

nur sehr viel schwächer nachgewiesen werden, sondern insbesondere auch bei einer Feldstärke von  $H_z \approx 20$  Oe liegen.

### III. Ergebnisse

Aus dem Maximum der Intensitätsänderungen in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei  $\pi$ -Einstrahlung und  $\pi$ -Beobachtung ergeben sich die Beträge der  $A$ -Faktoren und der Stark-Konstante  $\beta$ . Die Messungen wurden für verschiedene elektrische Feldstärken durchgeführt und die Abhängigkeit in Hinsicht auf  $A$  und  $\beta$  analysiert. Zur Bestimmung des Vorzeichens von  $\beta$  wurde dieser Wert mit Hilfe von Radialfunktionen aus der Coulomb-Approximation zu

$\beta = +4,6 \text{ kHz}/(\text{kV}/\text{cm})^2$  abgeschätzt, wobei der Hauptbeitrag der Störung durch das elektrische Feld von dem  $6^2S_{1/2}$ -Term verursacht wird. Die Beiträge der anderen störenden Terme sind in Abb. 1 an den Verbindungslinien zwischen den Termen angegeben. Unter Zugrundelegung des positiven Vorzeichens von  $\beta$  folgt

$$\begin{aligned} A(107) &= -(32,4 \pm 0,5) \text{ MHz}, \\ A(109) &= -(37,3 \pm 0,8) \text{ MHz}, \\ \beta &= (5,15 \pm 0,15) \text{ kHz}/(\text{kV}/\text{cm})^{-2}. \end{aligned}$$

Die Lebensdauer wurde aus der Breite ( $H_{\text{Max}} - H_{\text{Min}}$ ) des zweiten Signals in Abb. 6 e zu

$$\tau = (6,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-9} \text{ sec}$$

ermittelt.

<sup>8</sup> F. D. COLEGROVE, P. A. FRANKEN, R. R. LEWIS u. R. H. SANDS, Phys. Rev. Letters 3, 420 [1959].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für die Bereitstellung von Forschungsgeräten auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

## Anwendung der SCF-MO-P(LCGO)-Methode auf einige Kohlenwasserstoffe

H. PREUSS

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 26 a, 1020—1027 [1971]; eingegangen am 5. März 1971)

Nach einer kurzen Einführung wird das SCF-MO-P(LCGO)-Verfahren auf die Verbindungen Methan, Äthan, Propan, Isobutan, Tetramethylmethan und Methyl-Cyclohexan angewendet und gezeigt, daß auf diese Weise qualitative Aussagen über die Elektronenverteilungen erhalten werden können, die sogar zu einer guten Proportionalität bezüglich der exakten Werte führen. Andererseits erlaubt die Analyse der Elektronenverteilungen, „effektive Atomladungszahlen“ einzuführen, deren Verlauf innerhalb eines Moleküls Anhaltspunkte für die Ladungsverteilung liefert.

### 1. Einleitung

Die Verwendung von Gauß-Funktionen vom Typ

$$\chi_m = x^m y^n z^p e^{-\eta r^2} \quad (1)$$

für Molekülrechnungen hat zuerst BOYS<sup>1</sup> vorgeschlagen. Um die Integrationsschwierigkeiten bei den wellenmechanischen Rechnungen weiter zu vereinfachen, empfahl einige Jahre später der Autor<sup>2</sup>, sogen. *reine Gauß-Funktionen*

$$\chi_p(r, \eta, r_p) = e^{-\eta_p(r-r_p)^2} \quad (2)$$

zur Beschreibung der Elektronendichten heranzuzie-

hen, die an beliebigen Punkten

$$r_p = \{x_p, y_p, z_p\} \quad (2a)$$

lokalisiert sein können. Jedes  $\chi_p$  ist somit durch vier Parameter  $\eta_p, x_p, y_p, z_p$  fixiert, die vorerst noch frei gewählt werden können.

Auf diese Weise wird der Ausgangspunkt für die Behandlung größerer Moleküle aufgezeigt, da das Integralproblem sehr vereinfacht und schematisiert werden konnte.

Die Wellenfunktion  $\Psi$ , aus der sich die Energie und die Elektronenverteilung (Elektronendichte)

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. PREUSS, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Relenbergstraße 32.

<sup>1</sup> S. A. BOYS, Proc. Roy. Soc. London A 200, 542 [1950].

<sup>2</sup> H. PREUSS, Z. Naturforsch. 11 a, 823 [1956].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

eines Moleküls ergibt, wird bei fast allen Verfahren der Wellenmechanik in der Form (als Näherung  $\tilde{\Psi}$ )

$$\tilde{\Psi} \equiv \begin{vmatrix} \Phi_1 & \Phi_2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \Phi_n \end{vmatrix} \equiv |\Phi_1 \dots \Phi_n| \quad (3)$$

angenommen, wobei die  $\Phi_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) sogen. Einelektronenfunktionen (Einelektronen-Molekülfunktionen) darstellen und  $n$  die Elektronenanzahl bedeutet.

Im besonderen unterscheiden wir noch die Funktionen

$$\begin{cases} \Phi_i \\ \bar{\Phi}_i \end{cases} = \begin{cases} \varphi_i \alpha, \\ \varphi_i \beta, \end{cases} \quad (3a)$$

je nachdem, ob die Ortsanteile  $\varphi$  von  $\Phi$  mit den Spin-Funktionen  $\alpha$  ( $\uparrow$ ) oder  $\beta$  ( $\downarrow$ ) multipliziert werden. Ist  $n$  geradzahlig, so kann  $\Psi$  einfacher in der Form

$$\Psi = |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_2 \dots \bar{\Phi}_{n/2}| \quad (4)$$

geschrieben werden, die wir die Darstellung der abgeschlossenen Schalen nennen.

Eine besondere Form der Funktion  $\Phi$ , die wir auch abgekürzt MO (Molecular Orbital) nennen, ist die Linearkombination von Funktionen  $\chi_p$  auf folgende Weise

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^M C_{pi} \chi_p; \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \delta_{ij}, \quad (5)$$

wobei angenommen wurde, daß  $M$  Funktionen verwendet werden. Wir nennen (5) eine LCGO-Darstellung (Linear Combination of Gaussian Orbitals) und schreiben allgemein MO-LCGO.

Um die Näherung  $\tilde{\Psi}$  mit der exakten Wellenfunktion  $\Psi$  möglichst gut zur Übereinstimmung zu bringen [dies ist wegen der Form von (4) nur beschränkt möglich],

$$\tilde{\Psi} \approx \Psi \quad (6)$$

wird  $\tilde{\Psi}$  dadurch bestimmt, daß die Gesamtenergie  $\tilde{\epsilon}$  des Systems möglichst mit der exakten Energie  $\epsilon$  des Moleküls übereinstimmt, wobei in diesem Vorgehen (Energievariationsverfahren) gilt

$$\tilde{\epsilon} \geq \epsilon \quad (\text{Grundzustand}). \quad (7)$$

Aus (7) folgt somit, daß (6) z. B. durch die Forderung

$$\tilde{\epsilon} = \min \quad (7a)$$

erfüllt werden kann.

Die Prozedur (7a) führt zur Bestimmung der Parameter  $\eta_p, x_p, y_p, z_p$  in den  $\chi_p$  sowie zu den  $C_{pj}$  in (5)<sup>3</sup>. Im letzten Fall (die  $\eta_p, x_p, y_p, z_p$  sind sogen. nichtlineare Parameter) sprechen wir von einem SCF-Verfahren (selbstkonsistentes Verfahren, Iterationsverfahren) und bezeichnen dieses Vorgehen abgekürzt als SCF-MO-LCGO-Methode.

## 2. Interpretationen und Diagramme aus den Ergebnissen

Aus den so erhaltenen  $\eta_p, x_p, y_p, z_p$  und  $C_{pj}$  Werten und  $\epsilon_{\min}$ , sowie natürlich  $\tilde{\Psi}$  im allgemeinen können dann Informationen über das jeweilige Molekül erhalten werden.

Diese Informationen sind von unterschiedlicher Fundierung. Wellenmechanisch gesichert ist die Elektronendichte  $\varrho(r)$ , die sich aus (4) zu

$$\varrho(r) = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \varphi_i^2(r) \quad (8)$$

ergibt. Mit (5) geht (8) über in

$$\varrho(r) = \sum_{p=0}^M \sum_{q=1}^M P_{pq} \chi_p(r) \chi_q(r), \quad (9)$$

wobei

$$P_{pq} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} C_{pj} C_{qj}. \quad (10)$$

Wir nennen  $P_{pq}$  ein Element der Dichtematrix

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{M1} & \dots & \dots & P_{MM} \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Daneben führen wir noch die Elemente der Ladungs- und Bindungsordnungs-Matrix ein

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} R_{11} & \dots & R_{1M} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ R_{M1} & \dots & R_{MM} \end{pmatrix}, \quad (12)$$

wobei

$$R_{pq} = P_{pq} S_{pq} \quad (13)$$

und

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q d\tau \quad (13a)$$

als Überlappungsintegral. Schließlich setzen wir

$$\sum_{q=1}^M R_{pq} = n_p \quad (14)$$

und nennen  $n_p$  die Besetzungszahl der Gauß-Funktion  $\chi_p$ .

<sup>3</sup> H. PREUSS, Preprint Nr. 199, Quantum Chemistry Group, Uppsala (Schweden), September 1967.

Während aus  $\epsilon_{\min}$  als Funktion der Atomlagen im Raum unter gewissen Bedingungen Schlüsse auf die zu erhaltenden Geometrien gezogen werden können, sind die Informationen aus **P** und **R** weniger fundiert und beziehen sich weitgehendst auf die Elektronenverteilungen im allgemeinen.

Daß man diese Größen unter gewissen Umständen zur Strukturanalyse des Elektronensystems heranziehen kann, beruht darauf, daß folgende Beziehung gilt:

$$\sum_{p=1}^M \sum_{q=1}^M R_{pq} = n, \quad (15)$$

wobei (15) nach (14) wie folgt umgeschrieben werden kann:

$$\sum_{p=1}^M n_p = n. \quad (15a)$$

Im übrigen ist

$$P_{pp} = R_{pp}, \quad (16)$$

weil die  $\chi_p$ -Funktionen normiert vorausgesetzt werden können.

Die  $n_p$  unterliegen prinzipiell keiner Beschränkung, doch zeigen die Rechnungen, daß fast ausnahmslos für  $M \gg n/2$ ,  $n \gg 2$

$$n_p > 0 \quad (17)$$

resultiert. Sie können als ein Maß dafür angesehen werden, wie viele der  $n$  Elektronen im Mittel die Gauß-Funktion  $\chi_p$  besetzen.

Mit Hilfe der so erhaltenen Besetzungszahlen läßt sich eine sehr einfache und anschauliche Analyse der Elektronenverteilungen vornehmen<sup>5</sup>, die näherungsweise Einblicke in die im Molekül vorliegenden Elektronendichten erlaubt.

Wir können in der Regel zwei Positionen von reinen Gauß-Funktionen unterscheiden:

- a) die Funktion liegt in einem Atomkern;
- b) die Position der Funktion befindet sich zwischen den Atomkernen.

Was den Fall b) anbetrifft, so kann die Funktion entweder

- b<sup>1</sup>) auf der Verbindungsachse zweier Atome oder
- b<sup>2</sup>) in irgend einer Richtung von einem Atom entfernt, die nicht zu einem anderen Atom hinweist, liegen.

b<sup>1</sup>) und b<sup>2</sup>) können einmal durch die Darstellung einer sogen. p-Gruppe (entsprechend d- und f-Gruppen) auftreten, wobei Gauß-Funktionen symmetrisch

zu einem Atom liegen, so daß eine Linearkombination fixierte Koeffizienten enthält; zum anderen durch Beschreibung einer  $\sigma$ -Bindung (Fall b<sup>1</sup>), wobei für gleichatomige Bindungen die Lage der Funktion den Atomabstand halbiert. Schließlich erfaßt b<sup>2</sup>) auch den Fall des „einsamen Elektronenpaares“.

Die Analyse geschieht dadurch, daß die Gauß-Funktionen einem Zentrum (Atom) und/oder einer Bindung zugeordnet werden, wobei im Fall von fixierten Gruppen die Besetzungszahl dieser Gruppe verwendet wird.

Auf diese Weise werden bestimmte Summen von Besetzungszahlen für die jeweiligen Atome erhalten.

Die Zuordnung selbst ist auf verschiedene Weise möglich. Während es im Fall a) sowie für b<sup>2</sup>), wenn es sich um p-Gruppen oder einsame Elektronenpaare handelt, eindeutig ist, wie zugeordnet werden muß, ergeben sich im Falle b<sup>1</sup>) mehrere Möglichkeiten.

I. Man kann dieses  $n_p$  als Besetzungszahl der jeweiligen Zweielektronen-Bindung auffassen.

II. Man kann  $n_p$  auf die beiden Zentren verteilen. Grundsätzlich können beide Wege eingeschlagen werden, doch wäre im Fall II. noch im einzelnen die Aufteilung zu klären.

Als eine für viele Fälle ausreichende Näherung wird man  $n_p$ , bei einem Atomabstand  $R_{AB}$  der beiden Atome A und B, in

$$n_p = n_A + n_B \quad (18)$$

aufteilen, wobei die Aufteilung proportional der Lage von  $\chi_p$  auf der Verbindungsachse AB durchgeführt wird, also

$$n_A = n_p R_{pB}/R_{AB}, \quad n_B = n_p R_{pA}/R_{AB}, \quad (19)$$

$$\text{so daß} \quad R_{AB} = R_{pA} + R_{pB}. \quad (19a)$$

Es ist zu vermuten, daß der Abstand  $R_{pA}$  der Gauß-Funktion von A (bzw.  $R_{pB}$ ) Aufschluß über die Polarität der Bindung geben könnte.

Auf die oben angegebene Weise erhalten wir dann bestimmte Besetzungszahlen für Atome und Bindungen, die wir auch *Zentren-* und *Bindungszahlen* nennen wollen (etwa  $n_A$  oder  $n_{AB}$ ).

Aus diesem Schema lassen sich jetzt Diagramme zeichnen. Als Ausgangspunkt betrachten wir ein Ladungsdiagramm, das aus Atom- und Bindungszahlen besteht, die sich aus der einfachen Darstellung einer Valenzstruktur ergeben, wobei die Atomzahlen der Anzahl der Elektronen des jeweiligen Atoms entsprechen. Einfach-, Doppel- und Dreifach-

<sup>4</sup> H. PREUSS, Z. Naturforsch. **19a**, 1335 [1964].

<sup>5</sup> H. PREUSS, Z. Naturforsch. **25a**, 161 [1970].

Bindungen erhalten die Bindungszahlen 2, 4 und 6. Ein solches Diagramm wollen wir ein „*Idealdiagramm*“ nennen.

Im Gegensatz dazu nennen wir ein solches, das die berechneten Zentren- und Bindungszahlen aufweist, ein „*Absolutdiagramm*“. Wenn die Differenzzahlen zwischen diesen beiden Diagrammen in einem weiteren zusammengefaßt werden, wobei die Werte des Absolutdiagramms von denen des Idealdiagramms abgezogen werden, so entsteht ein „*inneres Differenzdiagramm*“. Negative Werte im letzteren beschreiben dann Positionen mit Ladungsüberschuß. Entsprechend umgekehrt gilt, daß positive Werte bei Positionen mit Ladungsmangel anzutreffen sein werden.

Differenzbildungen zwischen Absolutdiagrammen werden „*Bezugsdifferenzdiagramme*“ genannt, wobei wohl nur solche Absolutdiagramme verglichen werden können, die sich durch bestimmte Änderungen unterschieden, während der überwiegende Teil des Moleküls erhalten geblieben ist.

Die Werte eines inneren Differenzdiagramms können daher Aufschluß über Ladungsverschiebungen geben und über die sogen. effektiven Atomladungen<sup>5</sup>  $\delta$ .

Während also die  $n_p$  sowie die Zentren- und Bindungszahlen in gewisser Weise regionale Größen sind, muß etwa den  $\varrho(0)$  in (8) und (9) mehr lokale Eigenschaft zugeordnet werden.

Eine Interpretation der  $P_{pq}$  und  $R_{pq}$  bietet sich aus der Beziehung (15) an. Entsprechend (15 a) stellen die  $R_{pq}$  ein Maß für die zwischen den Gauß-Funktionen  $\chi_p$  und  $\chi_q$  oder im Bereich einer Gauß-Funktion  $\chi_p$  befindliche Ladung dar. Ergeben sich die Nichtdiagonal-Elemente negativ, so wird dies als ein Ausdruck der „Nichtbindung“ zwischen den beiden Gauß-Funktionen gedeutet, wenn diese an bestimmte Atome lokalisiert sind.

### 3. Der Fall $M = n/2$

Liegen genau  $n/2$  Gauß-Funktionen nach (5) vor, so geht (4) in (bis auf eine Normierungskonstante)

$$\tilde{\Psi} = |\chi_1 \bar{\chi}_1 \dots \chi_{n/2} \bar{\chi}_{n/2}| \quad (20)$$

über, wobei [entsprechend (3 a)]

$$\left\{ \begin{matrix} \chi_p \\ \bar{\chi}_p \end{matrix} \right\} \cong \chi_p \left\{ \begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix} \right\}, \quad (20 a)$$

und die Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}$  (und somit  $\varepsilon$ ) hängt nicht mehr von den Koeffizienten  $C_{pj}$  in (5) ab! Nach<sup>6</sup> bezeichnen wir (20) als eine *Gauß-Konstellation* im Rahmen eines allgemeinen Verfahrens der Gauß-Konstellationen (KGO-Methode). Sie wurde später von FROST<sup>7</sup> noch spezieller ausführlich aufgegriffen (FSGO-Methode), wobei im Rahmen einer Energievariation [nach (7), (7 a)] alle  $\eta_p$ - und  $r_p$ -Werte in (20) bestimmt werden. Für eine solche Näherungsfunktion gilt selbstverständlich wieder (6). Man kann daher auch wieder  $\varrho(r)$  nach (8) oder (9) berechnen. Die  $n_p$  nach (14) ergeben sich hier alle zu zwei, im Einklang damit, daß für  $M = n/2$  alle  $\chi_p$  im Mittel von 2 Elektronen „besetzt“ sind. Dennoch lassen sich mit ihrer Hilfe Zentren- und Bindungszahlen berechnen.

Es ergeben sich die Zentrenzahlen für einige gesättigte Kohlenwasserstoffe in dieser Näherung zu

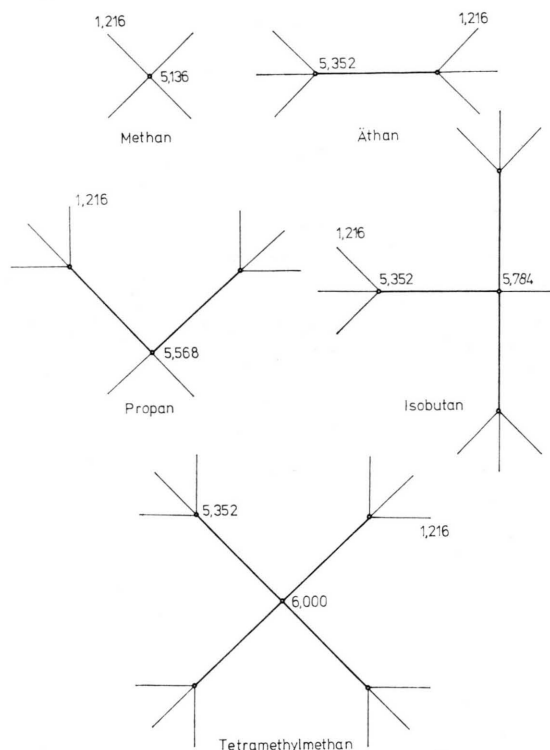


Abb. 1.

<sup>6</sup> H. PREUSS, Mol. Phys. **8**, 157 [1964].

<sup>7</sup> A. A. FROST, J. Chem. Phys. **47**, 3707, 3714 [1967]; J. Phys. Chem. **72**, 1289 [1968]. — A. A. FROST u. R. A. ROUSE, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1965 [1968].

sowie

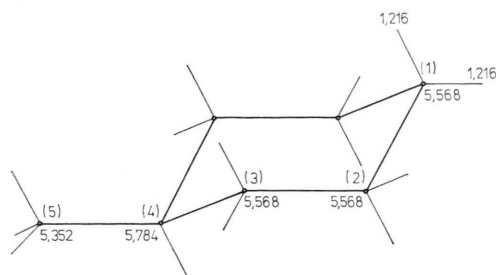


Abb. 2.

Aus diesen Absolutdiagrammen können dann nach Einführung der effektiven Atomladungszahlen  $6 - n_c = \delta_c$  die inneren Differenzdiagramme angegeben werden.

Bei den Alkanen (Abb. 1) ergibt sich ein Zusammenhang zwischen  $\delta_c$  und der chemischen Verschiebung  $\sigma$  zu

$$\sigma = 46,3 \delta_c + 92, \quad (21)$$

so daß sich die Werte in Tab. 1 vergleichen lassen.

Tab. 1.

Molekül	Methan	Äthan	Propan	Isobutan	Tetramethylmethan
$\delta_C$	+0,864	+0,648	+0,432	+0,216	0
$\sigma_{\text{exp}}$	131	121	112	104	92
$\sigma$ [nach (21)]	132	122	112	102	92

Die Übereinstimmung ist gut, woran man erkennt, daß  $\sigma$  im wesentlichen eine Funktion der Geometrie ist (Nachbarwechselwirkung).

Ungefähr das gleiche gilt für das Methylcyclohexan (Tab. 2). Hier erhalten wir folgende Werte:

Tab. 2.

Molekül	1	2	3	4	5
$\delta_C$	+0,432	+0,432	+0,432	+0,216	+0,648
$\sigma_{\text{exp}}$	112,91	112,76	112,44	106,25	119,60
$\sigma$ [nach (21)]	112	112	112	102	122

Als weiteren Schritt kann man  $R_{pp} \equiv P_{pp}$  nach (13) im Fall von  $n/2$  Gauß-Funktionen heranziehen. Da die Wellenfunktion aber nicht von den  $C_{pi}$  abhängt, sind die  $P_{pp}$  allein durch die aus Energie-

variation enthaltene  $n/2$ -Basis bestimmt. Gleichgültig, wie man die  $n/2$  Gauß-Funktionen nach (5) linear kombiniert, ergeben sich immer die gleichen  $P_{pp}$ , die sich nach

$$P_{pp} = 2(\mathbf{S})_{pp}^{-1}, \quad R_{pq} = 4(\mathbf{S})_{pq}^{-1} S_{pq} \quad (22)$$

berechnen lassen<sup>8</sup>. Dabei ist  $(\mathbf{S})^{-1}$  die reziproke Überlappungsmatrix, wobei

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} & \dots & S_{1(n/2)} \\ S_{21} & 1 & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots \\ S_{(n/2)1} & \dots & \dots & 1 \end{pmatrix}, \quad (S_{pq} \equiv S_{qp}). \quad (23)$$

Die Berechnung von  $R_{pq}$  nach (22) kann im besonderen als Diagonalisierung der  $\mathbf{S}$ -Matrix aufgefaßt werden, obwohl auch andere orthonormierte Linearkombinationen (5) zu (22) führen<sup>9</sup>.

Berechnet man danach die  $R_{pp}$  und vergleicht sie z. B. wieder mit  $\sigma_{\text{exp}}$ , so sieht man, daß auch hier mit einem linearen Zusammenhang<sup>9</sup> (Ausgleichsgerade)

$$\sigma = 20983,24022 R_{pp} - 43182,42579 \quad (24)$$

die Verhältnisse gut beschrieben werden können (Tab. 3).

Tab. 3.

Molekül	Methan	Äthan	Propan	Isobutan	Tetramethylmethan
$R_{pp}$	2,06401	2,06373	2,06341	2,06297	2,06231
$\sigma_{\text{exp}}$	131	121	112	104	92
$\sigma$ [nach (24)]	127,2	121,3	114,6	105,4	91,5

Die gleiche Beziehung (24) liefert für Methylcyclohexan die folgenden Werte (Tab. 4):

Tab. 4.

Molekül	1	2	3	4	5
$R_{pp}$	2,06405	2,06404	2,06400	2,06349	2,06443
$\sigma_{\text{exp}}$	112,91	112,76	112,44	106,25	119,60
$\sigma$ [nach (24)]	112,29	112,08	110,61	102,64	118,17
$\varrho_C(0)$	29,15542	29,15536	29,15497	29,15335	29,15651
$\sigma$ [nach (25)]	113,99	113,75	112,18	105,65	118,79

Diese Werte zeigen ebenfalls den richtigen Gang. Gleichzeitig aber ergeben sich die  $R_{pp}$  an den axialen und äquatorialen Wasserstoffatomen zu 2,950 und

<sup>8</sup> C. W. SCHERR, J. Chem. Phys. **23**, 569 [1955].

<sup>9</sup> R. JANOSCHEK, Z. Naturforsch. **25 a**, 598 [1970]:

2,942. Für die H-Atome der  $\text{CH}_3$ -Gruppe erhält man 2,989.

Man kann annehmen, daß für  $\sigma$  in Näherung der Wert der Elektronendichte  $\varrho_c(0)$  an den verschiedenen C-Atomen maßgeblich ist. In Tab. 4 ist daher auch  $\varrho_c(0)$  nach der  $n/2$ -Basis aufgenommen worden. Hier gilt in guter Approximation<sup>9</sup>

$$\sigma = 4031,10305 \varrho_c(0) - 117414,50932. \quad (25)$$

Gl. (25) kann man so verstehen, daß in der  $n/2$ -Basis bezüglich der Beziehung (9) alle Produkte von Gauß-Funktionen  $\chi_p \chi_q$  ( $p \neq q$ ) sehr klein gegenüber  $\chi_p \chi_p$  sind, so daß (gleiche Atome vorausgesetzt) in ausreichender Näherung

$$\varrho_c(0) \approx \left( \frac{2\eta_c}{\pi} \right) P_{CC} \quad (26)$$

resultiert. Beim Vergleich von  $P_{cc} = R_{cc}$  an verschiedenen Atomen kann (26) nicht verwendet werden und daher auch kein einfacher Zusammenhang zwischen  $R_{pp}$  und  $\varrho$  erwartet werden. Die Sequenz der  $R_{pp}$  kann sogar u. U. andere Verläufe zeigen, als nach den Kernladungen und  $\varrho$ -Werten zu erwarten wäre.

Auch bei den Alkanen erhält man mit der  $n/2$ -Basis eine abnehmende Elektronendichte  $\varrho_c(0)$  an den entsprechenden C-Atomen, so z. B.

$$\text{CH}_4 \quad \varrho_c = 29,158446, \quad \text{C}_2\text{H}_6 \quad \varrho_c = 29,157361.$$

Die  $n/2$ -Basis besteht aus je einer Gauß-Funktion ( $\eta = 9,295$ ) an den C-Atomen, je einer Funktion in den Mittelpunkten der CC-Bindungen ( $\eta = 0,40$ ) sowie je einer Gauß-Funktion in den CH-Bindungen ( $\eta = 0,371$ )<sup>7</sup>.

Rechnungen mit einer größeren Funktionsbasis an  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  (13 Funktionen in und um die C-Atome, 4 Funktionen an den H-Atomen sowie je eine Funktion in den CC-Bindungen)<sup>10</sup> liefern  $\varrho_c(0) = 106,93328$  und  $106,93131$ . Die entsprechenden  $\varrho_H$ -Werte an den Wasserstoffatomen ergeben sich zu 0,36119 ( $\text{CH}_4$ ) und 0,36572 ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Ihrer Zunahme nach  $\text{C}_2\text{H}_6$  steht eine Abnahme der  $P_{pp}$ -Werte (2,98679; 2,95430) im Rahmen der  $n/2$ -Basis entgegen<sup>9</sup>.

Es könnte daran liegen, daß die entsprechende Beziehung (26) hier nicht so gut erfüllt ist, doch muß dies noch näher untersucht werden.

#### 4. Der Fall $M = n/2 + n'$

Will man die  $C_{pj}$  in (5) ebenfalls durch eine Energievariation bestimmen, so muß man in  $M = (n/2) + n'$  den Wert  $n' > 0$  setzen. Wir sprechen dann von einer primitiven LCGO-Darstellung [SCF-MO-P(LCGO)]<sup>11</sup>, wenn  $n'$  möglichst klein gehalten worden ist, aber noch alle Symmetrieforderungen an die Elektronenverteilung des Moleküls erfüllt werden können (qualitative ab-initio-Rechnung).

Als nächsten Schritt setzen wir je eine weitere Gauß-Funktion in die Kohlenstoffatome und variieren das dazugehörige  $\eta$  auf Energieminimum (etwa in  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$ ). Man erhält  $\eta = 2,00$ .

Für die Alkane (nach Abb. 1) ergeben sich dann die folgenden effektiven Atomladungen, die nur qualitativ zu verstehen sind.

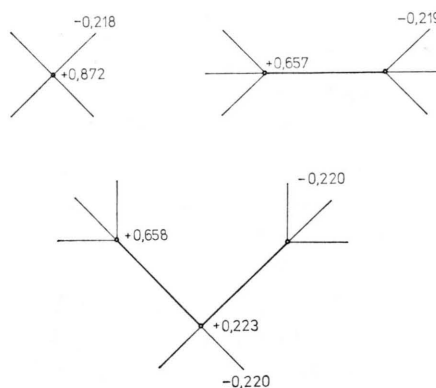


Abb. 3.

Die so erhaltenen Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen nach Abb. 1 und Tab. 1. Dagegen ergeben sich die dazugehörigen  $\varrho_c(0)$ -Werte in ansteigender Folge für die Moleküle  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ..., wobei  $\varrho_c(0)$  ungefähr 22,68 beträgt. Dieser Wert ist kleiner als im  $n/2$ -Fall ( $\approx 29$ ), dies zeigt, daß 2 Gauß-Funktionen an den C-Atomen zusammen variiert werden müssen, wenn es um die Bestimmung der Elektronendichte an den Kernen geht. Es ist in dem Zusammenhang bemerkenswert, daß schon mit dieser Basis die effektiven Atomladungen (regionale Informationen) in richtiger Sequenz erhalten werden.

<sup>10</sup> W. MEYER u. P. PULLAY (unveröffentlichte Rechnungen mit dem Programm MOLPRO). Daneben ergibt sich für  $\text{C}_2\text{H}_4$   $\varrho_H(0) = 0,36193$ ;  $\varrho_c(0) = 107,04502$ , sowie für  $\text{C}_2\text{H}_2$   $\varrho_H(0) = 0,34921$ ;  $\varrho_c(0) = 107,15471$ .

<sup>11</sup> H. PREUSS, Intern. J. Quantum Chemistry, Vol. II, 651 [1968].

Nach Variation aller  $\chi_p$  [ $n'=1$  ( $\text{CH}_4$ );  $n'=2$  ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )] erhält man für die beiden  $\chi_p$  in den C-Atomen  $\eta_{\text{C}}=47,1$  und  $\eta_{\text{C}}=6,64$ . Weitere Energievariationen führen auch zu kleinen Änderungen der anderen Gauß-Funktionen und man erhält

$$\eta_{\text{CC}}=0,357 \text{ sowie } \eta_{\text{CH}}=0,361.$$

Mit dieser Basis ergeben sich die  $\varrho_{\text{C}}(0)$ -Werte für die Alkane wie folgt:

Tab. 5.

Molekül	Methan	Äthan	Propan	Isobutan	Tetramethylmethan
$\varrho_{\text{C}}(0)$	69,339	69,334	69,332	69,324	69,316
$\delta_{\text{C}}$	+0,869	+0,652	+0,435	+0,217	0

Mit der gleichen Basis erhält man für Methylcyclohexan:

Tab. 6.

Molekül	1	2	3	4	5
$\varrho_{\text{C}}(0)$	69,3436	69,3436	69,3438	69,3363	69,3496
$\delta_{\text{C}}$	+0,435	+0,435	+0,435	+0,217	+0,652
$\delta_{\text{C}'}$	+0,428	+0,431	+0,427	+0,187	+0,659

Auch hier wird der zu erwartende Verlauf erhalten. Die kleine Abweichung bei  $\text{C}_{(3)}$  könnte davon herrühren, daß die Lage der  $\chi_p$ -Funktion auf der CH-Bindung noch nicht im Hinblick auf die beiden neuen Funktionen am C-Atom variiert wurde.

Das Cyclohexan wurde noch mit einer größeren Basis gerechnet ( $\eta_{\text{C}}=9,295$ ; 2,00;  $\eta_{\text{CC}}=0,400$ ; 0,170;  $\eta_{\text{CH}}=0,371$ ).

Es ergeben sich mit Hilfe der Besetzungszahlen die  $\delta_{\text{C}'}$ -Werte der Tab. 6. Für die  $\delta$ -Werte der H-Atome erhält man  $\delta_{\text{H}}=-0,2228$  (axial) und  $\delta_{\text{H}}=-0,2043$  (äquatorial). Für das H-Atom am  $\text{C}_{(4)}$ -Atom ergab sich  $\delta_{\text{H}}=-0,2217$ .

Obwohl diese Basis, wie die  $\eta$ -Werte zeigen, nicht voll durchvariiert wurde, werden doch schon mit den  $\delta$ -Werten die wesentlichen Zusammenhänge erfaßt. Erwartungsgemäß verlaufen hier die  $\varrho_{\text{C}}(0)$ -Werte noch nicht in der richtigen Folge. Was die effektiven Atomladungen an den Kohlenstoffen anbetrifft, so kann ebenfalls wieder in guter Näherung eine lineare Beziehung zwischen  $\sigma$  und  $\delta$  angegeben werden.

Der folgende Anhang enthält noch einige Hinweise zum Fall  $M=n/2$ .

Einige der oben angegebenen Untersuchungen und Resultate wurden von Herrn Dr. R. JANOSCHEK durchgeführt und erhalten. — Der Schering AG (Berlin) danke ich für die finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der Testrechnungen.

## Anhang

A. Charakteristisch am Fall von  $n/2$  Gauß-Funktionen ist die Tatsache, daß alle  $R_{pq}$  allein aus der Funktionsbasis heraus berechnet werden [vgl. (22)]. Die Energievariation zeigt sich ausschließlich in der Lage der  $\chi_p$ .

Aus diesem Grunde können prinzipiell die gleichen Ladungs- und Bindungsordnungen resultieren, wenn bestimmte Änderungen der Basis vorgenommen werden, weil  $R_{pq}$  nur von den Überlappungen der Funktionen abhängt.

Betrachten wir den Fall  $n=4$  mit insgesamt zwei Gauß-Funktionen ( $M=2$ ), so ergibt sich

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ S & 1 \end{pmatrix}, \quad S = S_{12} = \int \chi_1^* \chi_2 d\tau \quad (\text{a})$$

$$\text{und damit weiter} \quad \mathbf{S}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & -S \\ -S & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{|\mathbf{S}|}, \quad (\text{b})$$

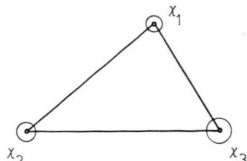
$$\text{mit der Determinante} \quad |\mathbf{S}| = 1 - S^2. \quad (\text{c})$$

Daraus folgt weiter

$$R_{11} = R_{22} = 2/(1 - S^2), \\ R_{12} = -4 S^2/(1 - S^2). \quad (\text{d})$$

Alle Funktionsbasen, für die (a) invariant ist, liefern nach (d) gleiche Bindungs- und Ladungsordnungen!

Für  $n=6$  ( $M=3$ ) erhält man

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & 1 & S_{23} \\ S_{13} & S_{23} & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{e})$$


mit

$$\mathbf{S}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 - S_{23}^2 & S_{13} S_{23} - S_{12}^4 & S_{12} S_{23} - S_{13}^4 \\ S_{13} S_{23} - S_{12}^4 & 1 - S_{13}^2 & S_{12} S_{13} - S_{23}^4 \\ S_{12} S_{23} - S_{13}^4 & S_{12} S_{13} - S_{23}^4 & 1 - S_{12}^2 \end{pmatrix} \frac{1}{|\mathbf{S}|}, \quad (\text{f})$$

wobei

$$|\mathbf{S}| = 1 - S_{12}^2 - S_{13}^2 - S_{23}^2 + 2 S_{12} S_{13} S_{23} \geq 0. \quad (\text{g})$$

Für die  $R_{pq}$  erhält man

$$R_{11} = 2 \frac{1-S_{23}^2}{|S|}; \quad R_{22} = 2 \frac{1-S_{13}^2}{|S|}, \quad (\text{h})$$

d. h.

$$R_{11}/R_{22} = (1-S_{23}^2)/(1-S_{13}^2), \quad (\text{i})$$

also

$$R_{11} \geq R_{22} \quad \text{wenn} \quad S_{13} \geq S_{23}. \quad (\text{j})$$

Durch die Lage von  $\chi_3$  kann das Verhältnis (i) beliebig verändert werden, obgleich u. U. dieses durch die Kernladungen bei  $\chi_1$  und  $\chi_2$  physikalisch weitgehendst festgelegt ist.

Weiter ergibt sich

$$\frac{R_{13}}{R_{23}} = \frac{S_{23}(S_{12}S_{13}-S_{23}^4)}{S_{13}(S_{12}S_{23}-S_{13}^4)} \quad (\text{k})$$

und daraus weiter

$$R_{13} \geq R_{23} \quad \text{wenn} \quad S_{23} > S_{13}. \quad (\text{l})$$

Nähert sich  $\chi_3$  der Position von  $\chi_1$ , so verkleinert sich die Ladung zwischen  $\chi_1$  und  $\chi_3$ ; zwischen  $\chi_1$  und  $\chi_3$  liegt keine Bindung vor, im Einklang damit, daß alle  $n_p=2$  sind und daher keine Ladungsverschiebung im Sinne der Besetzungszahlen möglich ist.

Für  $S_{12}=S_{13}=S_{23}=S$  erhält man

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S & S \\ S & 1 & S \\ S & S & 1 \end{pmatrix} |\mathbf{S}| = 1 - 3S^2 + 2S^3 \quad (\text{m})$$

sowie

$$\mathbf{S}^{-1} = \begin{pmatrix} 1-S^2 & S(S-1) & S(S-1) \\ S(S-1) & 1-S^2 & S(S-1) \\ S(S-1) & S(S-1) & 1-S^2 \end{pmatrix} \frac{1}{|\mathbf{S}|} \quad (\text{n})$$

und somit

$$\begin{aligned} R_{11} &= R_{22} = R_{33} = 2(1+S)/(1+S-2S^2) \\ R_{12} &= R_{13} = R_{23} = -4S^2/(1+S-2S^2). \end{aligned} \quad (\text{o})$$

B. Um zu untersuchen, welche  $\eta$ -Werte möglich sind, damit  $S$  unverändert bleibt, setzen wir

$$S = 2^{3/2} \frac{(ab)^{3/4}}{(a+b)^{3/2}} \exp \left\{ -\frac{ab}{a+b} R^2 \right\} \equiv \int \chi_a \chi_b d\tau, \quad (\text{a})$$

$$\text{wenn} \quad a = \eta_a, \quad b = \eta_b \quad (\text{b})$$

und  $R_{ab}$  den Abstand der beiden Gauß-Funktionen bedeutet. Setzen wir

$$\alpha = a R^2, \quad \beta = b R^2, \quad (\text{c})$$

so geht (a) über in

$$S^{3/2}(\alpha + \beta) = \frac{4\alpha\beta}{\alpha + \beta} \exp \left\{ -\frac{4\alpha\beta}{3(\alpha + \beta)} \right\}. \quad (\text{d})$$

Weiter setzen wir

$$\begin{aligned} \gamma &= 4\alpha\beta/(\alpha + \beta), \\ \delta &= (\alpha + \beta) S^{3/2} \end{aligned} \quad (\text{e})$$

und erhalten so aus (d)

$$\delta = \gamma e^{-\gamma/3}. \quad (\text{f})$$

Gleichung (e), nach  $\delta$  und  $\gamma$  aufgelöst, liefert

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{\gamma}{2 S^{3/2}} e^{-\gamma/3} \{1 + \sqrt{1 - S^{3/2} e^{\gamma/3}}\} \\ \beta &= \frac{\gamma}{2 S^{3/2}} e^{-\gamma/3} \{1 - \sqrt{1 - S^{3/2} e^{\gamma/3}}\}. \end{aligned} \quad (\text{g})$$

Aus (g) folgt weiter [wegen (c) und (b)]

$$\begin{aligned} \eta_a &= \frac{\gamma}{2 R^2 S^{3/2}} e^{-\gamma/3} \{1 + \sqrt{1 - S^{3/2} e^{\gamma/3}}\}, \\ \eta_b &= \frac{\gamma}{2 R^2 S^{3/2}} e^{-\gamma/3} \{1 - \sqrt{1 - S^{3/2} e^{\gamma/3}}\}, \end{aligned} \quad (\text{h})$$

wobei

$$0 \leq \eta_b \leq \frac{-2 \ln S}{R^2}, \quad (\text{i})$$

$$\text{weil} \quad \gamma = -4 \ln S \quad (\text{j})$$

sein muß, damit die Wurzel in (h) verschwindet. Daneben gilt

$$\alpha, \beta \geq 0, \quad \gamma, \delta \geq 0 \quad \text{und} \quad 0 \leq S < 1. \quad (\text{k})$$

Die Werte  $\eta_a, \eta_b$  (die die Überlappungsintegrale unverändert lassen) können daher aus (h) berechnet werden, wenn  $\eta_b$  nach (e) vorgegeben wird.

Dabei werden  $S$  und  $R$  festgehalten.