

Eichinvariante Berechnung des Diamagnetismus und der chemischen Verschiebung, 2. Mitt.:

Berechnung magnetischer Daten von zweiatomigen
Molekülen auf der Grundlage lokalisierter Orbitale

Ulrich Sternberg und Werner Haberditzl

Sektion Chemie, Arbeitsgruppe Magnetochemie,
Humboldt-Universität zu Berlin,
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 20. April 1977)

*Gauge-Invariant Calculation of Diamagnetism and Chemical Shift, II.:
Calculation of Magnetic Properties of Diatomic Molecules Based on Localized
Orbitals*

Expressions are derived for the decomposition of tensorial properties into additive increments.

In the second part of the paper calculations of σ_{H} and C_{H} for LiH and of the susceptibilities for Li_2 , BH, HF, CO, F_2 , and LiF are presented. The contributions of the various LMO's to χ , χ^{p} and g -values are discussed. The results are compared to those obtained from coupled HF-perturbation theory and to experimental values where available. The values for χ are in good agreement with the experiment and—except for BH—with the HF-perturbation theory, however deviations are found in some molecules for $\Delta\chi$ and g -values and traced back to specific electronic features.

1. Problemstellung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten Gleichungen zur Berechnung von χ und σ gegeben. Auf dieser Grundlage wurden Möglichkeiten zur Bildung moleküladditiver tensorieller Größen abgeleitet und auf die Berechnung von Rotations- g -Faktoren und C_{H} -Werten angewandt. Die letztgenannten Größen sind für kleine Moleküle besser experimentell erfaßt als die Suszeptibilitäten und Abschirmungen und liefern somit brauchbare Hinweise auf die Grenzen der Anwendbarkeit der ver-

wendeten Methode. Obwohl wir uns des Modellcharakters des hier dargelegten Verfahrens bewußt sind, hielten wir es für nützlich, eine Reihe zweiatomiger Moleküle zu berechnen, für die sehr genaue Berechnungen mit der gekoppelten *HF*-Störungsrechnung (siehe z. B. ¹⁹⁾ vorliegen.

2. Eichinvariante Gleichungen zur Berechnung magnetischer Daten

Ausgehend von den Arbeiten von *Rebane*¹ und *Stammmer*² wurden in ³ Gleichungen zur Berechnung des Diamagnetismus und der Abschirmung abgeleitet. Diese Gleichungen lauten z. B. für die z-Komponenten:

$$\chi_{zz} = \frac{Ne^2}{4m c^2} \left(\langle 0 | x^2 + y^2 | 0 \rangle - \mathbf{D}_z^T \mathbf{A}^{-1} \mathbf{D}_z \right) \quad (1)$$

$$\sigma_{zz} = \frac{e^2}{2m c^2} \left(\langle 0 | \frac{x^2 + y^2}{r^3} | 0 \rangle - \mathbf{S}_z^T \mathbf{A}^{-1} \mathbf{D}_z \right) \quad (2)$$

Die Elemente der Matrix **A** haben die Form

$$a_{ijk, i'j'k'} = \langle 0 | (\nabla_x x^i y^j z^k) (\nabla_x x^{i'} y^{j'} z^{k'}) | 0 \rangle \quad (3)$$

und die Elemente der Spaltenvektoren **D** und **S** haben die Form

$$(d_{ijk})_\alpha = \langle 0 | \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\gamma \nabla_\beta x^i y^j z^k | 0 \rangle \quad (4)$$

$$(s_{ijk})_\alpha = \langle 0 | \left(\frac{1}{r^3} \right) \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\gamma \nabla_\beta x^i y^j z^k | 0 \rangle \quad (5)$$

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ ist der in allen Indices antisymmetrische Einheitstensor (auf die griechischen Indices ist die *Einsteinsche* Summenkonvention anzuwenden). Man erhält Gl. (1), indem man die *Rebane*-Ungleichung

$$E_0^{(2)} \leq \frac{e^2}{2m c^2} \langle 0 | (\vec{A}_0 + \nabla f)^2 | 0 \rangle \quad (6)$$

als Ausgangspunkt für einen Variationsansatz bezüglich *f* verwendet:

$$\langle 0 | \nabla f \delta(\nabla f) | 0 \rangle = - \langle 0 | \vec{A}_0 \delta(\nabla f) | 0 \rangle \quad (7)$$

Für A_0 wird in üblicher Weise

$$\vec{A}_0 = 1/2 (\vec{H} \times \vec{r}) \quad \text{bzw.} \quad A_\alpha^0 = 1/2 H_\beta \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} x_\gamma$$

festgelegt. Durch *Schmiedel*⁴ konnte gezeigt werden, daß zu (6) und (7) analoge Gleichungen aus rein klassischen Überlegungen ableitbar sind. Wir können somit der Größe $A_0 + \nabla f$ die Bedeutung eines Geschwindigkeitsfeldes zuordnen und die Ergebnisse unter den Gesichtspunkten des Stromdichteformalismus interpretieren.

Zur Berechnung von f wurde der von *Staeemler*² vorgeschlagene Potenzreihenansatz

$$f = \sum_{ijk} C_{ijk} x^i y^j z^k \quad (8)$$

verwendet. Wie *Šaribdžanov* und *Rebane*⁵ unlängst zeigten, erscheint es als sinnvoll, in bestimmten Fällen andere Ansätze für f zu verwenden. Die Autoren erhielten sehr gute Ergebnisse für C—H- und C—C-Bindungen, indem sie f nach elliptischen Bipolarkoordinaten entwickelten.

3. Der Zusammenhang zwischen der Moleküladditivität magnetischer Größen und lokalisierten Orbitalen

Zur Demonstration von moleküladditiven physikalischen Eigenschaften sind die von *Edmiston* und *Ruedenberg*⁶ entwickelten lokalisierten Orbitale (LMO's) besonders geeignet. Sie werden durch eine unitäre Transformation der kanonischen Orbitale erhalten, wobei der Elektronenaustausch zwischen den LMO's minimal wird. Ist der Elektronenaustausch vernachlässigbar, so kann man die Grundzustands-Wellenfunktion ψ_0 als *Hartree*-Produkt der LMO's aufschreiben. Eine physikalische Größe, die einem Einelektronenoperator entspricht, läßt sich dann in eine Summe von LMO-Beiträgen aufspalten. Wir können für unsere Berechnungen unmittelbar die Gl. (1) und (2) verwenden, indem wir für ψ_0 das jeweilige LMO einsetzen.

Die LMO's entsprechen dem geläufigen Bild des Chemikers von inneren Schalen, Bindungen und nichtbindenden Elektronenpaaren und sind somit direkt Inkrementen zuzuordnen. Ein Inkrementensystem auf theoretischer Grundlage bietet die Möglichkeit, auch die tensoriellen Komponenten von χ und σ zu berechnen. Betrachtungen zur Additivität der Tensorcomponenten wurden bereits von *Sutter* und *Flygare*⁷ angestellt. Die Tensoren, die einzelnen Bindungen bzw. LMO's entsprechen, sind diagonal, wenn eine Koordinatenachse mit der Achse höchster Symmetrie (Kernverbindungsline) zusammenfällt. Die Berechnungen werden daher stets in diesem Bindungskoordinatensystem ausgeführt. Gehen wir zu den molekularen Größen über, so sind entsprechende Transformationen in das Molekülkoordinatensystem zu beachten:

$$\chi_{\alpha\beta} = \sum_L \mathbf{D}_{\alpha\alpha}^L \mathbf{D}_{\beta\beta'}^L \chi_{\alpha'\beta'}^L \quad (11)$$

L soll über die MO's laufen. Für die Transformationsmatrizen $\mathbf{D}_{\alpha\beta}$ verwendet man mit Vorteil die Formel von *Gotčbiewski*⁸:

$$\mathbf{D}_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} (\cos \omega) + e_\alpha e_\beta (1 - \cos \omega) + \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} e_\gamma (\sin \omega) \quad (12)$$

Hierbei ist \vec{e} der Einheitsvektor in Richtung der Drehachse, mit deren Hilfe die Koordinatensysteme bei einer Drehung um den Winkel ω ineinander übergeführt werden können. Weisen die LMO's $C_{\infty v}$ -Symmetrie auf und ist weiterhin $\chi_{\alpha\beta}$ diagonal, so vereinfacht sich (11) zu

$$\chi_\alpha = \sum_L (2 e_\alpha^L e_\alpha^L - \delta_{\alpha\alpha'})^2 \chi_{\alpha'}^L \quad (13)$$

4. Moleküladditive Behandlung des Rotations- g -Faktors

Bei der störungstheoretischen Behandlung des Rotations- g -Faktors erhält man einen Term, der nur von der Kerngeometrie abhängt, sowie einen elektronischen Anteil. Die störungstheoretischen Ausdrücke des elektronischen Anteils von g und des *van Vleck*-Terms χ^P stimmen bis auf konstante Faktoren überein, wenn man als Eichursprung von χ^P den Massenschwerpunkt des Moleküls wählt. Man erhält nach⁹

$$g_{\alpha\beta} = \frac{M_P}{I_{\alpha\beta}} \left(\sum_N Z_N R_{NL}^2 (\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha^{NL} e_\beta^{NL}) - \frac{2}{3} \chi_{\alpha\beta}^P \right) \quad (14)$$

$$I_{\alpha\beta} = \sum_N m_N r_{NM}^2 (\delta_{\alpha\beta} - e_\alpha^{NM} e_\beta^{NM}) \quad (15)$$

N — Kernindex, R_{NL} — Abstand N -Kernladungsschwerpunkt, r_{NM} — Abstand N -Massenschwerpunkt, Z_N — Kernladungszahl, m_P — Masse, M_P — Protonenmasse $x_\alpha = R e_\alpha$.

$$\chi_0 = \frac{N e^2 a_0^2}{6 m c^2} = 0,791\,986 \cdot 10^{-6} \text{ cgs-Einheiten.}$$

Zur Berechnung von χ^P genügt es, von jedem LMO den χ^P -Beitrag zu kennen, der sich ergibt, wenn man als Eichursprung das Zentrum der Ladungsverteilung des LMO wählt; $(\chi^P)_{\text{LMO}}$ ist dann minimal.

Gehen wir nun zum Molekülschwerpunkt als Ursprung über, so muß von jedem LMO ein translatorischer paramagnetischer Beitrag berücksichtigt werden. Setzen wir in (8) $i + j + k = 1$, so erhalten wir

$$(\chi_{zz}^P)_{\text{Transl.}} = \frac{N e^2}{4 m c^2} (\langle 0 | x | 0 \rangle^2 + \langle 0 | y | 0 \rangle^2) \quad (16)$$

und allgemeiner für die Hauptdiagonalkomponenten mit $x_\alpha = Re_\alpha$

$$(\chi_\alpha^P)_{\text{Transl.}} = \frac{3\chi_0 N_{el}}{2} R^2 (1 - e_\alpha^2) \quad (17)$$

N_{el} — Elektronenzahl. R ist hierbei der Abstand des Eichursprungs vom Ladungsschwerpunkt von ψ_0 . Nach Einführung der LMO's ergibt sich

$$\chi_\alpha^P = \sum_L (\chi_\alpha^P)_L + 3\chi_0 \sum_L R_L^2 (1 - (e^L)_\alpha^2) \quad (18)$$

R_L ist der Abstand des Eichursprungs zum Zentrum der Ladungsverteilung des (LMO) $_L$.

5. Moleküladditive Berechnung der Kernabschirmung

Zur Berechnung der Kernabschirmung sind zusätzliche Überlegungen notwendig, da zur Abschirmung des betrachteten Kerns nicht nur die Ladungsverteilung der mit dem Kern direkt verbundenen LMO's, sondern auch die Ladungsdichten aller übrigen LMO's beitragen. Unter der Annahme, daß die Ladungsdichte der entfernten LMO's am Kernort vernachlässigbar ist, kann man zur Abschätzung ihres Beitrages zur Abschirmung die *McConnel*-Gleichung¹⁰ verwenden:

$$\sigma_{\alpha\beta}^M = \frac{1}{N} \left(\frac{\chi_{\alpha\beta}^L}{R^3} (1 - 3e_\alpha e_\beta) \right) \quad (19)$$

(R ist der Abstand vom Kernort zum Schwerpunkt der Ladungsverteilung) bzw. für den Mittelwert (bei Rotationssymmetrie der Ladungsverteilung).

$$\bar{\sigma}^M = \frac{\sigma_0}{6\chi_0} \left(\frac{\Delta\chi}{R^3} (1 - 3\cos\gamma) \right), \quad (20)$$

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{3m c^2} a_0 = 17,7504 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}, \quad \Delta\chi = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$$

Die Gesamtabschirmung des Kerns N setzt sich somit wie folgt zusammen:

$$\sigma_{\alpha\beta}^N = (\sigma_{\alpha\beta})_{iN} + \sum_l (\sigma_{\alpha\beta})_{lN} + \sum_b (\sigma_{\alpha\beta})_{bN} + \sum_M (\sigma_{\alpha\beta})_M \quad (21)$$

i = inner shell, l = lone pair, b = bonding.

Der letzte Term stellt die Summe über alle *McConnel*-Beiträge dar. In Analogie zur Gl. (11) sind auch in der Gl. (19) und (21) Transformationen der Tensorkomponenten vorzunehmen, wenn die entsprechenden Koordinatensysteme nicht übereinstimmen.

6. Moleküladditive Berechnung
der Kernspin—Rotations-Kopplungskonstante

Ebenso wie *van-Vleck*-Term und molekularer *g*-Faktor korrespondieren, kann man die störungstheoretischen Ausdrücke des *Ramsey*-Terms σ^P und des elektronischen Anteils der Kernspin—Rotations-Kopplungskonstante C in Übereinstimmung bringen. Man wählt zu diesem Zweck den jeweils betrachteten Kern als Eichursprung für das Vektorpotential des äußeren Magnetfeldes. Man erhält (siehe z. B. bei ⁹⁾):

$$C_{\alpha} I_{\alpha} = \frac{4 M_P \beta_N^2 g_N}{\hbar} \left(\sum_{N'} \frac{Z_{N'}}{R_{N'}} + \frac{1}{\sigma_0} (\sigma^P)_N \right) \quad (22)$$

β_N - Kernmagneton, g_N - Kern-*g*-Faktor, $R_{N'}$ - Abstand $N-N'$.

Zur Berechnung von σ^P teilen wir diesen Term in zwei Beiträge auf:

$$\sigma_N^P = \sum \sigma_{L_N}^P + \sum \sigma_{L_{N'}}^P. \quad (23)$$

Der erste Term enthält die σ^P -Werte der LMO's, die mit dem Kern N direkt verbunden sind und somit aus Gl. (2) berechnet werden können. Bei der Summe über die übrigen Kerne N' sind nun wiederum translatorische Beiträge zu beachten. Den translatorischen Beitrag zu σ^P erhält man aus Gl. (2), wenn man in (8) nur die linearen Glieder zuläßt:

$$(\sigma_{zz}^P)_{Trans} = \frac{e^2}{2 m c^2} \left(\langle 0 | \frac{x}{r^3} | 0 \rangle R_x + \langle 0 | \frac{y}{r^3} | 0 \rangle R_y \right) \quad (24)$$

Dieser Beitrag verschwindet für jedes LMO, wenn wir als Eichursprung das Zentrum der Ladungsverteilung des jeweiligen LMO wählen. Den mit dieser Eichung berechneten Beitrag nennen wir $(\sigma^P)_{LMO}$ [man beachte die Analogie zu (1)]:

$$\sigma_{L_{N'}}^P = (\sigma^P)_{LMO} + (\sigma^P)_{Trans} \quad (25)$$

Verwenden wir zur Berechnung von $(\sigma^P)_{Trans}$ Gl. (24) (R ist dann der Abstand des Kerns N vom Ladungsschwerpunkt des LMO L_N) so haben wir im allgemeinen Fall Dreizentrenintegrale zu berechnen.

7. Berechnung zweiatomiger Moleküle

Über die Berechnungen am Wasserstoffmolekül und die Suszeptibilitätsberechnungen für LiH und N_2^* wurde in der ersten Mitteilung

Tabelle 1. Beiträge der LMO's zur Protonenabschirmung in LiH

LMO	σ_{\perp}	σ_{\parallel}	σ_{\perp}^P
iLi	-0,213	0,246	-36,247
$b\sigma LiH$	25,191	24,848	-0,643

$i + j + k \leq 4$, Eichursprung H-Atom, Angaben in ppm.

Tabelle 2. LiH-Vergleich der Berechnungen mit experimentellen Werten und der HF-Störungstheorie

7LiH	Diese Arbeit	Lipscomb ¹²	Stevens u. a. ¹¹	Exper. ¹³
$\bar{\sigma}_H$	25,07	26,47	26,32	
$\bar{\sigma}_H^P$	-24,59		-13,20	
C_H	-14,24	-9,60	-9,25	-8 ± 1 ($\nu = 0$)

bereits berichtet. Hier seien nun die Ergebnisse der Berechnung der Systeme LiH, BH, HF, CO, F_2 , LiF und Li_2 vorgelegt. Die Wellenfunktionen wurden aus ⁶ entnommen, ebenso die Nomenklatur der LMO's. Die Ergebnisse von LiH wurden mit Experimenten und Berechnungen anderer Autoren verglichen (siehe Tab. 2).

Die experimentellen Vergleichswerte zu σ^P erhält man aus den C_H -Werten mit Gl. (22). Da es sich bei den C_H -Werten um die Differenz zweier relativ großer Terme handelt, treten hier die größten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment auf. Der in ¹¹ angegebene σ^P -Wert steht im Widerspruch mit dem angegebenen C_H -

* *Berichtigung:* Die berechneten Werte von $\bar{\chi}^P$ und g_{\perp} für N_2 in der 1. Mitt.³ (Tab. 7, S. 712) müssen lauten: $\bar{\chi}^P = 15,21$ und $g_{\perp} = -0,1323$.

Tabelle 3. Beiträge der LMO's zur Suszeptibilität von Li₂, BH, HF, CO, F₂ und LiF

Molekül	LMO	χ_{\perp}	χ_{\parallel}	$(\chi_{\perp}^P)_L^*$	R_{LS}^* , a. u.
Li ₂	<i>i</i> Li	-0,792	-0,744	0,062	2,516
	<i>b</i> σ Li	-31,559	-29,303	0,289	0
BH	<i>i</i> B	-0,278	-0,271		
	<i>l</i> σ B	-5,339	-6,268		
	<i>b</i> σ BH	-5,439	-5,197		
HF	<i>i</i> F	-0,083	-0,083	0,001	0,088
	<i>b</i> σ HF	-2,243	-1,778	0,449	0,886
	Σlt F**	-4,102	-4,006	1,162	0,210
CO	<i>i</i> C	-0,1836	-0,178	0,004	1,219
	<i>i</i> O	-0,107	-0,104	0,004	0,914
	<i>l</i> σ C	-3,308	-4,164	0,204	1,976
	<i>l</i> σ O	-1,835	-1,812	0,332	1,437
	Σbt CO**	-8,557	-6,611	2,841	0,234
F ₂	<i>i</i> F	-0,084	-0,084	0,001	1,341
	<i>b</i> σ FF'	-2,078	-1,297	2,004	0
	Σlt F**	-3,889	-3,728	1,247	1,423
LiF	<i>i</i> Li	-0,664	-0,660	0,005	2,087
	<i>i</i> F	-0,088	-0,089	0,001	0,766
	<i>l</i> σ F	-1,481	-1,410	0,098	1,252
	Σbt LiF**	-11,971	-10,910	6,510	0,321

* L —Ladungsschwerpunkt des LMO, S —Massenschwerpunkt des Moleküls.

** $\Sigma bt = bt_1 + bt_2 + bt_3$, $\Sigma lt = lt_1 + lt_2 + lt_3$; zur Nomenklatur der LMO's siehe ⁶.

Wert. Aus $\sigma^P = -13,20$ müßte ein positives Vorzeichen für C_H resultieren [siehe Gl. (22)].

Es ist zu bemerken, daß der weitaus größte Anteil zu σ_H^P vom *i*Li-Orbital herrührt und somit translatorischer Natur ist. Setzen wir den Integralwert von $\langle \frac{z}{r^3} \rangle = 0,2244$ in Gl. (24) ein, so erhalten wir $(\sigma_{\perp}^P)_{Trans} = 36,03$ (vgl. mit Tab. 1).

In Tab. 3 wurde zusätzlich zu den Komponenten der Suszeptibilität $\bar{\chi}^P$ bezüglich des Ladungsschwerpunktes des LMO angegeben, um zusammen mit R_{LS} die Auswertung von Gl. (18) zu ermöglichen.

In Tab. 4 wurden zum Vergleich vor allem Berechnungen mit der HF-Störungsrechnung herangezogen, da von dieser Methode die genauesten Ergebnisse erwartet werden. Im Gegensatz zur gekoppelten HF-Störungsrechnung wird bei der vorliegenden Methode die Selbst-

Tabelle 4. Vergleich der Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen und den Berechnungen weiterer Autoren

Molekül	Diese Arbeit	Lipscomb ¹²	Karplus u. Kolker ¹⁴	Experiment
Li ₂	χ	-32,36	-28,94	-32,97
	$\Delta\chi$	-2,35		-3,25
	χ^P	20,32		22,67
	g_{\perp}	0,141	0,110	0,10797 ¹⁵
BH	χ	-11,32	18,75	
	$\Delta\chi$	-0,64	-45,96	
HF	χ	-6,24	-10,4	-8,58
	$\Delta\chi$	-0,56	-0,49	-0,64
	χ^P	2,54	0,58 ¹⁸	
	g_{\perp}	-0,176	0,75	0,471
CO	χ	-13,62	-13,26 ²⁰	-15,65
	$\Delta\chi$	-1,12	6,98 ²⁰	0,74
	χ^P	15,65	18,334 ²⁰	-9,8 ¹⁹
	g_{\perp}	-0,134	-0,242 ²⁰	8,2 ¹⁹
F ₂	χ	-9,66	-10,62	-18,6
	$\Delta\chi$	-1,10		-7,4
	χ^P	27,93	31,08 ²¹	-11,0 ²⁰
	g_{\perp}	-0,043	-0,101	32,14
LiF	χ	-13,85		-0,121 ¹⁵
	$\Delta\chi$	-1,1		
	χ^P	15,21		12,04
	g_{\perp}	-0,022		+ 0,07367 ¹⁵

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$$

konsistenzkorrektur sowie der interorbitale Elektronenaustausch vernachlässigt (besonders *bt*- und *lt*-Orbitale weisen einen größeren Elektronenaustausch auf⁶).

Vergleicht man die Werte in Tab. 4, so sind folgende allgemeine Tendenzen zu bemerken:

1. Die mittleren Suszeptibilitäten stimmen hinlänglich gut mit experimentellen Resultaten und den Berechnungen anderer Autoren überein.

2. Die berechneten Anisotropien stimmen gut mit denen von Karplus und Kolker¹⁴ überein. Vergleicht man sie mit den Resultaten von Lipscomb¹² und den experimentellen Werten für CO und F₂, so erscheinen die hier berechneten Werte als weitaus zu niedrig.

3. Relativ kleine Abweichungen in χ^P (siehe CO und F₂) führen zu größeren Fehlern bei g_{\perp} , da diese Größe die Differenz aus zwei sich nahezu kompensierenden Termen darstellt [siehe Gl. (14)]. Bezüglich der *g*-Faktoren muß eingeschätzt werden, daß die gekoppelte HF-

Störungsrechnung bei zweiatomigen Molekülen der vorliegenden Methode überlegen ist.

Nach den Rechnungen von *Lipscomb*¹² sollte das BH-Molekül eine paramagnetische Gesamtsuszeptibilität aufweisen, die vom Überwiegen des *van Vleck*-Paramagnetismus über den *Langevin*-Diamagnetismus herrührt. Dieses Ergebnis konnte nicht bestätigt werden.

Nach *Salzer* und *Schmiedel*²² lassen sich die unbefriedigenden Anisotropiewerte, die die vorliegende Methode liefert, auf die unrealistischen χ^P -Beiträge der *lt*- und *bt*-Orbitale parallel zur Molekülachse zurückführen. Da zur Suszeptibilitätsberechnung nur die Einelektronendichtefunktion benötigt wird, ist in ²² vorgeschlagen worden, die drei banana-bonds bzw. trigonalen lone-pairs zu einer gemeinsamen Elektronendichte zusammenzufassen, die im Gegensatz zu den ursprünglichen LMO's rotationssymmetrisch zur Molekülachse ist.

Insgesamt scheint die Aussage gerechtfertigt, daß sich sowohl die Gesamtsuszeptibilität als auch der paramagnetische Term χ^P molekularadditiv berechnen lassen.

Literatur

- ¹ *T. K. Rebane*, Soviet Phys. **11**, 694 (1960).
- ² *V. Staemmler*, Berechnung von diamagnetischen Suszeptibilitäten und chemischen Verschiebungen kleiner Moleküle mit Hilfe einer Umeichung des Vektorpotentials für das äußere Magnetfeld. Dissertation, Göttingen 1969.
- ³ *U. Sternberg* und *W. Haberditzl*, 1. Mitt., Mh. Chem. **106**, 701 (1975).
- ⁴ *H. Schmiedel*, Phys. stat. sol. (b) **67**, K 27 (1975).
- ⁵ *R. I. Šaribdzanov* und *T. K. Rebane*, Ž. strukt. Chim. [russ.] **6**, 956, 961 (1975).
- ⁶ *C. Edmiston* und *K. Ruedenberg*, Rev. Mod. Phys. **35**, 457 (1963); J. chem. Phys. **43**, 97 (1965).
- ⁷ *D. H. Sutter* und *W. H. Flygare*, Top. curr. chem. **63**, 89 (1976).
- ⁸ *A. Gołębiewski*, Acta Phys. **A 37**, 871 (1970).
- ⁹ *D. W. Davies*, The Theory of Electric and Magnetic Properties of Molecules. London-New York-Sydney: J. Wiley, 1967.
- ¹⁰ *H. M. McConnell*, J. chem. Phys. **27**, 226 (1957).
- ¹¹ *R. M. Stevens*, *R. M. Pitzer* und *W. N. Lipscomb*, J. chem. Phys. **38**, 550 (1963).
- ¹² *W. N. Lipscomb*, Adv. Magn. Res. **2**, 137 (1966).
- ¹³ *L. Wharton*, *W. Klemperer* und *L. P. Gold*, J. chem. Phys. **37**, 2149 (1962).
- ¹⁴ *M. Karplus* und *H. J. Kolker*, J. chem. Phys. **38**, 1263 (1963).
- ¹⁵ *W. H. Flygare* und *R. C. Benson*, Mol. Phys. **20**, 225 (1971).
- ¹⁶ *P. Ehrlich*, Z. Anorg. Chem. **249**, 219 (1942).
- ¹⁷ *M. R. Baker*, *C. H. Anderson*, *J. Pinkerton* und *N. F. Ramsey*, Bull. Amer. Phys. Soc. **6**, 19 (1961).
- ¹⁸ *R. M. Stevens* und *W. N. Lipscomb*, J. chem. Phys. **41**, 184 (1964).
- ¹⁹ *B. R. Appleman*, Adv. Magn. Res. **7**, 262 (1974).
- ²⁰ *R. M. Stevens* und *M. Karplus*, J. chem. Phys. **49**, 1094 (1968).
- ²¹ *R. M. Stevens* und *W. N. Lipscomb*, J. chem. Phys. **41**, 3710 (1964).
- ²² *K. Salzer* und *H. Schmiedel*, Ann. Phys., im Druck.