

# Anwendungen von INDO-Wellenfunktionen in der Zeeman-Rotationsspektroskopie \*

E. Hamer, L. Engelbrecht und D. H. Sutter

Institut für Physikalische Chemie, Abt. Chemische Physik, Universität Kiel

Z. Naturforsch. **29 a**, 924–932 [1974] ; eingegangen am 8. April 1974)

*Applications of INDO-Wave-functions in Zeeman-rotationsspectroscopy*

A method is proposed to obtain ground state expectation values for the sums of the squares of the electron coordinates i. e.  $\langle 0 | \sum_i a_i^2 | 0 \rangle$ ,  $\langle 0 | \sum_i b_i^2 | 0 \rangle$  and  $\langle 0 | \sum_i c_i^2 | 0 \rangle$  from INDO-wavefunctions. This leads to molecular quadrupole moments which are in close agreement with experimental values from investigations of the rotational Zeeman-effect. In combination with rotational Zeeman-effect data  $\langle 0 | \sum_i a_i^2 | 0 \rangle$  etc. can be used to predict gas-phase bulk susceptibilities and to determine the sign of the molecular  $g$ -tensor.

## Einleitung

In den vergangenen sechs Jahren hat sich die Untersuchung des Rotations-Zeeman-Effektes freier diamagnetischer Moleküle als außerordentlich fruchtbare Methode zur Bestimmung der Diagonalelemente des molekularen elektrischen Quadrupolmomententensors (abgekürzt: Quadrupolmomente), der Diagonalelemente des magnetischen Suszeptibilitätstensors (abgekürzt: Suszeptibilitäten) und der Diagonalelemente des molekularen  $g$ -Tensors (abgekürzt:  $g$ -Faktoren) erwiesen<sup>1</sup>. Bisher fehlte ein möglichst einfaches quantenchemisches Verfahren zur abschätzenden Vorausberechnung wenigstens der Quadrupolmomente. Im Verlauf der hierauf abzielenden Bemühungen wurde ein Rechenverfahren gefunden, das auf dem INDO-Programm von Pople und Mitarbeitern<sup>2</sup> aufbaut und in allen bisher geprüften Fällen eine erstaunlich gute Berechnung der Quadrupolmomente gestattete.

Um die Näherungen und ad-hoc-Annahmen, die bei der Entwicklung dieser Formel gemacht wurden, deutlich zu machen, soll im ersten Teil dieser Arbeit der Weg, der zu ihrer Aufstellung führte, kurz skizziert werden. Im zweiten Teil werden für eine Reihe von aus Atomen der ersten und zweiten Periode aufgebauten Molekülen die gerechneten Werte mit den mit Hilfe des Rotations-Zeeman-Effektes experimentell bestimmten Werten verglichen. Die erreichte gute Übereinstimmung legt weitere Anwendungen nahe, z. B. die Bestimmung des Vorzeichens der  $g$ -Faktoren oder der mittleren magnetischen Suszeptibilität.

\* Teil der Dissertation von E. Hamer.

## Rechenverfahren zur Bestimmung der Quadrupolmomente

Bei der Entwicklung des Verfahrens wollen wir uns auf Moleküle mit abgeschlossenen Elektronenschalen und auf den elektronischen Grundzustand beschränken. Wir benutzen „restricted Hartree-Fock“-Molekülwellenfunktionen in LCAO-Näherung. Dann schreibt sich die elektronische  $\psi$ -Funktion in Gestalt einer aus Einelektronenfunktionen  $\psi_k(\epsilon)$  aufgebauten Slater-Determinante (1) :

$$\psi(1, 2, \dots, 2n) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(2n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(2n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \dots & \psi_n(2n) \end{vmatrix} \quad (1)$$

mit den Molekülorbitalen  $\psi_k(\epsilon) = \varphi_k(\mathbf{r}_\epsilon) \alpha(\sigma_\epsilon)$  und  $\overline{\psi_k(\epsilon)} = \varphi_k(\mathbf{r}_\epsilon) \beta(\sigma_\epsilon)$ .  $\mathbf{r}_\epsilon$  und  $\sigma_\epsilon$  stehen hier für die Orts- und Spinvariablen des  $\epsilon$ -ten Elektrons ( $\epsilon = 1, 2, \dots, 2n$ ).  $\varphi_k$  steht für den Ortsanteil,  $\alpha$  bzw.  $\beta$  bezeichnen den Spinanteil der Einelektronen-Molekülorbitale. In der LCAO-Näherung werden die Ortsfunktionen  $\varphi_k(\mathbf{r})$  als Linearkombinationen von Atomorbitalen  $\Phi_\mu(\mathbf{r})$  geschrieben:

$$\varphi_k(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{\mu k} \Phi_{\mu}(\mathbf{r}) . \quad (2)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. H. Sutter, Institut für Physikal. Chemie der Universität Kiel, Abteilung Chemische Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60.



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.

Für die in die Quadrupolmomente eingehenden Erwartungswerte für die Summe der Elektronenkoordinatenquadrate (abgekürzt:  $\langle a^2 \rangle$ ,  $\langle b^2 \rangle$ ,  $\langle c^2 \rangle$ ) ergibt sich aus (1) mit (2) nach kurzer Zwischenrechnung

$$\begin{aligned} \langle u^2 \rangle &= \langle \psi(1, 2, \dots, 2n) | \sum_{\varepsilon=1}^{2n} a_{\varepsilon}^2 | \psi(1, 2, \dots, 2n) \rangle \\ &= 2 \sum_{k=1}^n \langle k | a^2 | k \rangle \\ &= 2 \sum_{k=1}^n \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu k}^* \cdot C_{\nu k} \cdot \langle \mu | a^2 | \nu \rangle \text{ (und zyklisch).} \end{aligned} \quad (3)$$

Bei der Herleitung wird lediglich von der Orthogonalität der Molekülorbitale Gebrauch gemacht. In (3) wie auch im Folgenden sind sämtliche Koordinaten auf das Hauptträgheitsachsensystem des Moleküls bezogen gedacht. Hierauf soll durch die  $a$ ,  $b$ ,  $c$ -Bezeichnung der Komponenten des jeweiligen Ortsvektors hingewiesen werden. Darüber hinaus sind in (3) folgende Abkürzungen gebraucht:

$$\begin{aligned} \langle k | a^2 | k \rangle &= \iiint \varphi_k^*(a, b, c) \cdot a^2 \cdot \varphi_k(a, b, c) da db dc, \\ \langle \mu | a^2 | \nu \rangle &= \iiint \Phi_{\mu}^*(a, b, c) \cdot a^2 \cdot \Phi_{\nu}(a, b, c) da db dc. \end{aligned}$$

Führt man in (3) die Komponenten der Dichtematrix

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_k C_{\mu k}^* \cdot C_{\nu k}$$

ein und faßt diejenigen Summanden zusammen, bei denen  $\Phi_{\mu}$  und  $\Phi_{\nu}$  jeweils am gleichen Atom bzw. an verschiedenen Atomen zentriert sind, so erhält man schließlich

$$\begin{aligned} \langle a^2 \rangle &= \sum_A \sum_{\mu_A} \sum_{\nu_A} P_{\mu_A \nu_A} \cdot \langle \mu_A | a^2 | \nu_A \rangle \\ &\quad + \sum_A \sum_{\substack{B \\ B \neq A}} \sum_{\mu_A} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B} \cdot \langle \mu_A | a^2 | \nu_B \rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

Hier laufen die Indizes A bzw. B über sämtliche Kerne des Moleküls, während  $\sum_{\mu_A}$  die Summation über alle am Atom A zentrierten Atomorbitale  $\Phi_{\mu_A}$  bedeutet. (Beispielsweise läuft  $\mu_A$  unter Annahme eines Minimal-Basis-Satzes<sup>3</sup> bei einem Kohlenstoffatom über die Orbitale  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_a$ ,  $2p_b$  und  $2p_c$ .) In (4) ist zunächst angenommen, die  $P_{\mu\nu}$  würden im Rahmen einer SCF-Rechnung aus den Roothaan-Gleichungen<sup>4</sup> gewonnen.

Im Folgenden werden eine Reihe von Näherungen eingeführt, um zu einer leicht anwendbaren Endfor-

mel zu gelangen. Diese Näherungen betreffen einerseits die 2-Zentrenintegrale  $\langle \mu_A | a^2 | \nu_B \rangle$ , andererseits die Komponenten der Dichtematrix  $P_{\mu\nu}$ . Als erstes sollen die in (4) auftretenden Integrale besprochen werden. Es treten zwei Typen von Integralen auf:

- 1) Integrale  $\langle \mu_A | a^2 | \nu_A \rangle$  mit Atomorbitalen, die am gleichen A-ten Atomkern zentriert sind,
- 2) Integrale  $\langle \mu_A | a^2 | \nu_B \rangle$  mit Atomorbitalen, die an verschiedenen Atomkernen zentriert sind.

Zur Berechnung der Integrale des ersten Typs ist es praktisch, den Ursprung des Koordinatensystems vom Molekülschwerpunkt zum A-ten Kern hin zu verschieben. Mit  $a^2 = a_A^2 + 2 \cdot \alpha_A \cdot a_A + \alpha_A^2$  (vgl. Abb. 1) erhält man

$$\begin{aligned} \langle \mu_A | a^2 | \nu_A \rangle &= a_A^2 \cdot \delta_{\mu_A \nu_A} \\ &\quad + 2 \alpha_A \cdot \langle \mu_A | \alpha_A | \nu_A \rangle \cdot (1 - \delta_{\mu_A \nu_A}) \\ &\quad + \langle \mu_A | \alpha_A^2 | \nu_A \rangle \cdot \delta_{\mu_A \nu_A}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\delta_{\mu_A \nu_A} = \text{Kronecker-Symbol} = \begin{cases} 1 & \text{für } \mu_A = \nu_A \\ 0 & \text{für } \mu_A \neq \nu_A. \end{cases}$$

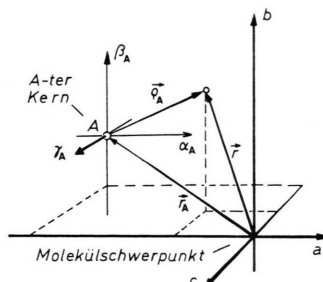


Abb. 1. Zur Wahl des Koordinatensystems bei der Berechnung der am Kern A zentrierten Einzentrenintegrale.

In (5) ist lediglich die Orthonormalität der Atomorbitale sowie die Antisymmetrie der Koordinate  $\alpha_A$  gegenüber einer Spiegelung an der  $\beta\gamma$ -Ebene verwendet worden. Die sich bei Verwendung von Slater-Orbitalen ergebenden Zahlenwerte der Integrale werden weiter unten angegeben.

Zur näherungsweisen Berechnung der Integrale  $\langle \mu_A | a^2 | \nu_B \rangle$  mit  $A \neq B$  ist es praktisch, die neuen Koordinaten  $\varrho_M \triangleq (\alpha_M, \beta_M, \gamma_M)$  einzuführen, deren Ursprung in der Mitte zwischen den beiden mit A und B indizierten Kernen liegt:

$$\mathbf{r} = \frac{\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_B}{2} + \varrho_M.$$

Mit  $a = \frac{a_A + a_B}{2} + \alpha_M$  ergibt sich

$$\langle \mu_A | a^2 | \nu_B \rangle = \left( \frac{a_A + a_B}{2} \right)^2 \cdot S_{\mu_A \nu_B} \quad (6)$$

$$+ \langle \mu_A | \alpha_M | \nu_B \rangle \cdot (a_A + a_B) + \langle \mu_A | \alpha_M^2 | \nu_B \rangle.$$

An dieser Stelle führen wir zwei Näherungen ein. Erstens vernachlässigen wir  $\langle \mu_A | \alpha_M | \nu_B \rangle$ , da der Integrand näherungsweise eine ungerade Funktion in  $\alpha_M$  ist. Zweitens approximieren wir

$$\langle \mu_A | \alpha_M^2 | \nu_B \rangle \Rightarrow \frac{S_{\mu_A \nu_B}}{2} \cdot \{ \langle \mu_A | \alpha_A^2 | \mu_A \rangle + \langle \nu_B | \alpha_B^2 | \nu_B \rangle \}. \quad (7)$$

Mit diesen beiden Näherungen und unter Berücksichtigung der Symmetrie von Überlappungs- und Dichtematrix, d. h. von  $S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu}$  und  $P_{\mu\nu} = P_{\nu\mu}$  (Beide sind in der praktischen Rechnung reell) erhält man aus Gl. (4)

$$\langle a^2 \rangle = \sum_A \sum_{\mu_A} (P_{\mu_A \mu_A} + \sum_{\substack{B \neq A \\ \nu_B}} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B} \cdot S_{\mu_A \nu_B}) a_A^2 \quad (8a)$$

$$+ \sum_A \sum_{\mu_A} (P_{\mu_A \mu_A} + \sum_{\substack{B \neq A \\ \nu_B}} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B} \cdot S_{\mu_A \nu_B}) \cdot \langle \mu_A | \alpha_A^2 | \mu_A \rangle \quad (8b)$$

$$+ 2 \cdot \sum_A \sum_{\substack{\mu_A \nu_A \\ \mu_A \neq \nu_A}} \sum_{\nu_A} P_{\mu_A \nu_A} \cdot \langle \mu_A | \alpha_A | \nu_A \rangle \cdot a_A, \quad (8c)$$

$$- \frac{1}{2} \cdot \sum_A \sum_{\substack{B \neq A \\ \mu_A \nu_B}} \sum_{\nu_B} \sum_{\mu_A} P_{\mu_A \nu_B} \cdot S_{\mu_A \nu_B} (a_A - a_B)^2. \quad (8d)$$

Die in (8b) bzw. (8c) auftretenden Einzentrenintegrale lassen sich für Slater-Typ-Orbitale<sup>5</sup> durch partielle Integration geschlossen lösen. Der Vollständig-

Tab. 1. Liste der verwendeten Atomorbitale (vgl. Ref. 6).  $\alpha_A$ ,  $\beta_A$  und  $\gamma_A$  sind die Elektronenkoordinaten relativ zum A-ten Atomkern (vgl. Abbildung 1). Die in dieser Arbeit verwendeten Zahlenwerte der Slater-Exponenten  $\zeta_{1A}$  bzw.  $\zeta_{2A}$  für die erste bzw. zweite Schale sind in Tab. 2 angegeben.

$\mu_A$	Atom-Orbitale
1s	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} \frac{(2\zeta_{1A})^{3/2}}{\sqrt{2!}} e^{-\zeta_{1A} \cdot  \mathbf{r}_A }$
2s	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}} \frac{(2\zeta_{2A})^{5/2}}{\sqrt{4!}}  \mathbf{r}_A  e^{-\zeta_{2A} \cdot  \mathbf{r}_A }$
2p <sub><math>\alpha</math></sub>	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{(2\zeta_{2A})^{5/2}}{\sqrt{4!}} \alpha_A e^{-\zeta_{2A} \cdot  \mathbf{r}_A }$
2p <sub><math>\beta</math></sub>	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{(2\zeta_{2A})^{5/2}}{\sqrt{4!}} \beta_A e^{-\zeta_{2A} \cdot  \mathbf{r}_A }$
2p <sub><math>\gamma</math></sub>	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{(2\zeta_{2A})^{5/2}}{\sqrt{4!}} \gamma_A e^{-\zeta_{2A} \cdot  \mathbf{r}_A }$

keit halber sind in Tab. 1 die Atomorbitale und in Tab. 2 die verwendeten Slater-Exponenten angegeben.

Mit den in Tab. 1 angegebenen Atomorbitalen und den in Tab. 2 angegebenen Slater-Exponenten erhält man die folgenden Werte für die in (8c)

Tab. 2. Liste der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Slater-Exponenten. Sie sind Ref. 2 entnommen.

A entspricht	$\zeta_{1A}$	$\zeta_{2A}$
H	1,2	—
B	4,7	1,3
C	5,7	1,6 <sub>25</sub>
N	6,7	1,9 <sub>5</sub>
O	7,7	2,2 <sub>75</sub>
F	8,7	2,6

bzw. (8d) auftretenden von Null verschiedenen Integrale:

$$\langle \mu_A | \alpha_A | \nu_A \rangle = \frac{5}{2 \cdot \sqrt{3}} \cdot \frac{1}{\zeta_{2A}} \quad (9)$$

für  $\mu_A \cong 2s$ ;  $\nu_A \cong 2p_\alpha$  und umgekehrt

$$\langle \mu_A | \alpha_A^2 | \mu_A \rangle = \frac{f}{2 \cdot \zeta_{2A}^2} \quad \text{mit } f = 5 \text{ für } \mu_A = 2s$$

$$= 9 \text{ für } \mu_A = 2p_\alpha$$

$$= 3 \text{ für } \mu_A = 2p_\beta$$

$$\text{oder } 2p_\gamma \quad (10)$$

$$\langle \mu_A | \alpha_A^2 | \mu_A \rangle = \frac{1}{\zeta_{1A}^2} \text{ für } \mu_A \cong 1s. \quad (11)$$

Hiermit ist die Diskussion der Integrale abgeschlossen und es verbleibt die Aufgabe, die in (4) bzw. (8) auftretenden Dichtematrixelemente  $P_{\mu\nu}$  durch die vom INDO-Programm gelieferten  $P_{\mu\nu}^{\text{INDO}}$  auszudrücken. Ein unmittelbares Ersetzen  $P_{\mu\nu}^{\text{INDO}} \rightarrow P_{\mu\nu}$  ist nicht zulässig, da die Koeffizienten  $C_{\mu i}$  im INDO-Verfahren unter Vernachlässigung der Überlappungsintegrale  $S_{\mu\nu}$  mit  $\mu \neq \nu$  normalisiert werden. Durch die Transformation

$$\tilde{\mathbf{P}} = \mathbf{S}^{-1/2} \cdot \mathbf{P}^{\text{INDO}} \cdot \mathbf{S}^{-1/2}$$

sollte man aber  $P_{\mu\nu}$ -Werte erhalten, die den aus den Roothaan-Gleichungen erhaltenen  $P_{\mu\nu}$ -Werten besser entsprechen (vgl. hierzu die Diskussion auf S. 73 in Ref. 2).

Die in (12) auftretende „Wurzel aus der Überlappungsmatrix“ ist durch

$$\mathbf{S}^{-1/2} \cdot \mathbf{S}^{-1/2} = \mathbf{S}^{-1}$$

definiert und läßt sich relativ leicht über den Umweg einer Diagonalisation der  $S$ -Matrix gewinnen:

$$S^{-1/2} = U^T \cdot D^{-1/2} \cdot U \quad \text{mit} \quad U \cdot S \cdot U^T = D.$$

Hierin ist  $U$  die  $S$  auf die Diagonalform  $D$  transformierende unitäre Transformationsmatrix.  $D^{-1/2}$  ist definiert als Diagonalmatrix, auf deren Diagonalen die Kehrwerte der Wurzeln aus den Eigenwerten  $d_{ii}$  der  $S$ -Matrix stehen. Wegen der Unbestimmtheit des Vorzeichens von  $\sqrt{d_{ii}}$  ist  $D^{-1/2}$  selbst nicht eindeutig bestimmt.

Einsetzen der nach (9) berechneten  $\tilde{P}_{\mu\nu}$  an Stelle der  $P_{\mu\nu}$  brachte allerdings im Vergleich mit dem Experiment keine befriedigenden Ergebnisse für die Erwartungswerte der Summen der Elektronenkoordinatenquadrate  $\langle a^2 \rangle$ ,  $\langle b^2 \rangle$  und  $\langle c^2 \rangle$ .

Um die in (8) auftretenden Ausdrücke

$$P_{\mu_A \mu_A} + \sum_{\substack{B \\ B \neq A}} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B} \cdot S_{\mu_A \nu_B}, \quad \sum_{\substack{\mu_A \\ \mu_A \neq \nu_A}} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B} \cdot S_{\mu_A \nu_B}$$

und  $P_{\mu_A \nu_A}$

mit  $\mu_A \neq \nu_A$  dennoch in einer praktisch brauchbaren Weise mit den  $P_{\mu\nu}^{\text{INDO}}$  in Beziehung setzen zu können, versuchten wir folgende Ersetzungsvorschriften:

$$P_{\mu_A \mu_A} + \sum_{\substack{B \\ B \neq A}} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B} \cdot S_{\mu_A \nu_B} \Rightarrow P_{\mu_A \mu_A}^{\text{INDO}}, \quad (13)$$

$$\sum_{\mu_A} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B} \cdot S_{\mu_A \nu_B} \Rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\mu_A} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B}^{\text{INDO}} \cdot S_{\mu_A \nu_B}, \quad (14)$$

$$P_{\mu_A \nu_A} \Rightarrow P_{\mu_A \nu_A}^{\text{INDO}}. \quad (15)$$

Die Vorschrift (13) wird durch einen Vergleich der Ausdrücke für die Atomladungen  $Q_A$  nahegelegt. Im Rahmen einer SCF-Rechnung nach Roothaan ergibt die Populationsanalyse nach Mulliken <sup>7</sup>.

$$Q_A = \sum_{\mu_A} (P_{\mu_A \mu_A} + \sum_{\substack{B \\ B \neq A}} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B} \cdot S_{\mu_A \nu_B}). \quad (16)$$

Im Rahmen der INDO-Näherung erhält man für die Atomladungen

$$Q_A^{\text{INDO}} = \sum_{\mu_A} P_{\mu_A \mu_A}^{\text{INDO}}. \quad (17)$$

Der Vergleich von (16) und (17) zeigt, daß die Ersetzungsvorschrift (13) der Näherungsannahme gleicher Werte für  $Q_A$  und  $Q_A^{\text{INDO}}$  und darüber hinaus auch in etwa gleicher Werte für die einzelnen in der Summe über  $\mu_A$  auftretenden Summanden entspricht.

Die Ersetzungsvorschrift (14) erschien auf Grund eines für  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$  durchgeführten nume-

rischen Vergleichs der Summen  $\sum_{\mu_A} \sum_{\nu_B} S_{\mu_A \nu_B} \cdot P_{\mu_A \nu_B}^{\text{INDO}}$  mit den entsprechenden ab-initio-Werten als vernünftige Näherung (vgl. Tab. 3).

Tab. 3. Numerische Probe der Relation (14). Die Summen  $\sum_{\mu_A} \sum_{\nu_B} P_{\mu\nu}^{\text{ab-initio}} \cdot S_{\mu\nu}$  stammen aus Mulliken-Populationsanalysen: a. Ref. 8, b) Ref. 7.

Atom- paarun- gen A-B	$\frac{1}{2} \sum_{\mu_A} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B}^{\text{INDO}} \cdot S_{\mu_A \nu_B}$	$\sum_{\mu_A} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B}^{\text{ab-initio}} \cdot S_{\mu_A \nu_B}$
$\text{H}_2\text{CO}^a$		
H-H	-0,01	-0,09
H-C	0,33	0,35
H-O	0,48	0,51
C-O	-0,005	-0,06
$\text{H}_2\text{O}^b$		
H-O	0,27	0,25
H-H	0,00	-0,17
$\text{CO}^b$		
C-O	0,59	0,51

Einsetzen der Ersetzungsvorschriften (13), (14) und (15) sowie der Integrale (9), (10) und (11) in (8) liefert als endgültige Rechenvorschrift zur näherungsweisen Berechnung der Erwartungswerte für die Summen der Elektronenkoordinatenquadrate

$$\langle a^2 \rangle = \sum_A \sum_{\mu_A} P_{\mu_A \mu_A}^{\text{INDO}} \cdot a_A^2 \quad (18a)$$

$$+ \sum_{\substack{A \\ A \neq \text{H-Atom}}} \frac{[5 \cdot P_{2s,2s}^{\text{INDO}} + 9 \cdot P_{2p_x,2p_x}^{\text{INDO}} + 3 \cdot (P_{2p_y,2p_y}^{\text{INDO}} + P_{2p_z,2p_z}^{\text{INDO}})]_A}{2 \cdot \zeta_{2A}^2} + \sum_{\substack{A \\ A = \text{H-Atom}}} \frac{(P_{1s,1s}^{\text{INDO}})_A}{\zeta_H^2} \quad (18b)$$

$$+ \sum_{\substack{A \\ A \neq \text{H-Atom}}} \frac{10}{\sqrt{3}} \frac{(P_{2s,2p_x}^{\text{INDO}})_A}{\zeta_{2A}} \cdot a_A \quad (18c)$$

$$- \frac{1}{8} \cdot \sum_{\substack{A \\ A \neq B}} \sum_{\substack{B \\ A \neq B}} (a_A - a_B)^2 \sum_{\mu_A} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B}^{\text{INDO}} \cdot S_{\mu_A \nu_B} \quad (18d)$$

$$+ \sum_{\substack{A \\ A \neq \text{H-Atom}}} 2 \cdot a_A^2 + \sum_{\substack{A \\ A = \text{H-Atom}}} \frac{2}{\zeta_{1A}^2}. \quad (18e)$$

Die Zeile (18e) enthält die Beiträge der 1s-Elektronen der Atome der zweiten Periode. In Tab. 4 sind nach (18) berechnete Erwartungswerte mit experimentell bestimmten Werten verglichen.

Für grobe Übersichtsrechnungen läßt sich aus (18) noch eine Faustregel zur Abschätzung der  $\langle a^2 \rangle$ ,  $\langle b^2 \rangle$  und  $\langle c^2 \rangle$  gewinnen. Hierzu ersetzt man:

$$\text{in (18a)} \quad \sum_{\mu_A} P_{\mu_A \mu_A}^{\text{INDO}} \Rightarrow Z_A^v = \text{Zahl der Valenzelektronen des A-ten Atoms,}$$

Tab. 4. Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten  $\langle g^2 \rangle$ .

	$\langle g^2 \rangle$ nach (20)	$\langle g^2 \rangle$ nach (18) ohne (18d)	$\langle g^2 \rangle$ nach (18)	$\langle g^2 \rangle$ exp.	$\langle g^2 \rangle$ ab-initio	Ref. Struktur	Ref. $\langle g^2 \rangle$ exp.	Ref. $\langle g^2 \rangle$ ab-initio
	14,35 6,28 2,86	14,50 6,32 2,95	13,79 5,75 2,95	— — —	13,819 5,996 3,348	9	—	24
	37,85 11,90 5,86	38,16 12,04 5,97	37,18 11,17 5,72	37,5 11,2 $\pm$ 0,5 6,1	— — —	10	1	—
	10,2 4,05 2,25	10,70 4,23 2,19	10,26 3,96 2,19	11,3 * 5,11 $\pm$ 0,4 3,38	10,46 4,22 2,46	11	1	25
	2,34 1,77 1,19	2,08 1,70 1,27	1,93 1,61 1,27	— — —	2,0 1,82 1,54	12	—	26
	24,7 8,50 4,52	25,75 8,65 3,27	25,46 8,37 4,38	25,8 9,0 $\pm$ 0,7 5,0	— — —	13	1	—
	16,6 12,8 7,09	16,8 13,48 7,25	16,1 13,07 6,69	16,2 13,2 $\pm$ 0,5 6,9	— — —	14	20	—
	37,12 38,43 5,81	38,17 38,65 6,05	36,79 37,30 6,05	37,28 37,80 $\pm$ 0,6 6,84	— — —	15	21	—
	131,1 91,8 8,57	130,2 93,1 8,77	128,2 91,1 8,77	128,7 90,7 $\pm$ 3,6 9,20	— — —	16	22	—
	56,77 57,65 7,17	58,41 58,12 7,27	56,68 56,31 7,27	57,3 56,7 $\pm$ 0,6 8,0	— — —	17	20	—
	45,08 20,63 5,85	47,16 21,14 6,08	46,5 20,3 5,84	46,0 20,7 $\pm$ 2,7 6,3	— — —	18	1	—
	31,7 24,7 5,80	32,22 26,48 5,75	31,73 25,80 5,49	31,95 26,09 $\pm$ 0,8 6,03	— — —	19	23	—

\* Für die  $\langle g^2 \rangle_{\text{exp}}$  von  $\text{H}_2\text{CO}$  ist  $\bar{\chi} = -15,0 \pm 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ Mol}$  zugrunde gelegt. Optimale Übereinstimmung von  $\langle g^2 \rangle_{\text{exp}}$  und  $\langle g^2 \rangle_{\text{ab-initio}}$  erreicht man jedoch mit  $\bar{\chi} = -7,5 \pm 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ mol}$ ; dieser Wert würde  $\langle a^2 \rangle = 10,4 \pm 0,4 \text{ \AA}^2$ ,  $\langle b^2 \rangle = 4,2 \pm 0,4 \text{ \AA}^2$  und  $\langle c^2 \rangle = 2,5 \pm 0,4 \text{ \AA}^2$  ergeben.

in (18 b)  $P_{\mu_A \mu_A} \Rightarrow \frac{1}{4} Z_A^V$ , d. h. die Valenzelektronen werden zu gleichen Teilen auf die 4 Orbitale der zweiten Schale aufgeteilt,

$$P_{1s, 1s} \Rightarrow 1,$$

$$\text{in (18 c)} \quad P_{2s, 2p} \Rightarrow 0,$$

$$\text{in (18 e)} \quad \frac{2}{\zeta_{1A}^2} \Rightarrow 0.$$

Der Zweizentrenanteil (18 d) wird für diese Überschlagsrechnung vernachlässigt. Man erhält

$$\langle a^2 \rangle = \sum_A Z_A^V \cdot a_A^2 + \sum_{A \neq B} a_A^2 a_B^2$$

$$\cdot \frac{Z_A^V}{4} \cdot \frac{1}{2 \zeta_{2A}^2} + \sum_{A = \text{H-Atom}} \frac{1}{\zeta_H^2}. \quad (19)$$

Unter Verwendung der in Tab. 2 aufgeführten Slater-Exponenten und Umrechnung von atomaren

Einheiten auf  $\text{\AA}^2$  ( $1 \text{ AE} \cong 0,28002 \text{ \AA}^2$ ) folgt aus (19)

$$\langle a^2 \rangle = \sum_{\substack{A \\ A \neq H}} Z_A a_A^2 + 0,19 n_H + 1,24 n_B + 1,06 n_C + 0,921 n_N + 0,811 n_O + 0,725 n_F \quad (20)$$

( $a_A^2$  und  $\langle a^2 \rangle$  in  $\text{\AA}^2$ -Einheiten). Hierin bedeuten  $n_H$ ,  $n_B$  etc. die Anzahl der Wasserstoff-, Bor- etc. -Atome im Molekül.  $Z_A$  steht für die Ordnungszahl des A-ten Atoms.

Eine (20) entsprechende Beziehung wurde für den Spezialfall der Kohlenwasserstoffe (nur unter Zugrundelegung etwas anderer Slater-Exponenten) von Maksic und Bloor<sup>24</sup> aufgestellt. Mit (20) können die von Flygare und Mitarbeitern<sup>27</sup> zunächst empirisch aufgestellten Additivitätsregeln „erklärt“ werden. Auch die nach der Faustregel (20) berechneten  $\langle g^2 \rangle$  ( $g = a, b, c$ ) sind in Tab. 4 angegeben.

Zu den in Tab. 4 angegebenen experimentellen Werten für die  $\langle g^2 \rangle$  ist zu sagen, daß in ihre Bestimmung neben den aus dem Rotations-Zeeman-Effekt an freien Molekülen bestimmten  $g$ -Faktoren und Suszeptibilitätsanisotropien auch die mittleren Suszeptibilitäten  $\bar{\chi} = (\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc})/3$  eingehen. Diese Werte sind im allgemeinen an Flüssigkeiten oder Kristallen bestimmt und können eventuell nicht ohne weiteres für die Gasphase übernommen werden. In der Tabelle tritt als krasses Beispiel Formaldehyd auf. Der von Flygare *et al.*<sup>28</sup> in seiner Auswertung verwendete Wert  $\bar{\chi} = -15,015 \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ mol}$  führt zu  $\langle a^2 \rangle_{\text{exp}} = 11,4 \pm 0,3 \text{ \AA}^2$ ,  $\langle b^2 \rangle_{\text{exp}} = 5,2 \pm 0,3 \text{ \AA}^2$ ,  $\langle c^2 \rangle_{\text{exp}} = 3,2 \pm 0,3 \text{ \AA}^2$ . Trotz der von Flygare und Mitarbeiter vorsichtshalber vorgenommenen Vergrößerung der experimentellen Unsicherheitsgrenzen ergeben sich beträchtliche Abweichungen von den gerechneten Werten, wobei insbesondere der Wert für  $\langle c^2 \rangle_{\text{exp}}$  von vornherein zu groß erscheint. Daher wurde auch umgekehrt vorgegangen und  $\bar{\chi}$  an die ab-initio-Werte von  $\langle g^2 \rangle$  (vgl. Tab. 4 und Ref. 25) und die Rotations-Zeeman-Effektdaten angepaßt. Für  $\text{H}_2\text{CO}$  erhält man auf diese Weise  $\bar{\chi} = -7,5 \cdot 10^{-6} \text{ erg/G}^2 \text{ mol}$ . Dieses Ergebnis läßt eine Neubestimmung der mittleren Suszeptibilität von Formaldehyd wünschenswert erscheinen.

Nach Tab. 4 scheint die aufwendigere INDO-Rechnung und Anwendung von (18) gegenüber der Faustregel (20) keine wesentliche Verbesserung zu bringen. Die Überlegenheit von (18) wird erst bei der Berechnung der molekularen elektrischen Quadrupolmomente deutlich. Mit (18) und der Defi-

nition der Quadrupolmomente

$$Q_{aa} = \frac{|e|}{2} \sum_A Z_A (2 a_A^2 - b_A^2 - c_A^2) - \frac{|e|}{2} \cdot \langle \psi | \sum_{\varepsilon=1}^{2n} 2 a_{\varepsilon}^2 - b_{\varepsilon}^2 - c_{\varepsilon}^2 | \psi \rangle$$

folgt

$$\frac{1}{|e|} Q_{aa} = \frac{1}{2} \sum_A Q_A^{\text{INDO}} (2 a_A^2 - b_A^2 - c_A^2) \quad (21 \text{ a})$$

$$- \frac{5}{\sqrt{3}} \cdot \sum_{A \neq \text{H-Atom}} \frac{1}{\zeta_{2A}^2} \cdot [2 a_A (P_{2s,2p_x}^{\text{INDO}})_A - b_A (P_{2s,2p_y}^{\text{INDO}})_A - c_A (P_{2s,2p_z}^{\text{INDO}})_A] \quad (21 \text{ b})$$

$$- \frac{3}{2} \sum_{A \neq \text{H-Atom}} \frac{1}{\zeta_{2A}^2} \cdot [2 (P_{2p_x,2p_x}^{\text{INDO}})_A - (P_{2p_y,2p_y}^{\text{INDO}})_A - (P_{2p_z,2p_z}^{\text{INDO}})_A] \quad (21 \text{ c})$$

$$- \frac{1}{8} \sum_A \sum_B \{ 2 (a_A - a_B)^2 - (b_A - b_B)^2 - (c_A - c_B)^2 \} \cdot \sum_{\mu_A} \sum_{\nu_B} P_{\mu_A \nu_B}^{\text{INDO}} S_{\mu_A \nu_B} \quad (21 \text{ d})$$

Bis auf den die Zweizentrenbeiträge näherungsweise berücksichtigenden Zusatzterm (21 d) stimmt (21) mit einer von Meyer und Schweig<sup>29</sup> angegebenen Formel überein. Gerade die Zweizentrenbeiträge (21 d) liefern allerdings wesentliche Beiträge zu den Quadrupolmomenten, wie Tab. 5 a und Tab. 5 b zeigen, in denen die experimentellen Werte, die nach (21) berechneten Werte, die Zweizentrenbeiträge (21 d) für sich allein und soweit möglich die besten uns bekannten ab-initio-Resultate aufgliedert sind.

Die experimentellen Werte für die Quadrupolmomente folgen allein aus den mit Hilfe des Rotations-Zeeman-Effektes bestimmten  $g$ -Faktoren und Suszeptibilitätsanisotropien sowie der mikrowellenspektroskopisch bestimmten Kerngerüstgeometrie, so daß die in Tab. 4 über  $\bar{\chi}$  hereinkommende Unsicherheit entfällt.

In Anbetracht der auf dem zu (18) führenden Weg gemachten Näherungsannahmen und Vereinfachungen ist die Wiedergabe der experimentellen Werte durch die „INDO-Rechnung“ erstaunlich gut, so daß es gerechtfertigt erscheint, die nach (18) berechneten  $\langle g^2 \rangle$  auch zur gegenseitigen Prüfung der experimentellen  $g$ -Faktoren und Suszeptibilitätsanisotropien heranzuziehen.

Aus den theoretischen Ausdrücken<sup>30</sup> für die  $g$ -Faktoren [Gl. (22)] und Suszeptibilitätsanisotropien [Gl. (23)] folgt, daß man unter Verwendung der



	$\Delta Q_{gg}$ nach (21d)	$Q_{gg}$ nach (21)	$Q_{gg}$ exp.	$Q_{gg}$ ab-initio
	2,06 1,00 -3,06	1,58 1,38 -2,95	1,5 <sup>a</sup> — —	1,74 <sup>d</sup> 1,76 -3,5
	1,99 1,22 -3,21	1,11 1,58 -2,68	0,6 $\pm$ 0,3 2,9 $\pm$ 0,5 -3,5 $\pm$ 0,7	— — —
	1,48 0,24 -1,72	-0,67 0,45 0,23	-0,06 $\pm$ 0,16 0,33 $\pm$ 0,12 -0,27 $\pm$ 0,20	-0,61 0,58 0,04
	0,50 0,08 -0,58	1,75 -0,03 -1,72	2,63 <sub>2</sub> <sup>b</sup> -0,13 <sub>3</sub> -2,50 <sub>2</sub>	2,51 -0,18 2,33
	0,13 -0,02 -0,11	-4,28 2,08 2,20	-3,95 $\pm$ 0,02 <sup>c</sup> 2,05 $\pm$ 0,16 1,90 $\pm$ 0,18	— — —
	-1,08 -1,14 0,06	2,17 -3,77 1,60	2,6 $\pm$ 0,1 -3,7 $\pm$ 0,1 1,1 $\pm$ 0,2	— — —
	3,40 3,18 -6,58	-0,55 5,21 -4,66	-0,2 $\pm$ 0,4 5,9 $\pm$ 0,3 -6,1 $\pm$ 0,4	— — —
	4,9 4,5 -9,5	-1,4 4,0 -2,6	-3,7 $\pm$ 2,7 7,0 $\pm$ 2,4 -3,4 $\pm$ 3,3	— — —
	4,0 4,5 -8,5	-2,5 6,3 -3,9	-2,6 $\pm$ 0,4 8,0 $\pm$ 0,4 -5,3 $\pm$ 0,7	— — —
	0,85 1,61 -2,45	-7,37 4,77 2,60	-5,6 $\pm$ 2,0 3,8 $\pm$ 1,8 1,8 $\pm$ 3,3	— — —
	0,07 1,4 -1,5	1,8 -5,8 4,0	2,67 $\pm$ 0,6 -5,37 $\pm$ 0,6 2,70 $\pm$ 0,9	— — —

Tab. 5 a. Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Quadrupolmomenten.  $\Delta Q_{gg}$  stellt den in Gl. (21) enthaltenen Korrekturterm (21d) dar. Ref. wie in Tab. 4, außer a) Ref. 31, b) Ref. 32, c) Ref. 27, d) Ref. 33. Die „Faustregel“ Gl. (19) würde für sämtliche Quadrupolmomentkomponenten Null ergeben.

$\langle a^2 \rangle$ ,  $\langle b^2 \rangle$ ,  $\langle c^2 \rangle$  aus einer INDO-Rechnung entweder die  $g$ -Faktoren aus den Suszeptibilitätswerten [Gl. (24)] oder umgekehrt die Suszeptibilitätswerte aus den  $g$ -Faktoren [Gl. (25)] näherungsweise bestimmen kann. Die Kenntnis der geometrischen

Tab. 5 b. Vergleich der berechneten mit den experimentell bestimmten Quadrupolmomenten bei zwei- bzw. dreiatomigen Molekülen. Die Gleichgewichtsabstände stammen aus Ref. 2, S. 89 bzw. Seite 91. Mit  $\Delta Q_{gg}$  ist das die Zweizentrenbeiträge näherungsweise berücksichtigende Glied (21d) von Gl. (21) bezeichnet. Die Werte für  $Q_{\text{exp.}}$  sind Ref. 1 entnommen.

	$\Delta Q_{gg}$ nach (21d)	$Q$ nach (21)	$Q$ exp.	$Q$ ab-initio	Ref. $Q_{\text{ab-initio}}$
N—N	1,89	-2,37	-1,5 $\pm$ 0,1	-1,36 -1,22 -1,36	34 35 36
H—F	0,5	1,8	—	2,27 3,09 1,46	34 37 38
C—O	1,8	-2,9	2,0 $\pm$ 1,0	-2,2 -1,8	39 40
O—C—O	3,3	-6,5	-4,3 $\pm$ 0,2	-2,5	41

Struktur des Kerngerüsts, die ja auch in die INDO-Rechnung eingeht, wird hierbei implizit vorausgesetzt.








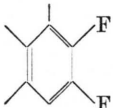
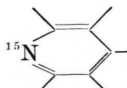
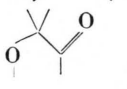
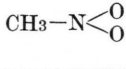
$$g_{aa} = \frac{M_p}{I_{aa}} \left[ \sum_A Z_A (b_A^2 + c_A^2) + \frac{2}{m} \sum_{\nu > 0} \frac{|\langle \psi_0 | L_a | \psi_\nu \rangle|^2}{E_0 - E_\nu} \right], \quad (22)$$

$$\chi_{aa} = \frac{-e^2}{4 m c^2} \left[ \langle \psi_0 | \sum_{\varepsilon=1}^{2n} (b_\varepsilon^2 + c_\varepsilon^2) | \psi_0 \rangle + \frac{2}{m} \sum_{\nu} \frac{|\langle \psi_0 | L_a | \psi_\nu \rangle|^2}{E_0 - E_\nu} \right], \quad (23)$$

$$g_{aa} = \frac{M_p}{I_{aa}} \left[ \sum_A Z_A (b_A^2 + c_A^2) - \frac{4 m c^2}{e^2} \chi_{aa} - \langle b^2 \rangle - \langle c^2 \rangle \right], \quad (24)$$

$$\chi_{aa} = \frac{-e^2}{4 m c^2} \left[ \langle b^2 \rangle + \langle c^2 \rangle + \frac{g_{aa} I_{aa}}{M_p} - \sum_A Z_A (b_A^2 + c_A^2) \right]. \quad (25)$$

Tab. 6. Vergleich der nach Gl. (24) berechneten mit den gemessenen  $g$ -Faktoren. Die experimentellen Werte sind den Ref. 1, 20, 21, 22 und 23 entnommen (s. Tab. 4).

	$ggg, \text{ber.}$	$ggg, \text{exp.}$
	-0,05 -0,03 0,01	$-0,0789 \pm 0,0006$ $-0,0424 \pm 0,0004$ $0,0107 \pm 0,0005$
	-1,6 * -0,6 +0,6	$-2,9024 \pm 0,0006$ $-0,2245 \pm 0,0001$ $-0,0994 \pm 0,0001$
	0,72 1,19 0,9	$0,657 \pm 0,0006$ $0,718 \pm 0,0007$ $0,645 \pm 0,0006$
	-0,09 ** -0,046 -0,044	$-0,0725 \pm 0,0006$ $-0,0411 \pm 0,0004$ $-0,0398 \pm 0,0004$
	-0,078 0,03 0,04	$-0,0946 \pm 0,0003$ $0,0189 \pm 0,0004$ $0,0318 \pm 0,0006$
	-0,08 -0,05 0,06	$-0,0911 \pm 0,0007$ $-0,0913 \pm 0,0002$ $0,0511 \pm 0,0001$
	-0,04 -0,03 0,02	$-0,0410 \pm 0,0012$ $-0,0371 \pm 0,0008$ $0,0163 \pm 0,0007$
	-0,069 -0,086 0,046	$-0,08086 \pm 0,00019$ $-0,09974 \pm 0,00016$ $0,04101 \pm 0,00017$
	-0,096 -0,066 -0,013	$-0,1239 \pm 0,0013$ $-0,0726 \pm 0,0010$ $-0,0178 \pm 0,0010$
	-0,089 -0,104 -0,035	$-0,1107 \pm 0,0001$ $-0,1205 \pm 0,0003$ $-0,0420 \pm 0,0003$

In Tab. 6 sind die nach (24) berechneten  $g$ -Faktoren mit den experimentell bestimmten Werten verglichen. Die gute Übereinstimmung zeigt, daß die Beziehung (24) in strittigen Fällen zur Festlegung des Vorzeichens der experimentellen  $g$ -Faktoren herangezogen werden kann. (Mit den zur Zeit in Betrieb befindlichen Spektrographen<sup>1, 30</sup> ist nur eine Bestimmung des relativen Vorzeichens möglich.)

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Rechenvorschrift (21) zumindest in den bisher untersuchten Fällen erstaunlich gut imstande ist, die experimentell bestimmten Werte der Quadrupolmomente wiederzugeben. Darüber hinaus ermöglicht (25) zusammen mit (18) bei Molekülen, für die eine experimentelle Bestimmung der mittleren magnetischen Suszeptibilität  $\bar{\chi} = (\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc})/3$  mit Schwierigkeiten verbunden ist (zu hoher Dampfdruck, Polymerisation etc.), unter Hinzuziehung der Daten des Rotations-Zeeman-Effektes anscheinend eine recht genaue Abschätzung von  $\bar{\chi}$ . Außerdem sollte eine Festlegung des Vorzeichens der  $g$ -Faktoren immer möglich sein, sofern ein ungefährender Wert für die mittlere Suszeptibilität vorliegt.

\* Mit  $\bar{\chi} = -7,5 \cdot 10^{-6}$  erg/G<sup>2</sup> mol anstelle von  $-15,0 \cdot 10^{-6}$  erg/G<sup>2</sup> mol kommt man zu folgenden  $g$ -Faktoren:  $g_{aa} = -2,5$ ,  $g_{bb} = -0,18$ ,  $g_{cc} = -0,07$ .

\*\* Mit  $\bar{\chi} = -18 \cdot 10^{-6}$  erg/G<sup>2</sup> mol anstelle von  $-24 \cdot 10^{-6}$  erg/G<sup>2</sup> mol kommt man zu folgenden  $g$ -Faktoren:  $g_{aa} = -0,09$ ,  $g_{bb} = -0,046$ ,  $g_{cc} = -0,044$ . Der bisher benutzte Wert von  $\bar{\chi} = -24$  erg/G<sup>2</sup> mol dürfte zu negativ sein,  $\bar{\chi}$  sollte mindestens  $-20 \cdot 10^{-6}$  erg/G<sup>2</sup> mol betragen.



Wir danken Frau Dr. B. Winnewisser und Herrn Prof. Dr. M. Winnewisser für die zur Verfügungstellung des Kartendecks des CNDO/INDO-Programms und die hilfreiche Zusammenarbeit bei der Anpassung des Programms an die Möglichkeiten der PDP10-Rechenanlage des Rechenzentrums der Uni-

versität Kiel auf der die Rechnungen durchgeführt wurden. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln gedankt. Herrn Prof. Dr. Dreizler danken wir für hilfreiche Diskussionen und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

- <sup>1</sup> W. H. Flygare u. R. C. Benson, *Mol. Phys.* **20**, 225 [1971].
- <sup>2</sup> J. A. Pople u. D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill Book Comp., New York 1970.
- <sup>3</sup> Ref. 2, S. 42.
- <sup>4</sup> C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23**, 69 [1951].
- <sup>5</sup> Ref. 2, S. 28.
- <sup>6</sup> Ref. 2, S. 24.
- <sup>7</sup> R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 [1955].
- <sup>8</sup> N. W. Winter, T. H. Dunning, Jr., u. J.-H. Letcher, *J. Chem. Phys.* **49**, 1871 [1968].
- <sup>9a</sup> H. C. Allen u. E. K. Plyler, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2673 [1958].
- <sup>9b</sup> J. M. Dowling u. B. P. Stoicheff, *Canad. J. Phys.* **37**, 703 [1959].
- <sup>9c</sup> L. S. Bartell u. R. S. Bonham, *J. Chem. Phys.* **31**, 400 [1959].
- <sup>10</sup> D. R. Lide u. D. Christensen, *J. Chem. Phys.* **35**, 1374 [1961].
- <sup>11</sup> K. Takagi u. T. Oka, *J. Phys. Soc. Japan* **18**, 1174 [1963].
- <sup>12</sup> W. S. Benedict, N. Gailor u. E. K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **24**, 1139 [1956].
- <sup>13</sup> D. R. Lide, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 3548 [1952].
- <sup>14</sup> G. L. Cunningham, A. W. Boyd, R. J. Myers, N. D. Gwinn u. W. I. Le Van, *J. Chem. Phys.* **19**, 676 [1951].
- <sup>15</sup> B. Bak, L. Hansen u. J. Rastrup-Andersen, *Faraday Soc. Disc.* **19**, 30 [1955].
- <sup>16</sup> L. Nygaard, E. R. Hansen, R. L. Hansen, J. Rastrup-Andersen u. G. O. Sørensen, *Spectrochim. Acta* **23 A**, 2813 [1967].
- <sup>17</sup> G. O. Sørensen, L. Mahler u. N. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Struct.* **20**, 119 [1974].
- <sup>18</sup> K. M. Marstokk u. H. Møllendal, *J. Mol. Struct.* **7**, 101 [1971].
- <sup>19</sup> A. P. Cox u. S. Waring, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **68**, 1060 [1972].
- <sup>20</sup> Dissertation Hamer, Universität Kiel 1974.
- <sup>21</sup> B. Bak, E. Hamer, D. H. Sutter u. H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 705 [1972].
- <sup>22</sup> D. H. Sutter, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- <sup>23</sup> L. Engelbrecht, D. H. Sutter u. H. Dreizler, *Z. Naturforsch.* **28 a**, 709 [1973].
- <sup>24</sup> Z. B. Maksic u. J. E. Bloor, *Chem. Phys. Lett.* **13**, 571 [1972].
- <sup>25</sup> T. H. Dunning Jr., N. W. Winter u. V. McKoy, *J. Chem. Phys.* **49**, 4128 [1968].
- <sup>26</sup> T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 [1970].
- <sup>27</sup> R. Blickensderfer, J. H. Wang u. W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **51**, 3196 [1969].
- <sup>28a</sup> W. Hüttner, M.-K. Lo u. W. H. Flygare, *J. Chem. Phys.* **48**, 1206 [1968].
- <sup>28b</sup> R. Santerey, *C. R. Acad. Sci. Paris* **229**, 884 [1949].
- <sup>29</sup> H. Meyer u. H. Schweig, *Chem. Phys. Lett.* **9**, 451 [1971].
- <sup>30</sup> D. H. Sutter, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 1644 [1971].
- <sup>31</sup> P. E. Stogryn u. A. P. Stogryn, *Mol. Phys.* **11**, 371 [1966].
- <sup>32</sup> J. Verhoeven u. A. Dymanus, *J. Chem. Phys.* **52**, 3222 [1970].
- <sup>33</sup> J. M. Schulman, C. J. Hornback u. C. J. Moskowitz, *Chem. Phys. Lett.* **8**, 4 [1971].
- <sup>34</sup> P. E. Cade, private Mitteilung (1966), zitiert in <sup>31</sup>.
- <sup>35</sup> R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **27**, 369 [1957].
- <sup>36</sup> M. Karplus u. H. J. Kolker, *J. Chem. Phys.* **38**, 1263 [1963].
- <sup>37</sup> R. M. Stevens u. W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **41**, 184 [1964].
- <sup>38</sup> R. P. Hurst, M. Karplus u. T. P. Das, *J. Chem. Phys.* **36**, 2786 [1962]; B. J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.* **32**, 245 [1960].
- <sup>39</sup> W. M. Huo, *J. Chem. Phys.* **43**, 624 [1965].
- <sup>40</sup> R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **40**, 3619 [1964].
- <sup>41</sup> A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **38**, 1347 [1963].