

## Die thermische Zersetzung von Bariumazid-Einkristallen, 8. Mitt.<sup>1</sup>:

Theorie des Zerfalls der  $\text{N}_3^0$ -Radikale und der Bildung  
von  $\text{Ba}_3\text{N}_2$

Von

**K. Torkar und H. T. Spath**<sup>2</sup>

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 28. November 1967)

Die beim thermischen Zerfall von Alkali- und Schwermetallaziden auftretende und bei den Erdalkaliaziden fast völlig fehlende UV-Strahlung wird dem Übergang  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  im  $\text{N}_2$ -Molekül unter Berücksichtigung verschiedener Schwingungszustände ( $v'$ ,  $v''$ ) zugeordnet. Monomolekularer Zerfall der  $\text{N}_3^0$ -Radikale ist impuls- und spinverboten. Bimolekularer Zerfall der an der Zerfallsgrenzfläche schwach getrappten  $\text{N}_3^0$ -Radikale verläuft in Form einer zweidimensionalen quasi-Gasreaktion und kann adiabatisch über lineare oder cyclische Übergangskomplexe zu  $\text{N}_2$  in  $1^1\Sigma_g^+$  und  $3^1\Sigma_u^+$ -Zuständen führen, wenn nur die Korrelation der Elektronenterme betrachtet wird. Korrelation über Elektronen-Schwingungsterme erlaubt daneben auch die Entstehung des  $B^3\Pi_g$ -Termes und erklärt weiters das Auftreten der Spezies  $A^3\Sigma_u^+$  in angeregten Schwingungszuständen. Desaktivierung dieses metastabilen Zustandes erfolgt bei der Zersetzung von  $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$  durch Reaktion mit  $\text{Ba}_2$  an der Zerfallsgrenzfläche unter Ausbildung der instabilen Zwischenverbindung  $\text{Ba}_2\text{N}_2$  bzw.  $[\text{Ba}_4\text{N}_4]$ , welche zu  $\text{Ba} + \text{Ba}_3\text{N}_2$  im experimentell gefundenen Verhältnis weiter zerfällt.

<sup>1</sup> 7. Mitt., K. Torkar und H. T. Spath, Mh. Chem. **99**, 118 (1968).

<sup>2</sup> Aus der Dissertation von H. T. Spath, Technische Hochschule, Graz, 1966.

The UV-radiation accompanying thermal decomposition of alkali- and heavy metal azides but being very weak in the case of alkaline-earth azides is attributed to vibronic transitions between the electronic states  $A^3\Sigma_u^+$  and  $X^1\Sigma_g^+$  of  $N_2$ . Unimolecular decomposition of the  $N_3^0$ -radicals is forbidden by the conservation rules for angular momentum and spin. Bimolecular decomposition of two  $N_3^0$ -radicals trapped weakly at the decomposition interface can be supposed to proceed like a two-dimensional gas-reaction via either linear or cyclic transition complexes. Correlation of the electronic states of reactants and products can yield both  $1^1\Sigma_g^+$  and  $3^3\Sigma_u^+$ -states of  $N_2$ , whereas by correlation of the vibronic states the  $B^3\Pi_g$ -state of  $N_2$  too can be obtained. Vibronic correlation explains the vibrational excitation of the  $3^3\Sigma_u^+$ -state leading to the observed bands in the UV-region. In the case of  $Ba(N_3)_2$ -decomposition deactivation of the metastable state  $3^3\Sigma_u^+$  takes place by reaction with  $Ba_2$  at the interface yielding an instable intermediate compound  $Ba_2N_2$  and  $[Ba_4N_4]$ , resp., which finally decomposes into  $Ba$  and  $Ba_3N_2$  in the ratio found experimentally.

## 1. Einleitung

In der vorliegenden Mitteilung wird eine theoretische Interpretation des Zerfalls der  $N_3^0$ -Radikale gegeben, der zu aktiviertem Stickstoff im metastabilen  $A^3\Sigma_u^+$ -Zustand und in weiterer Folge zur Bildung von Bariumnitrid,  $Ba_3N_2$ , führt. Die Grundlagen für die theoretische Beschreibung der Nitridbildung liefern die in früheren Mitteilungen<sup>3, 4</sup> diskutierten experimentellen Ergebnisse.

Wir gehen von der Reaktion



aus<sup>3</sup>, die den ersten Schritt zur Nitridbildung als Reaktion zwischen elektronisch angeregtem Stickstoff,  $N_2^*$ , und primär gebildeten Ba-Atomen in der Aggregation  $Ba_2$  formuliert<sup>1</sup>. Zunächst wird der angeregte Zustand  $N_2^*$  definiert. Zu diesem Zwecke wird die von *Audubert* und Mitarbeitern<sup>5-10</sup> beim thermischen Zerfall von Alkali- und Schwermetallaziden gefundene

<sup>3</sup> K. Torkar und H. T. Spath, 4. Mitt., Mh. Chem. **98**, 2020 (1967).

<sup>4</sup> K. Torkar, H. T. Spath und K. Mayer, 5. Mitt., Mh. Chem. **98**, 2362 (1967).

<sup>5</sup> R. Audubert, J. chim. phys. **34**, 405 (1937).

<sup>6</sup> R. Audubert, Trans. Faraday Soc. **35**, 200 (1939).

<sup>7</sup> R. Audubert und H. Muraour, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **204**, 431 (1937).

<sup>8</sup> R. Audubert und R. Ralea, l. c. **208**, 983 (1939).

<sup>9</sup> R. Audubert und Ch. Racz, l. c. **208**, 1810 (1939).

<sup>10</sup> R. Audubert und G. Calmar, J. chim. phys. **54**, 324 (1957).

UV-Strahlung, die beim Zerfall der Erdalkaliazide fast völlig fehlt, interpretiert. Wenn nämlich diese Strahlung einem Übergang im Bandensystem des  $N_2$ -Moleküls zugeordnet werden kann, ist es verständlich, daß die Strahlung ausbleibt, wenn die Desaktivierung in Form der Reaktion (1) erfolgt.

Eine detaillierte Formulierung des Zerfallsmechanismus von wasserfrei präpariertem  $Ba(N_3)_2$  wurde bereits in einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> gegeben, hier wird nur das für ionogene Azide allgemein benützte Konzept herangezogen, daß deren thermischer Zerfall über  $N_3^{\circ}$ -Radikale erfolgt (vgl. 7. Mitt.<sup>1</sup> sowie *Evans, Yoffe und Gray*<sup>11</sup>).

## 2. Elektronenkonfiguration und Termsymmetrie von $N_3^-$ und $N_3^{\circ}$

Da in der folgenden Diskussion Symmetrieeigenschaften des Elektronenterms des  $N_3^{\circ}$ -Grundzustandes von großer Bedeutung sind, wird kurz die Orbitalkonfiguration der Valenzelektronen des  $N_3^-$ -Ions und des  $N_3^{\circ}$ -Radikals beschrieben.

Dreiatomige Moleküle, Ionen oder Radikale mit 16 oder weniger Valenzelektronen sollten nach einem allgemeinen Korrelationsschema (*Walsh*<sup>12</sup>) linear sein, d. h. die Summe der Orbitalenergien ist bei Linearität des Moleküls ein Minimum. Das Ion  $N_3^-$  mit 16 Valenzelektronen ist ein bekanntes Beispiel (*Pauling*<sup>13</sup>). Das Radikal  $N_3^{\circ}$  ist isoster mit dem Molekülion  $CO_2^+$  (15 Valenzelektronen) und sollte wie dieses linear sein. Für  $CO_2^+$  ist die Linearität aus der Analyse des Bandenspektrums gesichert (*Mrozowski*<sup>14</sup>) und auch für das  $N_3^{\circ}$ -Radikal konnte in letzter Zeit die Linearität bewiesen werden (*Douglas und Jones*<sup>15</sup>). Bei Linearität muß für  $CO_2^+$  und  $N_3^{\circ}$  der Grundzustand von der Symmetrie  ${}^2\Pi_g$  sein, wie man sich sofort aus dem Schema der Molekülorbitale für  $CO_2$  und  $N_3^-$  überzeugen kann (*Mulliken*<sup>16</sup>):

$$(s + s + s, \sigma_g)^2 (s + \sigma - s, \sigma_u)^2 (s - s + s, \sigma_g)^2 (\sigma + \sigma - \sigma, \sigma_u)^2 \\ (\pi + \pi + \pi, \pi_u)^4 (\pi - \pi, \pi_g)^4. \quad (2)$$

Entfernung eines Elektrons aus dem  $\pi_g$ -Orbital läßt ein Radikalelektron in einem  $\pi_g$ -Orbital zurück und ergibt einen invertierten Radikalgrundzustand der Symmetrie  ${}^2\Pi_g$ .

Nach der einfachen *Hückel*-MO-Näherung ergibt sich für die  $\pi$ -Elektronen von  $N_3^-$  und  $N_3^{\circ}$  das Orbitalchema der Abb. 3 b. Die beiden  $\pi$ -Elek-

<sup>11</sup> *B. L. Evans, A. D. Yoffe und P. Gray*, Chem. Rev. **59**, 515 (1959).

<sup>12</sup> *A. D. Walsh*, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 2260, 2266.

<sup>13</sup> *L. Pauling*, Proc. Roy. Soc. A **114**, 191 (1927).

<sup>14</sup> *S. Mrozowski*, Physic. Rev. **60**, 730 (1941); **62**, 270 (1942); **72**, 682 (1947).

<sup>15</sup> *A. E. Douglas und W. J. Jones*, Canad. J. Phys. **43**, 2216 (1965).

<sup>16</sup> *R. S. Mulliken*, J. Chem. Physics **3**, 720 (1935).

tronensysteme,  $\pi_x$  und  $\pi_y$ , werden als voneinander unabhängig betrachtet. Aus den Orbitalenergien ersieht man, daß 1  $\pi_x$  und 1  $\pi_y$  bindende, 2  $\pi_x$  und 2  $\pi_y$  nichtbindende und 3  $\pi_x$  bzw. 3  $\pi_y$  antibindende Orbitale sind. Aus den Vorzeichen der Koeffizienten  $c_{ij}$  der Linearkombinationen (die Basisfunktionen  $\varphi_j$  sind  $p_{x,y}$ -N-Atomorbitale)

$$\psi_{\pi(x,y),i} = \sum_j c_{ij} \varphi_j \quad (3)$$

folgt, daß 1,3  $\pi_{x,y}$  und 1,3  $\pi_{x,y}$  gegen Inversion nicht invariant, also  $u$ -Orbitale sind, während 2  $\pi_{x,y}$   $g$ -Orbitale repräsentieren. Da nur bindende und nichtbindende Orbitale besetzt sind, ist das Gesamtsystem stabil ( $N_3^-$  bzw.  $N_3^0$ ); bezüglich einer ausführlicheren Diskussion vgl. *Bonnemay* und *Daudel*<sup>17</sup>. Dem Orbitalschema entnimmt man weiters, daß der Grundzustand von  $N_3^-$  bzw.  $N_3^0$   $1\Sigma_g^+$  bzw.  $2\Pi_g$  sein muß. Die elementare *Hückel*-näherung ergibt natürlich dieselben Orbital- und Termsymmetrien wie die Darstellung nach *Mulliken* (s. oben).

### 3. Interpretation der UV-Strahlung beim thermischen Zerfall ionogener Azide

*Audubert* und Mitarbeiter haben in zahlreichen Arbeiten (loc. cit.) die beim thermischen Zerfall ionogener Azide auftretende UV-Strahlung im Wellenlängenbereich von etwa 2000 bis 2600 Å studiert. Ihre Ergebnisse seien kurz zusammengefaßt:

1. Die Wellenlängen der auftretenden Banden sind unabhängig vom Kation und daher für das Azidion bzw. dessen Zerfallsprodukte charakteristisch. Es treten definierte Peaks bei folgenden Wellenlängen (in Å) auf [ $NaN_3$ ,  $AgN_3$ ,  $TlN_3$ ,  $Pb(N_3)_2$ ]:

$$1975 \pm 25 \quad 2150 \pm 25 \quad 2300 \pm 35 \quad 2400 \pm 40 \quad 2500 \pm 40.$$

2. Die Strahlung ist stark bei den Alkali- und Schwermetallaziden, dagegen nur sehr schwach bei den Erdalkaliaziden.

3. Die mittlere Lebensdauer der Strahlung ist  $2,5 \cdot 10^{-8}$  sec bei Atmosphärendruck und steigt auf 16 sec bei hohen Vakua (*Audubert* und *Racz*<sup>18</sup>, *Audubert* und *Calman*<sup>10</sup>).

*Audubert* (loc. cit.) führt die Strahlung auf eine Desaktivierung von angeregten  $N_2$ -Molekülen zurück und versucht die einzelnen Peaks den Übergängen innerhalb verschiedener Stickstoffbandensysteme zuzuordnen.

Wie nachfolgend gezeigt wird, ist es jedoch möglich, eine Zuordnung der Peaks innerhalb des *Vegard—Kaplan*-Bandensystems allein unter Berücksichtigung verschiedener Schwingungsquantenzahlen  $v'$ ,  $v''$  des oberen und unteren Zustandes zu treffen. Für eine Zuordnung zu einem definierten Bandensystem spricht auch der Umstand, daß es wahrschein-

<sup>17</sup> *A. Bonnemay* und *R. Daudel*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **230**, 2300 (1950).

<sup>18</sup> *R. Audubert* und *Ch. Racz*, Bull. soc. chim. [5] **7**, 353 (1940).

lieher ist, daß der Azidradikalzerfall immer zum selben  $N_2$ -Elektronenterm führt als zu mehreren verschiedenen.

Das *Vegard—Kaplan*-System besteht in einem Übergang vom ersten Triplettzustand des  $N_2$ -Moleküls,  $A\ ^3\Sigma_u^+$ , zum Grundzustand  $X\ ^1\Sigma_g^+$ . Aus der Bandkantenformel [nach *Herzberg (Janin<sup>19</sup>)*]

$$\bar{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 49774,4 + (1446,46 v' - 13,93 v'^2) - (2345,16 v'' - 14,445 v''^2) \quad (4)$$

und experimentellen Arbeiten (*Herman und Herman<sup>20</sup>, Janin<sup>19</sup>, Herzberg<sup>21</sup>*) ergeben sich folgende Übergänge, die den von *Audubert* gefundenen Banden entsprechen (s. oben):

$^3\Sigma_u^+$ $v'$	$\rightarrow$	$^1\Sigma_g^+$ $v''$		<i>Audubert</i>
2	$\rightarrow$	1	1990 Å	1975 $\pm$ 25 Å
1	$\rightarrow$	2	2147 Å	2150 $\pm$ 25 Å
2	$\rightarrow$	4	2300 Å	2300 $\pm$ 35 Å
1	$\rightarrow$	4	2378 Å	2400 $\pm$ 40 Å
1	$\rightarrow$	5	2510 Å	2500 $\pm$ 40 Å

Neben dieser guten Übereinstimmung der Wellenlängen spricht auch die Tatsache, daß die geforderten Übergänge für diese Zuordnung am Emissionsast der die Intensität der Schwingungsübergänge bestimmenden *Franck—Condon*-Parabel liegen (von einem Schwingungszustand  $v'$  aus sind immer mindestens zwei intensitätsstarke Übergänge zu Schwingungszuständen  $v''$  möglich). Abb. 1 gibt eine schematische Darstellung der Übergänge. Der Übergang zwischen den Termen  $^3\Sigma_u^+$  und  $^1\Sigma_g^+$  ist impulserlaubt (das direkte Produkt  $\Sigma_u^+ \times \Sigma_g^+ = \Sigma_u^+$  hat die Symmetrie des Dipolmomentoperators  $M_z$ ). In bezug auf die Spinauswahlregel  $\Delta S = 0$  ist der Übergang verboten. Da die Spinauswahlregel aber nur bei völligem Fehlen von Spin—Bahn-Kopplung exakt gültig ist, ist der Interkombinationsübergang mit geringer Wahrscheinlichkeit möglich, wenn schwache Kopplung herrscht. Dieser Umstand steht in Übereinstimmung mit der großen mittleren Lebensdauer der von *Audubert* gefundenen Strahlung und spricht wiederum für diese Art der Zuordnung.

Damit ist der Zustand des die Strahlung hervorrufenden aktivierten  $N_2^*$ , der auch für den Primärschritt der Nitridbildung verantwortlich ist [Gl. (1)], als  $A\ ^3\Sigma_u^+$  identifiziert. Da dieser Zustand metastabil ist, kann seine Desaktivierung innerhalb der großen mittleren Lebensdauer leicht in der chemischen Reaktion (1) an der Zerfallsgrenzfläche mit  $Ba_2$  erfolgen. Damit ist gleichzeitig das Fehlen der UV-Strahlung beim thermischen Zerfall der Erdalkaliazide, bei denen Nitridbildung auftritt, erklärt.

<sup>19</sup> *J. Janin*, Ann. Phys. [12] 1, 538 (1946).

<sup>20</sup> *R. Herman und L. Herman*, J. physique 7, 203 (1946).

Es ist natürlich durchaus möglich, daß der angeregte  $N_2^*$  primär in einem höheren Triplettzustand entsteht und in einem erlaubten Übergang ( $10^{-8}$  sec) den metastabilen Zustand  ${}^3\Sigma_u^+$  erreicht. Aus energetischen Gründen (bimolekularer Zerfall zweier  $N_3^0$ -Radikale liefert eine Energie von etwa 210 kcal/Mol) kommt nur der  $B\ {}^3\Pi_g$ -Zustand in Frage, dessen Strahlungsdesaktivierung zum  ${}^3\Sigma_u^+$ -Term aber bei viel größeren Wellenlängen, also außerhalb des von *Audubert* erfaßten Bereiches liegt. Für die

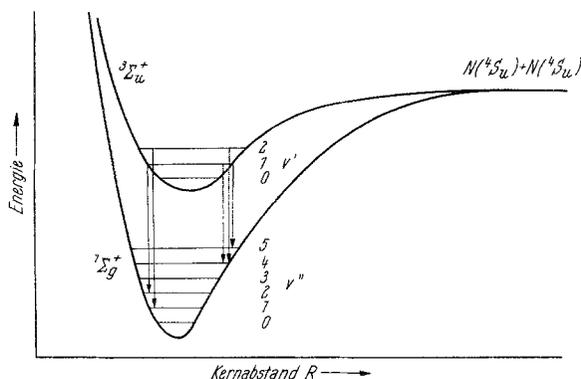


Abb. 1. Zur Deutung der UV-Strahlung beim thermischen Zerfall ionogener Azide

Diskussion der Nitridbildung ist nur der metastabile  $A\ {}^3\Sigma_u^+$ -Term von Bedeutung, der auch in diesem Falle auftritt.

#### 4. Zerfall der $N_3^0$ -Radikale

Es soll nunmehr die Entstehung des  $N_2^*$  im  ${}^3\Sigma_u^+$  bzw.  ${}^3\Pi_g$ -Zustand aus dem  $N_3^0$ -Zerfall interpretiert werden. Wie in der 7. Mitt.<sup>1</sup> näher begründet wurde, ist der Zerfall von  $Ba(N_3)_2$  über  $N_3^0$ -Radikale der einzig mögliche Zerfallsvorgang, der mit den experimentellen Aktivierungsenergien<sup>22, 23</sup> in Einklang zu bringen ist. Es soll nun untersucht werden, ob der Zerfall von  $N_3^0$ -Radikalen zu  $N_2$  mono- oder bimolekular erfolgt und in welchen elektronischen Zuständen die  $N_2$ -Moleküle dabei auftreten können.

##### 4.1. Monomolekularer $N_3^0$ -Zerfall

Monomolekularer Zerfall würde nach der Gleichung

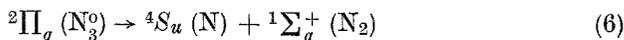


<sup>21</sup> G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. I, van Nostrand, 1950.

<sup>22</sup> K. Torkar und H. T. Spath, 1. Mitt., *Mh. Chem.* **98**, 1696 (1967).

<sup>23</sup> K. Torkar und H. T. Spath, 2. Mitt., *Mh. Chem.* **98**, 1712 (1967).

erfolgen. Die Bildungsenthalpien  $\Delta H_{298}^0$  für  $\text{N}_3^0$  und  $\text{N}$  sind  $+105$  kcal/Mol (Gray und Waddington<sup>24</sup>) bzw.  $+112,5$  kcal/Mol (Herzberg<sup>21</sup>). Daher wäre die Aktivierungsenergie für (5) nur etwa  $7,5$  kcal/Mol, wenn die Reaktionsprodukte im elektronischen Grundzustand anfallen. Ein solcher Zerfall ist aber impuls- und spinverboten, da eine adiabatische Korrelation

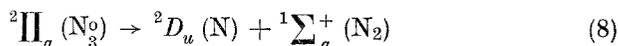


nicht möglich ist. Ein Doubletterm kann nur in einen Doublet- und Singlett-, Doublet- und Triplett- oder Triplett- und Quartetterterm übergehen. Die Bedingung für die Drehimpulskorrelation lautet

$$|\Lambda_1| \rightarrow |M_L + M_{\Lambda_2}| \quad (7)$$

( $M_L$  und  $M_{\Lambda_2}$  sind die Komponenten des Drehimpulses von  $\text{N}$  und  $\text{N}_2$  in der Achsenrichtung von  $\text{N}_3^0$ ,  $\Lambda_1$  ist die entsprechende Drehimpulskomponente des  $\text{N}_3^0$ -Radikals). Da für Reaktion (6)  $M_L = 0$  und  $M_{\Lambda_2} = 0$ , ist Bedingung (7) wegen  $\Lambda_1 = 1$  nicht erfüllt.

Impuls- und spinerlaubt wäre dagegen folgender Übergang in den angeregten Zustand  ${}^2D_u$  von  $\text{N}$ :



Der  ${}^2D_u$ -Term von  $\text{N}$  liegt etwa  $2,35$  eV ( $54,2$ ) kcal über dem Grundzustand (Herzberg<sup>25</sup>), die Aktivierungsenergie für (8) wäre also mindestens  $61,7$  kcal/Mol, was diese Zerfallsmöglichkeit äußerst unwahrscheinlich macht. Daher kann ein monomolekularer  $\text{N}_3^0$ -Zerfall ausgeschlossen werden (vgl. auch Evans, Yoffe und Gray<sup>11</sup>).

Die oben angewandten Korrelationsregeln wurden von Wigner und Witmer<sup>26</sup> gruppentheoretisch für zweiatomige Moleküle abgeleitet und können auf lineare polyatomare Moleküle übertragen werden (vgl. Herzberg<sup>21, 27</sup> und Shuler<sup>28</sup>).

#### 4.2. Bimolekularer $\text{N}_3^0$ -Zerfall

Es wird angenommen, daß die an der Zerfallsgrenzfläche<sup>1</sup> stattfindende Rekombinationsreaktion



<sup>24</sup> P. Gray und T. C. Waddington, Proc. Roy. Soc. A **235**, 106 (1956).

<sup>25</sup> G. Herzberg, Atomic Spectra and Atomic Structure, Dover Publications, 1944.

<sup>26</sup> E. Wigner und E. E. Witmer, Z. Physik **51**, 859 (1928).

<sup>27</sup> G. Herzberg, l. c.<sup>21</sup>, Vol. II und III.

<sup>28</sup> K. E. Shuler, J. Chem. Physics **21**, 624 (1953).

eine zweidimensionale „quasi-Gasreaktion“ darstellt, d. h. daß eine nur geringe Störung von seiten der Festkörpermatrix (Azid, Reaktionsprodukte) stattfindet. Die Annahme einer Grenzflächenrekombination ist plausibel, da Rekombination zweier Azidradikale im bulk einer Rekombination zweier positiver Löcher entsprechen würde und auf Grund der starken *Coulomb*-Abstoßung sehr unwahrscheinlich ist<sup>1</sup>. Auch wenn die  $N_3^0$ -Radikale im bulk entstehen würden, müßten sie erst an eine äußere oder „innere“ Oberfläche bzw. an die Zerfallsgrenzfläche tunneln, wo dann die zweidimensionale Rekombination (9) stattfindet. Geringe Störung von seiten der Festkörpermatrix heißt, daß die  $N_3^0$ -Radikale an der Grenzfläche weitgehend frei beweglich bzw. nur schwach getrappt sind<sup>1</sup>.

Bimolekularer Zerfall direkt in den  $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand aller drei  $N_2$ -Moleküle [Gl. (9)] ist spin- und impulserlaubt (s. unten) und mit  $\Delta H_{298} = -210$  kcal/Mol stark exotherm. Es soll nun untersucht werden, ob auch der die UV-Strahlung liefernde  $^3\Sigma_u^+$ -Zustand bzw. ein diesem Zustand vorausgehender  $^3\Pi_g$ -Term adiabatisch erreicht werden kann. Energetisch ist die Ausbildung eines  $N_2^*$ -Tripletterms bis etwa 10 eV über dem Grundzustand möglich. Die Spinkorrelation erlaubt einen Tripletzustand. Die übrigen Symmetrieeigenschaften der kombinierenden Terme sollen im folgenden ermittelt werden.

Wenn zwei  $N_3^0$ -Radikale zu  $N_2$  reagieren, bildet sich zunächst ein Zwischenkomplex  $[(N_3^0)_2]$  aus, der dann weiter in die Endprodukte zerfällt. Die Elektronenterme dieses Komplexes müssen dabei von solcher Symmetrie sein, daß zumindest ein Term adiabatisch sowohl von seiten der Reaktanten- als auch der Produktenterme erreicht werden kann. Im Fall des bimolekularen  $N_3^0$ -Zerfalls sind im Prinzip zwei Möglichkeiten für die Kernkonfiguration des Übergangskomplexes zu erwarten: entweder der Zwischenkomplex ist während des gesamten Zerfallsprozesses linear, d. h. die beiden  $N_3^0$ -Radikale lagern sich zu einer Kette zusammen (Symmetrie  $D_{\infty h}$ ), oder die Aneinanderlagerung erfolgt „parallel“ (Symmetrie  $D_{2h}$ ), wobei über eine stabilere Zwischenform der Symmetrie  $D_{6h}$  schließlich eine Kernkonfiguration mit  $D_{3h}$ -Symmetrie erreicht wird, von wo aus der Zerfall in die Reaktionsprodukte  $N_2$  ( $D_{\infty h}$ ) erfolgt. Für die adiabatische Korrelation ist im Prinzip nur die Termsymmetrie des unmittelbar dem Zerfall vorausgehenden Komplexes ( $D_{\infty h}$  bzw.  $D_{3h}$  im vorliegenden Fall) von Bedeutung (*Shuler*<sup>28</sup>).

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein polyatomares Gebilde im Übergangszustand überhaupt achsiale Symmetrie besitzt, ist gering. Für das hier diskutierte Modell kann jedoch auf Grund der Tatsache, daß alle Atome gleich sind und sich die Reaktion an einer zweidimensionalen Grenzfläche abspielt, eine bestimmte Symmetrie angenommen werden und vor allem eine nichtplanare Kernkonfiguration des Übergangskomplexes ausge-

geschlossen werden. Die Annahme planarer Übergangskomplexe wird auch dadurch gerechtfertigt, daß die an der Grenzfläche primär schwach getrappten  $N_3^0$ -Radikale eine bestimmte Orientierung relativ zur Grenzfläche haben (Potentialminimum). Während der Rekombination, also im Übergangszustand, ändert sich diese Orientierung der beiden Radikale zueinander unter Beibehaltung der energetisch stabileren planaren Strukturen.

Wenn die  $N_3^0$ -Radikale vor der Rekombination auf der Grenzfläche „liegen“ (Abb. 2 a), kann der Zerfall über lineare oder cyclische Übergangskomplexe erfolgen. Sind die Radikale hingegen senkrecht oder in einem bestimmten Winkel zur Grenzfläche orientiert (Abb. 2 b), sind nur

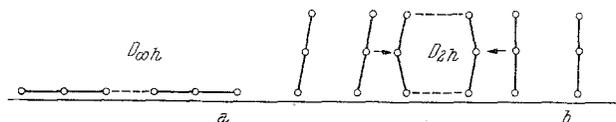


Abb. 2. Orientierung der  $N_3^0$ -Radikale relativ zur Zerfallsgrenzfläche

cyclische Übergangskomplexe zu erwarten. Über die Symmetrie  $C_s$  des Übergangskomplexes wäre natürlich überhaupt keine Korrelationsbeschränkung in bezug auf die Termsymmetrien (wohl aber den Spin) vorhanden.

Für die folgenden Überlegungen wird zunächst von Störungen der Symmetrie der Übergangskomplexe durch Molekülschwingungen abgesehen und weiters Spin—Bahn-Kopplung vernachlässigt, so daß die Gesamtzustandsfunktion der einzelnen Terme einfach durch das Produkt aus Orts- und Spinfunktionen der Elektronen

$$\Psi_{el} = \psi_{el}(r) \cdot \psi_{el}(\text{spin}) \quad (10)$$

dargestellt werden kann (Korrelation der Elektronenterme).

Es muß nun untersucht werden, in welche Terme  ${}^sT'_{R,i}$  bzw.  ${}^sT'_{P,l}$  oder  ${}^sT'_{P,m}$  der Symmetriegruppen  $s$  der Übergangskomplexe die Terme der Reaktanten  $T_{R,i}$  ( ${}^2\Pi_g(1,2)$ ) bzw. Produkte  $T_{P,l}$  oder  $T_{P,m}$  ( ${}^1\Sigma_g^+(1,2)$ , oder  ${}^3\Sigma_u^+(3)$  bzw.  ${}^3\Pi_g(3)$ ) transformiert werden. Die direkten Produkte

$${}^sT'_{R,i}(1) \times {}^sT'_{R,j}(2) = {}^sT''_{R,ij}(1,2) \quad (\text{für alle } i, j) \quad (11a)$$

und

$${}^sT'_{P,il(m)}(1,2)(1,3) \times {}^sT'_{P,il(m)}(3)(2) = {}^sT''_{P,il(m)}(1,2,3) \quad (\text{für alle } l, m) \quad (11b)$$

[(1), (2) . . . indizieren die erste, zweite . . . Komponente der Reaktanten und Produkte,  ${}^sT'_{P,il(m)}(1,2)(1,3)$  sind die resultierenden Terme nach Kombination von je zwei Komponenten (1,2) oder (1,3) der Produkte (s. unten)].

ergeben dann die möglichen Termsymmetrien der Übergangskomplexe (Kernsymmetrie  $^s$ ) von seiten der Reaktanten (11 a) bzw. Produkte (11 b). Nur wenn mindestens für einen Term gilt

$${}^sT_{R,ij}'' = {}^sT_{P,III(m)}'' \quad (12)$$

kann die Zerfallsreaktion (9) adiabatisch über die Übergangskomplexe der geforderten Symmetrien  $^s$  ablaufen (im allgemeinen treten mehrere „erlaubte“ Terme  ${}^sT''$  auf). Für die richtige Zuordnung der Terme muß weiters die Spinkorrelation berücksichtigt werden (Spinerhaltung bei Vernachlässigung von Spin—Bahn-Kopplung).

#### 4.2.1. Lineare Übergangskomplexe

Die Terme der beiden Reaktanten ( $N_2^0$ ) haben  ${}^2\Pi_g$ -Symmetrie (s. o.), die beim Übergang in den linearen Zwischenkomplex erhalten bleibt. Wegen dessen  $D_{\infty h}$ -Symmetrie können die resultierenden Terme  $T_{R,ij}''$  sowohl  $g$  als  $u$  sein und wir beschränken uns daher zunächst auf die Symmetrie  $C_{\infty v}$ :

$$T_R(1) = {}^2\Pi_g(1) \rightarrow {}^2\Pi(1) = T_R'(1); T_R(2) = {}^2\Pi_g(2) \rightarrow {}^2\Pi(2) = T_R'(2). \quad (13)$$

Die möglichen Terme  $T_{R,ij}''(1,2)$  des linearen Zwischenkomplexes ergeben sich nach Gl. (11 a) aus dem direkten Produkt  ${}^2\Pi(1) \times {}^2\Pi(2)$ , das in die irreduziblen Darstellungen

$$T_{R,ij}''(1,2) = {}^{1,3}\Sigma^+ + {}^{1,3}\Sigma^- + {}^{1,3}\Delta \quad (14)$$

zerfällt [in (14) ist die Spinerhaltung berücksichtigt]. Die  $g$ - oder  $u$ -Symmetrie der Terme  $T_{R,ij}''$  hängt von deren Multiplizität ab (Wigner und Witmer<sup>26</sup>). Die richtige Zuordnung lautet:

$$T_{R,ij}'' = {}^1\Sigma_g^+, {}^1\Sigma_u^-, {}^1\Delta_g; {}^3\Sigma_u^+, {}^3\Sigma_g^-, {}^3\Delta_u. \quad (15)$$

Von seiten der Produkte kommt man, wenn alle drei  $N_2$ -Moleküle im  ${}^1\Sigma_g^+$ -Zustand anfallen, nur zu einem möglichen Term  $T_{P,III}'(1,2,3)$  des linearen Übergangskomplexes ( ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^1\Sigma_g^+ = T_{P,III}'$ ):

$$T_{P,III}'(1,2,3) = {}^1\Sigma_g^+(1,2) \times {}^1\Sigma_g^+(3) = {}^1\Sigma_g^+(1,2,3). \quad (16)$$

Da in (15) und (16) ein gemeinsamer Term,  ${}^1\Sigma_g^+$ , auftritt, ist eine adiabatische Reaktion über den linearen Zwischenkomplex erlaubt, wenn alle drei Produkte als Singletts im Grundzustand anfallen.

Der interessierende Fall ist aber ein  ${}^3\Sigma_u^+$ - oder  ${}^3\Pi_g$ -Zustand eines beim Zerfall gebildeten  $N_2^*$ -Moleküls. Auf Grund der Spinerhaltung ist nur folgende Möglichkeit gegeben:

$${}^2\Pi_g(1) + {}^2\Pi_g(2) \rightarrow {}^1\Sigma_g^+(1) + {}^1\Sigma_g^+(2) + {}^3\Sigma_u^+(3) \text{ oder } {}^3\Pi_g(3). \quad (17)$$

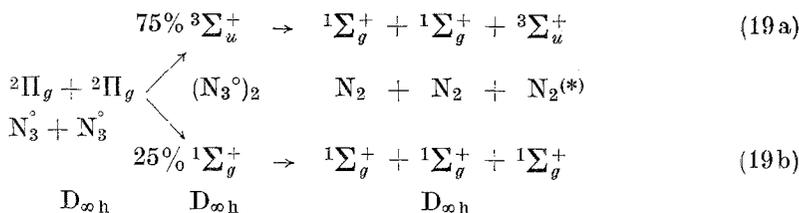
Man sieht aus (15) sofort, daß über den Term  ${}^3\Sigma_u^+$  des Übergangskomplexes eine adabatische Korrelation möglich ist, da das direkte Produkt (mit Spin) ergibt:

$$\begin{aligned} T_{P,lm}^r(1,2,3) &= {}^1\Sigma_g^+(1,2) \times {}^3\Sigma_u^+(3) = {}^3\Sigma_u^+(1,2,3) \quad (18) \\ &(\Sigma_{g,u}^+ \rightarrow \Sigma_{g,u}^+ = T_{P,l,m}'). \end{aligned}$$

Zur Bestimmung der vollständigen Termmannigfaltigkeit eines Komplexes aus drei Komponenten kann im allgemeinen so vorgegangen werden, daß zuerst zwei Komponenten [hier  $2 N_2$  in  ${}^1\Sigma_g^+(1) + {}^1\Sigma_g^+(2)$  oder  ${}^1\Sigma_g^+(1) + {}^3\Sigma_u^+(3)$ ] zu einem linearen Komplex vereinigt werden, der dann durch Addition der dritten Komponente [hier  $N_2$  in  ${}^3\Sigma_u^+(3)$  oder  ${}^1\Sigma_g^+(2)$ ] zum vollständigen Komplex ergänzt wird. Bei der Kombination zweier identischer Komponenten in verschiedenen Zuständen [hier  ${}^1\Sigma_g^+(1)$  und  ${}^3\Sigma_u^+(3)$ ] kommt es zu einer Verdoppelung der möglichen Terme  $T_{P,lm}^r$  (symmetrische und antisymmetrische Linearkombination, Resonanz), wobei jeder Term  $g$  oder  $u$  sein kann<sup>27</sup>. Somit kann neben dem  ${}^3\Sigma_u^+(1,2,3)$ -Term in (18) auch ein  ${}^3\Sigma_g^+(1,2,3)$ -Term auftreten, der aber mit keinem der  $T_{R,ij}^r$  aus (15) identisch ist.

Die Entstehung eines  $N_2^*$ -Moleküls in einem  ${}^3\Pi_g$ -Zustand neben zwei  $N_2$  im Grundzustand ist nicht möglich, da dann im Übergangskomplex ein  ${}^3\Pi_g$  oder  ${}^3\Pi_u$ -Term auftreten müßte, was aber von der Reaktantenseite her unmöglich ist [vgl. (15)]. Die Entstehung zweier  $N_2^*$  in  $\Pi$ -Zuständen (Singlett und Triplet) wäre zwar erlaubt, ist aber aus energetischen Gründen sehr unwahrscheinlich (s. o.).

Das Rekombinationsschema über einen linearen Zwischenkomplex hat demnach folgendes Aussehen:



Die Bildung eines Triplet-Übergangszustandes aus zwei Dubletts ist wegen der drei symmetrischen Spinfunktionen gegenüber einer antisymmetrischen dreimal wahrscheinlicher als die Bildung eines Singlett-terms. Daher sollten theoretisch auf  $9 N_2$ -Moleküle im Grundzustand  $3 N_2^*$ -Moleküle im angeregten Tripletzustand entstehen.

Der Übergangskomplex mit  $D_{\infty h}$ -Symmetrie hat nicht während seiner gesamten Existenzzeit die gleiche Kernkonfiguration (Abb. 3 a). Bei Annähe-

zung der beiden  $N_3^{\circ}$ -Radikale wird zunächst eine schwache Bindung der mittleren N-Atome ausgebildet, die mit zunehmender Annäherung stärker

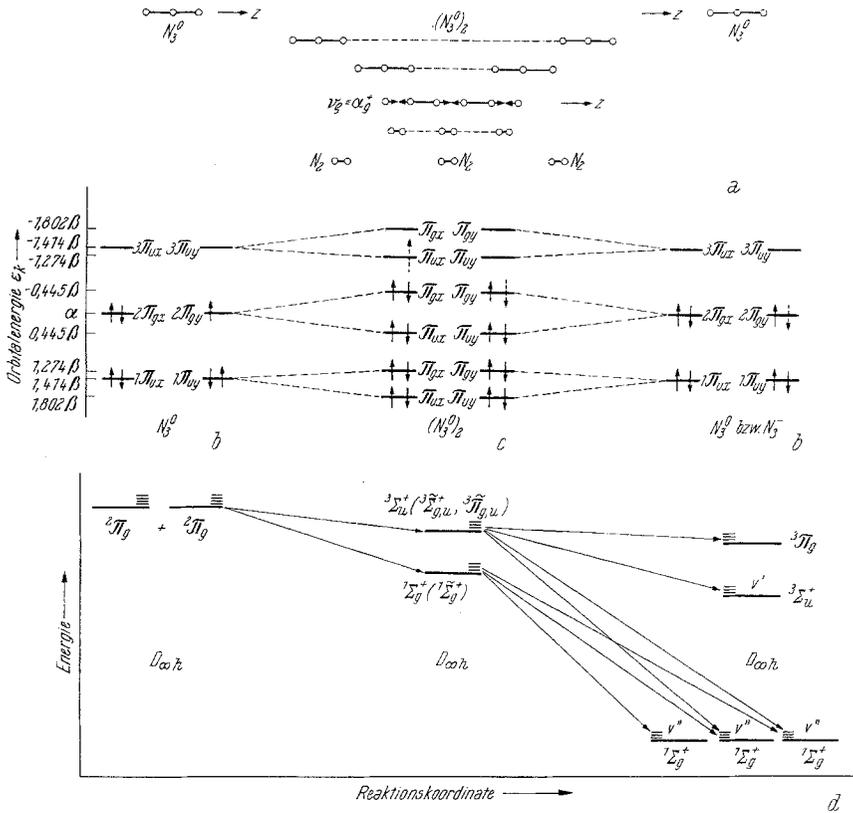


Abb. 3. a) Änderung der Kernkonfiguration im linearen Übergangskomplex ( $z$ -Achse ist Kernverbindungsachse,  $\nu_p$  ist die zum Zerfall des Komplexes führende Normalschwingung). b) Orbitalschema des  $N_3^{\circ}$ -Ions (rechts mit  $\downarrow$ ) und  $N_3^{\circ}$ -Radikals nach der Hückel-Näherung. c) Orbitalaufspaltung bei Annäherung zweier  $N_3^{\circ}$ -Radikale zu einem linearen Übergangskomplex (Orbitalkorrelation) und Orbitalschema der stabilsten Konfiguration des linearen Übergangskomplexes mit äquivalenten N—N-Abständen (die Pfeile geben die Elektronenbesetzung für den Singlett- und Tripletterm,  $1^1\Sigma_g^+$  und  $3^3\Sigma_u^+$ ). d) Korrelation der Elektronenterme ( $T, T''$ ) und Elektronenschwingungsterme ( $\tilde{T}''$ ) bei linearen Übergangskomplexen (die Energieskala gibt nur einen qualitativen Überblick)

wird, wobei die  $\pi$ -Orbitale jedes Radikals mehr und mehr gestört werden, was sich in einer zunehmenden Aufspaltung dieser Orbitale in je einen  $g$ - und  $u$ -Teil auswirkt. Nach Durchschwingen durch die stabilste Konfiguration mit äquivalenten N—N-Abständen zerfällt der Komplex in

drei  $N_2$ -Moleküle (die Verhältnisse sind schematisch in Abb. 3 a und 3 c dargestellt). Das Korrelationsdiagramm der Elektronenterme (entsprechend einem schematischen Schnitt durch die Energiehyperfläche längs einer Reaktionskoordinate) ist in Abb. 3 d dargestellt.

In der einfachen *Hückel*—MO-Näherung ergibt sich folgendes Bild für die stabilste Form des linearen Übergangskomplexes (identische Kernabstände): 6 N-Atome in sp-Hybridisierung bilden untereinander 5  $\sigma$ -Bindungen aus. Die beiden endständigen sp-Hybridorbitale sind mit je einem einsamen Elektronenpaar besetzt:



Je 8  $p_x$ - und  $p_y$ -Elektronen werden in je 4 sechszentrigen Molekülorbitalen eines  $\pi_x$  bzw.  $\pi_y$ -Systems untergebracht. Die Symmetrie  $g$  oder  $u$  der  $\pi$ -Orbitale erhält man wieder aus den Koeffizienten  $c_{ij}$  der Linearkombinationen (3).

Das Orbitalschema mit der Elektronenbesetzung ist in Abb. 3 c dargestellt. Obwohl je ein antibindendes Orbital besetzt ist, ist die gesamte  $\pi$ -Elektronenenergie negativ:

$$E_{\pi} = 4 \sum_k \varepsilon_k = 8\alpha + 12,196\beta \quad (20)$$

( $\alpha$  ist das Coulombintegral,  $\beta$  das Resonanzintegral und  $\varepsilon_k$  sind die Orbitalenergien).

Die gesamte Bindungsenergie  $E$  beträgt

$$E = 8\alpha + 12,196\beta + 5\varepsilon_{\sigma} \quad (21)$$

( $\varepsilon_{\sigma}$  ist die Energie einer  $\sigma$ -Bindung.)

Wenn alle Orbitale paarweise mit Elektronen besetzt sind, handelt es sich um den  $^1\Sigma_g^+$ -Term des Übergangskomplexes, wenn ein Elektron in das nächst höhere  $u$ -Orbital angeregt worden ist, um den  $^3\Sigma_u^+$ -Term (s. o.). Dieser Term ergibt sich aus der  $\Pi_g^3\Pi_u^1$ -Konfiguration wie folgt [es genügt, die Diskussion auf zwei Elektronen (1) und (2) zu beschränken]: Zwei Elektronen in verschiedenen  $\pi$ -Orbitalen,  $\pi_g$  und  $\pi_u$ , können einen  $\Sigma$ - oder  $\Delta$ -Term ergeben ( $\Lambda = \lambda_1 \pm \lambda_2 = 0, \pm 2$ , da für die Drehimpuls-komponenten gilt  $\lambda_1 = \lambda_2 = \pm 1$ ; die  $\lambda = \pm 1$  entsprechenden Orbitale werden im folgenden mit  $\pi^+$  und  $\pi^-$  bezeichnet). Der  $\Sigma$ -Term liegt im allgemeinen tiefer. Die Inversionssymmetrie  $u$  ersieht man unmittelbar daraus, daß eine ungerade Zahl von  $u$ -Orbitalen einfach besetzt ist. Der (+)-Charakter des  $\Sigma$ -Termes der Elektronenkonfiguration  $\pi_g^+(1)\pi_u^-(2)$  ergibt sich nach Transformation von  $\pi^+$  und  $\pi^-$  in Funktionen, die Eigen-

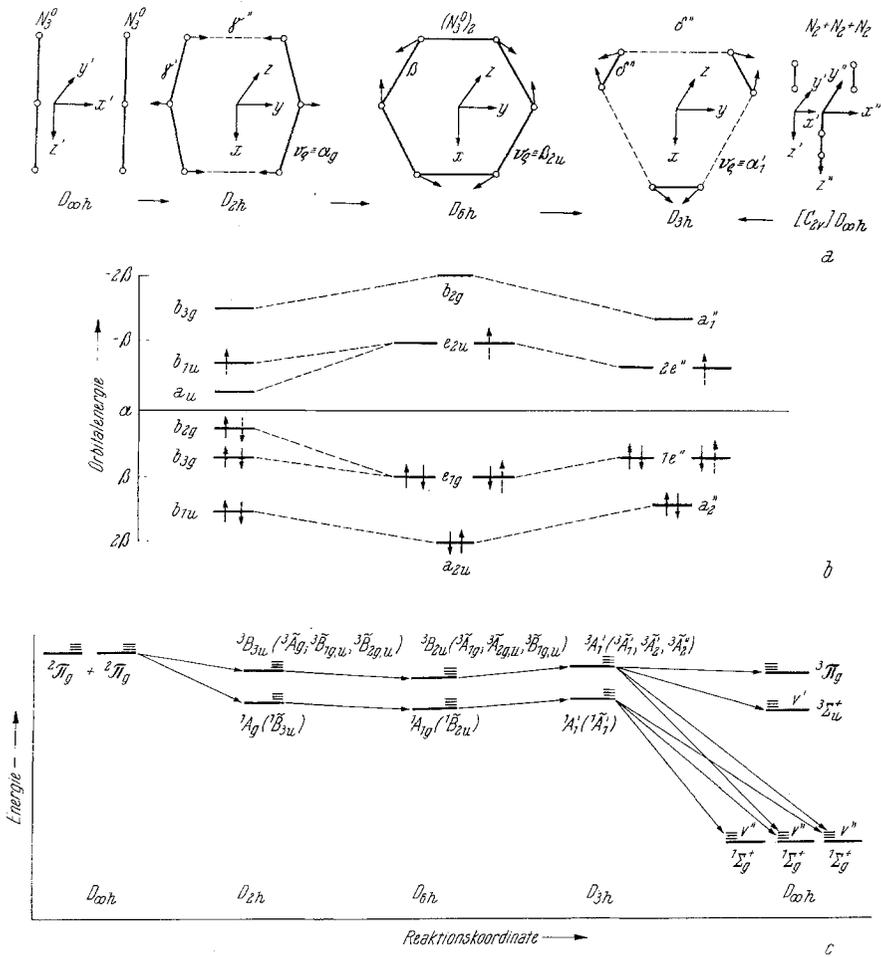


Abb. 4. a) Orientierung der Koordinatenachsen der linearen Reaktanten und Produkte ( $x', y', z'$ ) relativ zum Achsensystem der zyclischen Übergangskomplexe ( $x, y, z; x'', y'', z''$ ). Die Pfeile an den Atomschwerpunkten geben die Normalschwingungen  $\nu_g$  die zur Umwandlung und zum Zerfall der Komplexe führen. Die den verschiedenen Bindungen entsprechenden Resonanzintegrale ( $\gamma', \gamma''; \beta; \delta', \delta''$ ) sind neben den Bindungsstrichen notiert. b) Orbitalschema der cyclischen Übergangskomplexe nach der Hückel-Näherung (Orbital-korrelation). Die Pfeile geben die Elektronenbesetzung für den Singlett- und Triplettterm. c) Korrelation der Elektronenterme (T, T') und Elektronenschwingungsterme ( $\tilde{T}$ ) bei cyclischen Übergangskomplexen (die Energieskala gibt nur einen qualitativen Überblick)

funktionen des Spiegelungsoperators  $\sigma(yz)$  ( $z$  ist Kernverbindungsachse) sind (vgl. Kauzmann<sup>29)</sup>:

<sup>29</sup> W. Kauzmann, Quantum Chemistry, Academic Press, 1957.

$$\pi^+ + \pi^- = \pi_x \text{ [nicht invariant gegen } \sigma(yz), (-)] \quad (22)$$

$$\pi^+ - \pi^- = \pi_y \text{ [invariant gegen } \sigma(yz), (+)]$$

Die  $\psi$ -Funktion für den  ${}^3\Sigma_u^+$ -Term lautet somit:

$$\psi = \{[\pi_{gx}(1)\pi_{ux}(2) - \pi_{gy}(1)\pi_{uy}(2)] - [\pi_{gx}(2)\pi_{ux}(1) - \pi_{gy}(2)\pi_{uy}(1)]\} \quad (23)$$

[(23) ist noch mit den drei symmetrischen Spinfunktionen zu multiplizieren].

#### 4.2.2. Cyclische Übergangskomplexe

Im Falle cyclischer Übergangskomplexe wird angenommen, daß hintereinander Kernkonfigurationen der Symmetrien  $D_{2h} \rightarrow D_{6h} \rightarrow D_{3h} \rightarrow D_{\infty h}$  durchlaufen werden (Abb. 4 a). Da für das hier diskutierte Modell eine zweidimensionale Gasreaktion angenommen wird, scheiden nichtplanare Strukturen aus der Diskussion aus (s. o.).

Zunächst werden wieder die Terme der linearen Reaktanten ( ${}^2\Pi_g$ ) und Produkte ( ${}^1\Sigma_g^+$ ,  ${}^3\Sigma_u^+$  bzw.  ${}^3\Pi_g$ ) in die korrespondierenden Terme der Symmetriegruppen  $D_{nh}$  transformiert. Diese Transformation erhält man durch Ermittlung der Charaktere  $\chi(R_i)$  der Terme (irreduziblen Darstellungen) der Gruppe  $D_{\infty h}$  in bezug auf die korrespondierenden Symmetrioperationen  $R_j$  der betrachteten Gruppe  $D_{nh}$ . Die resultierenden Darstellungen ergeben, eventuell nach Reduktion, die transformierten Terme (vgl. Herzberg<sup>27</sup>). Für die interessierenden Terme [ $\Pi_g$ ,  $\Sigma_g^+(u)$ ] sind die den Operationen  $R_i$  entsprechenden Charaktere in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

$\chi[R_i]$ :	$\chi[E]$	$\chi[C\varphi(z')]$	$\chi[\sigma_v(z')]$	$\chi[i]$	$\chi[\sigma_h(x'y')]$	$\chi[C\varphi(x'y')]$
$\Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1
$\Sigma_u^+$	1	1	1	-1	-1	-1
$\Pi_g$	2	$2\cos\varphi$	0	2	-2	0

( $z'$  ist die Hauptsymmetrieachse,  $C\varphi(z')$  und  $C\varphi(x'y')$  sind Rotationen um die  $z'$ - bzw. eine dazu senkrechte Achse,  $\sigma_v(z')$  und  $\sigma_h(x'y')$  sind Spiegelebenen, die die  $z'$ -Achse enthalten bzw. senkrecht dazu stehen,  $i$  ist die Inversion und  $E$  die Einheit).

Bei Anwendung der Tab. 1 ist auf die Orientierung der Koordinatenachsen der Reaktanten bzw. Produkte und des Übergangskomplexes zu achten. Mulliken<sup>30</sup> gibt Transformationstabellen für den Fall, daß die Hauptsymmetrieachsen der  $D_{\infty h}$ -Konfiguration ( $z'$ ) und der Konfigurationen anderer Symmetrien ( $z$ ) zusammenfallen.

<sup>30</sup> R. S. Mulliken, Physic. Rev. **43**, 279 (1933).

Im vorliegenden Problem ist jedoch die  $z'$ -Achse (Kernverbindungsachse) der Reaktanten und Produkte *senkrecht* zur  $z$ -Achse der Übergangskonfigurationen  $D_{nh}$  orientiert. Die Orientierungen der Koordinatenachsen (Rechtssystem) relativ zueinander sind in Abb. 4 a dargestellt ( $x', y', z', x, y, z$  und  $x'', y'', z''$  sind die Koordinatenachsen der Gruppen  $D_{\infty h}$ ,  $D_{nh}$  und  $C_{2v}$ ; die  $z$ -Achsen sind jeweils die Hauptsymmetriachsen).

Die relative Orientierung der Koordinatenachsen ist nicht willkürlich, sondern entspricht folgendem modellmäßig angenommenen Reaktionsweg:

*Reaktantenseite:* Es kommt zunächst zu einer Deformation der beiden linearen  $N_3^0$ -Radikale; dieser Deformation schließt sich eine lockere Aggregation der beiden Radikale unter Ausbildung eines Zwischenkomplexes von  $D_{2h}$ -Symmetrie ( $z' \rightarrow x$ ) an, welcher in die stabilste Form des Übergangskomplexes mit  $D_{6h}$ -Symmetrie übergeht ( $z \rightarrow z, z' \rightarrow x$ ); Deformation dieses Komplexes führt über eine Struktur von  $D_{3h}$ -Symmetrie ( $z' \rightarrow x, z \rightarrow z$ ) zum Zerfall in die linearen Reaktionsprodukte ( $x \rightarrow z'$ ).

*Produktenseite:* Der Übergangskomplex mit  $D_{3h}$ -Symmetrie wird erreicht, indem zunächst ein cyclischer Komplex mit  $C_{2v}$ -Symmetrie angenommen wird ( $z' \rightarrow z''$ ), dessen Terme dann in die Symmetriegruppe  $D_{3h}$  transformiert werden ( $z'' \rightarrow x, z' \rightarrow x$ ). Das Zwischenschalten der  $C_{2v}$ -Symmetrie ist zweckmäßig, um die vollständige Termmannigfaltigkeit zu erhalten (s. später).

Die Termtransformationen müssen in Hinblick auf diese speziellen Achsenorientierungen durchgeführt werden. Die korrespondierenden Symmetrieeoperationen sind in Tab. 2 enthalten. Am Beispiel der Transformation  $D_{\infty h} \rightarrow D_{6h}$  wird der Transformationsprozeß näher erläutert. Die Gruppe  $D_{6h}$  umfaßt 12 Symmetrieeoperationen, wobei die Operationen  $C_6$ ,  $C_3$ ,  $S_3$  und  $S_6$  keine korrespondierenden Partner in der Gruppe  $D_{\infty h}$  haben. In Spalte 3 der Tab. 2 sind die restlichen 8 Elemente, in der Spalte 6 die korrespondierenden Partner in bezug auf die  $D_{\infty h}$ -Symmetrie enthalten [den Rotationen  $C_2(z)$  und  $C_2'(y)$  entspricht eine Rotation  $C_2(x'y')$ , den Spiegelungen  $\sigma_h(xy)$  und  $\sigma_d(xz)$  eine Spiegelung  $\sigma_v(z')$ , usw.]. Tab. 3 enthält die den Operationen  $R_i(D_{6h})$  korrespondierenden Symmetrieelemente  $R_j(D_{\infty h})$  und deren Charaktere  $\chi(R_j)$  aus Tab. 1 und gibt die Charakterendarstellung der in die Symmetriegruppe  $D_{6h}$  transformierten Terme  $\Sigma_g^+$ ,  $\Sigma_u^+$  und  $\Pi_g$ . Der Term  $\Sigma_g^+$  geht in  $A_{1g}$ ,  $\Sigma_u^+$  in  $B_{2u}$  über und die transformierte Darstellung für  $\Pi_g$  zerfällt in  $A_{2g} + B_{1g}$  (die Entartung wird durch Symmetrierniedrigung aufgehoben). Die Multiplizität der Terme bleibt erhalten (s. o.). In analoger Weise erhält man durch Anwendung der Tab. 1 und 2 die Transformation der Terme in die Gruppen

D<sub>2h</sub>, D<sub>3h</sub> und C<sub>2v</sub> sowie die Transformation der Terme innerhalb der angegebenen Gruppen für die vorliegenden Achsenorientierungen. Das Ergebnis dieser Transformationen ist in Tab. 4 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Korrespondierende Symmetrieeoperationen  
Transformation D<sub>∞h</sub> → (C<sub>2v</sub>) → D<sub>nh</sub>

Symmetriegruppe	D <sub>2h</sub>	D <sub>6h</sub>	D <sub>3h</sub>	C <sub>2v</sub>	D <sub>∞h</sub>
Koordinatensystem	$x, y, z$	$x, y, z$	$x, y, z$	$x'', y'', z''$	$x', y', z'$
Koordinatentransformation (vgl. Abb. 4a)	$z' \rightarrow x$	$z \rightarrow z$ $z' \rightarrow x$	$z \rightarrow z$ $z' \rightarrow x$ $z'' \rightarrow x$	$z' \rightarrow z''$ $x \rightarrow z''$ $z \rightarrow y''$	
R <sub>j</sub> → R <sub>i</sub>	$E$ C <sub>2</sub> (z) C <sub>2</sub> (y) C <sub>2</sub> (x) $i$ σ(xy) σ(xz) σ(yz)	$E$ C <sub>2</sub> (z) C <sub>2</sub> '(y) C <sub>2</sub> ''(x) $i$ σ <sub>h</sub> (xy) σ <sub>d</sub> (xz) σ <sub>v</sub> (yz) C <sub>3</sub> (z), S <sub>6</sub> (z)	$E$  C <sub>2</sub> (x)  C <sub>3</sub> (z), S <sub>6</sub> (z)	$E$  C <sub>2</sub> (z'')  σ <sub>v</sub> (x''z'') σ <sub>v</sub> (y''z'')	$E$ C <sub>2</sub> (x'y') C <sub>2</sub> (x'y'') C <sub>2</sub> (z') $i$ σ <sub>v</sub> (z') σ <sub>v</sub> (z'') σ <sub>h</sub> (x'y')

Tabelle 3. Termtransformation D<sub>∞h</sub> → D<sub>6h</sub> (z' → z)

D <sub>∞h</sub> ↑ D <sub>6h</sub>	$E$	C <sub>2</sub> (z)	3 C <sub>2</sub> '(y)	3 C <sub>2</sub> ''(x)	$i$	σ <sub>h</sub> (xy)	σ <sub>d</sub> (xz)	σ <sub>v</sub> (yz)	D <sub>6h</sub>
	$E$	C <sub>2</sub> (x'y')	C <sub>2</sub> (x'y'')	C <sub>2</sub> (z')	$i$	σ <sub>v</sub> (z')	σ <sub>v</sub> (z'')	σ <sub>h</sub> (x'y')	
Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1	1	1	1	1	1	1	1	A <sub>1g</sub>
Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	B <sub>2u</sub>
Σ <sub>g</sub>	2	0	0	-2	2	0	0	-2	A <sub>2g</sub> + B <sub>1g</sub>

Tabelle 4. Termtransformation\*

Reaktanten D <sub>∞h</sub>	Übergangskomplexe				Produkte D <sub>∞h</sub>
	D <sub>2h</sub>	D <sub>6h</sub>	D <sub>3h</sub>	C <sub>2v</sub>	
z'	z' → x	z' → x	z' → x	z' → z''	z'
Π <sub>g</sub>	A <sub>g</sub>	A <sub>1g</sub>	A <sub>1</sub> '	A <sub>1</sub>	Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>
	B <sub>3u</sub>	B <sub>2u</sub>	A <sub>1</sub> '	A <sub>1</sub>	Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>
	B <sub>1g</sub> + B <sub>2g</sub>	A <sub>2g</sub> + B <sub>1g</sub>	A <sub>2</sub> ' + A <sub>2</sub> ''	B <sub>1</sub> + B <sub>2</sub>	Π <sub>g</sub>

\* Die Multiplizität der Terme bleibt erhalten.

Es genügt im Prinzip, die adiabatische Korrelation über den Übergangskomplex mit  $D_{3h}$ -Symmetrie durchzuführen. Wir wollen aber die Korrelation der Elektronenterme über sämtliche Kernkonfigurationen verfolgen und die Termsymmetrien der Energiehyperflächen bestimmen, auf denen sich die Rekombinationsreaktion abspielt.

Die Termsymmetrien  ${}^sT''_{R,ij}$  von seiten der Reaktanten für die Kernkonfigurationen  $D_{nh}$  ( $s$ ) ergeben sich nach Gl. (11 a) aus den direkten Produkten der transformierten Terme  ${}^sT'_{R,i}$ . Zur Bestimmung der vollständigen Termmannigfaltigkeit der Übergangskomplexe muß wieder berücksichtigt werden, daß wegen deren  $D_{nh}$ -Symmetrie sowohl  $g$ - als  $u$ - bzw.  $'$ - und  $''$ -Terme mit je einer definierten Multiplizität (Singlett oder Triplett) auftreten können (Identität der beiden Reaktanten  $N_3^0$ ). Wir beschränken uns daher zunächst wieder auf  $D_n$ -Symmetrie und führen den  $g$ - und  $u$ - bzw.  $'$ - und  $''$ -Charakter der resultierenden Terme unter Berücksichtigung der Multiplizität nachträglich ein.

Als Beispiel werden wieder die Terme  $T''_{R,ij}$  des Komplexes mit  $D_{6h}$ -Symmetrie von seiten der Reaktantenterme  $T'_{R,i}$  bestimmt.

Reaktantenterme:  $T'_{R,i} = {}^2A_2(g), {}^2B_1(g)$  (Tab. 4)

$$T''_{R,ii} = {}^2A_2 \times {}^2A_2 = {}^2B_1 \times {}^2B_1 = {}^1,{}^3A_1 \quad (D_6) \quad (24)$$

$$\text{bzw. } T''_{R,ij} = {}^2A_2 \times {}^2B_1 = {}^1,{}^3B_2 \quad (D_6)$$

Die richtige Zuordnung der Inversionssymmetrie ( $g, u$ ) und Multiplizität (Singlett, Triplett) in (24) erhält man durch adiabatische Korrelation des cyclischen ( $D_{6h}$ ) mit dem linearen Übergangskomplex ( $D_{\infty h}$ ), dessen Termmannigfaltigkeit in (15) zusammengefaßt ist. Unter Berücksichtigung der Achsenorientierung ( $z' \rightarrow x$ ) ergeben sich für den Übergangskomplex mit  $D_{6h}$ -Symmetrie von (24) folgende Terme:

$$T''_{R,ij} = {}^1A_{1g}(2), {}^1A_{1u}, {}^1B_{2g}; {}^3A_{1u}, {}^3B_{2g}, {}^3B_{2u}, (2) \quad (25)$$

In derselben Weise können die Terme  ${}^sT''_{R,ij}$  für die Übergangskomplexe der anderen Symmetrien  $s$  ermittelt werden. Natürlich liefert die Transformation der für die Gruppe  $D_{6h}$  ermittelten Terme (25) in die entsprechenden Terme der reduzierten Symmetrien  $D_{2h}$  und  $D_{3h}$  dasselbe Ergebnis. Tab. 5 gibt eine Zusammenstellung der Terme  ${}^sT''_{R,ij}$  für die angenommenen Kernkonfigurationen des Übergangskomplexes („Reaktantenseite“).

Bei der Bestimmung der Termsymmetrien  $T''_{Plll(m)}$  des Übergangskomplexes der „gemeinsamen“ Kernkonfiguration mit  $D_{3h}$ -Symmetrie muß berücksichtigt werden, daß drei identische Moleküle in gleichen ( ${}^1\Sigma_g^+$ ) bzw. verschiedenen ( ${}^1\Sigma_g^+, {}^3\Sigma_u^+$  oder  ${}^3\Pi_g$ ) Zuständen den Komplex bilden. Die vollständige Termmannigfaltigkeit erhält man, indem man

zunächst zwei Komponenten zu einem linearen Komplex kombiniert (unter Berücksichtigung der Resonanz bei der Kombination nicht identischer Terme), die resultierenden Terme in  $C_{2v}$ -Symmetrie transformiert ( $z' \rightarrow z''$ ) und die dritte Komponente in dieser Symmetriegruppe addiert [direktes Produkt, vgl. Gl. (11 b)]. Die resultierenden Terme werden dann in die interessierende Gruppe  $D_{3h}$  transformiert ( $z' \rightarrow x, z'' \rightarrow x$ ).

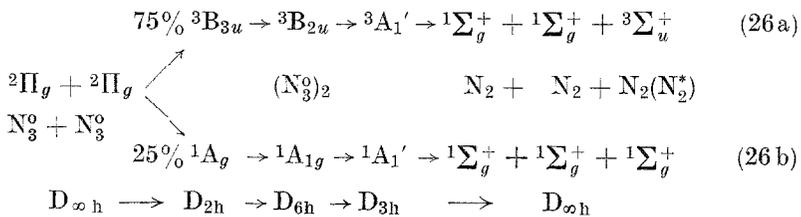
Die vollständige Termmannigfaltigkeit von seiten der Produkte ist in Tab. 5 zusammengestellt („Produktenseite“). Eine adiabatische bimolekulare Zerfallsreaktion zweier  $N_3^0$ -Radikale über zyklische Übergangskomplexe verläuft auf Energiehyperflächen mit den in Tab. 5 unterstrichenen Termsymmetrien. Bimolekularer Zerfall kann demnach adiabatisch sowohl zu  $3 N_2$  im Grundzustand als auch zu  $2 N_2$  im Grundzustand und einem  $N_2^*$  im Triplettzustand  $A^3\Sigma_u^+$  führen. Ein Zerfall unter Bildung eines  $N_2^*$  im  $B^3\Pi_g$ -Zustand hingegen ist über die Korrelation der Elektronenterme allein nicht möglich (s. 4.2.3.).

Tabelle 5. Termsymmetrien  ${}^sT_{R,P}''$  der Übergangskomplexe\*

Reaktantenseite			Produktenseite			
$D_{\infty h}$	$D_{2h}$	$D_{6h}$	$D_{3h}$	$C_{2v}$	$D_{\infty h}$	
${}^2\Pi_g + {}^2\Pi_g$	${}^1A_g[2], {}^1A_u$	${}^1A_{1g}[2], {}^1A_{1u}$	${}^1A_1'[2], {}^1A_1''$	${}^1A_1'$	${}^1A_1$	${}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Sigma_g^+$
	${}^1B_{3g}$	${}^1B_{2g}$	${}^1A_{1''}$			
	${}^3B_{3u}[2], {}^3A_u$	${}^3B_{2u}[2], {}^3A_{1u}$	${}^3A_1'[2], {}^3A_1''$	${}^3A_1'[3]$	${}^3A_1[3]$	${}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Sigma_g^+ + {}^3\Sigma_u^+$
	${}^3B_{3g}$	${}^3B_{2g}$	${}^3A_1''$	${}^3A_2'[3]$	${}^3B_1[3]$	${}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Sigma_g^+ + {}^3\Pi_g$
				${}^3A_2''[3]$	${}^3B_2[3]$	

\* Die Zahlen in [ ] geben an, wie oft der Term auftritt.

Das Schema der  $N_3^0$ -Rekombination an der Zerfallsgrenzfläche hat demnach folgendes Aussehen:



Der Zerfall über das Triplettssystem ist wieder dreimal wahrscheinlicher als der über das Singlettsystem.

Das Korrelationsdiagramm der Elektronenterme (entsprechend einem schematischen Schnitt durch die Energiehyperflächen längs einer Reak-

tionskoordinate) ist in Abb. 4 c dargestellt (die Energieskala gibt nur einen qualitativen Überblick).

Das Orbitalschema der cyclischen Übergangskomplexe ist in Abb. 4 b wiedergegeben (Orbitalkorrelation). Die Symmetrie der Molekülorbitale für die Punktgruppen  $D_{nh}$  ergibt sich aus den Koeffizienten  $c_{ij}$  der Basisfunktionen  $\varphi_j$  ( $p_z$ -N-Orbitale) in den Linearkombinationen (3) und ist neben Orbitalen notiert (Kleinbuchstaben). Die aus den Elektronenkonfigurationen resultierenden Terme (für die Übergangskomplexe sind nur die aus N- $p_z$ -Elektronen gebildeten Molekülorbitale berücksichtigt) stehen in Übereinstimmung mit den aus der Termkorrelation geforderten (Tab. 5 und 6).

Tabelle 6. Elektronenkonfigurationen und Termsymmetrien der cyclischen Übergangskomplexe

$D_{2h}$	$D_{6h}$	$D_{3h}$
$(b_{1u})^2(b_{3g})^2(b_{2g})^2$ $^1A_g$	$(a_{2u})^2(e_{1g})^4$ $^1A_{1g}$	$(a_2'')^2(1e'')^4$ $^1A_1'$
$\{(b_{1u})^2(b_{3g})^2(b_{2g})^1(b_{1u})^1$ $^3B_{3u}$	$(a_{2u})^2(e_{1g})^3(e_{2u})^1$ $^3B_{2u}$	$(a'')^2(1e'')^3(2e'')^1$ $^3A_1'$
$\{(b_{1u})^2(b_{3g})^1(b_{2g})^2(a_u)^1$ $^3B_{3u}$		

Bei Berechnung der Orbitalenergien (*Hückel*-Näherung) muß berücksichtigt werden, daß die *Coulomb*- und Resonanzintegrale vom Hybridisierungszustand der N-Atome und den N—N-Bindungsabständen abhängen. Die hier verwendeten Symbole gehen aus Abb. 4 a hervor, wo die Resonanzintegrale  $\gamma'$ ,  $\gamma''$ ,  $\beta$ ,  $\delta'$ ,  $\delta''$  neben den entsprechenden Bindungen notiert sind (die *Coulomb*integrale  $\alpha$  werden für alle Komplexe als gleich angenommen). Die Orbitalenergien  $\epsilon_k$  ergeben sich wie folgt:

$$D_{2h}: \epsilon_1(b_{1u}), \epsilon_6(b_{3g}) = \alpha \pm \left[ \frac{\gamma'' + \sqrt{\gamma''^2 + 8\gamma'^2}}{2} \right]$$

$$\epsilon_3(b_{2g}), \epsilon_4(a_u) = \alpha \pm \beta \quad (27)$$

$$\epsilon_2(b_{3g}), \epsilon_5(b_{1u}) = \alpha \mp \left[ \frac{\gamma'' - \sqrt{\gamma''^2 + 8\gamma'^2}}{2} \right]$$

$$D_{6h}: \epsilon_1(a_{2u}), \epsilon_6(b_{2g}) = \alpha \pm 2\beta; \epsilon_{2,3}(e_{1g}), \epsilon_{4,5}(e_{2u}) = \alpha \pm \beta \quad (28)$$

$$D_{3h}: \epsilon_1(a_2''), \epsilon_6(a_1'') = \alpha \pm \delta' \pm \delta''; \epsilon_{2,3}(1e''), \epsilon_{4,5}(2e'') =$$

$$= \alpha \pm \sqrt{\delta'^2 + \delta''^2 - \delta' \delta''} \quad (29)$$

Für die Energieskala der Abb. 4 b wird angenommen:

$$|\beta| > \frac{1}{3} \left| \sqrt{\gamma''^2 + 8\gamma'^2} \right| > |\gamma''| \quad (30a)$$

$$|\beta| > \left| \sqrt{\delta'^2 + \delta''^2 - \delta' \delta''} \right| > |\delta''|. \quad (30b)$$

Die stabilste Konfiguration des Übergangskomplexes ist die mit äquivalenten Kernabständen ( $D_{6h}$ ). Die N-Atome sind in  $sp^2$ -Hybridisierung und bilden 6 äquivalente  $\sigma$ -Bindungen untereinander aus. Die bindungsmäßig nicht beanspruchten  $sp^2$ -Hybride sind von einem einsamen Elektronenpaar besetzt. Die gesamte Bindungsenergie,  $E$ , dieses Komplexes beträgt:

$$E = E_{\pi} + E_{\sigma} = 6 \alpha + 8 \beta + 6 \varepsilon_{\sigma} \quad (31)$$

( $\varepsilon_{\sigma}$  ist die Energie einer  $\sigma$ -Bindung.)

#### 4.2.3. Korrelation über Elektronen-Schwingungsterme

Die Vernachlässigung der Kernbewegungen [vgl. Gl. (10)] ergibt die *elektronisch* erlaubten Terme der Übergangskomplexe, über die die Zerfallsreaktion adiabatisch verlaufen kann. Eine eingehendere Diskussion erfordert die Berücksichtigung der Kopplung von Elektronen- und Kernbewegung, insbesondere die Kopplung mit den Molekülschwingungen. Vor allem bei polyatomaren Reaktanten und Übergangskomplexen ist dies unerlässlich. Bei der Bildung des Übergangskomplexes werden Translations- und Rotationsenergien in hoch angeregte, mit der Elektronenbewegung gekoppelte Schwingungen übergeführt, die in weiterer Folge zum Zerfall des Komplexes in die Reaktionsprodukte führt (Schwingungen längs der Reaktionskoordinate). Die Korrelation muß nunmehr über die verschiedenen Elektronen-Schwingungsterme von seiten der Reaktanten und Produkte erfolgen. Während für die Übergangskomplexe nur die Schwingungen längs der Reaktionskoordinaten, die zur Umwandlung und zum Zerfall der Komplexe führen, berücksichtigt werden müssen, sind von seiten der mehratomigen Reaktanten alle möglichen Schwingungszustände mit den erlaubten Elektronentermen zu kombinieren. Von seiten der zweiatomigen Produkte erübrigt sich die Einbeziehung der totalsymmetrischen Schwingung (siehe *Shuler*<sup>28</sup>). Die Elektronen-Schwingungsfunktionen,  $\psi_{el, vib}$  haben in erster Näherung die Form

$$\psi_{el, vib} = \psi_{el}(\mathbf{r}, \text{spin}) \cdot \psi_{vib} \quad (32)$$

Die Elektronen-Schwingungsterme erhält man aus den direkten Produkten von Elektronen- und Schwingungstermen.

Wir bezeichnen die Normalschwingungen nach ihrer Symmetrie mit  $\alpha, \beta, \sigma, \pi \dots$  (entsprechend den irreduziblen Darstellungen A, B,  $\Sigma$ ,  $\Pi \dots$ ), die Schwingungsterme mit (fett gedruckten)  $\alpha, \beta, \sigma, \pi \dots$ , die Elektronen-Schwingungsterme mit  $\hat{A}, \hat{B}, \hat{\Sigma}, \hat{\Pi} \dots$  und die Elektronen-Schwingungsterme der Übergangskomplexe unter Einbeziehung der zur Umwandlung oder Zerfall führenden Schwingung mit  $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{\Sigma}, \tilde{\Pi} \dots$

a) *Lineare Übergangskomplexe*

Die Reaktanten ( $N_3^0$ ) haben Normalschwingungen  $\sigma_g^+$ ,  $\sigma_u^+$  und  $\pi_u$ <sup>27, 31</sup>. Wenn wir verschiedene Schwingungsanregungen in Betracht ziehen, können die Schwingungsterme  $\sigma_g^+$ ,  $\sigma_u^+$ ,  $\pi_g$ ,  $\pi_u$  . . . resultieren. Die möglichen Elektronen-Schwingungsterme sind dementsprechend

$$\widehat{T}_R: {}^2\widehat{\Sigma}_g^+, {}^2\widehat{\Sigma}_u^+, {}^2\widehat{\Sigma}_g^-, {}^2\widehat{\Sigma}_u^-, {}^2\widehat{\Pi}_g, {}^2\widehat{\Pi}_u, {}^2\widehat{\Delta}_g, {}^2\widehat{\Delta}_u \dots \quad (33)$$

Die Elektronen-Schwingungsterme des linearen Übergangskomplexes von seiten der Reaktanten sind

$$\widetilde{T}_R: {}^{1,3}\widetilde{\Sigma}_g^+, {}^{1,3}\widetilde{\Sigma}_u^+, {}^{1,3}\widetilde{\Sigma}_g^-, {}^{1,3}\widetilde{\Sigma}_u^-, {}^{1,3}\widetilde{\Pi}_g, {}^{1,3}\widetilde{\Pi}_u, {}^{1,3}\widetilde{\Delta}_g, {}^{1,3}\widetilde{\Delta}_u \dots \quad (34)$$

wenn wir annehmen, daß der Zerfall in die Reaktionsprodukte über die totalsymmetrische Schwingung  $\sigma_g^+$  erfolgt (Abb. 3 a).

Die Elektronen-Schwingungsterme des Übergangskomplexes von seiten der Produkte sind identisch mit deren Elektronentermen (4.2.1.):

$$\widetilde{T}_P: {}^1\widetilde{\Sigma}_g^+, {}^3\widetilde{\Sigma}_u^+, {}^3\widetilde{\Sigma}_g^+, {}^3\widetilde{\Pi}_g, {}^3\widetilde{\Pi}_u \quad (35)$$

Man entnimmt (34) und (35), daß neben dem elektronisch erlaubten Zerfall in  $3 {}^1\Sigma_g^+$  bzw.  $2 {}^1\Sigma_g^+ + {}^3\Sigma_u^+$  bei Mitberücksichtigung der Kopplung mit den verschiedenen Schwingungstermen über *dieselben* Elektronenterme auch ein Zerfall in  $2 {}^1\Sigma_g^+ + {}^3\Pi_g$  möglich ist (Abb. 3 d).

b) *Cyclische Übergangskomplexe*

Die Elektronen-Schwingungsterme der Reaktanten sind in (33) zusammengefaßt. Zur Ermittlung der Elektronen-Schwingungsterme  $\widetilde{T}_{R,P}$  der Übergangskomplexe nehmen wir an, daß die Übergänge  $D_{2h} \rightarrow D_{6h} \rightarrow D_{3h} \rightarrow D_{\infty h}$  (Produkte) entlang der Reaktionskoordinaten über Normalschwingungen  $\alpha_g$ ,  $\beta_{2u}$  und  $\alpha_1'$  erfolgen (Abb. 4 a). Das Ergebnis der Korrelationsanalyse ist in Tab. 7 zusammengefaßt. Spalte 2 gibt die reinen Elektronenterme ( $T_R^v$ ) der Übergangskomplexe (vgl. Tab. 5), Spalte 3 die den linearen Reaktanten entsprechenden Schwingungsterme  $\nu_R$  (transformiert), die zusammen mit  $T_R^v$  die Elektronen-Schwingungsterme  $\widehat{T}_R^v$  ergeben (Spalte 4), Spalte 5 die Normalschwingungen  $\nu_p$  längs der Reaktionskoordinaten, die zusammen mit  $\widehat{T}_R^v$  die Elektronen-Schwingungsterme  $\widetilde{T}_R^v$  der Übergangskomplexe ergeben (Spalte 6).

Die Elektronen-Schwingungsterme  $T_P^v$  von seiten der Produkte sind identisch mit deren Elektronentermen (Tab. 5) und in Spalte 7 enthalten.

<sup>31</sup> H. Sponer und E. Teller, Rev. Mod. Phys. 13, 75 (1941).

Man entnimmt der Tab. 7, daß über die nach Tab. 5 erlaubten Elektronenterme neben dem Zerfall in  $3^1\Sigma_g^+$  und  $2^1\Sigma_g^+ + 3^3\Sigma_u^+$  auch ein Zerfall in  $2^1\Sigma_g^+ + 3^3\Pi_g$  möglich ist, wenn die Kopplung Elektronenbewegung—Kernschwingungen in Betracht gezogen wird.

Tabelle 7. Korrelation über Elektronen-Schwingungsterme Singlettkonfiguration

$T''_R$	$\nu_r$	$\widehat{T}''_R$	$\nu_p$	$\widetilde{T}''_R$	$\widetilde{T}''_P$	Produkte	
D <sub>3h</sub>	$^1A_{1'}$	$\alpha_{1'}$	$\widehat{A}_{1'}$	$\alpha_{1'}$	$\widetilde{A}_{1'}$	$^1\widetilde{A}_{1'}$	$3^1\Sigma_g^+$
D <sub>6h</sub>	$^1A_{1g}$	$\alpha_{1g}$	$\widehat{A}_{1g}$	$\beta_{2u}$	$\widetilde{B}_{2u}$		
D <sub>2h</sub>	$^1A_g$	$\beta_{3u}$	$\widehat{B}_{3u}$	$\alpha_g$	$\widetilde{B}_{3u}$		
D <sub>∞h</sub> *)	$^1\Sigma_g^+$	$\sigma_u^+$	$\widehat{\Sigma}_u^+$	$\alpha_g$	$\widetilde{\Sigma}_u^+$		
Triplettkonfigurationen							
$T''_R$	$\nu_r$	$\widehat{T}''_R$	$\nu_p$	$\widetilde{T}''_R$	$\widetilde{T}''_P$	Produkte	
D <sub>3h</sub>	$^3A_{1'}$	$\alpha_{1'}$	$\widehat{A}_{1'}$		$\widetilde{A}_{1'}$	$^3\widetilde{A}_{1'}$	$2^1\Sigma_g^+ + 3^3\Sigma_u^+$
	$^3A_{1'}$	$\alpha_{2'}$	$\widehat{A}_{2'}$	$\alpha_{1'}$	$\widetilde{A}_{2'}$	$^3\widetilde{A}_{2'}$	$2^1\Sigma_g^+ + 3^3\Pi_g$
		$\alpha_{2''}$	$\widehat{A}_{2''}$		$\widetilde{A}_{2''}$	$^3\widetilde{A}_{2''}$	
D <sub>6h</sub>		$\alpha_{1g}$	$\widehat{B}_{2u}$		$\widetilde{A}_{1g}$		
	$^3B_{2u}$	$\beta_{1u}, \alpha_{2g}$	$\widehat{A}_{2g}, \widehat{B}_{1u}$	$\beta_{2u}$	$\widetilde{B}_{1u}, \widetilde{A}_{2g}$		
		$\alpha_{2u}, \beta_{1g}$	$\widehat{B}_{1g}, \widehat{A}_{2u}$		$\widetilde{A}_{2u}, \widetilde{B}_{1g}$		
D <sub>2h</sub>		$\beta_{3u}$	$\widehat{A}_g$		$\widetilde{A}_g$		
	$^3B_{2u}$	$\beta_{1g}, \beta_{2u}$	$\widehat{B}_{2u}, \widehat{B}_{1g}$	$\alpha_g$	$\widetilde{B}_{2u}, \widetilde{B}_{1g}$		
		$\beta_{2g}, \beta_{1u}$	$\widehat{B}_{1u}, \widehat{B}_{2g}$		$\widetilde{B}_{1u}, \widetilde{B}_{2g}$		
D <sub>∞h</sub> *)	$^3\Delta_u, ^3\Sigma_u^+$	$\sigma_{u,g}^+$	$\widehat{\Sigma}_{g,u}^+$	$\sigma_g^+$	$\widetilde{\Sigma}_{g,u}^+$		
		$\pi_{g,u}$	$\widehat{\Pi}_{g,u}$		$\widetilde{\Pi}_{g,u}$		

\* In dieser Zeile sind die den Termen der cyclischen Übergangskomplexe korrespondierenden Terme der linearen Übergangskomplexe enthalten.

In Tab. 7 ist zu beachten, daß die Korrelationen nur in bezug auf die Elektronenterme  $T''$  und Elektronen-Schwingungsterme  $\widehat{T}''$  unter Berücksichtigung der zum Zerfall führenden Normalschwingungen  $\nu_p$  gelten, hingegen nicht für die Termfolgen  $\widetilde{T}''$ .

## 4.3. Diskussion

Mit den letzten Ausführungen haben wir im Detail das Ergebnis gewonnen, daß die bimolekulare Zerfallsreaktion (9) adiabatisch sowohl über lineare als auch cyclische Übergangskomplexe zu  $^1\Sigma_g^+$ ,  $^3\Sigma_u^+$  oder  $^3\Pi_g$ -Zuständen (letztere nur bei Korrelation über Elektronen-Schwingungsterme) der resultierenden  $N_2$ -Moleküle erfolgen kann. Die Kopplung der erlaubten Elektronenterme mit verschiedenen Schwingungstermen erklärt das Auftreten der Spezies  $N_2^*$  ( $^3\Sigma_u^+$  oder  $^3\Pi_g$ ) in angeregten Schwingungszuständen ( $v' = 1,2$ ).

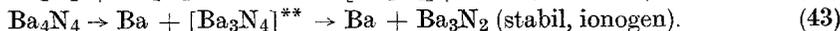
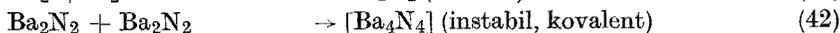
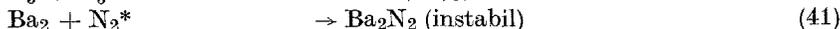
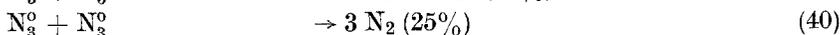
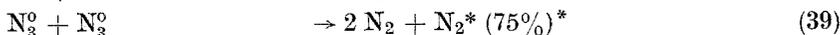
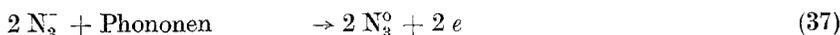
Die Frage, ob lineare oder cyclische Übergangskomplexe ausgebildet werden, hängt von der Orientierung der  $N_3^0$ -Radikale an der Grenzfläche, der Bindungsenergie der stabilsten Kernkonfiguration der Übergangskomplexe sowie von der Entropieänderung bei Ausbildung des Komplexes ab. Die Differenz der Bindungsenergien  $\Delta E$  der stabilsten linearen und cyclischen Konfiguration beträgt nach (21) und (31)

$$\Delta E = 2 \alpha + 4,196 \beta - \varepsilon_\sigma, \quad (36)$$

wenn wir in erster Näherung die Energie der  $\sigma$ -Bindungen und die Werte der *Coulomb*- und Resonanzintegrale trotz des verschiedenen Hybridisierungszustandes der N-Atome im linearen und cyclischen Komplex als gleich annehmen. Vom Standpunkt der Entropieänderung aus ist die Ausbildung der niedriger symmetrischen cyclischen Übergangskomplexe wahrscheinlicher, als die eines linearen Komplexes.

## 5. Schema der Nitridbildung

Zusammen mit den Ausführungen der 7. Mitt.<sup>1</sup> kann folgendes Schema für die Reaktionen, die zu Bariumnitrid führen, aufgestellt werden:

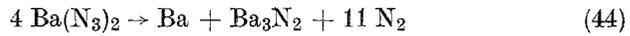


Bei den Alkali- und Schwermetallaziden erfolgt die Desaktivierung des  $N_2^*$  durch Emission von UV-Strahlung.

\*\* Die Verbindung  $Ba_3N_4$  wurde von *Okamoto* und *Goswami* bei der Zersetzung von  $Ba(N_3)_2$  in organischen Lösungsmitteln isoliert<sup>32</sup>.

<sup>32</sup> Y. *Okamoto* and J. C. *Goswami*, *Inorganic Chemistry*, Vol. 5, 1281 (1966).

Die Bruttozerfallsreaktion geht nach der Gleichung



vor sich. Das theoretisch geforderte Verhältnis zwischen metallischem Ba und  $\text{Ba}_3\text{N}_2$  konnte experimentell bestätigt werden<sup>3, 4</sup>.

Diese Arbeit wurde durch die Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika gefördert.