

# Ab-initio-Berechnung kleiner zweiatomiger Moleküle mit minimaler Basis

W. ULMER

Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 27 a, 133—137 [1972]; eingegangen am 25. October 1971)

By means of Frost's FSGO-method the systems Ne, Ne—Ne, Be—Be, and the molecules B<sub>2</sub> as a single and triple bond, CO as a double and triple bond, N<sub>2</sub> as a triple bond, and LiH have been calculated. The resulting energies are between 10% and 15% above the HF-limit, but the energy differences of the distinct bond representations are evidently sufficient to give an information about bond relations of a molecule. The type of bond is characterized, defining a "bond-strength", by the position of the Gaussian orbitals.

## I. Einleitung

Zur ab-initio-Berechnung größerer Moleküle durch Energievariation hat sich die von PREUSS<sup>1</sup> 1956 vorgeschlagene Verwendung reiner Gauß-Funktionen vom Typ

$$\chi_p = (2\eta_p/\pi)^{3/4} \exp\{-\eta_p(r-r_p)^2\} \quad (1)$$

als besonders geeignet erwiesen, weil die Mehrzentrenintegrale dadurch einfach zu berechnen sind. Um gute Energiewerte zu erhalten, müßte man eine große Funktionsbasis verwenden, was jedoch bei  $T$  Funktionen infolge der zu berechnenden Vierzentrenintegrale  $\sim T^4$  keinen Gewinn bringen würde. Man muß somit versuchen, die Basis im Hinblick auf größere Moleküle klein zu halten, indem man sich durch sorgfältige Variation der Parameter  $\eta_p$  und  $r_p$  gute Kenntnisse über die Eigenschaften der Gauß-Funktionen verschafft und untersucht, ob die Resultate eine eindeutige Aussage über die Geometrie und Bindungsverhältnisse eines Moleküls gestatten.

Der Versuch, mit minimalem Basisansatz, also mit  $n$ -Gauß-Funktionen bei  $2n$  Elektronen, Moleküle zu berechnen, wurde erstmals von FROST<sup>2</sup> 1967 unternommen. Das Verfahren, die FSGO-Methode (Floating Spherical Gaussian Orbital), in dem nur die Parameter der Funktionen variiert werden können und das somit keine SCF-Iterationen kennt, geht als Sonderfall eines schon von PREUSS<sup>3</sup> 1964 vorgeschlagenen KGO-Verfahrens hervor, wenn nur eine Konstellation von Gauß-Orbitalen vorliegt. Es hat sich inzwischen gezeigt, daß man mit der FSGO-Methode bei Atomen ca. 3% an den HF-Limit herankommt, bei der Behandlung von Molekülen nur 10 bis 15%. Diese Tatsache wird in der vorliegenden

Arbeit bestätigt. Die mit der FSGO-Methode berechneten Gleichgewichtsabstände sind mit den experimentellen Werten fast identisch oder sogar ca. 1% kleiner, wenn es sich um 2-atomige Moleküle mit kovalentem Bindungscharakter handelt. Überwiegt dagegen der Ionencharakter, so sind die berechneten Abstände gegenüber den gemessenen um ca. 7% größer. Bei diesem Bindungstyp wandert die gemeinsame Elektronenpaar darstellende Gauß-Funktion zum elektronegativen Atom. Da jedoch dieses Orbital rascher abfällt als die Coulomb-Abstoßung der Kerne, stellt sich das Gleichgewicht erst bei größeren Kernabständen ein.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die FSGO-Methode auch geeignet ist, über Bindungsverhältnisse eine eindeutige Aussage zu machen. Sie beschäftigt sich vor allem mit der Darstellung von Doppel- und Dreifachbindungen und untersucht, welche Approximation der Gesamtwellenfunktion zu einer tieferen Gesamtenergie führt. Die behandelten Fälle bestätigen, daß man mit der FSGO-Methode beträchtliche Energieunterschiede bei unterschiedlicher Approximation der Gesamtwellenfunktion erhält. Die bisherigen Resultate lassen somit erkennen, daß die Brauchbarkeit der FSGO-Methode im wesentlichen auf die oben genannten Informationen beschränkt ist. Die Ionisierungsenergien sind nur für sehr kleine Systeme brauchbar (z. B. Li)<sup>8</sup>. Die Schwingungsfrequenzen ergeben sich selbst bei kleinen Molekülen ca. 30% bis 40% über dem Experiment. Dabei ist zu bedenken, daß man mit minimaler Funktionsbasis arbeitet und daß selbst die durch den HF-Limit erhaltenen Werte etwas zu groß sein müssen.

## II. Resultate und ihre Interpretation

Berechnet wurden die Moleküle LiH, Be<sub>2</sub>, Ne, Ne<sub>2</sub>, B<sub>2</sub> als Einfach- und Dreifachbindung und N<sub>2</sub>

Reprint requests to Dr. W. ULMER, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart, Relenbergstraße 32.



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.

als Dreifachbindung, sowie CO als Doppel- und Dreifachbindung. Dabei sind inzwischen einige Resultate von FROST<sup>4</sup> publiziert worden. Da bei der Berechnung dieser Systeme sämtliche Parameter der Gauß-Orbitale variiert werden müssen, erhält man mit der FSGO-Methode eine sehr detaillierte Information über das Verhalten dieser Parameter  $\eta_p$  und  $r_p$ , wenn man eine bestimmte Größe, z. B. die Lage eines Atomkerns oder seine Ladung variiert. Verwendet man einen sehr großen Basisansatz, dann ändern sich bei Variation einer bestimmten Größe die durch die Roothaan-Prozedur bestimmten Koeffizienten. Die obige Fragestellung läßt sich dann nur durch eine Populationsanalyse beantworten.

Ein Molekül mit sehr starkem Ionencharakter (Abb. 1) ist LiH. Das 2s-Elektron des Li und das 1s-Elektron des H-Atoms wird durch ein Gauß-Orbital dargestellt, dessen Zentrum sehr nahe zum H-Kern wandert. Bei einem LiH-Kristall würden Orbitalzentrum und H-Kern zusammenfallen. Durch die FSGO-Methode würde man also die Lewissche Modellvorstellung von der polaren Bindung verifizieren können. Läßt man die beiden Kerne auseinanderdrücken, dann erhält man wegen Verwendung einer einzigen Slater-Determinante keine Dissoziation  $\text{LiH} \rightarrow \text{Li} + \text{H}$ ; das FSGO-Modell beschreibt das Verhalten  $\text{LiH} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{H}^-$ , was experimentell in Lösungen beobachtet werden kann, wo die Dielektrizitätskonstante die Coulomb-Kräfte verringert.

Tab. 1. Die negative Gesamtenergie  $E_g$  und der Abstand  $R_{AB}$  zwischen den Atomen A und B sind in atomaren Einheiten angegeben.  $X_B$ ,  $Y_B$ ,  $Z_B$  sind die Koordinaten der Bindungsorbitale,  $\eta$  ist der Orbitalparameter gemäß Gl. (1).  $X_i$  bedeutet die Verschiebung des Orbitals nach innen. Die Parameter der Gauß-Orbitale für Li in Abhängigkeit vom Abstand  $R_{\text{LiH}}$  und die Gleichgewichtsdaten.

$R_{\text{LiH}}$ :	2,6	3,0	3,48	4,0
$E_g$ :	6,5478	6,5704	6,5652	6,5507
$\eta_{\text{Li}}$ :	2,007	2,006	2,011	2,001
$\eta_{\text{H}}$ :	0,1831	0,1831	0,1488	0,1601
$X_{\text{Li}}$ :	-0,0087	-0,0082	-0,0051	-0,0038
$X_{\text{H}}$ :	2,477	2,717	3,266	3,7002
Gleichgewicht:		FSGO	Experiment (bzw. HF)	
$R_{\text{LiH}}$ :		3,226	3,03	
$E_g$ :		6,5727	7,9851	
Ionisierungs- $E_g$ :		0,230998	0,208	
Schwingungsfrequenz:		1701,2 cm <sup>-1</sup>	1405,6 cm <sup>-1</sup>	

Das FSGO-Modell gestattet nicht nur eine sehr gute Unterscheidung zwischen Bindungsorbital und Atomorbital, es besitzt auch bezüglich der Anordnungsmöglichkeiten der Bindungsorbitale Valenz-

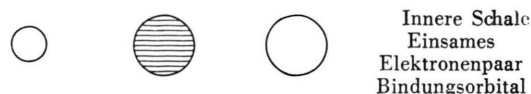


Abb. 1. LiH. x Lage der Atomkerne.



Abb. 2. Be.

bondcharakter. Sowohl bei  $\text{Be}_2$  als auch bei allen nachfolgenden Fällen können wir diese Orbitale so anordnen, daß sie zu verschiedenen Bindungszuständen gehören. Im Singulettgrundzustand ist bisher experimentell noch kein  $\text{Be}_2$ -Molekül gefunden worden<sup>5-7</sup>. Dagegen gibt es einen Be-Kristall, wo die Zumischung angeregter Zustände eine wichtige Rolle spielt. Ausgehend von den durch FROST<sup>2</sup> berechneten FSGO-Daten für das Be-Atom müßte man für ein stabiles  $\text{Be}_2$ -Molekül eine Gesamtenergie erhalten, die kleiner als -24,51 at. E. ist (das Energieminimum für Be liegt bei -12,2503 at. E.). Dies ist jedoch mit den gemäß Abb. 3 erhaltenen Resultaten nicht der Fall, wie Tab. 2 zeigt. Die FSGO-Methode liefert bei der Wechselwirkung von 2 Be-Atomen mit der Konfiguration  $1s^2, 2s^2$  (Abb. 3) eine Abstoßungskurve, wie sie auch bei  $\text{Ne}-\text{Ne}$  oder  $\text{He}-\text{He}$  erhalten wird. Allerdings ist der Wechselwirkungsbereich größer als bei  $\text{He}-\text{He}$ , da sich das 2s-Orbital von Be wesentlich leichter polarisieren läßt als das 1s-Orbital bei He. Die Parameter der Gauß-Funktionen (Tab. 2) zeigen erst bei sehr großen Abständen die Tendenz, die für das Be-Atom bestimmten Werte anzunehmen.

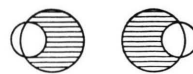


Abb. 3. Be-Be.

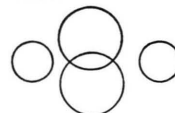


Abb. 4. Be=Be.

Ausgehend von dem angeregten Be-Zustand  $2s^1, 2p_1^1$  kann man mit FSGO ein  $\text{Be}_2$ -Molekül mit einer  $\sigma^2\pi^2$ -Doppelbindung beschreiben (Abb. 4), das ein Energieminimum besitzt<sup>4</sup>. Bei einem Gleichgewichts-

abstand von  $R = 3,428$  at. E. liegt die tiefste Gesamtenergie bei  $-24,217$  at. E., d. h. die doppelte Be-Energie ist wesentlich tiefer. Dies entspricht somit einem angeregten Singulettzustand und steht qualitativ in Einklang mit CI-Rechnungen von FRAGA und RANSIL<sup>5</sup>, da der Gleichgewichtsabstand mit minimalem Basisansatz um 9% zu klein ist.

Tab. 2. Die Abstoßung von Be-Be als Funktion von  $R_{\text{Be-Be}}$ .

$R_{\text{Be-Be}}$ :	4,5	5,0	5,5	7,5
$E_g$ :	24,441	24,455	24,468	24,581
$\eta_{1s}$ :	3,702	3,710	3,716	3,804
$\eta_{2s}$ :	0,101	0,090	0,092	0,098
$X_1$ :	0,501	0,540	0,380	0,341

Ähnliche Verhältnisse wie bei Be liegen auch bei Ne bzw.  $\text{Ne}_2$  vor. Man kann die 5 GO's beim FSGO-Modell so anordnen, daß nach Abb. 5 die Atom-eigenfunktionen des Ne approximiert werden oder aber sämtliche Orbitalzentren mit dem Ne-Kern zusammenfallen lassen, wodurch ein hochangeregter S-Zustand mit der Konfiguration  $1s^2, 2s^2, 3s^2, 4s^2, 5s^2$  vorliegen würde (Abb. 6). Dieser Vergleich wurde deshalb durchgeführt, weil festgestellt werden kann, ob die qualitativen Ergebnisse der FSGO-Methode, die zwar vom HF-Limit weit entfernt sind, trotzdem noch eindeutige Schlußfolgerungen zulassen. Die Brauchbarkeit wird nun dadurch bestätigt, daß man einen Energieunterschied von ca. 27 at. E. zugunsten der 1. Anordnung erhält. Man entnimmt aus Tab. 3, daß sich beim FSGO-Verfahren die Ionisierungsenergie auffallend schlecht ergibt. Das Effektivpotential der äußersten Elektronen ist somit viel zu klein.

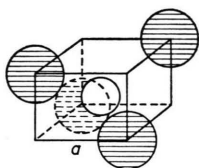


Abb. 5. Ne (Approximation der Atomeigenfunktionen).

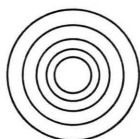


Abb. 6. Ne (hochangeregter S-Zustand).

Die Parameter  $\eta_p$  für Ne (Abb. 6) betragen: 24,4001; 1,5002; 0,8; 0,20502; 0,0503. Für Ne (Abb. 5) erhält man die Werte:  $\eta(1s) = 33,24004$ ;

$\eta(2) = 1,17$  und  $a = 0,538816$ . Die Wechselwirkung zweier Ne-Atome wird mit der FSGO-Methode genauso beschrieben wie bei He-He oder Be-Be. Man erhält eine Abstoßungskurve. Wegen der leichten Polarisierbarkeit der äußeren Elektronen ist auch hier der Wechselwirkungsbereich viel größer als bei He. Während beim He schon bei ca. 4 at. E. das Verhalten zweier nahezu isolierter Atome wiedergegeben wird, ist dies beim Ne erst bei ca. 9 at. E. der Fall, was aus Tab. 4 zu entnehmen ist.

Tab. 3. Vergleich der beiden Ne-Darstellungen mit dem HF-Wert.

$E_g$ :	FSGO (Abb. 6)	FSGO (Abb. 5)	HF-Wert	Experiment
$E_g$ :	97,547	124,3408	128,547	
$E_{\text{Ion}}$ :	2,045	0,09994		0,81

Tab. 4. Wechselwirkung zweier Ne-Atome.

$R_{\text{Ne-Ne}}$ :	3,0	5,0	7,0	8,0	9,0
$E_g$ :	246,86	247,61	247,83	247,97	248,09

Der Grundzustand von  $\text{B}_2$  ist ein Triplettzustand. Eine Behandlung des Moleküls mit dem FSGO-Verfahren kann deshalb nur über den angeregten Singulettzustand eine Aussage machen, da man diesen durch 2 verschiedene Anordnungsmöglichkeiten von 5 GO's darstellen kann. Ausgehend von der Konfiguration  $1s^2, 2s^2, 2p^1$  des B-Atoms wäre für die kovalente Bindung von  $\text{B}_2$  eine  $\sigma$ -Einfachbindung zu erwarten (Abb. 7). Die inzwischen auch von FROST bestätigten Resultate<sup>4</sup> zeigen, daß ein Abweichen von 20% des Gleichgewichtsabstands mit dieser Darstellung verbunden ist, was erfahrungsgemäß bei anderen FSGO-Rechnungen nicht vorkommt. Da B anderen Atomen gegenüber 3-wertig ist, müßte auch ein  $\text{B}_2$ -Molekül mit  $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung möglich



Abb. 7.  $\text{B}_2$  ( $\sigma^2$ -Einfachbindung).

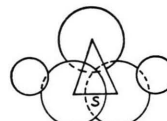
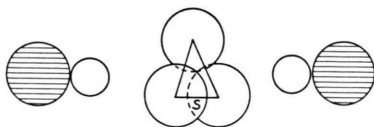


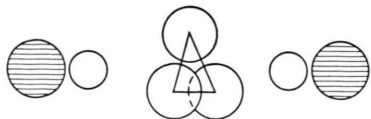
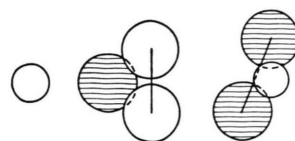
Abb. 8.  $\text{B}_2$  ( $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung).

sein (Abb. 8). Damit ein B-Atom eine Dreifachbindung eingehen kann, muß es zuerst in einen Quartettzustand angeregt werden, was auch für  $\text{BH}_3$  etc.

gilt. Nach der gewöhnlichen MO-Theorie müssen diese angeregten Zustände unter Anwendung der Hundschen Regel zu einem Triplettgrundzustand kombinieren, wie dies bei  $O_2$  der Fall ist. Da mit der FSGO-Methode nur der Singulettzustand darstellbar ist, kann diese Beschreibung von  $B_2$  nur näherungsweise gültig sein. Man erhält bei einem Abstand  $R_{B-B} = 3$  at. E. eine Gesamtenergie von  $-41,859$  at. E. mit einer  $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung, während die Einfachbindung nur  $-41,524$  at. E. ergibt. Im energietiefsten Fall ist der Bindungsabstand um 2% zu klein, bei einer Einfachbindung dagegen um 20% zu groß. Man kann somit das  $B_2$ -Molekül als schwache Dreifachbindung beschreiben, die man allerdings nicht mit der FSGO-Methode darstellen kann. Die  $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung von  $N_2$  wird nach Abb. 9 auf analoge Weise dargestellt.

Abb. 9.  $N_2$  ( $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung).

Die tiefste Gesamtenergie des  $N_2$  beträgt  $-95,712$  at. E. Die Berechnung durch die Autoren<sup>4</sup> hat bestätigt, daß die  $1s$ -Funktion von  $N_2$  besonders empfindlich ist, was bei anderen Fällen nicht beobachtet wurde. Wählt man  $\eta < 13,05$  oder  $\eta > 13,3$ , dann steigt die Gesamtenergie von  $-95,3$  auf ca.  $-92$  at. E. an. Der Gleichgewichtsabstand ist auch hier 2% kleiner als der gemessene Wert. Ausgehend von  $N_2$  ist vor allem die Behandlung von CO interessant, da die beiden Moleküle isoelektronisch sind, und das zweite durch eine Störung der Ladungssymmetrie aus dem ersteren hervorgeht. Damit gelangt man vom Idealtyp einer kovalenten Bindung zum Bereich einer Übergangsbindung mit schwach polarem Charakter. Entsprechend den experimentellen Daten (Bindungsabstand und Kraftkonstante) müßte man noch von einer überwiegenden Dreifachbindung sprechen können, da die Ladungssymmetrie nur schwach gestört ist (Abb. 10). Da mit der FSGO-Methode auch die  $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung (Abb. 11) darstellbar ist, dient dieses Beispiel auch als Test-

Abb. 10. CO ( $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung).Abb. 11. CO ( $\sigma^2\pi^4$ -Doppelbindung).

fall für die Leistungsfähigkeit eines Verfahrens mit minimalem Basissatz. Das Resultat fällt eindeutig zugunsten der Dreifachbindung aus:

	CO (III)	CO (II)
Abstand:	2,14	2,9 (Exp.: 2,132)
Gesamtenergie:	$-95,324$	$-94,150$

Auch hier zeigt es sich wieder, daß diejenige Anordnung der GO's den schlechtesten Gleichgewichtsabstand ergibt, die auch den Bindungstyp unzureichend darstellt. Die Tendenz einer Dreifachbindung von CO ist auch daran zu erkennen, daß das einsame Elektronenpaar am C-Atom an der Bindung beteiligt ist, wodurch die Unterscheidung zwischen Rumpf- und Bindungselektronen nicht mehr gegeben ist (Abb. 11).

Tab. 5. Vergleich  $B_2$ ,  $N_2$ , CO (III) und CO (II).

	$B_2$	$N_2$	CO(III)	CO(II)
$R_{AB}$ :	3,0	2,0	2,14	2,9
$E_g$ :	41,842	95,807	95,324	94,15
$X_B$ :	$\pm 0,321$	0,1299	0,1234	0,209
$Y_B$ :	0,3213	0,15	0,1425	0
$Z_B$ :	1,5	1,0	1,1	1,4002
$\eta_B$ :	0,152	0,38	0,365	0,079
$Z\ 1s$ :	0,0004	0	0	0
			2,147 (O)	2,9
$\eta\ 1s$ :	6,385	13,1002	9,24 (C)	9,7003
			17,32 (O)	18,1002
$Z_{\text{eins. Paar}}$ :	—	0,12	$-0,101$ (C)	0,68
			2,251 (O)	2,81
$\eta_{\text{eins. Paar}}$ :	—	0,45	0,31 (C)	0,32
		0,73 (O)	0,73 (O)	0,58

### III. Zusammenfassung

Diese Beispiele und die von FROST<sup>2,4</sup> behandelten Moleküle zeigen, daß die FSGO-Methode brauchbare Resultate bezüglich des Bindungscharakters und der Molekülgeometrie liefert. Durch die Bewegung der Orbitalzentren  $r_p$  im Raum und der Variation der von FROST<sup>2</sup> definierten Orbitalradien  $\varrho$  ( $\varrho = 1/\sqrt{\eta}$ ) kann man zwischen Orbitalen unterscheiden, die die gemeinsamen Elektronenpaare der Bindung darstellen und solchen, die zu den Atomrümpfen gehören. Die ersteren befinden sich bei kovalenter Bindung zwischen den Atomzentren und



wandern bei Zunahme des polaren Bindungscharakters zum elektronegativeren Atom. Dabei haben die Rechnungen ergeben, daß zwischen Orbitalradius und Bindungsabstand ein linearer Zusammenhang besteht, wie Abb. 12 zeigt, sofern die Anordnung

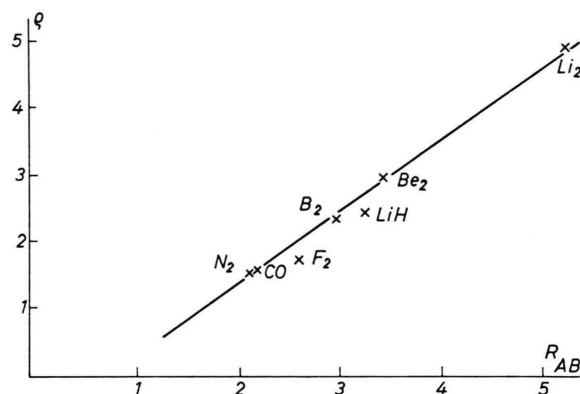


Abb. 12. Orbitalradius  $\rho$  in Abhängigkeit des Bindungsabstands  $R_{AB}$  (in at. E.).

der GO's die obige Unterscheidung erlaubt. Dies ist z. B. bei  $CO(II)$  nicht möglich, weshalb hier auch eine Ausnahme besteht. Die Orbitalradien der inneren Schalen, die an den Kernzentren lokalisiert sind, haben sich im Vergleich zu den Bindungsorbitalen als klein ergeben, und der Einfluß der einsamen Elektronenpaare auf die Bindung spielt nur in 2. Ordnung eine Rolle. Weil die FSGO-Methode zu Ergebnissen kommt, die eine Unterscheidung zwischen Bindungs- und Atomrumpfelektronen erlaubt, kann man berechtigterweise auch von einem FSGO-Modell sprechen. Für den Bindungstyp ist offenbar in 1. Ordnung die Lage der Bindungsorbitale charakteristisch und erst in 2. Ordnung der Orbitalradius. Es wurde deshalb versucht, zwischen Orbitalposition und Bindungsenergie durch die Definition einer Bindungsstärke einen Zusammenhang herzustellen \*\*:

$$B = \frac{\sum^n i(n R/2 - R G^i)}{R/2}.$$

Ein Orbital, das sich in der Mitte von A und B befindet, liefert zur Bindungsstärke den Beitrag 1, wenn es sich in A oder B befindet, den Beitrag 0.

Man sieht, daß näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen Bindungsstärke und Bindungsenergie existiert. Die Gerade (Abb. 13) zeigt den stetigen Übergang zwischen kovalenter Bindung  $A:B$ , auf die zunächst das Gebiet der Übergangsbinding  $A^-:B^+$  folgt, und der Ionenbindung  $[A]^- [B]^+$ . Das  $B_2$ -Molekül als Dreifachbindung paßt nicht in die Gerade. Die Ursache dafür ist, daß  $B_2$  im Grundzustand ein Triplett und die Bindungsenergie noch sehr unsicher ist.

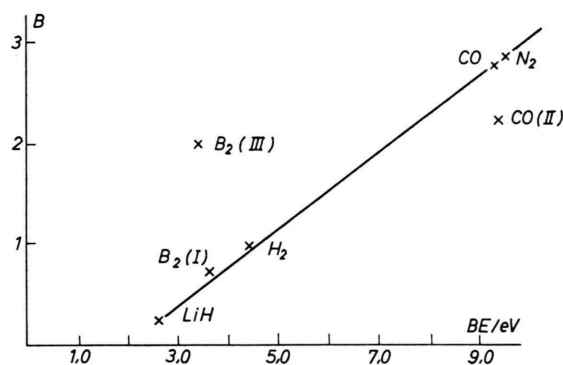


Abb. 13. Bindungsstärke  $B$  in Abhängigkeit von der Bindungsenergie  $BE$  (nach Herzberg).

Mit dem FSGO-Verfahren hat man seit der ersten Arbeit von FROST<sup>2</sup> von 1967 nur sehr kleine Moleküle berechnet. Dies galt jedoch in erster Linie dem Zweck, ein „anschauliches Modell“ für die chemische Bindung zu erhalten, und das Verfahren an kleineren Systemen zu testen. Da man für kleine Moleküle seit längerer Zeit Verfahren kennt, die wesentlich bessere Energiewerte liefern, aber für die großen Systeme wegen der langen Rechenzeiten nicht anwendbar sind, soll die FSGO-Methode vor allem als Ausgangspunkt für große Moleküle dienen. Diese kann man sich aus Atomrümpfen und Bindungen zusammengesetzt denken, wozu man allerdings Informationen über die geeigneten Parameter der Funktionen braucht, die man andererseits nur über genaue Untersuchungen an kleineren Systemen erhalten kann.

Für die vielen Hinweise und Diskussionen möchte ich Herrn Prof. Dr. H. PREUSS und Herrn Dr. JANOSCHEK danken. Von Herrn Dr. JANOSCHEK stammt auch der Vorschlag, eine Bindungsstärke zu definieren.

<sup>1</sup> H. PREUSS, Z. Naturforsch. **11a**, 823 [1956].

<sup>2</sup> A. FROST, J. Chem. Phys. **47**, 3707 [1967].

<sup>3</sup> H. PREUSS, Mol. Phys. **8**, 157 [1964].

<sup>4</sup> Vgl. M. JÜNGEN, Theor. Chim. Acta **22**, 255 [1971].

<sup>5</sup> S. CHU u. A. FROST, J. Chem. Phys. **54**, 760 [1971].

<sup>6</sup> S. FRAGA u. B. RANSIL, J. Chem. Phys. **36**, 1127 [1962].

<sup>7</sup> A. COULSON, Die chemische Bindung, Oxford University Press, Oxford 1961, S. 102.

<sup>8</sup> COTTON-WILKINSON, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 236.

\*\* Einsetzen:  $n$  = Anzahl der Gauß-Orbitale,  $RG$  = Position der Orbitale,  $R$  = Gleichgewichtsabstand.