

Das ν_1/ν_3 -Frequenzen-Verhältnis bei tetraedrischen Oxoanionen der Hauptgruppenelemente und die Schwingungseigenschaften von Xenon-Tetroxid

ENRIQUE J. BARAN

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

(Z. Naturforsch. 27 a, 1000—1004 [1972]; eingegangen am 24. Januar 1972)

*The ν_1/ν_3 Frequency Ratio in Tetrahedral Oxoanions of The Main Group Elements
and the Vibrational Properties of Xenon Tetroxide*

In an earlier work we have theoretically derived and explained certain rules relating the ν_1/ν_3 frequency ratio of tetrahedral oxoanions of the transition metals with some basic properties of the anions. It is now demonstrated that these rules are also valid for oxoanions of the main group elements of the periodic system. Applying these and other relations it was possible to predict the value of the symmetric stretching frequency $\nu_1(A_1)$ of xenon tetroxide. Some vibrational properties of XeO_4 (force constants, mean amplitudes of vibration, the Coriolis coupling constant and the bond order) are also calculated and compared with those of related species.

I. Über das ν_1/ν_3 -Frequenzen-Verhältnis bei tetraedrischen Oxoanionen der Hauptgruppenelemente

Vor einiger Zeit haben wir verschiedene allgemeine Regeln formuliert, mit denen man den Wert des ν_1/ν_3 Frequenzen-Verhältnisses bei tetraedrischen Chalkogenoanionen der Übergangselemente bestimmen kann. Diese Regeln wurden auch theoretisch interpretiert¹. Sie geben Zusammenhänge zwischen der relativen Lage der symmetrischen $\nu_1(A_1)$ -, der antisymmetrischen $\nu_3(F_2)$ -Valenzschwingung und einigen fundamentalen Eigenschaften der Anionen. Wir wollen sie hier nochmals zusammenfassen:

1. Für Ionen, die der gleichen Gruppe des Periodensystems angehören und die gleiche Ladung besitzen, wächst das ν_1/ν_3 -Verhältnis mit zunehmender Masse des Zentralatoms.
2. Für ein gegebenes Zentralatom steigt das ν_1/ν_3 -Verhältnis mit der Zunahme der totalen Ladung des Anions.
3. Im Falle von isoelektronischen Anionen, bei denen die Masse des Zentralatoms ungefähr konstant bleibt, steigt ν_1/ν_3 auch mit zunehmender Ladung des Anions.
4. Das ν_1/ν_3 -Verhältnis bleibt ungefähr konstant, wenn man Ionen der gleichen Periode mit gleicher Ladung und annähernd gleicher Masse vergleicht.

5. Bei Chalkogenoanionen des Typs XY_4^{n-} ($\text{X} = \text{Metallatom}$; $\text{Y} = \text{O, S oder Se}$) sinkt der Wert des ν_1/ν_3 -Verhältnisses mit der Abnahme des M_X/M_Y -Massenverhältnisses.

Für den speziellen Fall von T_d -Oxoanionen mit d^0 -Elektronenkonfiguration haben KREBS und MÜLLER² schon früher ähnliche Zusammenhänge gefunden. Auch GRIFFITH³ hat auf gewisse Beziehungen zwischen ν_1/ν_3 und der Masse bzw. Oxidationszahl des Zentralatoms bei verschiedenen Oxoanionen hingewiesen, jedoch seine Beobachtungen nicht näher begründet.

Nun lag es nahe, solche Regeln auch bei Oxoanionen der Hauptgruppenelemente zu erwarten. Da aber bei den Hauptgruppenelementen die Vielfältigkeit an Oxidationsstufen, die die Übergangselemente charakterisiert, nicht vorhanden ist, können bei diesen Ionen nur einige der oben erörterten Regeln Anwendung finden.

Tab. 1. ν_1/ν_3 -Frequenzen-Verhältnis für Chalkogenoanionen der Hauptgruppenelemente.

Anion	ν_1/ν_3	Literatur
PO_4^{3-}	0,92	4
AsO_4^{3-}	1,00	4
SO_4^{2-}	0,89	4
SeO_4^{2-}	0,96	4
ClO_4^-	0,83	4
BrO_4^-	0,90	5, 6
IO_4^-	0,93	6, 7
AsS_4^{2-}	0,92	4
SbS_4^{2-}	0,96	4
PS_4^{3-}	0,74	8

Reprint requests to Dr. E. J. BARAN, Facultad de Ciencias Exactas, Calle 47 Esq 115, La Plata, Argentina.



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.

Aus Tab. 1 sind die ν_1/ν_3 -Werte für verschiedene dieser Anionen zu entnehmen. Es zeigt sich, daß alle Regeln, die man bei diesen Spezies überhaupt anwenden kann (also die Regeln 1, 3 und 5), ebenfalls gültig sind. Regel 1 gilt für die Ionen Phosphat-Arsenat, Sulfat-Selenat und Perchlorat-Perbromat-Perjodat, und Regel 3 für die Reihen Perchlorat-Sulfat-Phosphat und Perbromat-Selenat-Arsenat. Auch Regel 5 läßt sich durch die Paare $\text{PO}_4^{3-} - \text{PS}_4^{3-}$ und $\text{AsO}_4^{3-} - \text{AsS}_4^{3-}$ bestätigen.

II. Über die Grundschnwingungen von XeO_4

Die Schwingungseigenschaften von Xenontetroxid sind bis jetzt noch nicht eingehend diskutiert worden. SELIG und Mitarb.⁹ haben lediglich ein IR-Spektrum aufgenommen und eine tetraedrische Struktur für dieses Molekül angenommen. Dies wurde später durch Elektronendiffraktions-Untersuchungen bestätigt¹⁰.

Mit den IR-Spektren allein kann man aber nur Information über die Lage der beiden F_2 -Schwingungen [antisymmetrische Valenzschwingung (ν_3) und antisymmetrische Deformationsschwingungen (ν_4)] des Tetraeders erhalten⁹. Da bis heute noch keine Raman-Messungen durchgeführt wurden, gibt es noch keine experimentellen Beweise über die Lage der zwei anderen Schwingungen [d. h. der symmetrischen Valenzschwingung $\nu_1(\text{A}_1)$ und der symmetrischen Deformationsschwingung $\nu_2(\text{E})$], die nur Raman-aktiv sind. Vor einiger Zeit hat YERANOS¹¹ durch Übertragung von Kraftkonstanten anderer Moleküle das Schwingungsspektrum von XeO_4 berechnet. Yeranos erhielt für die ν_1 -Schwingung einen Wert von 906 cm^{-1} . Betrachtet man diesen Wert oder das sich daraus ergebende ν_1/ν_3 -Verhältnis (1,03) im Vergleich zu dem der anderen Oxoverbindungen, die auf Tab. 1 zusammengestellt sind, so kann man sofort erkennen, daß XeO_4 nicht die oben aufgestellte Regel 3 erfüllt, da ν_1/ν_3 beim XeO_4 kleiner als beim isoelektronischen IO_4^- sein sollte. Dies bedeutet also, daß auch beim XeO_4 , ν_1 kleiner als ν_3 sein müßte.

Deswegen haben wir versucht, durch weitere Überlegungen einen genaueren Wert für die ν_1 -Schwingung abzuschätzen und diesen eindeutig zu begründen. Einen ersten Anhaltspunkt für unsere weiteren Überlegungen lieferte der Vergleich der ν_1 -Werte von tetraedrischen XY_4 -Ionen mit denjenigen von entsprechenden pyramidenförmigen XY_3 -Ionen. Wie

aus Tab. 2 deutlich hervorgeht, liegen diese Werte bei beiden Ionen-Sorten im gleichen Bereich. Auch bei diesem Vergleich erscheint der von Yeranos berechnete Wert als zu hoch. Nach Tab. 2 sollte man erwarten, daß derselbe bei ungefähr $770 - 800 \text{ cm}^{-1}$ liegen sollte. Dieser Wert würde auch ein ν_1/ν_3 -Verhältnis liefern, das gut mit den Erwartungen übereinstimmt.

Tab. 2 $\nu_1(\text{A}_1)$ -Werte (in cm^{-1}) für pyramidenförmige XY_3 -Spezies und die entsprechenden XY_4 -tetraedrischen Spezies (Literatur: vgl. 4 und Tabelle 1).

XY_3 -Ion	$\nu_1(\text{A}_1)$	XY_4 -Ion	$\nu_1(\text{A}_1)$
ClO_3^-	932	ClO_4^-	928
BrO_3^-	805	BrO_4^-	798
IO_3^-	790	IO_4^-	793
SO_3^{2-}	967	SO_4^{2-}	981
SeO_3^{2-}	810	SeO_4^{2-}	837
XeO_3	780	XeO_4	?

Um den ν_1 -Wert noch besser zu begrenzen, haben wir noch eine Betrachtung gemacht, die wir in Tab. 3 schematisch wiedergeben. Man sieht, daß, wenn man für XeO_4 einen ν_1/ν_3 -Wert von 0,91 annimmt, XeO_3 sich zu XeO_4 genau so wie IO_3^- zu IO_4^- verhält, und auch XeO_4 zu IO_4^- genau so wie XeO_3 zu IO_3^- . Ein Wert von 0,91 für ν_1/ν_3 bedeutet, daß ν_1 gleich 800 cm^{-1} ist.

Tab. 3. Schwingungsverhältnisse für Oxide und Oxoanionen des Jods und Xenons.

$\Delta = 0,03$			
IO_3^-	←	IO_4^-	
(0,96)		(0,93)	
$\Delta = 0,02$			
↑		↓	$\Delta = 0,02$
XeO_3	XeO	←	XeO XeO_4
(0,94)		$\Delta = 0,03$	(0,91)

Nach diesen Überlegungen, die durch die im nächsten Abschnitt durchgeführten Berechnungen bestätigt werden, ergeben sich für die Grundschnwingungen des Xenontetroxids die in Tab. 4 zusammengestellten Werte. Dabei haben wir die Annahme

Tab. 4. Grundschnwingungen von XeO_4 (in cm^{-1});
a vgl. Text.

$\nu_1(\text{A}_1)$	$\nu_2(\text{E})$	$\nu_3(\text{F}_2)$	$\nu_4(\text{F}_2)$
800 ^a	306 ^a	877	306

gemacht, daß $\nu_2 \approx \nu_4$ ist, was auch bei einigen anderen T_d -Oxiden und Oxoanionen angenommen wird⁴.

III. Die Schwingungseigenschaften von XeO_4

Um die in Tab. 4 angegebenen Werte zu bestätigen, war es wichtig, einige Schwingungseigenschaften zu berechnen, um zu sehen, ob diese auch die allgemeinen Erwartungen im Vergleich zu anderen T_d -Oxoverbindungen erfüllen.

a) Berechnung von Kraftkonstanten mit einem modifizierten Valenzkraftfeld (MVKF)

Für die Berechnung von Kraftkonstanten haben wir ein modifiziertes Valenz-Kraftfeld (diagonale F-Matrizen) angenommen, das hier wegen des schweren Zentralatoms sicher eine gute Näherung darstellt^{4, 12}. Dabei wurden die Kraftkonstanten als Lösung der Säkulargleichung:

$$\det |\mathbf{GF} - \lambda \mathbf{E}| = 0$$

berechnet. Hierbei wurde mit folgenden Energie-Matrizen gerechnet.:

$$\begin{aligned} A_1: F_{11} &= f_d + 3 f_{dd}, & G_{11} &= \mu_y, \\ E: F_{22} &= f_a - 2 f_{aa}, & G_{22} &= 3 \mu_y, \\ F_2: F_{33} &= f_d - f_{dd}, & G_{33} &= 4/3 \mu_x + \mu_y, \\ &F_{34} = 0, & G_{34} &= -8/3 \mu_x, \\ &F_{44} = f_a, & G_{44} &= 16/3 \mu_x + 2 \mu_y. \end{aligned}$$

Wir haben Rechnungen mit verschiedenen ν_1 -Werten durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß man die vernünftigsten Kraftkonstanten erhält, wenn man für diese Schwingung Werte zwischen 795 und 810 cm^{-1} annimmt. Aus Tab. 5 sind die berechneten Kraftkonstanten zu entnehmen, die wir mit den Frequenzdaten von Tab. 4 ermittelt haben. Die Werte erscheinen durchaus vernünftig und lassen sich auch gut mit denjenigen vergleichen, die wir früher⁶ (und kürzlich auch SIEBERT⁷) für das isoelektronische IO_4^- berechnet haben (vgl. Tab. 5).

Tab. 5. Kraftkonstanten (in $\text{mdyn}/\text{\AA}$) für XeO_4 und IO_4^- unter Anwendung eines modifizierten Valenzkraftfeldes.

	f_d	f_{dd}	f_a	f_{aa}
XeO_4	6,16	-0,04	0,34	0,02
IO_4^-	5,87	0,02	0,35	0,06

Berechnet man die Kraftkonstanten mit dem Wert 906 cm^{-1} , den Yeranov für ν_1 angibt, so erhält man folgende Kraftkonstanten: f_d : 6,58; f_{dd} : 0,38; f_a : 0,34 und f_{aa} : 0,02 $\text{mdyn}/\text{\AA}$. Man sieht sofort, daß sich diese Werte nicht so gut mit denjenigen des IO_4^- -Ions vergleichen lassen. Vor allem erscheint der Wert von f_d als zu hoch. Aber besonders erscheint der hohe Wert der f_{dd} -Kopplungskonstante als nicht sinnvoll. Man hat nämlich beobachtet, daß beim Übergang von einem Anion zu einem anderen isoelektronischen Anion mit höher geladenem Zentralatom die f_d -Werte ansteigen, die f_{dd} -Werte aber immer abnehmen (vgl. z. B.¹²). Interessant ist auch noch die Tatsache, daß sich beim XeO_4 ein negativer Wert für f_{dd} ergibt, was für XY_4 -Verbindungen nicht üblich ist. Auch unter allen bis jetzt berechneten XY_3 -Verbindungen weist nur das XeO_3 einen negativen f_{dd} -Wert auf¹³. Dieses Verhalten kann man vielleicht als weiteren Beweis für die Gültigkeit der von uns vorgenommenen Vergleiche zwischen XY_4 - und XY_3 -Spezies (Tab. 2 und 3) ansehen.

Weiterhin haben wir die Potentialenergieverteilung für XeO_4 berechnet. Die Ergebnisse sind aus Tab. 6 zu entnehmen.

Tab. 6. Potentialenergieverteilung für die Grundschrwingungen von XeO_4 (für Valenzkraftfeld mit $F_{ij}=0$ mit $i \neq j$).

	f_d	f_{dd}	f_a	f_{aa}
ν_1	1,02	-0,02	0,00	0,00
ν_2	0,00	0,00	1,18	-0,18
ν_3	0,98	0,01	0,01	0,00
ν_4	0,01	0,00	0,99	0,00

b) Berechnung von Kraftkonstanten unter Heranziehung einiger Näherungsverfahren zur Lösung des $n=2$ -Problems

Zur Lösung des Säkulargleichungsproblems der Ordnung $n=2$, wo eine Valenz- und eine Deformationsschwingung miteinander gekoppelt ist (in diesem Fall die F_2 -Rasse), wurden verschiedene Näherungsmethoden vorgeschlagen. Wir wollen hier zwei dieser Methoden zur Abschätzung von Symmetriekraftkonstanten verwenden. Wie schon in einer früheren Arbeit⁶ haben wir die „L-Matrix-Methode“ von MÜLLER¹⁴⁻¹⁶ und die P.E.D.-Methode^{17, 18} benutzt. Aus Tab. 7 sind die Symmetriekraftkonstanten, die man mit beiden Näherungsverfahren erhält, und diejenigen, die bei Anwendung des modifizierten Valenzkraftfeldes berechnet wurden, zu entnehmen.

men. Alle erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit denjenigen überein, die wir früher unter Anwendung der gleichen Näherungen für das IO_4^- -Ion berechnet haben⁶ (z.B. berechnet sich für das IO_4^- unter Anwendung der P.E.D.-Methode F_{11} : 5,88; F_{12} : 0,05 und F_{22} : 0,35 mdyn/Å).

Tab. 7. Symmetriekraftkonstanten von XeO_4 für das $n=2$ -Problem (in mdyn/Å).

	MVKF	P.E.D.-Meth. ¹⁷	L-Matrix-Meth. ¹³⁻¹⁵
$F_{11}(F_2)$	6,20	6,23	6,26
$F_{12}(F_2)$	0,00	0,05	0,10
$F_{22}(F_2)$	0,35	0,35	0,35

c) Bindungsordnung

Mit dem Wert 6,16 mdyn/Å für die Valenzkraftkonstante von XeO_4 haben wir den Bindungsgrad nach SIEBERT⁴ berechnet und den Wert 1,74 erhalten. Das IO_4^- liefert bei gleicher Berechnung den Wert 1,67, d. h., daß sich beim Übergang von IO_4^- zum XeO_4 der Bindungsgrad etwas erhöht und die Bindung stärker wird. Dies entspricht der Erwartung, da gewöhnlich bei isoelektronischen Ionen sowohl die Valenzkraftkonstante als auch der Bindungsgrad mit zunehmender Ladung des Zentralatoms steigen (vgl. z.B.¹⁹). Die sehr ähnlichen Werte zeigen auch, daß die Bindungsverhältnisse im Xenontetroxid sehr wahrscheinlich denen im isoelektronischen und isostrukturellen IO_4^- entsprechen (diese Annahme wurde früher schon in allgemeiner Weise für andere Xenon-Verbindungen formuliert²⁰). Wie erwartet, ist auch die Xe-O-Bindung mit 1,736 Å¹⁰ kürzer als die I-O-Bindung (1,775 Å)²¹.

d) Mittlere Schwingungsamplituden und Coriolis-Kopplungskonstante

Die mittleren Schwingungsamplituden ($u_{\text{Xe-O}}$ und $u_{0\dots0}$) wurden für eine Temperatur von 298 °K mit folgenden Gleichungen¹⁵

$$u_{\text{Xe-O}}^2 = 1/4 [\Sigma_{11}(A_1) + 3 \Sigma_{33}(F_2)],$$

$$u_{0\dots0}^2 = 1/3 [2 \Sigma_{11}(A_1) + 1/3 \Sigma_{11}(E) + 2 \Sigma_{11}(F_2) + 1/2 \Sigma_{22}(F_2) + 2 \Sigma_{12}(F_2)]$$

berechnet. Die dazugehörenden Σ -Matrix-Elemente wurden mit den Formeln, die sich aus der Näherung $L_{12}=0$ ergeben^{15, 16}, ermittelt. Wir erhielten für $u_{\text{Xe-O}}$ einen Wert von 0,038 Å und für $u_{0\dots0}$ einen von 0,076 Å. Beide Werte stimmen gut mit denen des IO_4^- überein (0,039 und 0,078 Å)⁶. Yeranós hatte bereits früher mit seinen eigenen Frequenzdaten folgende Werte für die mittleren Schwingungsamplituden erhalten: $u_{\text{Xe-O}}=0,037$ und $u_{0\dots0}=0,074$ Å²². Wie man sieht, sind diese etwas kleiner als die, die sich mit unseren Frequenzdaten ergeben, liegen aber trotzdem noch gut im Erwartungsbereich. Experimentell wurden folgende Daten ermittelt¹⁰: $u_{\text{Xe-O}}=0,047$; $u_{0\dots0}=0,087$ Å; beide Werte scheinen zu groß zu sein (bei keiner T_4 -Spezies konnten bisher so hoch liegende Werte gefunden werden²³).

Der Wert für die Coriolis-Kopplungskonstante $\zeta_1(F_2 \times F_2)$ wurde mit folgender Formel erhalten¹⁵:

$$\zeta_1(F_2 \times F_2) = \frac{-\mu_0(F_{11} + 2F_{12} + F_{22})}{\lambda_1 - \lambda_2} + \frac{\lambda_1 + \frac{1}{2}\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}.$$

Hier wurden die Symmetriekraftkonstanten, die wir nach der P.E.D.-Methode erhielten (vgl. Tab. 7), eingesetzt. Der erhaltene Wert 0,16 ist etwas kleiner als derjenige, den wir für das IO_4^- berechnet haben (0,17)⁶ (in Übereinstimmung mit der bekannten Massenabhängigkeit der Coriolis-Kopplungskonstanten^{15, 24-29}).

Zusammenfassend kann man sagen, daß die vorgeschlagenen Grundschnungen für XeO_4 , die sich in das allgemeine Verhalten der tetraedrischen Oxoverbindungen der Hauptgruppenelemente gut einordnen, auch vernünftige Werte für die Schwingungseigenschaften der Substanz liefern. Es ist zu erwarten, daß dieser Beitrag als Anregung zur Messung des Raman-Spektrums von XeO_4 dient.

Alle Rechnungen wurden mit einem IBM 360-Computer durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. P. J. AYMÓNINO danke ich für seine großzügige Unterstützung und sein Interesse. Herrn Lic. R. VERONESI gilt mein Dank für seine Mithilfe bei einigen Berechnungen. Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

¹ A. MÜLLER, E. J. BARAN u. P. J. AYMÓNINO, Anal. Asoc. Quím. Argent. **56**, 85 [1968].

² B. KREBS u. A. MÜLLER, Z. Chem. **7**, 243 [1967].

³ W. P. GRIFFITH, J. Chem. Soc. A **1966**, 1467.

⁴ H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.

⁵ E. H. APPELMAN, Inorg. Chem. **8**, 223 [1969].

- ⁶ E. J. BARAN, P. J. AYMONINO u. A. MÜLLER, *Anales Asoc. Quim. Argent.* **58**, 71 [1970].
- ⁷ H. SIEBERT u. G. WIEGHARDT, *Spectrochim. Acta London* **27 A**, 1677 [1971].
- ⁸ M. J. F. LEROY, G. KAUFMANN, A. MÜLLER u. H. W. ROESKY, *C. R. Acad. Sci. Paris* **267** [Serie C], 563 [1968].
- ⁹ H. SELIG, H. H. CLAASSEN, C. L. CHERNIK, J. G. MALM u. J. L. HUSTON, *Science* **143**, 1322 [1964].
- ¹⁰ G. GUNDERSON, K. HEDBERG u. J. L. HUSTON, *J. Chem. Phys.* **52**, 812 [1970].
- ¹¹ W. A. YERANOS, *Bull. Soc. Chim. Belges* **74**, 414 [1965].
- ¹² A. MÜLLER u. B. KREBS, *J. Mol. Spectr.* **24**, 180 [1967].
- ¹³ A. MÜLLER, B. KREBS u. C. J. PEACOCK, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 1024 [1968].
- ¹⁴ A. MÜLLER u. C. J. PEACOCK, *Z. Chem.* **8**, 69 [1968].
- ¹⁵ A. MÜLLER, *Z. Phys. Chem. Leipzig* **238**, 116 [1968].
- ¹⁶ C. J. PEACOCK u. A. MÜLLER, *J. Mol. Spectr.* **26**, 454 [1968].
- ¹⁷ H. J. BECHER u. K. BALLEIN, *Z. Physik. Chem. N.F.* **54**, 302 [1967].
- ¹⁸ M. PFEIFFER, *Z. Physik. Chem. N.F.* **61**, 253 [1968].
- ¹⁹ A. MÜLLER u. B. KREBS, *Spectrochim. Acta London* **23 A**, 1591 [1967].
- ²⁰ D. S. ÜRCH, *Nature* **203**, 403 [1964].
- ²¹ A. KÁLMÁN u. D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Crystallogr. Copenhagen* **B 26**, 1782 [1970].
- ²² W. A. YERANOS, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 618 [1968].
- ²³ A. MÜLLER u. S. J. CYVIN, *J. Mol. Spectr.* **26**, 315 [1968].
- ²⁴ S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL, B. N. CYVIN, L. A. KRISTIANSEN u. E. MEISINGSETH, *J. Chem. Phys.* **40**, 96 [1964].
- ²⁵ S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL, B. N. CYVIN u. E. MEISINGSETH, *Z. Naturforsch.* **19 a**, 780 [1964].
- ²⁶ A. MÜLLER u. B. KREBS, *Mol. Physics* **12**, 517 [1967].
- ²⁷ A. MÜLLER, B. KREBS u. S. J. CYVIN, *Naturwiss.* **55**, 34 [1968].
- ²⁸ A. MÜLLER, B. KREBS u. S. J. CYVIN, *Mol. Physics* **14**, 491 [1968].
- ²⁹ R. KEBABCIOGLU u. A. MÜLLER, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 1310 [1968].

Einfache lokalisierte Orbitale für die Moleküle CH₄, NH₃ und H₂O

J. KRELL, CH. ZUHRT und L. ZÜLICHE

Zentralinstitut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
DDR-1199 Berlin-Adlershof

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1004—1011 [1972]; eingegangen am 5. Februar 1972)

Simple Localized Orbitals for the Molecules CH₄, NH₃ and H₂O

Results of ab-initio bond-orbital calculations for the molecules CH₄, NH₃ and H₂O are reported. The orthonormal localized orbitals for inner shells, lone pairs and bonds are compared with the corresponding localized SCF orbitals and discussed with respect to their dependence upon the basis functions and the hybridization as well as to their transferability. According to present experience, application of the bond-orbital approach in the theoretical determination of conformational energies is particularly promising.

Einleitung

In den letzten Jahren hat man sich verstärkt darum bemüht, gesättigte Moleküle dem chemischen Bilde entsprechend durch Elektronenpaare in lokalisierten Bindungen, inneren Schalen usw. zu beschreiben, vor allem im Zusammenhang mit Untersuchungen der Elektronenkorrelation und des Problems der Transferabilität lokalisierter Ladungsverteilungen. Es sind verschiedene Methoden für die Transformation von kanonischen delokalisierten SCF-Orbitalen in lokalisierte Orbitale entwickelt worden¹ (indirekte Lokalisierung); ferner wurden Verfahren vorgeschlagen, die unmittelbar lokalisierte SCF-Orbitale liefern² (direkte Lokalisierung). Da alle diese Prozeduren die Durchführung einer SCF-Näherung für das jeweils betrachtete molekulare

System (Berechnung der molekularen Integrale, Lösung der SCF-Gleichungen) erfordern bzw. voraussetzen, sind sie verhältnismäßig aufwendig. Die Bestrebungen gehen deshalb dahin, weniger komplizierte Methoden zu finden, um ab initio oder halbempirisch lokalisierte Orbitale bestimmen zu können³.

Die einfachste sinnvolle Beschreibung lokalisierter Einfachbindungen im Rahmen eines Einelektronmodells erhält man durch Bond-Orbitale; die Elektronen der inneren Schalen und einsamer Elektronenpaare besetzen Orbitale bzw. Hybridorbitale der Atome. Es gibt Hinweise darauf, daß solche bereits in den Anfängen der Quantenchemie⁴ benutzten Ansätze zumindest für bestimmte Problemstellungen genügend genaue Elektronendichteverteilungen liefern und daß darüber hinaus der Polaritätsparameter einer Bindung unter bestimmten Voraussetzungen von einem Molekül zum anderen transferiert werden kann. Die sich hierdurch für praktische Berechnun-

Sonderdruckanforderungen an Dr. L. ZÜLICHE, Abt. Theoretische Chemie, Zentralinstitut für Physikalische Chemie, Deutsche Akademie der Wissenschaften, DDR-1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5.