	—
	-5,495	0,0198	0,702	-0,101	-0,101	0,645	—
$\pi_g - b_2$	-5,601	0,0114	0,673	-0,174	-0,174	0,646	—
	-5,824	0,0117	0,606	-0,238	-0,238	0,700	—
	-5,745	0	0	0,707	0,707	0	—
	-5,784	-0,0273	0,100	0,702	-0,101	0,645	—
	-5,870	-0,0513	0,174	0,673	-0,174	0,646	—
	-6,069	-0,0847	0,260	0,606	-0,238	0,700	—
	-5,745	0	0	0,707	0,707	0	—
	-5,784	-0,0273	0,100	0,702	-0,101	0,645	—
$\pi_u - b_1$	-6,319	0,969	0,117	—	Die Zahlen gelten für die Valenzwinkel	—	—
	-6,321	0,965	0,127	—	—	—	—
	-6,326	0,953	0,153	—	—	—	—
	-6,351	0,883	0,271	—	—	—	—
	-5,701	-0,271	0,701	—	180°	—	—
	-5,737	-0,284	0,699	—	148,1°	—	—
	-5,816	-0,320	0,694	—	124,4°	—	—
	-6,016	-0,481	0,655	—	93,9°	—	—
	-5,745	0	0	0,707	0,707	0	—
	-5,784	-0,0273	0,100	0,702	-0,101	0,645	—

Tab. 3. Energien in atomaren Einheiten und normierte Koeffizienten der Eigenfunktionen mit ihren irreduziblen Darstellungs- symbolen für die Rechnung γ (OF₂).

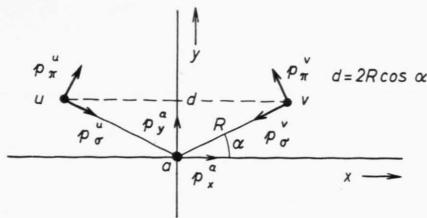


Abb. 1. Die Lage der Zentren und der Atomfunktionen in der Wahl des Achsenkreuzes. α ist der Winkel zwischen x -Achse und den Zentren u bzw. v. Der Valenzwinkel ist $180 - 2\alpha$.

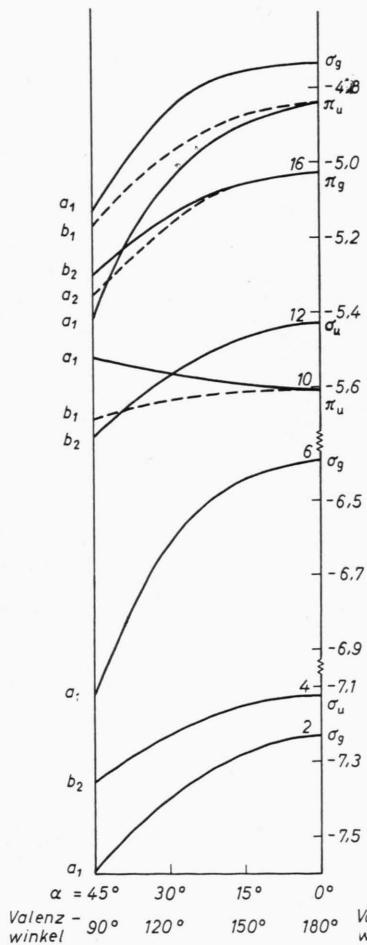


Abb. 2. Einelektronenenergien in Abhangigkeit vom Valenzwinkel fur die Rechnung α (NO_2). Vgl. Tab. 2.

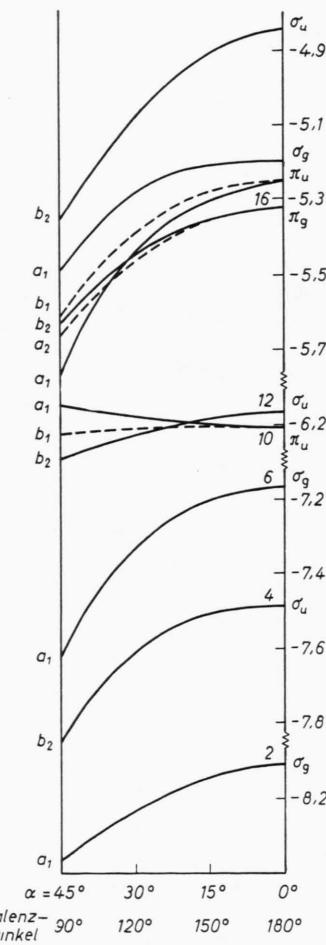


Abb. 3. Einelektronenenergien in Abhängigkeit vom Valenzwinkel für die Rechnung β (O_3).

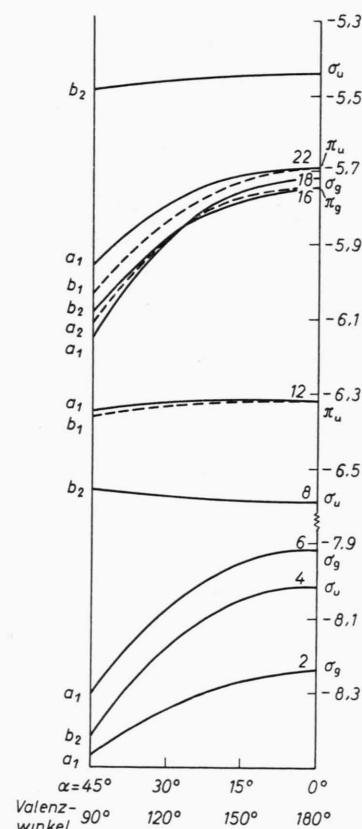


Abb. 4. Einelektronenenergien in Abhängigkeit vom Valenzwinkel für die Rechnung γ (OF_2). Vgl. Tab. 3.

Energiekurven nur geringfügig gegenüber den Rechnungen mit den 2s-Funktionen an den B-Atomen (Abb. 4) verändert ist, obwohl diese Atomzustände einen erheblichen Anteil auch an anderen Molekülfunktionen haben (vgl. Tab. 3).

Diskussion

Während für Moleküle vom Typ AH_2 und AH_3 , die in I und II behandelt wurden, eine Reihe von genaueren SCF-Rechnungen vorliegen, ist dies für AB_2 -Moleküle kaum mehr der Fall. Für diese Moleköl gibt es höchstens einige, meist vereinfachte MO-LCAO-SCF-Arbeiten, denen eine bestimmte experimentell gegebene sterische Konfiguration zugrunde liegt. So hat SHOSTAK⁹ die Wechselwirkung zwischen drei linear angeordneten He-Atomen untersucht, MOFFITT¹⁰, MULLIGAN¹¹, MCLEAN¹² u. a. haben Rechnungen am linearen CO_2 durchgeführt. Von McEWEN¹³ wurde das NO_2 - und von FISCHER-HJALMARS¹⁴ das O_3 -Moleköl in dieser Näherung behandelt. In keinem der Beispiele wurden andere Molekülkonfigurationen als die bei Gleichgewichtsanordnung diskutiert. Aus diesem Grund läßt sich die Güte der hier erhaltenen Energiekurven durch Vergleich mit strengeren Rechnungen nicht ermitteln. Es bleibt eine Diskussion auf der Basis der von WALSH³ halbempirisch gefundenen Kurven, die auf Grund einiger Postulate abgeleitet sind und damit nur qualitativen Charakter tragen. Wie aus den Abb. 2 bis 5 ersichtlich ist, fallen bei unseren Rechnungen nahezu alle Energiekurven mit zunehmender Winkelung des Moleküls ab. Das röhrt daher, daß für größere Abstände sowohl bindende als auch lockernde Einelektronenzustände ohne Berücksichtigung der Kernwechselwirkung bei zunehmender Annäherung gemeinhin abfallen. Und zwar ergibt die Entwicklung der Abstände von einem Elektron zu den Kernen nach Kugelfunktionen für die Energie aller Einelektronenzustände einen ersten Term, der näherungsweise mit $1/R$ in den Kernabständen verläuft. Da die WALSHSchen Postulate nach dem Inhalt ihrer Aussage implizite die Kernwechselwirkung enthalten, obwohl nicht direkt darauf hingewiesen wird, gelten seine Energiekurven ebenfalls unter Berücksichtigung der Kernabstoßung, die für schwere Kerne zunehmend wichtiger wird. Um im Rahmen

unserer Rechnung Energiediagramme zu schaffen, die den WALSHSchen Kurven entsprechen, teilen wir etwa die gesamte Kernwechselwirkung auf alle besetzten Einelektronenzustände gleichmäßig auf. In Abb. 6 ist dies für die Rechnung β in der Weise getan, daß alle 8 besetzten Elektronenniveaus im gewinkelten Fall um einen gleichen Betrag angehoben wurden, der zusammengezählt der Differenz der Kernwechselwirkung im gebogenen und gestreckten Moleköl entspricht. In dieser Form lassen sich einige Ähnlichkeiten mit dem WALSHSchen Diagramm feststellen, vor allem was den Abfall der Kurven im mittleren Bereich zu den linearen Zuständen σ_u , π_u anbelangt. Besonders ist zu erwähnen, daß in Übereinstimmung mit WALSH beim Übergang von einem 16- zu einem 17-Elektronensystem eine Kurve $a_1 - \pi_u$ besetzt wird, die wegen ihres starken Abfalls im gewinkelten Fall Anlaß zu einem gebogenen Moleköl gibt. Aus dieser Tatsache folgt die WALSHSche Regel. Der Grund für das Verhalten dieser Kurve, der nach WALSH in einem zunehmend Anteiligwerden der $2s_a$ -Funktion auf Kosten der $2p_y^a$ -Funktion bestehen soll, ist nach Tab. 2 und 3 nicht so klar gegeben. Vielmehr sieht es so aus, als ob die WALSHSchen Regeln einfach deswegen gelten, weil mit steigender Elektronenzahl zunehmend Elektronenniveaus besetzt werden, die alle zum gewinkelten Fall hin energetisch tiefer liegen, ganz gleich, ob sie einem sogenannten nichtbindenden oder antibindenden Zustand entsprechen. Diese Auffassung wird vor allem durch die Punkte gestützt, in denen die WALSHSchen Forderungen und Ergebnisse nicht mit unseren Rechnungen übereinstimmen. Da ist vor allem die Tatsache, daß alle Funktionen gleicher Symmetrie im Gegensatz zur WALSHSchen Annahme wesentlich linear kombinieren, also vermischt sind. Ebenfalls kombinieren die 2s-Funktionen an den B-Atomen merklich mit den anderen Zuständen gleicher Symmetrie. Obwohl der Vergleich von Abb. 4 mit 5 keine großen Änderungen in den höheren Energiekurven beim Weglassen dieser 2s-Funktionen zeigt, haben sie doch einen nicht zu vernachlässigenden Anteil bei der Festlegung der sterischen Anordnung des Moleküls. Mit wachsender Kernladung der Atome A und B (s. Abb. 2 bis 4) flachen die Kurven allgemein stärker ab. Das mag bei den schwersten Molekülen vom Typ AB_2 , den Interhalogenverbindun-

⁹ A. SHOSTAK, J. Chem. Phys. **23**, 1808 [1955].

¹⁰ W. MOFFITT, Proc. Roy. Soc., Lond. A **196**, 524 [1949].

¹¹ J. F. MULLIGAN, J. Chem. Phys. **19**, 347 [1951].

¹² A. D. MCLEAN, J. Chem. Phys. **32**, 1595 [1960].

¹³ K. L. McEWEN, J. Chem. Phys. **32**, 1801 [1960].

¹⁴ I. FISCHER-HJALMARS, Ark. Fys. **11**, 529 [1957].

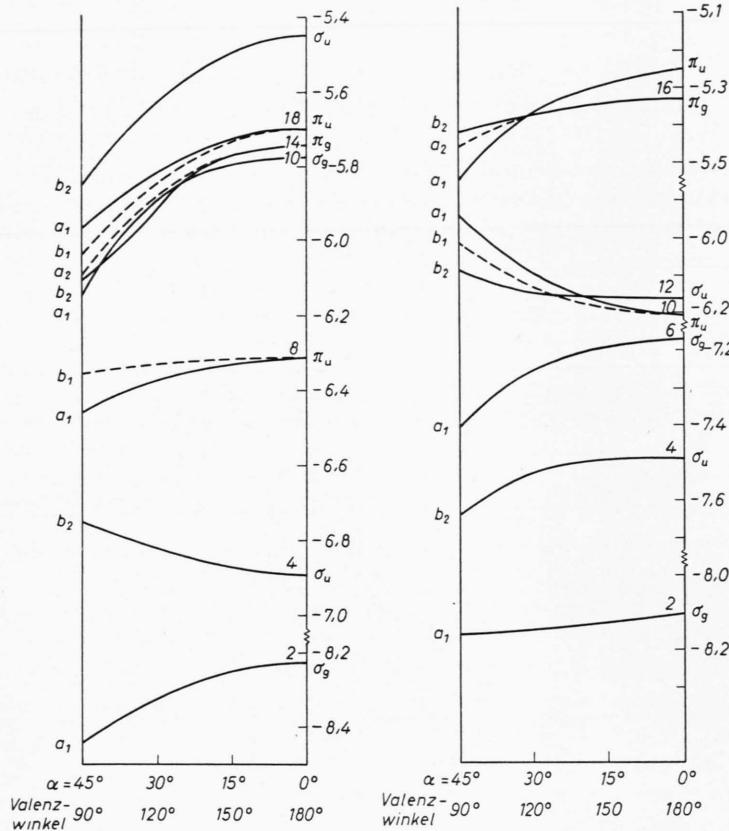


Abb. 5. Einelektronenenergien in Abhangigkeit vom Valenzwinkel fur die Rechnung γ (OF_2) ohne Bercksichtigung der 2s-Funktionen an den B-Atomen.

Abb. 6. Einteilchenenergien in Abhängigkeit vom Valenzwinkel für die Rechnung β (O_3) mit Berücksichtigung der Kernwechselwirkung, die in der im Text beschriebenen Weise auf alle besetzten Niveaus gleichartig aufgeteilt wurde.

gen, zu einer Erklärung ihres linearen Charakters führen. Nach WALSH sollten in Übereinstimmung mit dem Experiment Moleküle mit 22 Elektronen wieder nahezu linear in ihrem Grundzustand sein.

Wir wollen nun auf der Basis unserer Rechnung eine mehr quantitative Betrachtung der Verhältnisse durchführen und besetzen im Sinne des Einteilchenbildes die Energieniveaus mit je zwei Elektronen. Dann addieren wir jeweils für das gewinkelte und gestreckte Molekül deren Energiewert; die Differenz Δ beider Konfigurationen ist für folgende Moleküle in atomaren Einheiten:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{NO}_2^+ & \Delta = -3,80 \\ \text{NO}_2 & \Delta = -4,03 \\ \text{NO}_2^- & \Delta = -4,27 \\ \text{O}_3 & \Delta = -4,30 \\ \text{OF}_2 & \Delta = -4,72 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{nach Rechnung } \alpha, \\ \text{nach Rechnung } \beta, \\ \text{nach Rechnung } \gamma. \end{array} \quad (6)$$

Negativere Werte bedeuten eine stärkere Winke lung des Moleküls. NO_2^+ ist bekanntlich linear, NO_2 hat nach experimentellen Untersuchungen von MOORE¹⁵ einen Valenzwinkel von 134° , NO_2^- nach CARPENTER¹⁶ einen solchen von $115,4^\circ$, Ozon ist nach HUGHES¹⁷ um $116,8^\circ$ gewinkelt und OF_2 weist nach IBERS und SCHOMAKER¹⁸ einen Valenzwinkel von $103,8^\circ$ auf. Die Folge der oben erhaltenen Werte steht also in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Führen wir nun die Kernwechselwirkung in Form einer COULOMBSchen Abstoßung ein, indem wir die Kerne durch die 1s-Funktionen der inneren Schalen abgeschirmt denken, dann ergibt sich für die Differenz dieser Wechselwirkung im gewinkelten und gestreckten Fall ein zu kleiner Wert, um die entsprechende Differenz der Elektronenenergien zu kompen-

¹⁵ G. E. Moore, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 1045 [1953].

¹⁶ G. B. CARPENTER, *Acta Cryst.* **8**, 852 [1955].

¹⁷ R. H. HUGHES, J. Chem. Phys. **21**, 959 [1953].

¹⁸ J. A. IBERS u. V. SCHOMAKER, J. Phys. Chem. **57**, 699 [1953].

sieren. Dies gilt auch für Moleküle mit 16 Elektronen, wie NO_2^+ und CO_2 , die lineare Struktur haben sollten. Die Diskrepanz verschwindet jedoch, wenn wir noch einen weiteren Effekt beachten, den wir bisher vollkommen vernachlässigt haben. Und zwar ist das die Wechselwirkung der Elektronen, die zu verschiedenen Atomen gehören. In unseren Atomfunktionen Gl. (3) wurden die Abschirmzahlen nach den SLATERSchen Regeln für die getrennten Atome bestimmt. Mit stärkerer Winkelung des Moleküls wächst jedoch bei zunehmender Annäherung der B-Atome auch die Abstoßung der Elektronen, die zu verschiedenen B-Atomen gehören; die Abschirmzahlen in den Funktionen sollten also größer als in den freien Atomen sein, oder besser noch abstandsabhängig gehalten werden. Dieser Effekt ist um so größer, je mehr die Elektronegativitätszahl von B die von A übertrifft, da die Elektronen dann vornehmlich Elektronenbahnen von B besetzen. Um der Wechselwirkung von Elektronen an verschiedenen B-Atomen wenigstens teilweise Rechnung zu tragen, kann man

etwa in der Kernwechselwirkung die effektive Ladungszahl, die wegen der Abschirmung der 1s-Funktionen eingeführt wurde, in entsprechender Weise abändern. Man braucht im SLATERSchen Sinne die Abschirmung der Kernladung für zwei in Wechselwirkung tretende Sauerstoffatome nur um 0,7 (0,12 pro Elektron) vermindern, um die obigen Zahlen Gl. (6) mit der Erfahrung konsistent zu machen. Für eine mittlere effektive Kernladungszahl von $Z_{\text{eff}} = 6,7$ (statt 6 für das freie Atom) ergibt sich nach den vorliegenden numerischen Rechnungen für CO_2 und NO_2^+ eine lineare und für NO_2 , NO_2^- , O_3 , OF_2 eine gewinkelte Struktur. Auch die Energiekurven der Abb. 6 wurden mit diesem Ansatz für die Kernwechselwirkung berechnet.

Herrn Prof. Dr. L. BIERMANN vom Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik in München danke ich für die Überlassung von Rechenzeit an der elektronischen Rechenmaschine G 3. Ganz besonders möchte ich Herrn Dr. H. PREUSS, München, für viele gemeinsame Diskussionen danken, ebenso Frau I. FUNKE für die Durchführung der numerischen Rechnungen.