Quantentheorie des N_2 -Moleküls

II. Behandlung des N_2 -Moleküls als Zehnelektronenproblem

Von HERMANN-JOSEF KOPINECK

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforsch. **7 a**, 314–324 [1952]; eingegangen am 7. Dezember 1951)

Das Stickstoffmolekül N_2 wird im Grundzustand $^1\Sigma_g^+$ als Zehnelektronenproblem unter Verwendung der Slaterschen Theorie der lokalisierten Valenzen berechnet. Eine Kontrollrechnung wird mit sogenannten „äquivalenten“ Funktionen durchgeführt.

Es ergeben sich als Dissoziationsenergie

$$D(N_2) = 9,261 \text{ eV, bzw. mit äquiv. Funktion} = 9,099 \text{ eV,} \\ [D_{\text{exp.}}(N_2) = 9,764 \text{ eV}]$$

und als Kernabstand:

$$R_0(N_2) = 1,108 \text{ \AA bzw.} = 1,109 \text{ \AA} \\ [R_{0 \text{ exp.}}(N_2) = 1,095 \text{ \AA}].$$

In beiden Fällen wird eine Mischung von $2s$ - und $2p_\sigma$ -Funktionen zugelassen und das Quadrat des Mischungsparameters λ nach dem Ritzschen Verfahren zu rund 0,18 bestimmt.

Ebenso wird der Wert von Z^* durch das Ritzsche Verfahren festgelegt. Der relativ hohe Wert ($Z^* \approx 5$) erweist sich durch die Benutzung der Slaterschen knotenlosen $2s$ -Funktion bedingt.

Im ersten Teil dieser Arbeit¹ wurde eine Einführung in das Problem der quantenmechanischen Behandlung des N_2 gegeben und eine Berechnung beschrieben, bei der nur die sechs $2p$ -Valenzelektronen Berücksichtigung fanden. Die Vernachlässigung der $2s$ -Elektronen war in I unter dem Gesichtspunkt der relativen Einfachheit der numerischen Rechnungen vorgenommen worden. Bei einer detaillierten Deutung des Zustandekommens der auch für jenes grobe Molekül recht befriedigend angenäherten Bindungsenergie von 7,55 eV zeigte sich, daß dieses Modell unvollständig sein mußte, wenn man nicht alle bisherigen Anschauungen, die sich immer als gerechtfertigt erwiesen hatten, umstoßen wollte (z. B. ergab sich in I, daß die σ -Elektronenwechselwirkungsenergie vernachlässigbar klein wird). Ein zweiter Fragenkomplex, nämlich der nach etwa vorhandenen q -Valenzen, also Mischungen aus $2s$ - und $2p_0$ -Funktionen, verlangt ebenfalls die Mitberücksichtigung der $2s$ -Elektronen. Daß ferner die $1s$ -Elektronen explizit un-

berücksichtigt bleiben und nur den Kernen zugezählt werden sollen, findet seine Begründung einmal darin, daß — nach Hartree² — das Maximum der $1s$ -Funktion sehr nahe beim Kern liegt, und zum zweiten darin, daß Zt. noch keine Wechselwirkungsintegrale numerisch bekannt sind, die $1s$ - und $2s$ - bzw. $2p$ -Funktionen mit verschiedenem Z^* enthalten. Dieses letzte Argument muß auch dafür angeführt werden, daß als $2s$ -Funktion die Slatersche knotenlose $2s$ -Funktion benutzt wird und nicht die wasserstoffähnliche $2s$ -Funktion.

§ 1. Anwendung der Slaterschen Theorie der lokalisierten Valenzen auf das N_2 -Molekül als Zehnelektronenproblem ($2s^2$, $2p^3$; $2s^2$, $2p^3$ -Elektronen)

Ein Einbeziehen der im Atom gepaarten $2s$ -Elektronen in die Störungsrechnung kompliziert die in I § 4 skizzierte Rechnung des N_2 -Sechs-

¹ H.-J. Kopineck, Z. Naturforsch. **7 a**, 22 [1952] im folgenden mit I bezeichnet.

² R. Hartree u. W. Hartree, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **193**, 239 [1948].

elektronenproblems nur wenig, während die numerische Auswertung erheblich langwieriger wird.

Analog zu I benennen wir die Elektronen nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{ccccccc} g_5 & \cdots & & & & & h \\ e_3 & \cdots & & & & & f \\ c_1 & \cdots & & & & & d \\ u_7 & \cdots & s_v & & x_9 & \cdots & 10y \end{array}$$

Die doppelt besetzten Elektronenplätze, die also durch identische Ortsfunktionen beschrieben werden, treten als $\psi_u(7) \cdot \psi_v(8)$ und $\psi_x(9) \cdot \psi_y(10)$ in den Produktansatz der Molekülortsfunktion ein. Für sie gilt daher dasselbe, was wir in I für die erst symmetrisch gemachten Faktoren $(1 + T_{cd}) \psi_c(1) \psi_d(2)$ usw. erwähnt haben. Da nämlich z. B. $T_{uv} P \psi$ dieselbe Funktion liefert, wie es $P \psi$ ist, — das gleiche gilt für $T_{uv} T_{xy} P \psi$ usw. — müssen wir wieder über alle $P \varphi \delta_p$ summieren, die die Ortsfunktion nicht ändern. Der Zusatzfaktor zur Spinfunktion heißt also:

$$(1 - T_{uv}) \cdot (1 - T_{xy}) P' \varphi \delta_{p'}. \quad (1)$$

Gemäß obigem Schema lautet die neue Spinvariante:

$$\varphi = [cd][ef][gh] \cdot [uv][xy]. \quad (2)$$

Die Gesamteigenfunktion des Moleküls ist nach diesen Erläuterungen:

$$\begin{aligned} \psi = \sum_{P'} & (1 - T_{cd}) (1 - T_{ef}) (1 - T_{gh}) \\ & \cdot (1 - T_{uv}) (1 - T_{xy}) P' \varphi \delta_{p'} \\ & \cdot (1 + T_{cd}) (1 + T_{ef}) (1 + T_{gh}) P' \psi, \quad (3) \end{aligned}$$

worin die Ortseigenfunktion ψ folgende Zusammensetzung hat:

$$\begin{aligned} \psi = \psi_c(1) \psi_d(2) \psi_e(3) \psi_f(4) \psi_g(5) \psi_h(6) \\ \cdot \psi_u(7) \psi_v(8) \psi_x(9) \psi_y(10) \quad (4) \end{aligned}$$

bzw. mit speziellen Elektronenfunktionen:

$$\begin{aligned} \psi = a_\sigma(1) b_\sigma(2) \cdot a_\pi(3) b_\pi(4) \cdot a_{\pi'}(5) b_{\pi'}(6) \\ \cdot a_s(7) a_s(8) \cdot b_s(9) b_s(10). \quad (5a) \end{aligned}$$

Aus der Schrödinger-Gleichung des Moleküls:

$$[H - E] \psi = 0, \quad (6)$$

in der H der Hamilton-Operator für alle zehn Elektronen ist, erhalten wir analog zu der Rechnung in I § 4 durch die Störungsrechnung die Säkulargleichung:

$$\begin{aligned} \sum_{P'} & (1 - T_{cd}) (1 - T_{ef}) (1 - T_{gh}) (1 - T_{uv}) (1 - T_{xy}) \\ & \cdot P' \varphi \delta_{p'} \int \psi^* [H - E] (1 + T_{cd}) (1 + T_{ef}) \\ & (1 + T_{gh}) P' \psi d\tau = 0. \quad (7) \end{aligned}$$

In der ebenfalls in I erwähnten Näherung beschränken wir uns bei dem Permutationsoperator P' auf die Identität und einfache Transpositionen, und zwar enthält:

$$\begin{array}{l} P'; 1; \begin{array}{cccc} T_{ce} & T_{cf} & T_{cg} & T_{ch} \\ T_{de} & T_{df} & T_{dg} & T_{dh} \\ T_{eg} & T_{eh} & T_{fg} & T_{fh} \\ T_{ux} & & & \\ T_{uc} & T_{ud} & T_{ue} & T_{uf} & T_{ug} & T_{uh} \\ T_{xc} & T_{xd} & T_{xe} & T_{xf} & T_{xg} & T_{xh} \end{array} \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{symbolisch mit } T_{„CE“} \text{ bezeichnet} \\ \text{symbolisch mit } T_{„EG“} \text{ bezeichnet} \\ \text{symbolisch mit } T_{„UX“} \text{ bezeichnet} \\ \text{symbolisch mit } T_{„UC“} \text{ bezeichnet} \end{array}$$

bei $(\psi | H | P' \psi)$ und $(\psi | E | P' \psi)$.

Dabei haben wir auf das Ergebnis zurückgegriffen, das wir in I § 5 und § 7 mitgeteilt haben, wonach es beim Sechselektronenproblem eine bessere Näherung ist, die Transpositionen auch in den Integralen mit E zu berücksichtigen. Beim Zehnelektronenproblem gibt es 240 Dreifach- bzw. 1890 Vierfachpermutationen [s. I Gl. (24)]. Da es prak-

tisch unmöglich ist, diese Integrale alle auszuwerten und numerisch zu behandeln, haben wir die in I explizit nachgewiesene Berechtigung dieser Näherung hier übernommen (s. auch § 3).

Unter Beachtung der Wirkung des vor P' stehenden Operators auf φ für die einzelnen Untergruppen von P' , nämlich:

$$\begin{aligned} (1 - T_{uv}) (1 - T_{xy}) (1 - T_{cd}) (1 - T_{ef}) (1 - T_{gh}) 1\varphi &= 2^5 \varphi \\ (1 - T_{uv}) (1 - T_{xy}) (1 - T_{cd}) (1 - T_{ef}) (1 - T_{gh}) T\varphi &= 2^4 \varphi \end{aligned}$$

folgt aus (7) die Energiegleichung: $E = \frac{E_0}{1 + \Sigma \gamma_i (p|T p)}$ [s. Gl. (20) von I] (9)

mit E_0 : $E_0 = \bar{u} + (\mathfrak{C}\mathfrak{D}) + (\mathfrak{C}\mathfrak{F}) + (\mathfrak{G}\mathfrak{H}) - \frac{1}{2} (,,\mathfrak{C}\mathfrak{C}'') - \frac{1}{2} (,,\mathfrak{C}\mathfrak{G}'') - \frac{1}{2} (,,\mathfrak{H}\mathfrak{H}'') - \frac{1}{2} (,,\mathfrak{H}\mathfrak{C}'') \quad (10)$

Darin haben $\bar{u}$, $(\mathfrak{C}\mathfrak{D})$ usw. wieder die in I angezeigte Bedeutung. Bei der Ausrechnung dieser Integrale ist zu beachten, daß für die 2s- bzw. 2p-Funktionen gilt:

$$H\psi_{2s}(Z^*) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_{2s}(Z^*) - \frac{Ze^2}{r} \psi_{2s}(Z^*) = \left(-\frac{1}{2} Z^{*2} \frac{e^2}{a_0} - (Z-Z^*) \frac{e^2}{r} - \frac{e^2 a_0}{r^2} \right) \psi_{2s}(Z^*),$$

$$H\psi_{2p}(Z^*) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi_{2p}(Z^*) - \frac{Ze^2}{r} \psi_{2p}(Z^*) = \left(-\frac{1}{8} Z^{*2} \frac{e^2}{a_0} - (Z-Z^*) \frac{e^2}{r} \right) \psi_{2p}(Z^*) \quad [\text{s. I Gl. (18)}]. \quad (11)$$

Wir wollen den Ansatz zur Molekülortsfunktion dahingehend erweitern, daß wir im N_2 die Existenz von q-Valenzen zulassen. Wie bereits in I Gl. (5) angegeben, erhalten wir durch eine orthogonale Transformation aus den 4 Funktionen ψ_s , ψ_σ , ψ_π , $\psi_{\pi'}$ die vier neuen Funktionen³

$$\psi_{q+} = \lambda \psi_s + \sqrt{1-\lambda^2} \psi_\sigma,$$

$$\psi_{q-} = \sqrt{1-\lambda^2} \psi_s - \lambda \psi_\sigma, \quad \text{mit } -1 \leq \lambda \leq +1, \quad (12)$$

$$\psi_\pi, \psi_{\pi'}.$$

³ Im Gegensatz zu I Gl. (5), wo die Funktionen für ein Atomsystem gelten, haben wir hier in Gl. (12) die in zweiatomigen Molekülen übliche Bezeichnung σ , π , π' verwendet.

Wenn wir daher ψ_σ und ψ_s der Molekülortsfunktion (5 a) durch ψ_{q+} und ψ_{q-} ersetzen, erhalten wir die neue allgemeinere Ortsfunktion:

$$\psi = a_{q+}(1) b_{q+}(2) \cdot a_\pi(3) b_\pi(4) \cdot a_{\pi'}(5) b_{\pi'}(6) \cdot a_{q-}(7) a_{q-}(8) \cdot b_{q-}(9) b_{q-}(10). \quad (5b)$$

Formal ändert sich an unserem Ergebnis Gl. (9) bzw. (10) nichts, nur sind die Symbole $\bar{u}$, $(\mathfrak{C}\mathfrak{D})$, usw. jetzt mit der Funktion (5b) zu bilden. Gl. (5a) ist offenbar nur ein Spezialfall von (5b), nämlich der mit $\lambda = 0$.

Die Integrale $\bar{u}$, $(\mathfrak{C}\mathfrak{D})$ usw. bestehen, entsprechend den Ausdrücken in I Gl. (17) beim Sechselektronenproblem, aus einer Linearkombination

$D_{ss} = \left(a_s(1) \left \frac{e^2 a_0}{r_{b1}^2} \right b_s(1) \right) = \frac{1}{72} \alpha^3 [3 A_2(\alpha) + A_0(\alpha)] \cdot Z^{*2} \frac{e^2}{a_0};$ $D_{\sigma s} = \left(a_\sigma(1) \left \frac{e^2 a_0}{r_{b1}^2} \right b_s(1) \right) = \frac{1}{6\sqrt{3}} \alpha^3 A_1(\alpha) \cdot Z^{*2} \frac{e^2}{a_0};$ <p>Es ist: $\alpha = \frac{Z^* R}{2 a_0}$ und: $A(\alpha) = \int_1^\infty e^{-\alpha x} x^m dx$</p>						
$\alpha =$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
$D_{ss} = Z^{*2} \frac{e^2}{a_0}$	0,81751 ⁻¹	0,74377 ⁻¹	0,63908 ⁻¹	0,52443 ⁻¹	0,41489 ⁻¹	0,31875 ⁻¹
$D_{\sigma s} = Z^{*2} \frac{e^2}{a_0}$	0,70796 ⁻¹	0,80513 ⁻¹	0,78134 ⁻¹	0,69111 ⁻¹	0,57488 ⁻¹	0,45764 ⁻¹
4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,0
0,23912 ⁻¹	0,17589 ⁻¹	0,12727 ⁻¹	0,90817 ⁻²	0,64034 ⁻²	0,44686 ⁻²	0,30903 ⁻²
0,35248 ⁻¹	0,26456 ⁻¹	0,19450 ⁻¹	0,14059 ⁻¹	0,10018 ⁻¹	0,70524 ⁻²	0,49136 ⁻²

Tab. 1. Integrationsergebnisse und Werte der Integrale D_{ss} und $D_{\sigma s}$.

von Wechselwirkungsintegralen, die zunächst z. Tl. mit q-Valenzfunktionen gebildet sind. Diese können aber leicht — unter Einsetzen der Gl. (12) — in die mit ψ_s und ψ_σ gebildeten und früher ^{4a, 4b} tabellierten Integrale überführt werden.

Da diese Integrale $\bar{u}$ usw. einmal gegen I Gl. (17) nichts prinzipiell Neues sind und zum zweiten ihre Darstellung sehr viel Platz beanspruchen würde, sollen sie hier nicht explizit mitgeteilt werden.

Durch die Benutzung der Slaterschen knotenlosen 2s-Funktion ergeben sich zwei neue Integraltypen: erstens das in I Gl. (4) bereits eingeführte Einzentrenintegral $N^{\alpha\beta}$ und zweitens das analoge Zweizentrenintegral:

$$D_{\alpha\beta} = \left(a_\alpha(1) \left| \frac{e^2 a_0}{r_b^2} \right| b_\beta(1) \right). \quad (13)$$

In ell. Koordinaten läßt sich (13) in speziellen Fällen leicht integrieren. Die Integrationsergebnisse und Werte von D_{ss} und $D_{\sigma\sigma}$ gibt Tab. 1 wieder.

§ 2. Einführung „äquivalenter“ Valenzfunktionen

In der Beschreibung des räumlichen Aufbaus der Kohlenstoffverbindungen, die sich durch hohe Symmetrieeigenschaften auszeichnen, wird man dazu geführt, die Eigenfunktionen der Kohlenstoffvalenzelektronen durch Linearkombinationen der Funktionen $\psi_s, \psi_\sigma, \psi_\pi, \psi_{\pi'}$ auszudrücken, indem von diesen neuen Eigenfunktionen dieselben Symmetrieeigenschaften verlangt werden, die man dem betrachteten System zuschreibt. Diese neu aufgebauten Eigenfunktionen sind dann einander „äquivalent“ in dem Sinne, daß jede Eigenfunktion in die andere bei Spiegelung an der zugehörigen Symmetrieebene übergeht.

Diese Art der Beschreibung war lange ein Vorzug der Slater-Paulingschen Theorie, eben weil diese Theorie die Möglichkeit zu gerichteten Valenzfunktionen bietet; Lennard-Jones und seine Mitarbeiter haben jedoch die „molecular orbital theory“ in letzter Zeit so durchgestaltet und erweitert⁵, daß sie ebenfalls die Beschreibung von „directed orbitals“ gestattet, wenn das betrachtete

System Symmetrieeigenschaften aufweist. Die dabei erhaltenen neuen Molekül-Eigenfunktionen der Elektronen werden dort „equivalent orbitals“ genannt, wobei rein begrifflich „equivalent“ im Sinne des obigen „äquivalent“ gebraucht ist.

Es herrschte bisher die Ansicht, daß in einer Dreifachbindung, wie sie im N₂ vorliegt, eine der Bindungen eine reine σ -Bindung und die anderen reine π -Bindungen seien. (Analoges gilt für die Doppelbindungen.) Es soll hier im Rahmen der Slaterschen Theorie untersucht werden, wie sich die Beschreibung des N₂ abändert, wenn wir an Stelle der Valenzfunktionen $\psi_\sigma, \psi_\pi, \psi_{\pi'}$ drei einander im obigen Sinne äquivalente Funktionen annehmen, die also so aufgebaut sein sollen, daß jede dieser Funktionen bei einer Drehung in einer Ebene senkrecht zur Kernverbindungsachse um 120° bzw. 240° in die nächste bzw. übernächste Funktion übergeht.

Eine Mischung von ψ_s und ψ_σ — entsprechend dem oben in Gl. (12) Ausgesagten — soll noch mit einbezogen werden. Wir gewinnen das neue Funktionssystem auf folgende Weise:

Wenn wir zunächst die Systeme⁶:

$$(a_s, a_\sigma, a_\pi, a_{\pi'}) \text{ und } (b_s, b_\sigma, b_\pi, b_{\pi'}) \quad (14)$$

so transformieren, daß an ihre Stelle die Systeme:

$$(a_s; a_\sigma; \cos \alpha a_\pi - \sin \alpha a_{\pi'}; \sin \alpha a_\pi + \cos \alpha a_{\pi'})$$

$$\text{und } (b_s; b_\sigma; \cos \gamma b_\pi - \sin \gamma b_{\pi'};$$

$$\sin \gamma b_\pi + \cos \gamma b_{\pi'}) \quad (14a)$$

treten, und dann in einer weiteren Transformation eine Drehung in der XZ-Ebene um den Winkel β für das „a“-System und um den Winkel ϑ für das „b“-System, sowie eine Mischung von ψ_s und ψ_σ mit den Winkeln ε bzw. η gestatten, so erhalten wir zwei neue Funktionssysteme mit noch beliebig wählbarer räumlicher Lage zueinander.

Aus der Minimumsbedingung für die Energie des betrachteten Systems bei Variation der Winkel $\alpha, \beta, \gamma, \vartheta, \varepsilon$ und η folgt, wie man beweisen kann, daß $\alpha = \gamma; \beta = \vartheta$ und $\varepsilon = \eta$ sein muß.

Aus Symmetriegründen wählen wir $\alpha = \gamma = 45^\circ$; dann lautet unser neues System:

⁶ J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **202**, 323 [1950].

^f G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **202**, 336 [1950].

^g G. G. Hall u. J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **205**, 357 [1951].

^h G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **205**, 541 [1951].

⁶ Wegen der Bezeichnung: a_s, b_s usw. s. ^{4a}.

^{4a} H.-J. Kopineck, Z. Naturforschg. **5a**, 420 [1950].

^{4b} H.-J. Kopineck, Z. Naturforschg. **6a**, 177 [1951].

^{5a, b} J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **198**, 1, 14 [1949].

^c J. Lennard-Jones u. G. G. Hall, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **202**, 155 [1950].

^d J. Lennard-Jones u. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **202**, 166 [1950].

$$\begin{aligned}
\psi_{q_1}(i) &= \frac{1}{2} \sqrt{2} \cos \beta \psi_{\pi}(i) - \frac{1}{2} \sqrt{2} \psi_{\pi'}(i) + \frac{1}{2} \sqrt{2} \sin \beta \cos \varepsilon \psi_{\sigma}(i) + \frac{1}{2} \sqrt{2} \sin \beta \sin \varepsilon \psi_{\delta}(i), \\
\psi_{q_2}(i) &= \frac{1}{2} \sqrt{2} \cos \beta \psi_{\pi}(i) + \frac{1}{2} \sqrt{2} \psi_{\pi'}(i) + \frac{1}{2} \sqrt{2} \sin \beta \cos \varepsilon \psi_{\sigma}(i) + \frac{1}{2} \sqrt{2} \sin \beta \sin \varepsilon \psi_{\delta}(i), \\
\psi_{q_3}(i) &= -\sin \beta \psi_{\pi}(i) + \cos \beta \cos \varepsilon \psi_{\sigma}(i) + \cos \beta \sin \varepsilon \psi_{\delta}(i), \\
\psi_{q_4}(i) &= -\sin \varepsilon \psi_{\sigma}(i) + \cos \varepsilon \psi_{\delta}(i),
\end{aligned} \quad (15)$$

worin die $\psi_{\nu}(i)$ durch $a_{\nu}(i)$ bzw. $b_{\nu}(i)$ zu ersetzen sind.

Mit diesem Funktionssystem gehen wir nun in unser N_2 -Problem ein. Unsere neue Molekülorbitalfunktion lautet an Stelle von Gl. (5 b):

$$\begin{aligned}
\psi &= a_{q_1}(1) b_{q_1}(2) \cdot a_{q_2}(3) b_{q_2}(4) \cdot a_{q_3}(5) b_{q_3}(6) \\
&\quad \cdot a_{q_4}(7) a_{q_4}(8) \cdot b_{q_4}(9) b_{q_4}(10) \quad (5c)
\end{aligned}$$

ihre symbolhafte Darstellung lassen wir in der alten Form:

$$\begin{aligned}
\psi &= \psi_c(1) \psi_d(2) \psi_e(3) \psi_f(4) \psi_g(5) \psi_h(6) \\
&\quad \cdot \psi_u(7) \psi_v(8) \psi_x(9) \psi_y(10). \quad (4)
\end{aligned}$$

Bezüglich der Störungsrechnung gilt das oben Gesagte; ebenso behält die Energiegleichung (9) mit E_0 nach Gl. (10) ihre formale Gültigkeit bei. Zu beachten ist nur, daß durch die transformierten Funktionen auch die einzelnen Größen $\bar{u}$, $(\mathcal{C}\mathfrak{D})$ usw. ihr Aussehen ändern. Die darin auftretenden Integrale C , A , S usw. mit q_1 , q_2 , q_3 und q_4 als Indizes lassen sich mit Hilfe der Definitionsgleichungen (15) auf die tabellierten Integrale 4a , 4b zurückführen.

Wäre das verwendete Funktionensystem, also

$$a_{q_1} \dots b_{q_4}$$

das die Schrödinger-Gleichung lösende orthogonale Funktionssystem, d. h. u. a. wären alle $S_{\alpha\beta}$ identisch Null, so wäre die totale Energie gegenüber der orthogonalen Transformation, der wir das Funktionssystem unterworfen haben, invariant.

Für $R = \infty$, wo alle $S_{\alpha\beta} \equiv 0$ sind, zeigt sich, daß das Minimum von E bei $\cos \varepsilon = 1$ invariant gegenüber Variationen von β ist, da dann resultiert:

$$\begin{aligned}
E(R = \infty; \cos \varepsilon = 1) \\
= -\frac{5}{4} Z^{*2} \frac{e^2}{a_0} - 4 N^{ss} + 2 C^{ss} + 12 C^{xx} \\
- 3 A^{sx} + 6 C^{xy} - 3 A^{xy} - 10 (Z - Z^*) G^{xx}. \quad (16)
\end{aligned}$$

Dieses Ergebnis läßt sich physikalisch leicht einsehen, da die Energie der beiden Atome [Gl. (16)] gibt die doppelte Energie des Valenzzustandes eines N-Atomes wieder, die sich von der Energie des $^4S + ^4S$ -Zustandes, s. I Gl. (25), um drei A^{xy} unterscheidet] von der speziell gewählten Lage des Funktionssystems im Raum unabhängig sein muß. Wir haben das Funktionssystem (15) so gewählt, daß die ψ_{q_1} , ψ_{q_2} , ψ_{q_3} „äquivalente“ Funktionen im obigen Sinne darstellen, daß also bei Drehung um 120° die drei Funktionen sich zyklisch vertauschen, und zwar um einmal die numerische Rechnung nicht zu langwierig zu gestalten, zweitens aber auch aus dem Grunde, daß, wenn außer dem ursprünglich gewählten System ein anderes noch ausgezeichnet ist, dies dann aus Symmetriegründen das System äquivalenter Valenzfunktionen sein muß. Die damit erhaltene Bedingung für β lautet:

$$\cos \beta = \frac{1}{\sqrt{3}}; \sin \beta = \sqrt{\frac{2}{3}}. \quad (17)$$

Wenn wir mit diesem Funktionssystem die Energiegleichung (9) auswerten, so können wir als weitere Prüfung für die Güte des Slaterschen Näherungsverfahrens und auch für die Güte der approximierenden Funktionen den Grad der Übereinstimmung der Energiewerte, einmal für $\cos \beta = 0$ und zum anderen für die Werte von Gl. (17) ansehen.

Aus Gl. (10) folgt wegen (17) und der damit verknüpften Symmetrie der Bindungen als Gleichung für E_0 :

$$\begin{aligned}
E_0 &= \bar{u} + 3 (\mathcal{C}\mathfrak{D}) - 3 (\mathcal{C}\mathfrak{F}) - 3 (\mathcal{C}\mathfrak{X}) - \frac{1}{2} (\mathfrak{U}\mathfrak{X}) \\
&\quad - 3 (\mathcal{C}\mathfrak{C}) - 3 (\mathfrak{U}\mathfrak{C}). \quad (18)
\end{aligned}$$

Den darin noch verfügbaren Parameter ε (es entspricht: $\lambda = \sin \varepsilon$) werden wir durch Variationsrechnung festlegen.

Ergebnisse und Diskussion

§ 3. Ergebnisse der ausgewerteten
Energiegleichungen

Es erscheint uns notwendig, die gemachten Voraussetzungen noch einmal zu beleuchten:

Wie wir oben schon anführten, ist es praktisch unmöglich, beim Zehnelektronenproblem alle Drei- und Vierfachpermutationen explizit zu berechnen und auf ihre Größe hin zu untersuchen. Das Ergebnis von I, also vom Sechselektronenproblem, werden wir auf das Zehnelektronenproblem extrapolieren und daher auch hier annehmen, daß es eine bessere Näherung ist, in $(\psi|H|P'\psi)$ und in $(\psi|E|P'\psi)$ von P' neben der Identität alle Transpositionsooperatoren zu benutzen, als dies nur in $(\psi|H|P'\psi)$ zu tun und in $(\psi|E|P'\psi)$ nur $P' = 1$ zuzulassen. Die Berechtigung dazu erblicken wir in folgendem: Nur unter der Annahme der Gültigkeit dieser Extrapolation erhalten wir eine Potentialkurve, die mit der experimentellen Kurve qualitativ übereinstimmt. Alle Kurven, die wir ohne diese Annahme errechnen, führen zu Widersprüchen mit der experimentellen Erfahrung (z. B. viel zu großes Energieminimum bei viel zu kleinen R -Werten usw.).

Ein entsprechender Sachverhalt lag ja bereits in I vor; dort war es nun so, daß wir zuerst explizit numerisch festgelegt haben, welche Näherung die korrekte ist, und dann gesehen haben, daß bei der Benutzung der abzulehnenden Näherung auch eine sehr schlechte Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt wird.

Im vorliegenden Fall des Zehnelektronenproblems können wir einmal die beim Sechselektronenproblem gewonnene Erfahrung übernehmen, und dann zum zweiten feststellen, daß ebenso wie in I auch hier die „abgelehnte Näherung“ zu keiner Übereinstimmung mit dem Experiment führt. Ein zweiter Punkt, über den wir noch zu diskutieren haben, ist die Wahl der Werte von Z und Z^* (s. I § 6 und § 7).

Wir können dabei nun zwei Standpunkte einnehmen:

1. Z^* ist generell = Z zu setzen. Die Begründung dafür ist, daß Z^* , die Konstante in der Wellenfunktion des Elektrons, durch das Z der Schrödinger-Gleichung des Elektrons bestimmt wird. Unter dieser Annahme kann $Z = Z^*$ nur auf Grund empirischer Daten bestimmt werden, denn das Ritzsche Verfahren führt hier natürlich zu einem unmöglichen Ergebnis. Damit allerdings müssen wir einen Weg beschreiten, der in der Quantentheorie keine Berechtigung hat, weil die quantentheoretische Behandlung eines Problems, d. h. die Durchrechnung eines Modells, keinen Platz mehr für frei wählbare Parameter hat.

2. Diese prinzipiellen Schwierigkeiten vermeiden wir, wenn wir — wie bereits in I durchgeführt — Z dem jeweiligen Modellmolekül entsprechend wählen, also = 3 (s. I) bzw. hier = 5, und Z^* als noch offenen Parameter durch das Ritzsche Verfahren festlegen. In I erhielten wir für die getrennten Atome — also für den Zustand $4S + 4S$ — bei $Z = 3$: $Z_{2p}^* = 2,344$! Dieser Wert liegt nahe an dem Slaterschen Wert für Bor: $Z_{2s, 2p}^* = 2,67$. Führen wir die Rechnung unter Einschluß der 2s-Elektronen durch, so erhalten wir bei $Z = 5$: $Z_{2s, 2p}^* = 5,026$ (während der Slatersche Wert $Z_{2s, 2p}^*(N) = 3,9$ ist). Diese Diskrepanz gilt es nun noch zu klären!

Zunächst muß nochmals betont werden, daß bei dieser letzten Rechnung — wie bei allen folgenden dieser Arbeit — die Slatersche knotenlose 2s-Funktion benutzt wird. (Die Begründung dafür ist, daß z. Zt. für diese Funktion die Zweizentrenintegrale berechnet und tabelliert sind.)

Führen wir für die 2s- und 2p-Elektronen verschiedene Kernladungszahlen ein und berechnen deren Werte nach dem Ritzschen Verfahren, so erhalten wir: (für getrennte Atome)

$$Z_{2p}^* \approx 4; Z_{2s}^* \approx 10;$$

Dabei ist zu beachten, daß C^{xs} und A^{xs} folgendes Aussehen haben (vgl. I Tab. 1):

$$C^{xs}(Z_p^*, Z_s^*) = \left\{ \frac{Z_p^*}{4} - \frac{1}{4} \frac{Z_p^{*5} Z_s^{*3}}{(Z_p^* + Z_s^*)^4} \left[\frac{1}{Z_s^{*3}} + \frac{3}{(Z_p^* + Z_s^*) Z_s^{*2}} + \frac{5}{(Z_p^* + Z_s^*)^2 Z_s^*} + \frac{5}{(Z_p^* + Z_s^*)^3} \right] \right\} \frac{e^2}{a_0}$$

$$A^{xs}(Z_p^*, Z_s^*) = \frac{185}{9} \frac{Z_p^{*5} Z_s^{*5}}{(Z_p^* + Z_s^*)^9} \frac{e^2}{a_0} \quad (20)$$

⁷ J. C. Slater, Physic. Rev. **36**, 57 [1930].

Während $Z_p^* \approx 4$ bei einem $Z = 5$ ein vernünftig erscheinender Wert ist, ist $Z_s^* \approx 10$ viel zu groß, um noch physikalisch sinnvoll gedeutet werden zu können. Dieser hohe Wert und damit auch der Wert $Z_{2s, 2p}^* = 5,026$ werden eine Folge des vernachlässigten Knotens der 2s-Funktion sein, wodurch diese Funktion „zu dicht an den Kern gezogen wird“. Es erscheint hiernach also besser zu sein, die 2s- und 2p-Elektronen durch denselben Wert von Z^* als durch zwei verschiedene Werte zu beschreiben.

Benutzen wir als 2s-Funktion an Stelle der Slaterschen die wasserstoffähnliche 2s-Funktion

$$\psi_{2s'} = N_{2s'} (\beta - r) e^{-\delta r}, \quad (21 a)$$

wobei $N_{2s'}$ und β durch die Forderungen:

$$(\psi_{2s} | \psi_{2s'}) = 1; (\psi_{1s'} | \psi_{2s'}) = 0 \quad (21 b)$$

festgelegt werden zu

$$N_{2s'} = \sqrt{\frac{\delta^3}{\pi} \cdot \frac{1}{\beta^2 - \frac{3\beta}{\delta} + \frac{3}{\delta^2}}} \quad (21 c)$$

und

$$\beta = \frac{3}{\delta_{1s} + \delta}, \quad (21 d)$$

worin: $\delta_{1s} = Z_{1s}^*/a_0$ und $\delta = Z_{2s}^*/2a_0$ sind, so erhalten wir für den Zustand $4S + 4S$ — wenn wir wiederum $Z_s^* = Z_p^*$ voraussetzen — durch das Ritzsche Verfahren: (mit $Z = 5$)

$$Z_{2s}^* = Z_{2p}^* = 3,85 = Z^*. \quad (22)$$

Nennen wir $\beta \cdot \delta = x$, so lauten die Formeln für die Einzentrenintegrale $C^{s's'}$, $C^{s's'}$ und $A^{xs'}$ [vgl. I Tab. 1, und hier Gl. (20)]:

$$\begin{aligned} C^{s's'} &= \frac{1}{(x^2 - 3x + 3)^2} \left[\frac{5}{16} x^4 - \frac{25}{16} x^3 + \frac{27}{8} x^2 - \frac{231}{64} x + \frac{837}{512} \right] \cdot Z^* \frac{e^2}{a_0}, \\ C^{xs'} &= \frac{1}{(x^2 - 3x + 3)} \left[\frac{7}{32} x^2 - \frac{77}{128} x + \frac{279}{512} \right] \cdot Z^* \frac{e^2}{a_0}, \\ A^{xs'} &= \frac{1}{x^2 - 3x + 3} \left[\frac{7}{192} x^2 - \frac{49}{384} x + \frac{185}{1536} \right] \cdot Z^* \frac{e^2}{a_0}. \end{aligned} \quad (23)$$

Damit haben wir aber wieder den Anschluß an das Slatersche System (hier $Z^* = 3,9$) gewonnen.

Wenn wir im folgenden doch mit der knotenlosen 2s-Funktion weiterrechnen, so geschieht das nur, weil die entsprechenden Zweizentrenintegrale für die H -ähnliche 2s-Funktion z. Zt. noch fehlen.

Wir werden unten sehen, daß wir trotz dieser ungenauen 2s-Funktion ein relativ gutes Ergebnis erhalten.

In Abb. 1 haben wir die diskutierten 2s-Funktionen dargestellt. Die gestrichelte Kurve gibt die Hartreesche S.C.F.-2s-Funktion² des N-Atoms wieder. Die beiden anderen Kurven sind die Slatersche knotenlose 2s-Funktion mit Z^* ($4S + 4S$) = 5,026 und die wasserstoffähnliche und zur 1s-Funktion orthogonale 2s-Funktion [s. Gl. (21 a)], mit Z^* ($4S + 4S$) = 3,85. Wir haben, wie es üblich ist, die radialen Anteile der Wellenfunktion:

Abb. 1. Die radialen 2s-Funktionen des Stickstoffs [$P = \rho R(\rho)$]. a) = knotenlose Slatersche 2s-Funktion mit Z^* ($4S + 4S$) = 5,026. b) = orthogonalisierte 2s-Funktion (s. Gl. 21 a) mit Z^* ($4S + 4S$) = 3,85. c) = Hartreesche 2s-Funktion. (Des besseren Vergleichs wegen sind die Beträge von P aufgezeichnet.)

$P = \varrho R(\varrho)$ mit $\varrho = r/a_0$ dargestellt. Zum besseren Vergleich der knotenlosen Funktion mit denen mit Knoten haben wir den Betrag von P jeweils aufgezeichnet. ($P_{2s'}$ und die Hartreesche Funktion nehmen für ϱ -Werte, die größer sind als das ϱ der Nullstellen, negative Werte an.)

Der Vergleich der beiden analytischen Funktionen mit der Hartreeschen Funktion zeigt uns, wie wir oben schon sagten, daß durch den vernachlässigten Knoten das Maximum der 2s-Funktion stärker an den Kern herangezogen wird. Dafür fällt diese Funktion für große ϱ -Werte stärker ab als die Hartreesche Funktion.

Im Gegensatz dazu ist das 2. Maximum der 2s'-Funktion weiter nach „außen“ gerückt. Jedoch nähern sich die 2s'-Funktion und die Hartreesche Funktion für größere ϱ -Werte sehr gut einander. Außerdem liegen die Knoten der beiden Funktionen fast bei demselben ϱ -Wert. Wenn wir unter den gemachten Voraussetzungen Gl. (9) auswerten, E_0 einmal nach Gl. (10) — q_+ , q_- , π , π' -System — und zum anderen E_0 nach Gl. (18) — äquivalentes System —, so erhalten wir zwei Potentialkurven, die den Forderungen genügen, die wir an sie stellen, nämlich qualitativ mit den bisherigen Anschauungen übereinzustimmen (eben aus diesem Grund sahen wir ja die Rechnung in I noch als unbefriedigend an). Beide Kurven unterscheiden sich nur sehr wenig voneinander, wie wir aus Abb. 2

gegenüber Transformationen des nur fast orthogonalen Funktionensystems ist. Abb. 3 a und 3 b stellen die durch Variationsrechnung gefundenen Werte von $\lambda = \sin \varepsilon$ bzw. Z^* dar.

Abb. 3a. $\lambda = f(\varrho)$; Kurve a und b gehören zu den ebenso bezeichneten Kurven von Abb. 2.

Abb. 3b. $Z^* = f(\varrho)$; Durch das Ritzsche Verfahren bestimmte Z^* -Werte. Kurve a und b gehören zu den ebenso bezeichneten Kurven von Abb. 2.

§ 4. Vergleich mit experimentellen Werten und Diskussion des Ergebnisses

Abb. 2 gibt also die Potentialkurven des Zehnelektronenmodells wieder (Kurve a und b), die für die beiden Funktionensysteme errechnet wurden. Kurve c ist die experimentell gewonnene Kurve (s. hierzu Bemerkung in I), wobei natürlich des Vergleichs wegen der Absolutwert $E_{\text{exp.}}$ ($R = \infty$) dem von $E_{1s} + 4s$ in den ersten beiden Kurven gleichgesetzt ist. Daraus ersehen wir, daß die berechneten Kurven die experimentelle Kurve gut approximieren. Die hier interessierenden Werte sind:

der Kernabstand $R_{\text{exp.}}(N_2) = 1,095 \text{ \AA}$,

die Dissoziationsenergie

$$D_{\text{exp.}}(N_2) = 9,764 \text{ eV} = 225,1 \text{ kcal/Mol.}$$

Die von uns errechneten Werte lauten:

bei (q_+ , q_- , π , π')-Funktionen:

$$R(N_2) = 1,108 \text{ \AA}; D(N_2) = 9,261 \text{ eV} \\ = 213,5 \text{ kcal/Mol.}$$

bzw. bei äquivalenten Funktionen:

$$R(N_2) = 1,109 \text{ \AA}; D(N_2) = 9,099 \text{ eV} \\ = 209,7 \text{ kcal/Mol.,}$$

d. h. unsere Werte geben den Kernabstand mit einer Abweichung von rund 1%, die Dissoziationsenergie mit einer Abweichung von rund 6% bzw.

Abb. 2. Potentialkurven des N₂-Zehnelektronenproblems. Kurve a: Berechnet mit (s , σ , π , π')-Funktionen; $Z = 5$; Z^* nach dem Ritzschen Verfahren festgelegt. Kurve b: Berechnet mit äquivalenten Funktionen; Z und Z^* s. Kurve a. Kurve c: Experimentelle Kurve.

ersehen können [Kurve a und b; Kurve c stellt zum Vergleich die experimentelle Kurve dar]. Das heißt aber, daß die Energie nahezu invariant

7% wieder; außerdem zeigt die Abb. 2, daß die errechneten Kurven im ganzen Bereich die experimentelle Kurve gut approximieren, insbesondere sind die Krümmungen der berechneten wie der experimentellen Kurve im Minimum einander nahezu gleich.

Den Unterschied des Valenzzustandes für $R = \infty$ und des Zustandes E_{1s+1s} diskutierten wir schon in I. Hier liegt der Valenzzustand $0,1585 e^2/a_0$ über E_{1s+1s} . (Es ist $Z^* (^4S + ^4S) = 5,026$; $Z^* (V) = 5,008$.)

Abb. 3 a zeigt die Kurve der λ -Werte, nach dem Ritzschen Verfahren bestimmt. Auch hier sind beide Kurven einander nahezu gleich. λ^2 gibt uns den Prozentsatz der Zumischung von $2s$ -Funktionen zu den $2p_\sigma$ -Funktionen an. Die bisherige Anschauung war die, daß solche Mischungen (q -Valenzen) zwar beim Kohlenstoff vorliegen und außerdem bei einigen Molekülen, die Be, B, N und O enthalten, s. z. B.⁸ Ihr Vorhandensein beim N_2 ist zwar von Pauling in Erwägung gezogen, aber weiter nicht diskutiert worden. Daher wird das Ergebnis unserer Rechnung von Interesse sein, wonach im Minimumsabstand rund „18% s -Funktionen und 82% $2p_\sigma$ -Funktionen“ zu einer neuen q_+ -Funktion gemischt sind, die die Valenzfunktion bildet, während umgekehrt an die Stelle der $2s^2$ -Funktionen Funktionen mit je 82% s -Charakter und je 18% p_σ -Charakter treten. Die ersteren sind noch stärker als die p_σ -Funktionen in Richtung auf das andere Atom hin konzentriert, während die im Atom gepaarten Elektronen nach dieser Mischung nach außen hin gedrängt worden sind.

Eine Deutung experimenteller Untersuchungen der Elektronenstruktur von Molekülen durch Kernquadrupolmessungen usw. von Townes und Daily⁹ zeigt, daß die normale covalente σ -Bindung bei Stickstoffverbindungen mindestens 15% s -Charakter hat.

Eine qualitative Behandlung des N_2 nach der „equivalent orbital theory“ durch Lennard-Jones u. a.¹⁰ führt ebenfalls zu der Aussage, daß

im N_2 eine Mischung von s - und p_σ -Funktionen vorliegt.

Mulliken hat eine Untersuchung des N_2 mit Hilfe des Verhaltens von Überlappintegralen durchgeführt und dabei erhalten, daß im N_2 eine σ -Valenzfunktion vorliegt, die 22% s - und 78% p_σ -Charakter hat¹¹. Es ist recht befriedigend zu sehen, daß diese Werte sich alle recht gut in das von uns gewonnene Bild einfügen.

Den Verlauf der nach dem Ritz-Verfahren bestimmten Z^* -Werte als Funktion vom Kernabstand zeigt Abb. 3 b; aus dem stetigen Zunehmen von Z^* bei Abnahme von R (s. Entsprechendes auch in I) lernen wir, daß die Molekülbildung außer mit einer Umordnung von $2p_\sigma$ - und $2s$ -Funktionen noch mit einer Konzentration der Elektronen verbunden ist. (Anwachsen von Z^* bedeutet ja, daß das Maximum von ψ^2 näher an den Kern heranrückt.) Analoges finden wir z. B. beim H_2 ¹².

Wir haben oben und in I als Wert der Dissoziationsenergie 9,764 eV angegeben. Neben diesem von Gaydon u. a. befürworteten Wert steht der von Pauling¹²

$$D(N_2) = 170,2 \text{ kcal/Mol} (= 7,38 \text{ eV}).$$

Aus der Fülle der Arbeiten, die diese beiden Werte kritisch vergleichen und für und wider den ersten oder zweiten Wert argumentieren, seien einige neuere erwähnt¹⁴. Glockler¹⁵ stellt zu diesen beiden Werten in einer neueren Arbeit

$$D(N_2) = 11,8 \text{ eV}$$

zur Diskussion.

Es erscheint uns, daß unser Ergebnis ein Hinweis dahingehend ist, daß der Gaydonsche Wert die richtige Dissoziationsenergie darstellt.

Aus unseren Rechnungen vermögen wir die Beiträge abzulesen, die die einzelnen Wechselwirkungsintegrale zur Dissoziationsenergie geben. In beiden Fällen, bei Verwendung der „normalen“ wie auch der „äquivalenten“ Funktionen, ist das Cou-

⁸ J. Duchnese, Trans. Faraday Soc. **46**, 187 [1950].

⁹ C. H. Townes u. B. F. Daily, J. chem. Physics **17**, 782 [1949].

¹⁰ Für die briefliche Mitteilung dieses Ergebnisses vor der Veröffentlichung bin ich Sir John Lennard-Jones zu herzlichem Dank verpflichtet. — s. ⁸g.

¹¹ R. S. Mulliken, J. chem. Physics **19**, 900 [1951].

¹² J. O. Hirschfelder u. J. W. Linnett, J. chem. Physics **18**, 130 [1950].

¹³ L. Pauling, The Nature of Chemical Bond, 1940, S. 76.

¹⁴ G. Glockler, J. chem. Physics **16**, 608 [1948]; J. G. Valentin, J. chem. Physics **14**, 568 [1946]; G. Herzberg u. L. Herzberg, Nature [London] **161**, 283 [1948]; H. D. Hagstrum, J. chem. Physics **16**, 848 [1948]; L. H. Long, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **198**, 62 [1949]; K. S. Pitzer, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2140 [1948].

¹⁵ G. Glockler, J. chem. Physics **18**, 1518 [1950].

„normale“ Funktionen		„äquivalente“ Funktionen	
σ -Bindung:	+ 89,52%	eine der drei äquivalenten Bindungen:	+ 61,12%
π -Bindung:	+ 31,41%	drei Bindungen:	+ 183,36%
$\sigma + 2 \cdot \pi$ -Bindung:	+ 152,34%	Wechselwirkung der drei Bindungen untereinander:	— 34,26%
Wechselwirkung der σ , π , π' -Bindungen untereinander:	+ 1,24%	Wechselwirkung der im Atom gepaarten Elektronen untereinander:	— 4,46%
Wechselwirkung der im Atom gepaarten Elektronen untereinander:	— 4,78%	Wechselwirkung der im Atom gepaarten Elektronen mit den Bindungselektronen:	— 41,64%
Wechselwirkung der im Atom gepaarten Elektronen mit den σ , π , π' -Elektronen:	— 48,80%		

- Tab. 2. Anteile der Wechselwirkungen zur Bindungsenergie in Prozenten von $D(N_2)$.

lomb-Integral von abstoßender Wirkung. Die prozentualen Anteile der einzelnen Wechselwirkungen zur Dissoziationsenergie, wenn die Coulomb-Abstoßung eliminiert wird, zeigt Tab. 2.

Daraus sehen wir: In der Beschreibung durch σ , π , π' -Funktionen trägt die σ -Bindung den größten Anteil zur Bindungsenergie bei, während jede π -Bindung 30% der σ -Bindungsenergie zur gesamten Energie liefert. (Dies steht in Übereinstimmung mit einer Abschätzung von Pauling, der als grobe Regel angibt, daß jede π -Bindung rund 30—40% der σ -Bindung an Energie liefert.)

Die Wechselwirkung dieser drei Bindungen ist anziehender Natur, jedoch klein gegen die anderen Beträge. Demgegenüber steht in der Beschreibung durch äquivalente Funktionen, daß jede der drei Bindungen rund 70% der obigen σ -Bindung an Energie liefert, d. h. die Summe der Energie dieser drei äquivalenten Bindungen ist größer als die Summe der Energien der σ - und π -Bindungen. Interessant ist, daß die Wechselwirkung der drei äquivalenten Bindungen untereinander abstoßenden Charakter hat, und zwar ist die „Stärke“ dieser Abstoßung in der Größenordnung der „Stärke“ der Anziehung einer π -Bindung. Die Wechselwirkung der beiden gepaarten Elektronenpaare miteinander ergibt in beiden Fällen geringe Abstoßungen, die, wie es zu erwarten ist, einander nahezu gleich sind. Auffallend groß ist die — auch in beiden Fällen nahezu gleiche — Wechselwirkungsenergie der im Atom gepaarten Elektronen mit den Valenzelektronen, die bei den σ , π , π' -Funktionen 48,8%, bei den äquivalenten Funktionen 41,6% beträgt.

Durch den großen Wert dieser Abstoßung in beiden Fällen ist erklärlich, warum die einzelnen Bin-

dungen so „stark“ sein müssen, da sie ja den abstoßenden Effekt dieser Wechselwirkungen mit überwinden müssen.

Wir sind der Meinung, daß ein Berechnen des N_2 mit wasserstoffähnlichen 2s-Funktionen praktisch nur diese Zahlen abändern wird, da der relativ große „bindende“ Charakter der Valenzfunktionen sowie der entsprechend große „abstoßende“ Charakter der doppelt besetzten Funktionen wohl auf den vernachlässigten Knoten der 2s-Funktion zurückzuführen ist. Das hier aufgezeigte Bild von den Bindungsverhältnissen im N_2 entspricht qualitativ dem, was nach bisherigen Anschauungen zu erwarten war, nämlich: es läßt sich der Begriff einer „Bindung“ durch Zahlen umreißen, die ein Maß für die Energie sind, die die Wechselwirkung der Elektronen dieser Bindung zur Dissoziationsenergie beisteuern. Ebenso bestätigt sich die abstoßende Wirkung von gepaarten Elektronenpaaren aufeinander.

Die unabhängig voneinander durchgeführten Rechnungen mit den beiden Funktionssystemen stellen einmal eine Prüfung der Fehlerfreiheit der durchgeführten sehr mühsamen und umfangreichen numerischen Arbeit dar. Weiter aber zeigen sie, wie wir oben bereits betonten, daß das Ergebnis nahezu invariant gegenüber dem verwendeten Funktionssystem ist, damit aber auch, daß das System der Wasserstoff-Funktionen bzw. der Slater-Funktionen durchaus in der Lage ist, eine gute Beschreibung selbst komplizierter Moleküle zu erlauben. Letztlich aber ergeben die Rechnungen auch, daß das Slatersche Näherungsverfahren eine gute Darstellung der Bindungsverhältnisse und Klärung der damit zusammenhängenden Fragen gestattet. Da nach den Rechnungen beim N_2 -

Sechselektronenproblem, wo sich die höheren Permutationen als vernachlässigbar klein erwiesen, die Extrapolation dieses Ergebnisses auf das Zehnelektronenproblem nahegelegt wurde, können wir die folgende Feststellung treffen:

Wenn wir voraussetzen, daß das N₂ keinen extremen Sonderfall der Molekülbindung darstellt, und für diese Sonderstellung gibt es keinerlei Argumente, so ist es bei Verwendung der Slaterschen Theorie eine erlaubte, sinnvolle Näherung, sich bei den Permutationen P auf Transpositionsoperatoren in den Integralen mit dem Hamilton-Operator wie auch in denen mit E zu beschränken. Über einen Vergleich dieser Ergebnisse mit dem Verhalten der entsprechenden Orthogonalitätsintegrale (Überlappintegrale $S_{\alpha\beta}$) wird in einer anderen Arbeit zu berichten sein.

Zusammenfassung: Im Anschluß an eine in I mitgeteilte Berechnung des N₂ als Sechselektronenproblem, die infolge der Vernachlässigung der im Atom gepaarten 2s-Elektronen noch größere Mängel aufwies, wird hier das N₂ als Zehnelektronenproblem behandelt. Gleichzeitig wird untersucht, ob das N₂ bereits aus 2s- und 2p_σ-Funktionen gemischte q-Valenzfunktionen besitzt.

Es werden folgende Ergebnisse erhalten:

Die in I errechneten Werte der Dissoziationsenergie und Kernabstand werden verbessert zu:

Zehnelektronenproblem:

$$D(N_2) = 9,261 \text{ eV}, \quad R_0(N_2) = 1,108 \text{ Å} \\ \text{bzw.} = 9,099 \text{ eV}, \quad \text{bzw.} = 1,109 \text{ Å}$$

Experiment:

$$D(N_2) = 9,764 \text{ eV}, \quad R_0(N_2) = 1,095 \text{ Å}$$

Nach I (Sechselektronenproblem):

$$D(N_2) = 7,55 \text{ eV}, \quad R_0(N_2) = 1,196 \text{ Å}.$$

Dabei stellen die zweiten Zahlen die Werte dar, die sich dann ergeben, wenn an Stelle des s, σ, π, π'-Funktionssystems ein System äquivalenter Valenzfunktionen benutzt wird.

Durch das Ritzsche Verfahren wird der Parameter λ^2 , der die Mischung von 2s- und 2p_σ-Funktionen zu q-Funktionen festlegt, zu rund 0,18 bestimmt; d. h. daß die neuen Valenzfunktionen 18% s-Charakter und 82% 2p_σ-Charakter und umgekehrt die Funktionen der äußeren Elektronenpaare 82% s-Charakter und 18% p_σ-Charakter besitzen.

Es zeigt sich, daß die Wechselwirkungen der äußeren Elektronenpaare miteinander und mit den Valenzelektronen von nicht zu vernachlässigender Größe sind. Die zugehörigen Zahlen (ebenso die der anderen Wechselwirkungen) werden in der Tab. 2 angezeigt.

Wie in I zeigt sich auch hier, daß es eine gute Näherung ist, von dem Permutationsoperator P' neben der Identität $\underline{1}$ alle einfachen Transpositionsoperatoren in den Integralen $(\psi|H|P'\psi)$ und $(\psi|E|P'\psi)$ zu benutzen.

Der Wert der effektiven Kernladungszahl Z^* wird durch das Ritzsche Verfahren festgelegt, gleichzeitig wird gezeigt, daß der hohe Wert (≈ 5) durch die knotenlose 2s-Funktion bedingt ist, die wegen des Fehlens entsprechender Zweizentrenintegrale mit wasserstoffähnlichen 2s-Funktionen benutzt werden mußte.

Herrn Prof. Dr. K. Wirtz und Herrn Prof. Dr. W. Heisenberg danke ich herzlichst für wertvolle Diskussionen und Ratschläge.

Die mühseligen numerischen Rechnungen wurden von Frl. Schelper von der Rechengruppe der astrophysik. Abt. des M. P. I. für Physik mit größter Sorgfalt durchgeführt, wofür Ihr mein besonderer Dank gebührt.