

- ⁶ E. J. BARAN, P. J. AYMONINO u. A. MÜLLER, *Anales Asoc. Quím. 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. MEISINGETH, *J. Chem. Phys.* **40**, 96 [1964].
- ²⁵ S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL, B. N. CYVIN u. E. MEISINGETH, *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.



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.

gen eröffnenden Aussichten haben ein erneutes Interesse an diesen einfachen Näherungen hervorgerufen.

Die vorliegende Arbeit berichtet über Resultate von ab-initio-Bond-Orbital-Berechnungen für die Moleküle CH₄, NH₃ und H₂O und stellt einen Satz von Polaritätsparametern für die Bindungen C–H, N–H und O–H zur Verfügung⁵. Die erhaltenen orthogonalen lokalisierten Orbitale für Bindungen, einsame Elektronenpaare und innere Schalen werden hinsichtlich ihrer Güte, Anwendungsmöglichkeiten und Transferabilität diskutiert; zum Vergleich dienen entsprechende (Minimalbasis-) SCF-Näherungen.

1. Bond-Orbital-Berechnungen für CH₄, NH₃ und H₂O

In der Bond-Orbital-Näherung wird für ein gesättigtes Molekül eine approximative Wellenfunktion als antisymmetrisches Produkt von Einelektronfunktionen angesetzt, die man nach den folgenden Vorschriften aus einer Minimalbasis von Atomorbitalen χ gewinnt:

1. Die Orbitale $\chi^{(is)}$ der inneren Schalen der Atome bleiben unverändert.

2. Aus den Valenzorbitalen der Atome werden in geeigneter Weise orthonormierte Hybridorbitale u gebildet, so daß in Richtung jeder von einem Atom A ausgehenden Einfachbindung ein Hybrid $u_A^{(b)}$ orientiert ist; zu gleichen Atomen gerichtete Hybride seien untereinander äquivalent (d. h., sie lassen sich durch Drehungen oder Spiegelungen ineinander überführen). Man erhält auf diese Weise zwei Kategorien von Hybriden⁶: Bindungshybride $u^{(b)}$ und nicht an Bindungen beteiligte Hybride $u^{(lp)}$.

3. Für jedes Paar von Atomen A und B, zwischen denen eine Einfachbindung besteht, werden die beiden in Richtung der Kernverbindungsline A–B orientierten Hybride $u_A^{(b)}$ und $u_B^{(b)}$ zu Bond-Orbitalen (BO)

$$\eta_{AB} = c(u_A^{(b)} + \lambda_{AB} u_B^{(b)}) \quad (1)$$

kombiniert; der Parameter λ_{AB} ist ein Maß für die Polarität der Bindung A–B, c bezeichnet einen Normierungsfaktor. Die so erhaltenen Funktionen $\chi^{(is)}$, $u^{(lp)}$ und η beschreiben näherungsweise die inneren Schalen bzw. die einsamen Elektronenpaare bzw. die Bindungen des Moleküls und werden von je zwei Elektronen mit antiparallelen Spins besetzt.

Eine Eindeterminanten-Wellenfunktion aus doppelt besetzten Orbitalen ist invariant gegenüber linearen Transformationen dieser Orbitale untereinander. Es ist zweckmäßig, von den nichtorthogonalen Orbitalen $\{\chi^{(is)}, u^{(lp)}, \eta\}$ zu orthogonalen Orbitalen überzugehen, indem man zuerst die Funktionen $u^{(lp)}$ und η auf den unveränderten $\chi^{(is)}$ orthogonalisiert und anschließend aus den dabei erhaltenen $\bar{u}^{(lp)}$ und $\bar{\eta}$ zusammen mit den $\chi^{(is)}$ orthogonale Symmetriorbitale ψ bildet, die irreduzible Darstellungen der Symmetriegruppe des Moleküls induzieren⁷:

$$\psi = [\chi^{(is)}, \bar{u}^{(lp)}, \bar{\eta}] \mathbf{T} \quad (2)$$

(in Matrixschreibweise), wobei die Transformationsmatrix $\mathbf{T} \equiv \mathbf{T}(\lambda_{AB}, \dots)$ von den Polaritätsparametern der Bond-Orbitale abhängt. Der mit der Determinante

$$\tilde{\Psi} = \det \{\psi_1 \alpha \psi_1 \beta \psi_2 \alpha \psi_2 \beta \dots \psi_{N/2} \alpha \psi_{N/2} \beta\} \quad (3)$$

gebildete Erwartungswert der Gesamtenergie des Systems ist eine Funktion der Parameter λ_{AB}, \dots , seine Minimierung ergibt deren optimale Werte λ_{AB}^0, \dots .

Mehr als die delokalisierten Molekülorbitale $\psi^0 \equiv \psi(\lambda_{AB}^0, \dots)$, die gewisse Näherungen für die SCF-Orbitale sind, interessieren hier orthonormale *lokalisierte* Orbitale, die den inneren Schalen, den einsamen Elektronenpaaren und den Bindungen zuzuordnen sind. Wir gewinnen sie aus dem nichtorthogonalen Satz $\{\chi^{(is)}, \bar{u}^{(lp)}, \bar{\eta}^0\}$ durch symmetrische Orthogonalisierung⁸:

$$\Theta = [\chi^{(is)}, \bar{u}^{(lp)}, \bar{\eta}^0] \mathbf{S}^{-1/2}, \quad (4)$$

wobei \mathbf{S} die Matrix der Überlappungsintegrale der Funktionen $\chi^{(is)}$, $\bar{u}^{(lp)}$ und $\bar{\eta}^0$ bezeichnet. Die symmetrisch orthogonalisierten Orbitale Θ (OBLO⁹) haben die besondere Eigenschaft, so wenig, wie mit der Orthogonalitätsforderung vereinbar ist, von den ursprünglichen nichtorthogonalen Orbitalen abzuweichen¹⁰.

Wir spezialisieren nun diese Bond-Orbital-Konzeption auf Systeme des Typs AH_n mit Elementen A der ersten Periode und $n = 2, 3, 4$. Es werden Basisfunktionen vom Slater-Typ (STO) verwendet:

$$\chi = \chi_{nlm} \equiv (n l m) \equiv a \cdot r^{n-1} e^{-\zeta r} S_l^{(m)}(\vartheta, \varphi); \quad (5)$$

n, l, m bezeichnen die Einelektronquantenzahlen, $S_l^{(m)}(\vartheta, \varphi)$ ist eine reelle Kugelflächenfunktion¹¹, ζ der Orbitalparameter und a ein Normierungsfaktor. Abbildung 1 zeigt die gewählten Koordinaten-

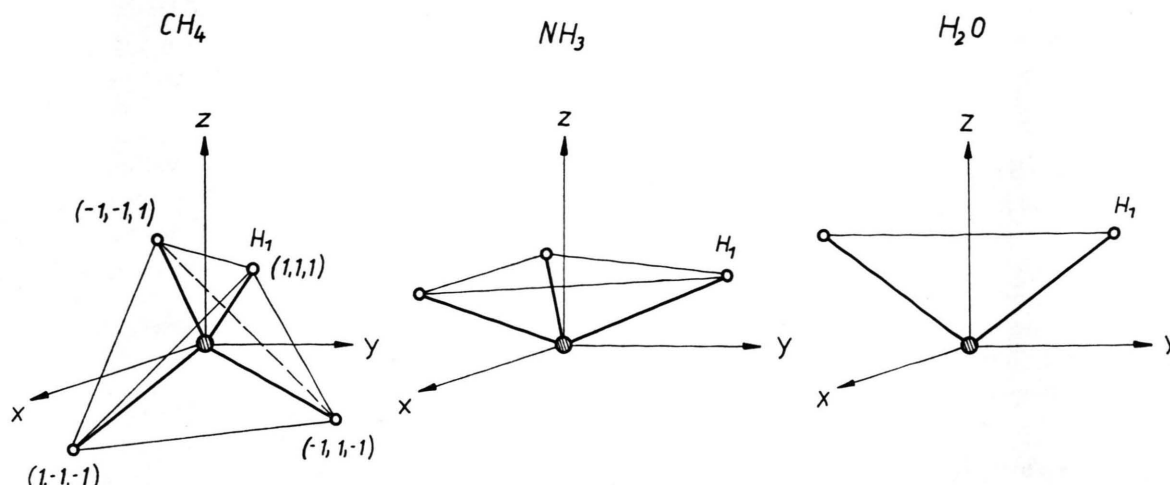


Abb. 1. Koordinatensysteme.

systeme. In Tab. 1 sind die Werte der Kernabstände, Bindungswinkel und Orbitalparameter zusammengestellt. Die molekularen Integrale über die Basisfunk-

Tab. 1. Kerngeometrie und Orbitalparameter.

| | CH ₄ (Ref. ¹²) | NH ₃ (Ref. ¹³) | H ₂ O (Ref. ¹⁴) |
|-----------------------------|--|--|---|
| R_{A-H} in at. E. | 2,066 | 1,9162 | 1,8236 |
| $\angle HAH$ | $109^{\circ}28'$ | $106^{\circ}47'$ | $104^{\circ}27'$ |
| Orbitalparameter | | | |
| $\zeta(1s)_A$ | 5,672 | 6,7 | 7,6585 |
| $\zeta(2s)_A = \zeta(2p)_A$ | 1,6 | 1,95 | 2,23475 |
| $\zeta(1s)_H$ | 1,0 | 1,0 | 1,0 |

tionen konnten früheren Arbeiten entnommen werden ¹²⁻¹⁴. In den behandelten Fällen wurde nach den oben gegebenen Vorschriften eine sp^3 -Hybridisierung angesetzt; die Festlegung des Lone-Pair-Hybrids bei NH_3 erfolgte durch die Forderung, daß es in der Molekül-Symmetrieachse liege, während bei H_2O die beiden Lone-Pair-Hybride in der zur Molekülebene senkrechten Symmetrieebene liegen und einander äquivalent sein sollten.

In den Tab. 2 a – c sind die für die Moleküle CH_4 , NH_3 und H_2O erhaltenen symmetrisch orthogonalisierten Orbitale (OBLO) sowie lokalisierte SCF-Äquivalentorbitale (SCF-ÄO), berechnet mit den bei den Bond-Orbital-Ansätzen benutzten Integralwerten ¹⁵, zusammengestellt. Zusätzlich wurden in Tab. 2 b die nach EDMISTON und RUEDENBERG ^{1c} lokalisierten SCF-Orbitale (SCF-LMO) für NH_3 aufgenommen ¹⁶, die auf der gleichen SCF-Näherung ¹³

beruhen. Zur Charakterisierung der Ladungsverteilungen dienen der Betrag und die Richtung des Partialmomentes $\mu_{part}^{el} = 2 \langle \Theta | r | \Theta \rangle$ der beiden das Orbital Θ besetzenden Elektronen. Ferner sind die optimalen Polaritätsparameter λ_{AH}^0 , die zugehörigen Erwartungswerte der nichtrelativistischen Gesamtenergie und der Dipolmomente in der OBLO- und der SCF-Näherung sowie die entsprechenden experimentellen Daten ¹⁷ angegeben.

Tab. 2 a. Orbitale für CH_4 .

| CH ₄ | innere Schale | | Bindung C–H ₁ | |
|---------------------------------|---|-----------|--------------------------|---------------------|
| | AO | SCF | OBLO ^c | SCF-ÄO ^d |
| (1s) _C | 1,0 | 1,00151 | – 0,03164 | – 0,02481 |
| (2s) _C ^a | 0 | 0,02570 | 0,23553 | 0,34725 |
| (2p _x) _C | 0 | 0 | 0,31285 | 0,29200 |
| (2p _y) _C | 0 | 0 | 0,31285 | 0,29200 |
| (2p _z) _C | 0 | 0 | 0,31285 | 0,29200 |
| (1s) _{H1} | 0 | – 0,00542 | 0,52606 | 0,52220 |
| (1s) _{H2} | 0 | – 0,00542 | – 0,03464 | – 0,08977 |
| (1s) _{H3} | 0 | – 0,00542 | – 0,03464 | – 0,08977 |
| (1s) _{H4} | 0 | – 0,00542 | – 0,03464 | – 0,08977 |
| μ_{part}^{el} ^b | 0 | 0 | – 2,824 | – 2,809 |
| $\lambda_{CH}^0 = 0,894$ | $E_{mol}(OBLO) = -40,03$ at. E. $E_{mol}(SCF) = -40,07$ at. E. $E_{mol}(exp.)^e = -40,526$ at. E. | | | |

^a (2s)_C auf (1s)_C orthogonal.

^b Partialmoment der beiden das Orbital besetzenden Elektronen in at. E. (H^-).

^c Symmetrisch orthogonalisierte Bond- und Lone-Pair-Orbitale.

^d SCF-Äquivalentorbital nach Ref. ^{1a}.

^e Vgl. Ref. ¹⁸.

Tab. 2 b. Orbitale für NH₃.

| NH ₃ | innere Schale | | Bindung N—H ₁ | | | einsames Paar | | | |
|--|---------------|----------|--|-------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|
| | AO | SCF | SCF-LMO ^e | OBLO ^c | SCF-ÄO ^d | SCF-LMO ^e | OBLO ^c | SCF-ÄO ^d | SCF-LMO ^e |
| (1s) _N | 1,0 | 1,00036 | 0,99752 | −0,02965 | −0,03013 | 0,02057 | 0,00390 | −0,00885 | 0,08495 |
| (2s) _N ^a | 0 | 0,01822 | −0,07460 | 0,22618 | 0,19812 | 0,28330 | 0,54448 | 0,69913 | 0,60142 |
| (2p _x) _N | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,00001 |
| (2p _y) _N | 0 | 0 | 0 | 0,54613 | 0,51721 | 0,51565 | 0 | 0 | 0,00131 |
| (2p _z) _N | 0 | 0,00279 | 0,03518 | 0,20413 | 0,33017 | 0,23227 | −0,84905 | −0,71494 | −0,82396 |
| (1s) _{H1} | 0 | −0,00233 | −0,01638 | 0,51946 | 0,52500 | 0,52099 | −0,01921 | 0 | −0,04667 |
| (1s) _{H2} | 0 | −0,00233 | −0,01638 | −0,04054 | −0,08231 | −0,08450 | −0,01921 | 0 | −0,04820 |
| (1s) _{H3} | 0 | −0,00233 | −0,01638 | −0,04054 | −0,08231 | −0,08450 | −0,01921 | 0 | −0,04821 |
| $\mu_{\text{part}}^{\text{el}}$ ^b | 0 | 0 | 0 | −2,416 | −2,284 | −2,414 | 1,311 | 1,493 | 1,322 |
| α | | | | 69,1° | 65,6° | 68,3° | | | |
| $\lambda_{\text{NH}}^0 = 0,835$ | | | $E_{\text{mol}}(\text{OBLO}) = -56,033$ at. E. | | | $\mu(\text{OBLO}) = 2,12$ D | | | |
| | | | $E_{\text{mol}}(\text{SCF}) = -56,096$ at. E. | | | $\mu(\text{SCF}) = 1,95$ D | | | |
| | | | $E_{\text{mol}}(\text{exp.})^f = -56,582$ at. E. | | | $\mu(\text{exp.})^g = 1,48$ D | | | |

a, c Vgl. Tab. 2 a.

b Partialmoment der beiden das Orbital besetzenden Elektronen in at. E. (H[−]), Winkel α gegen die Molekülsymmetrieachse.d SCF-Äquivalentorbital nach DUNCAN¹³.e Lokalisiertes MO nach RUEDENBERG¹⁶.f B. JOSHI, J. Chem. Phys. **43**, S 40 [1965].g J. F. REGNIEW u. A. DAUM, Comp. Rend. **255**, 2417 [1960].Tab. 2 c. Orbitale für H₂O.

| H ₂ O | innere Schale | | Bindung O—H ₁ | | einsames Paar | |
|--|---------------|----------|--|---------------------|-------------------------------|---------------------|
| | AO | SCF | OBLO ^c | SCF-ÄO ^d | OBLO ^c | SCF-ÄO ^d |
| (1s) _O | 1,0 | 1,00035 | −0,02819 | −0,02779 | 0,00250 | −0,00764 |
| (2s) _O ^a | 0 | 0,01486 | 0,21778 | −0,10364 | 0,53081 | 0,69479 |
| (2p _x) _O | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,70711 | 0,70711 |
| (2p _y) _O | 0 | 0 | 0,49786 | 0,42171 | 0 | 0 |
| (2p _z) _O | 0 | 0,00296 | 0,35920 | 0,54761 | −0,48054 | −0,13120 |
| (1s) _{H1} | 0 | −0,00350 | 0,51041 | 0,57184 | −0,02064 | 0 |
| (1s) _{H2} | 0 | −0,00350 | −0,04572 | −0,13268 | −0,02064 | 0 |
| $\mu_{\text{part}}^{\text{el}}$ ^b | | | −2,157 | −1,639 | 1,136 | 1,300 |
| α | | | 53,7° | 50,7° | | |
| $\lambda_{\text{OH}}^0 = 0,788$ | | | $E_{\text{mol}}(\text{OBLO}) = -75,560$ at. E. | | $\mu(\text{OBLO}) = 2,46$ D | |
| | | | $E_{\text{mol}}(\text{SCF}) = -75,664$ at. E. | | $\mu(\text{SCF}) = 1,60$ D | |
| | | | $E_{\text{mol}}(\text{exp.})^e = -76,482$ at. E. | | $\mu(\text{exp.})^e = 1,84$ D | |

a–d Vgl. Tab. 2 b. e Vgl. Ref. ¹⁴.

2. Diskussion der Ergebnisse

Anhaltspunkte für die Güte der erhaltenen Näherungen gewinnen wir durch einen Vergleich mit den Resultaten von SCF-Berechnungen, die mit den gleichen Basissätzen durchgeführt wurden (siehe Tab. 2 a–c). Die molekulare Gesamtenergie ergibt sich in der BO-Näherung geringfügig schlechter; die Abweichungen von den SCF-Werten für CH₄, NH₃ und H₂O betragen 0,10% bzw. 0,11% bzw. 0,14%. We-

sentlich größere Abweichungen zeigen die Dipolmomente (9% bei NH₃ und 54% bei H₂O), wobei allerdings zu beachten ist, daß auch die SCF-Werte sich beträchtlich von den experimentellen Daten unterscheiden.

Die Ursache für die Unzulänglichkeit der BO-Näherung liegt offenbar hauptsächlich in der festen, nicht durch Variation bestimmten sp³-Hybridisierung, die insbesondere bei H₂O die SCF-Ladungsdichte nicht gut wiedergibt. Diese Aussage wird ge-

stützt durch die Ergebnisse der Populationsanalyse¹⁹ (Tab. 3): die BO-Näherung weist im Vergleich zur SCF-Näherung eine wesentlich geringere Besetzung der 2s-Funktion auf, die s-p-Promotion wird durch die nach dem in Abschn. 1 beschriebenen Verfahren vorgenommene sp³-Hybridisierung stark übertrie-

Tab. 3. Populationsanalysen für BO- und SCF-Wellenfunktionen^a.

| | CH ₄ | NH ₃ | H ₂ O |
|----------------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| $q(1s)_A$ | 2,000 | 2,000 | 2,000 |
| | 2,004 | 2,002 | 2,001 |
| $q(2s)_A^b$ | 0,898 | 1,188 | 1,479 |
| | 1,367 | 1,446 | 1,881 |
| $\sum q(2p_i)_A$ | 3,495 | 4,264 | 4,904 |
| | 3,213 | 4,095 | 4,522 |
| $q(1s)_H$ | 0,902 | 0,849 | 0,809 |
| | 0,854 | 0,819 | 0,798 |
| $Q(A)$ | -0,393 | -0,453 | -0,383 |
| | -0,584 | -0,543 | -0,403 |
| s-p-Promotion | 1,102 | 0,812 | 0,521 |
| | 0,633 | 0,554 | 0,119 |
| $n((1s)_A, (1s)_H)$ | -0,004 | -0,004 | -0,003 |
| | -0,004 | -0,004 | -0,004 |
| $n((2s)_A, (1s)_H)$ | 0,227 | 0,192 | 0,163 |
| | 0,200 | 0,155 | -0,094 |
| $\sum n((2p_i)_A, (1s)_H)$ | 0,573 | 0,522 | 0,472 |
| | 0,584 | 0,543 | 0,542 |
| $n(A, (1s)_H)$ | 0,796 | 0,711 | 0,632 |
| | 0,781 | 0,694 | 0,444 |
| $n(h_i, h_j)$ | -0,038 | -0,054 | -0,068 |
| | -0,087 | -0,106 | -0,226 |

^a Von den angegebenen Zahlenpaaren bezieht sich jeweils die obere Zahl auf die BO-Näherung, die untere auf die SCF-Näherung.

^b (2s)_A auf (1s)_A orthogonal.

ben. Es resultiert insbesondere ein zu großes atomares Moment und dadurch ein zu großes totales Dipolmoment. Deutliche Unterschiede zeigen sich ferner beim Charge-Transfer zum Zentralatom, der in der BO-Näherung geringer ist als in der SCF-Näherung, wobei die Differenz von CH₄ über NH₃ zu H₂O abnimmt.

In der BO-Näherung ist eine stärkere Konzentration von Ladung in der Umgebung des Zentralatoms energetisch unvorteilhaft; sie kann, da λ der einzige Variationsparameter ist, nicht durch Ladungsverschiebungen in anderen Bereichen des Moleküls ausgeglichen werden. Infolgedessen kommt $Q(A)$ kleiner als in der SCF-Näherung heraus. Der Effekt verringert sich, wenn weniger Bindungen vorhanden sind.

Hinsichtlich der Überlappungsbesetzung $n(2s, h)$ ist bemerkenswert, daß sich bei H₂O die BO- und die SCF-Näherung sogar im Vorzeichen unterschei-

den; ferner zeigt die BO-Näherung eine wesentlich kleinere H-H-Abstoßung.

Die delokalisierten MOs (2) der BO-Näherung und die SCF-MOs sollen hier nicht explizit aufgeschrieben werden; wir betrachten statt dessen die lokalisierten orthogonalen Orbitale (4) und vergleichen sie mit den entsprechenden, nach DUNCAN¹³ bestimmten SCF-Äquivalentorbitalen (s. Tab. 2 a – c). Die Orbitale stimmen qualitativ überein, größere Abweichungen ergeben sich wieder bei H₂O. Man sollte jedoch dieses Ergebnis nicht überbewerten, da die Bestimmung der SCF-Äquivalentorbitale nach einem sehr einfachen Verfahren unter Benutzung willkürlicher Bedingungen (vgl. Fußnote¹⁵) erfolgte. Zu bevorzugen wäre ein allgemeines nichtempirisches Lokalisierungsverfahren, etwa nach EDMISTON und RUEDENBERG¹⁰. Solche Orbitale (LMO) liegen zu den von uns verwendeten SCF-Näherungen nur für NH₃ vor¹⁶; die OBLOs stimmen mit ihnen gut überein.

Die Ergebnisse einer Bond-Orbital-Berechnung hängen wesentlich von dem verwendeten Ansatz ab, speziell vom Typ der Basis und von der Hybridisierung der Atomorbitale. Ferner ist natürlich wesentlich, daß die molekularen Integrale genau genug berechnet werden; ein Vergleich mit älteren Arbeiten²⁰, in denen überdies die Orbitalparameter oft nicht durch Energievariation, sondern durch gewisse Bedingungen an die Ladungsverteilung (Verschwinden der Kräfte auf die Kerne, Anpassung des Dipolmoments an experimentelle Daten) bestimmt wurden, ist aus diesem Grunde nicht sinnvoll. In Tab. 4 sind optimale Polaritätsparameter für die C – H-Bindung in CH₄ und C₂H₆ zusammengestellt, wie sie von verschiedenen Autoren mit STO-Basisätzen erhalten wurden. Diese Daten lassen die folgenden Schlüsse zu:

a) Der Wert von λ^0 hängt wesentlich davon ab, ob der Parameter der Wasserstoff-1s-Funktion optimiert ist oder nicht. Während der Parameter $\zeta(1s)_H = 1,0$ des freien Atoms eine deutlich polare Bindung C[–] – H⁺ liefert, ist die Bindung für optimiertes $\zeta(1s)_H \approx 1,17$ in der BO-Näherung mehr homöopolare ($\lambda^0 \approx 1,0$)²⁶. Die Parameter ζ der Orbitale des Zentralatoms spielen hingegen keine so wesentliche Rolle.

b) Die Hybridisierung beeinflusst den Wert des Polaritätsparameters vergleichsweise wenig. Andere Moleküleigenschaften als die Energie (z. B. das Dipolmoment) können jedoch stark von der Hybridisierung abhängen.

| Molekül | Ansatz | Autor | λ^0_{CH} |
|--|---|-----------------------|-------------------------|
| CH ₄ | ζ optimiert ¹⁸ ($\zeta(1s)_H = 1,17$) | | |
| | feste sp ³ -Hybridisierung ^a , BO | HOYLAND ²¹ | 1,06 |
| | optimierte Hybridisierung, BO | HOYLAND ²² | 1,000 |
| | BO-Analyse von SCF-Wellenfunktion | NEWTON ²³ | 1,016 |
| | ζ atom-optimal ¹² ($\zeta(1s)_H = 1,0$) | vorliegende Arbeit | 0,894 |
| C ₂ H ₆ (staggered) | ζ optimiert ²⁴ ($\zeta(1s)_H = 1,1626$) | NEWTON ²³ | 1,029 |
| | BO-Analyse von SCF-Wellenfunktion | | |
| | Slater- ζ ($\zeta(1s)_H = 1,0$) feste sp ³ -Hybridisierung ^a | SOVERS ²⁵ | 0,929 |

Tab. 4. Ab-initio-Polaritätsparameter für die C–H-Bindung in CH₄ und C₂H₆ (STO-Minimalbasis).^a Hybride in Bindungsrichtungen orientiert.

Die Wahl anderer Typen von Basisfunktionen ändert die Resultate drastisch. Bei Verwendung von Hartree-Fock-Atomorbitalen ergeben sich für die hier betrachteten Systeme wesentlich kleinere Werte von λ^0 : für H₂O beispielsweise erhält man bei fester Hybridisierung $\lambda^0 = 0,57$ (Ref. ²⁷) bzw. $\lambda^0 = 0,53$ (Ref. ²⁸), für NH₃ ist $\lambda^0 = 0,62$ (Ref. ²⁸). Der Trend dürfte der gleiche sein wie bei Slater-Orbitalen, die Hybridisierung hat offenbar auch hier bezüglich λ^0 einen geringen Einfluß ²⁸.

Auf Grund der anschaulichen Bedeutung von λ^0 als Polaritätsparameter der Bindung liegt es nahe, einen Zusammenhang mit phänomenologischen Größen, wie Elektronegativität, Ionencharakter o. ä., zu vermuten; die wenigen bisher vorliegenden Daten lassen jedoch eine eindeutige Aussage hierüber noch nicht zu. Unsere Ergebnisse zeigen u. a. eine Korrelation zwischen den Werten von $(c\lambda^0)^2$ (dies ist ein Maß für die Ladungsdichte am Proton) und den Elektronegativitätsdifferenzen ($x_A - x_H$) in der Paulingschen Skala nach der Beziehung

$$(c\lambda^0)^2 = 0,179(x_A - x_H);$$

Korrelationen für λ^0 unmittelbar bestehen offenbar nicht in so einfacher Weise. Eine Korrelation von λ^0 mit dem Dipolmoment des Moleküls ist nicht sinnvoll, da das Dipolmoment nicht durch λ^0 allein bestimmt wird (vgl. auch Ref. ²⁸).

3. Anwendungsmöglichkeiten von Bond-Orbital-Ansätzen

Bond-Orbital-Wellenfunktionen ergeben eine verhältnismäßig grobe Näherung für Elektronendichteverteilungen von Molekülen; außer den Mängeln des Einelektronmodells (Korrelationsfehler) wirkt sich die Reduzierung der Anzahl der Parameter gegenüber der SCF-Näherung aus. Absolutwerte für mole-

kulare Gesamtenergien, Bindungsenergien, Dipolmomente und voraussichtlich auch die meisten anderen physikalischen Größen werden in entsprechend schlechter Übereinstimmung mit experimentellen Daten geliefert. Es gibt jedoch Problemstellungen, für welche die Bond-Orbital-Näherung vermutlich ausreicht (zumindest zum Zwecke orientierender Abschätzungen), sofern es sich nämlich um die Berechnung von Differenzgrößen handelt, bei denen sich die Ungenauigkeiten wegheben. Das ist z. B. bei Konformationsenergien der Fall, da sich insbesondere die Korrelationsenergie beim Übergang von einer Konformation zur anderen nur geringfügig ändert. Die bisher vorliegenden Untersuchungen (s. Ref. ^{21, 22, 25, 29, 30}) haben ermutigende Resultate ergeben, jedoch ist damit eine endgültige Einschätzung der Leistungsfähigkeit der BO-Näherung noch nicht möglich. Neben diesen unmittelbaren Anwendungen sind die Koeffizienten der MOs (2) als Startvektoren für anschließende SCF-Berechnungen geeignet ²⁸. Schließlich sei auf die Benutzung eines Bond-Orbital-Ansatzes als Wellenfunktion nullter Ordnung in der kürzlich entwickelten PCILO-Methode (*Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals*) ³¹ hingewiesen.

4. Zur Transferabilität von Polaritätsparametern

Hinsichtlich der praktischen Anwendung der Bond-Orbital-Näherung ist die Frage der Transferabilität von Polaritätsparametern von großer Bedeutung. Gelänge es, Regeln für die Übertragung der Parameter λ^0 von einem Molekül zum anderen zu finden, dann könnten auf nichtempirischem Wege approximative Wellenfunktionen für größere Moleküle konstruiert werden, ohne für diese Systeme eine Energievariation durchführen zu müssen. Die Bestimmung

von Erwartungswerten physikalischer Eigenschaften (mit Ausnahme der molekularen Gesamtenergie und einiger anderer Größen) wäre damit, insbesondere durch Fortfall der Berechnung der Elektronenwechselwirkungsintegrale, außerordentlich vereinfacht. Erfolgsaussichten in dieser Richtung eröffnen die folgenden Resultate bisher vorliegender Untersuchungen: Für die C–H-Bindung in gesättigten Kohlenwasserstoffen ergeben sich bei gleichen Basisätzen (vgl. Abschn. 2) sehr ähnliche Werte von λ^0 (s. Tab. 4), und mittels BO-Wellenfunktionen, die durch Übernahme des C–H-Polaritätsparameters von CH₄ konstruiert wurden, erhielt man für Hinderungsbarrieren der inneren Rotation einer CH₃-Gruppe bei Berechnung der Differenz der Energieerwartungswerte^{21, 22} sowie im Falle von Äthan bei Benutzung einer speziellen Variante der integrierten Hellmann-Feynman-Relation³² sehr gute Resultate (s. Ref. ^{25, 30}). Das letztgenannte Verfahren ist be-

sonders deshalb von praktischem Interesse, weil dafür (obwohl es sich um energetische Größen handelt) nur Einelektronintegrale berechnet werden müssen.

Auch die in BO-Näherung erhaltenen C–H-Bindungsmomente (s. Tab. 2 a und Ref. ^{23, 33–35}) und andere Eigenschaften³⁵ zeigen, daß sich die Ladungsverteilung in der Bindung C–H, zumindest bei gesättigten Molekülen, von einem System zum anderen wenig ändert. Möglicherweise genügt allerdings eine unveränderte Übernahme der Polaritätsparameter aus einfachen Molekülen nur in besonderen Fällen; im allgemeinen wird eine Modifizierung gemäß den Bindungsverhältnissen des jeweiligen Systems erforderlich sein²². Zur Klärung dieser Fragen sind weitere Untersuchungen notwendig.

Ein Teil der numerischen Rechnungen ist unter Mitwirkung von Dr. H.-J. SPANGENBERG durchgeführt worden, dem die Autoren dafür an dieser Stelle danken.

- ¹ a) J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc. Lond. A **198**, 1, 14 [1949]; J. E. LENNARD-JONES u. J. A. POPLE, Proc. Roy. Soc. Lond. A **202**, 166 [1950]; G. G. HALL, Proc. Roy. Soc. Lond. A **202**, 336 [1950]. — b) J. M. FOSTER u. S. F. BOYS, Rev. Mod. Phys. **32**, 300 [1960]. — c) C. EDMISTON u. K. RUEDEBERG, Rev. Mod. Phys. **35**, 457 [1963]. — d) D. PETERS, J. Chem. Soc. Lond. **1963**, 2003. — e) R. POLAK, Collection Czechoslov. Chem. Commun. **31**, 3091 [1966]. — f) V. MAGNASCO u. A. PERICO, J. Chem. Phys. **47**, 971 [1967]. — g) J. N. MURRELL, J. G. STAMPER u. N. TRINAJSTIĆ, J. Chem. Soc. A **1966**, 1624; J. G. STAMPER u. N. TRINAJSTIĆ, J. Chem. Soc. A **1967**, 782.
- ² a) W. H. ADAMS, J. Chem. Phys. **34**, 89 [1961]; **37**, 2009 [1962]; **42**, 4030 [1965]. — b) T. L. GILBERT, in: Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology, ed. by P.-O. LÖWDIN u. B. PULLMAN, Academic Press, New York 1964, p. 405. — c) D. PETERS, J. Chem. Phys. **46**, 4427 [1967]; **51**, 1559 [1969].
- ³ J. H. LETCHER u. T. H. DUNNING, J. Chem. Phys. **48**, 4538 [1968].
- ⁴ R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **3**, 573, 586 [1935].
- ⁵ Eine vorläufige Mitteilung erfolgte in der Arbeit J. KRELL, CH. ZUHRT u. L. ZÜLICHE, Chem. Phys. Letters **4**, 261 [1969].
- ⁶ Die Bedingungen der Normierung und Orthogonalität sowie der Richtungseigenschaften und der Äquivalenz der Bindungshybride reichen zur Festlegung aller Hybride im allgemeinen nicht aus; es müssen dann zusätzliche Bedingungen eingeführt oder die unbestimmten Koeffizienten als freie Parameter belassen werden.
- ⁷ Haben mehrere Orbitale ψ die gleichen Symmetrieeigenschaften, so werden sie nach dem Schmidtschen Verfahren orthogonalisiert.
- ⁸ P.-O. LÖWDIN, J. Chem. Phys. **18**, 365 [1950]. Es ist $\eta^0_{AB} \equiv \eta_{AB}(\lambda^0_{AB})$.
- ⁹ Orthogonalisierte Bond- und Lone-Pair-Orbitale.
- ¹⁰ B. C. CARLSON u. J. M. KELLER, Phys. Rev. **105**, 102 [1957].
- ¹¹ W. MAGNUS u. F. OBERHETTINGER, Formeln und Sätze für die speziellen Funktionen der mathematischen Physik, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1948, Kap. IV.
- ¹² B. KOCKEL, Z. Naturforsch. **18a**, 739 [1963] (für CH₄).
- ¹³ A. B. F. DUNCAN, J. Chem. Phys. **27**, 423 [1957]; **39**, 240 [1963] (für NH₃).
- ¹⁴ L. ZÜLICHE, Dissertation, Leipzig 1965; vgl. auch Z. Naturforsch. **19a**, 1016 [1964] (für H₂O).
- ¹⁵ Bei DUNCAN¹³ sind SCF-ÄOs für NH₃ angegeben; für CH₄ und H₂O mußten für die Zwecke dieser Arbeit neue SCF-Näherungen bestimmt werden. Die Ermittlung der SCF-ÄOs erfolgte im Falle von CH₄ lediglich mit Hilfe der Äquivalenzforderung¹⁸, bei H₂O wurde wie bei NH₃ zusätzlich die Forderung gestellt, daß die Lone-Pair-Orbitale keine Anteile von den Wasserstoff-1s-Funktionen enthalten sollen.
- ¹⁶ C. EDMISTON u. K. RUEDEBERG, in: Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State (Ed. P.-O. LÖWDIN), Academic Press, New York 1966, p. 263.
- ¹⁷ Es ist zu beachten, daß der Energieerwartungswert mit dem nichtrelativistischen Hamilton-Operator berechnet wird; in der experimentellen Gesamtenergie hingegen sind die relativistischen Beiträge (einschließlich der Lamb-Verschiebung) enthalten, die für CH₄, NH₃ und H₂O zu etwa –0,012 bzw. –0,025 bzw. –0,045 at. E. abgeschätzt werden können (vgl. L. C. ALLEN, E. CLEMENTI u. H. M. GLADNEY, Rev. Mod. Phys. **35**, 465 [1963]).
- ¹⁸ R. M. PITZER, J. Chem. Phys. **46**, 4871 [1967].
- ¹⁹ R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1833 [1955].
- ²⁰ J. A. POPLE, Proc. Roy. Soc. Lond. A **202**, 323 [1950]. — A. B. F. DUNCAN u. J. A. POPLE, Trans. Faraday Soc. **49**, 217 [1953]. — R. F. W. BADER u. G. A. JONES, J. Chem. Phys. **38**, 2791 [1963]. — L. OLEARI, Tetrahedron **17**, 171 [1962].
- ²¹ J. R. HOYLAND, Chem. Phys. Letters **1**, 247 [1967].
- ²² J. R. HOYLAND, J. Chem. Phys. **50**, 473 [1969].
- ²³ M. D. NEWTON, E. SWITKES u. W. N. LIPSCOMB, J. Chem. Phys. **53**, 2645 [1970].
- ²⁴ R. M. STEVENS, J. Chem. Phys. **52**, 1397 [1970].
- ²⁵ O. J. SOVERS, C. W. KERN, R. M. PITZER u. M. KARPLUS, J. Chem. Phys. **49**, 2592 [1968].
- ²⁶ Diesen Befund zeigt auch die in Ref. ¹⁸ angegebene Populationsanalyse in den Werten von $q(1s)_H$.

- ²⁷ D. HAGER, E. HESS u. L. ZÜLICHE, *Z. Naturforsch.* **22 a**, 1282 [1967].
²⁸ J. D. PETKE u. J. L. WHITTEN, *J. Chem. Phys.* **51**, 3166 [1969].
²⁹ L. ZÜLICHE u. H.-J. SPANGENBERG, *Theor. Chim. Acta (Berl.)* **5**, 139 [1966].
³⁰ L. ZÜLICHE, in: *Theory of Electronic Shells of Atoms and Molecules (Reports of the International Symposium, Vilnius, 16–20 June, 1969)*, Mintis, Vilnius 1971.
³¹ S. DINER, J. P. MALRIEU u. P. CLAVERIE, *Theor. Chim. Acta (Berl.)* **13**, 1 [1969] und folgende Arbeiten.
³² S. T. EPSTEIN, A. C. HURLEY, R. E. WYATT u. R. G. PARR, *J. Chem. Phys.* **47**, 1275 [1967].
³³ E. GEY, U. HAVEMANN u. L. ZÜLICHE, *Theor. Chim. Acta (Berl.)* **12**, 313 [1968].
³⁴ R. H. PRITCHARD u. C. W. KERN, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 1631 [1969].
³⁵ S. ROTHENBERG, *J. Chem. Phys.* **51**, 3389 [1969].

Microwave Spectrum and Quadrupole Coupling Constants of Orthochloropyridine

F. SCAPPINI * and A. GUARNIERI

Abteilung für Chemische Physik im Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(*Z. Naturforsch.* **27 a**, 1011–1014 [1972]; received 29 March 1972)

The rotational spectrum of 2-chloropyridine was measured in the region between 8–40 GHz. The rotational constants for the vibrational ground state are:

$$A=5872.01 \pm 0.02 \text{ MHz}, \quad B=1637.82 \pm 0.02 \text{ MHz}, \quad C=1280.51 \pm 0.02 \text{ MHz}.$$

The value $0.0385 \text{ amu} \cdot \text{\AA}^2$ of the inertia defect indicates a planar nuclear frame. From the hyperfine splittings of the rotational lines the nuclear quadrupole coupling constants of ^{35}Cl were determined. The values are:

$$\chi_{aa} = -70.79 \pm 0.17 \text{ MHz}, \quad \chi_{bb} = 39.01 \pm 0.45 \text{ MHz}, \quad \chi_{cc} = 31.78 \pm 0.62 \text{ MHz}.$$

Microwave Zeeman studies of ring currents induced by strong magnetic fields on ring molecules have already been made in this laboratory on 2-fluoropyridine¹ and on isotopically substituted pyridine², furane³ and selenophene⁴. To support the study of the series of halogen derivatives of pyridine, we have also investigated the microwave spectrum of 2-chloropyridine.

The spectrum was analyzed in the region between 8 and 40 GHz with a conventional Stark modulation microwave spectrograph^{5,6}, employing stabilized BWO's as radiation sources.

The pressure of the gas was kept around one micron and the temperature around -50°C . The molecule exhibited a very rich spectrum showing a- and b-type transitions with resolved quadrupole patterns due to the ^{35}Cl nucleus.

The a-type lines were identified on the basis of the guessed structure, which allowed us to predict with a good approximation the sequence of the K-doublets. The characteristic quadrupole patterns were also helpful. Values of the rotational constants B and C were thus obtained. However, these lines

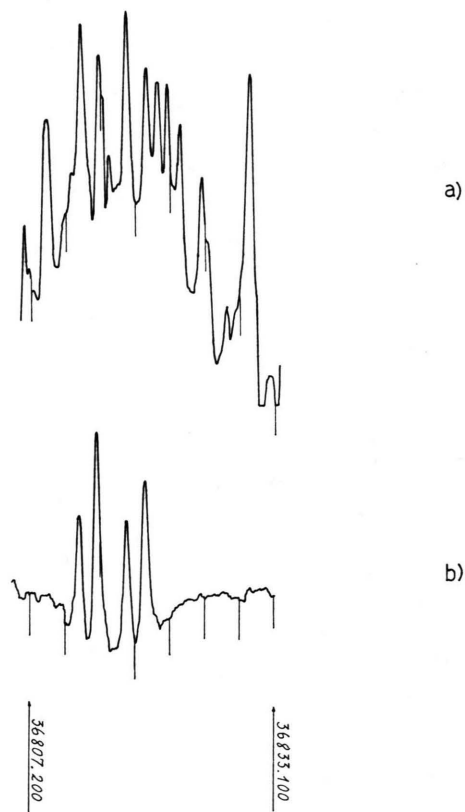


Fig. 1. Spectra of 2-chloropyridine. (a) Stark spectrum with a field strength of 200 V/cm. (b) RFMDR spectrum of the same region with a pump frequency of 23 MHz.

Reprint requests to Prof. Dr. A. GUARNIERI, Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, Abt. Chemische Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60.

* On leave from Laboratorio di Spettroscopia Molecolare, Bologna, Italy.