

Konstanten der potentiellen Energie, mittlere Schwingungsamplituden, Bastiansen—Morino-Schrumpfeffekt, molekulare Polarisierbarkeit und absolute Ramanintensitäten der Σ_g^+ -Schwingungsrassen des Quecksilber(I)chlorids*

Von

G. Nagarajan und James R. Durig**

Aus dem Department of Chemistry, University of South Carolina,
Columbia (S.C.), U.S.A

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. März 1969)

Nach der gruppentheoretischen Methode wurden mit einem Feld von fünf Bindungskraftkonstanten für das Quecksilber(I)-chlorid, das eine lineare symmetrische Struktur der Symmetriepunktgruppe $D_{\infty h}$ besitzt, die Konstanten der potentiellen Energie berechnet. Mit Hilfe der Symmetriekoordinaten, der mittleren Amplitudenquadrate und der verallgemeinerten mittleren Amplitudenquadrate (mittlere Parallelamplitudenquadrate, mittlere Senkrechtamplitudenquadrate und mittlere gemischte Produkte) wurden die mittleren Schwingungsamplituden der gebundenen und der nichtgebundenen Atompaare und die Schrumpfung der chemischen Bindungen für die Temperaturen 298° K und 500° K berechnet. Die Bindungspolarisierbarkeiten, die molekulare Polarisierbarkeit und die Ableitungen der Polarisierbarkeit, die direkt den absoluten Ramanintensitäten der völlig symmetrischen Hg—Cl- und Hg—Hg-Streckschwingungen im Elektronengrundzustand entsprechen, wurden berechnet. Dazu wurde ein halbempirisches Deltafunktionspotentialmodell angenommen und eine Variationsmethode und Deltaelektronenwellenfunktionen verwendet. Die chemische Bedeutung der Ergebnisse wird kurz behandelt.

Potential Energy Constants, Mean Amplitudes of Vibration, Bastiansen—Morino Shrinkage Effect, Molecular Polarizability and Absolute Raman Intensities of the Σ_g^+ -Modes of Mercury(I) Chloride

Potential energy constants have been evaluated by the group theoretical method employing a five constant valence force field for mercurous chloride possessing a linear sym-

* Diese Arbeit wurde von dem U.S., Army Research Office-Durham unter dem Zeichen Grant AROD-31-124-6864 unterstützt.

** Ständige Adresse: Kalyanapuram, Thanjavur District, Madras State, India.

metrical structure with the symmetry point group $D_{\infty h}$. On the basis of the symmetry coordinates, mean-square amplitude quantities, generalized mean-square amplitude quantities (mean-square parallel amplitudes, mean-square perpendicular amplitudes, and mean cross products), mean amplitudes of vibration for the bonded and nonbonded atom pairs, and shrinkages of chemical bonds have been computed at the temperatures 298° K and 500° K. Bond polarizabilities, molecular polarizability, and polarizability derivatives corresponding to the absolute *Raman* intensities of totally symmetrical Hg—Cl and Hg—Hg stretching vibrations in the ground electronic state have been calculated from a semi-empirical delta-function potential model by using a variational method and also delta-function electronic wave functions. A brief discussion of the chemical significance of the results is given.

Einleitung

Maxwell und *Mosley*¹ erhielten aus den Ergebnissen ihrer Elektronenbeugungsversuche an Quecksilber(I)chlorid außer dem Abstand der Hg—Cl-Bindung von 2,23 Å keine weiteren Informationen über die Struktur dieses Moleküls. *Adams*, *Goldstein* und *Mooney*² fanden bei ihren Untersuchungen der fernen Infrarotabsorptionsspektren einiger wasserfreier Metallchloride beim Quecksilber(I)chlorid eine Bande bei 261 cm⁻¹, die sie der asymmetrischen Hg—Cl-Streckschwingung dieses linearen Moleküls mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie zuschrieben. Gleichzeitig veröffentlichten *Poulet* und *Mathieu*³ die Infrarot- und Ramanspektren des Moleküls und bestimmten einen Teil der Grundschnwingungen. Kürzlich untersuchte *Goldstein*⁴ das Infrarotabsorptionsspektrum und gab eine vollständige, mit früheren Arbeiten^{2, 3} übereinstimmende Bestimmung der Grundschnwingungen an; dabei nahm er eine lineare symmetrische Struktur an.

Wir wollen in dieser Arbeit aus den kürzlich erhaltenen Schwingungsdaten folgende Größen berechnen:

- a) Die Konstanten der potentiellen Energie. Dazu verwenden wir die gruppentheoretische Methode von *Wilson*⁵ für ein Feld von fünf Bindungskraftkonstanten.
- b) Die mittleren Schwingungsamplituden bei 298° K und 500° K, die wir nach der Methode von *Cyvin*⁶ aus den Symmetriekoordinaten erhalten.
- c) Den *Bastiansen—Morino*-Schrumpfeffekt aus den verallgemeinerten mittleren Amplitudenquadraten.

¹ L. R. Maxwell und V. M. Mosley, *Physic. Rev.* **57**, 21 (1940).

² D. M. Adams, M. Goldstein und E. F. Mooney, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2228 (1963).

³ H. Poulet und J. P. Mathieu, *J. Chim. Physique* **60**, 442 (1963).

⁴ M. Goldstein, *Spectrochim. Acta* **22**, 1389 (1966).

⁵ E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Physique* **7**, 1047 (1939); **9**, 76 (1941).

⁶ S. J. Cyvin, *Spectrochim. Acta* **15**, 828 (1959).

d) Die Bindungspolarisierbarkeiten und die molekulare Polarisierbarkeit. Diese erhalten wir aus einem halbempirischen Modell eines Delta-funktionspotentials, wie es *Lippincott* und *Stutmann*⁷ entwickelt haben.

e) Die Ableitungen der Polarisierbarkeit, die den absoluten Raman-Intensitäten der völlig symmetrischen Hg—Cl- und Hg—Hg-Streck-schwingungen für den Elektronengrundzustand entsprechen. Unsere Ergebnisse sollten wertvoll sein

a) für die Berechnung der Normalschwingungsfrequenzen in anderen Molekülen mit gleichen Bindungsverhältnissen,

b) für die Deutung der Ergebnisse von Elektronenbeugungsversuchen und

c) für die Deutung der experimentellen Ergebnisse für die molekulare Polarisierbarkeit, erhältlich aus Messungen der Dielektrizitätskonstante, des Dipolmoments und der Molrefraktion, für die Bindungspolarisierbarkeiten, erhältlich aus den Bindungsrefraktionen, und für die Ableitungen der Polarisierbarkeit, erhältlich aus den Intensitäten der Ramanlinien, die symmetrischen Hg—Cl- und Hg—Hg-Schwingungen entsprechen.

Konstanten der potentiellen Energie

Nach den geltenden Symmetrieüberlegungen und Auswahlregeln hat ein lineares symmetrisches Molekül der Symmetriepunktgruppe $D_{\infty h}$ sieben Schwingungsfreiheitsgrade, die nur fünf Grundschwingungsfrequenzen hervorrufen. Diese verteilen sich wie folgt auf die verschiedenen irreduziblen Darstellungen:

$$2 \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+ + \Pi_g + \Pi_u;$$

dabei sind die g -Rassen Raman-aktiv und symmetrisch bezüglich des Symmetriezentrums, die u -Rassen infrarot-aktiv und asymmetrisch bezüglich des Symmetriezentrums. Die Schwingungen in den Symmetriearten Σ_g^+ und Σ_u^+ geben Parallelschwingungen, die aus den Symmetrierassen Π_g und Π_u Senkrechtschwingungen. Einzelheiten betreffend die Konstruktion und Orientierung der Symmetriekoordinaten, Ableitung der Matrizen der potentiellen und kinetischen Energie und der, die Normalfrequenzen in Termen der Bindungskraftkonstanten gebenden Säkulargleichungen sind in anderen Arbeiten⁸⁻¹⁰ enthalten. Abb. 1 zeigt die inneren Koordinaten des Quecksilber(I)chloridmoleküls.

⁷ *E. R. Lippincott* und *J. M. Stutman*, *J. Physic. Chem.* **68**, 2926 (1964).

⁸ *G. Herzberg*, „Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules“, D. Van Nostrand, New York (1962).

⁹ *S. J. Cyvin* und *E. Meisingseth*, *Acta Chem. Scand.* **15**, 1289 (1961).

¹⁰ *G. Nagarajan* und *E. R. Lippincott*, *Bull. Soc. Chim. Belges* **75**, 555 (1966).

Normalerweise würde man für ein Molekül der hier untersuchten Art neun Kraftkonstanten erwarten, aber die hohe Symmetrie des molekularen Systems verringert diese Zahl auf sechs. Da die Parallel- und die Senkrechtschwingungen nicht in den gleichen Symmetrierassen vorkommen, sind in diesem Fall nicht alle Kraftkonstanten erlaubt, die aus den Wechselwirkungen zwischen den Bindungsabständen und

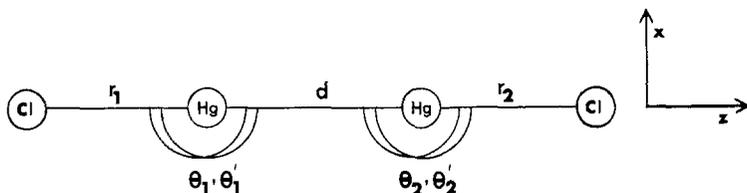


Abb. 1. Geometrische Darstellung der inneren Koordinaten des linearen symmetrischen Quecksilber(I)chloridmoleküls. Die Symbole bezeichnen die Abweichungen vom Gleichgewichtswert. Die Gleichgewichtsbindungsabstände sind für Hg—Cl mit R und für Hg—Hg mit D bezeichnet. Θ_1 und Θ_2 bedeuten die Schwingungen des Cl—Hg—Cl-Winkels in der xz -Ebene, Θ_1' und Θ_2' die in der yz -Ebene

Bindungswinkeln resultieren. Der allgemeinste Ausdruck für die harmonische potentielle Energie eines Moleküls, wie das hier untersuchte, enthält sechs Bindungskraftkonstanten und fünf Grundschwingungen. Diese sechs Kraftkonstanten können nicht alle eindeutig erhalten werden. Es wurde daher folgendes Feld von fünf Bindungskraftkonstanten angewendet:

$$2V = f_r \{ (r_1)^2 + (r_2)^2 \} + f_d (d)^2 + 2f_{rr} (r_1) (r_2) + f_\theta RD \{ (\Theta_1)^2 + (\Theta_2)^2 \} + 2f_{\theta\theta} RD (\Theta_1) (\Theta_2).$$

Dabei bedeutet f_r die Kraftkonstante der Hg—Cl-Streckung, f_{rr} die Kraftkonstante der Wechselwirkung der Hg—Cl-Bindungen, f_d die Kraftkonstante der Hg—Hg-Streckung, f_θ die Kraftkonstante der Cl—Hg—Cl-Knickung in der xz - oder yz -Ebene und $f_{\theta\theta}$ die Kraftkonstante der Wechselwirkung der Cl—Hg—Cl-Knickungen in der xz - oder der yz -Ebene. Um die Kraftkonstanten für die Knickungen in denselben Einheiten zu erhalten wie die Kraftkonstanten für die Kernabstandsänderungen wurden im obenstehenden Ausdruck für die potentielle Energie die Winkeländerungen mit den Gleichgewichtskernabständen $R(\text{Hg—Cl})$ und $D(\text{Hg—Hg})$ multipliziert.

Goldstein⁴ gab folgende Grundfrequenzen des Quecksilber(I)chlorids an: 270 cm^{-1} (Σ_g^+), 167 cm^{-1} (Σ_u^+), 260 cm^{-1} (Σ_u^+), 42 cm^{-1} (Π_g) und 110 cm^{-1} (Π_u). Wir haben hier die von Herzberg⁸ verwendeten Bezeichnungen der Symmetrierassen für das Quecksilber(I)chlorid mit seiner $D_{\infty h}$ -Symmetrie übernommen. Den Hg—Cl-Bindungsabstand

von 2,23 Å entnahmen wir den Elektronenbeugungsuntersuchungen von *Maxwell* und *Mosley*¹. Den Wert 3,005 Å für die Hg—Hg-Bindung entnahmen wir den Berechnungen der Matrizen der kinetischen Energien von verwandten Molekülen, wie sie *Sutton*¹¹ durchführte. Die von *Wilson*⁵ angegebene Grundgleichung $|\text{FG} - E\lambda| = 0$ wurde von uns zur Konstruktion der Säkulargleichung angewendet, die die Normalfrequenzen in Termen der Bindungskraftkonstanten angibt. Dabei bedeuten F, G und E die potentielle Energie, die kinetische Energie bzw. die Einheitenmatrizen und λ hängt mit der Normalfrequenz ν durch die Gleichung $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$ zusammen. c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Da hier zwei Gleichungen mit drei symmetrisierten Kraftkonstanten aus der Symmetrierasse Σ_g^+ auftreten, können diese nicht alle eindeutig ermittelt werden. Wir vernachlässigten daher die nicht-diagonalen Elemente und berücksichtigten nur die diagonalen. Alle Gleichungen aus den anderen Symmetrierassen sind singulär und daher berechneten wir die symmetrisierten Kraftkonstanten aus diesen Rassen direkt. Die berechneten Werte der symmetrisierten und der Bindungskraftkonstanten in 10^5 dyn/cm sind in Tab. 1 zusammen-

Tabelle 1. Symmetrisierte Kraftkonstanten und Bindungskraftkonstanten des Quecksilber(I)chlorids in 10^5 dyn/cm

Symmetrisierte Kraftkonstanten	Bindungskraftkonstanten
$F_{11} = 1,1092$	$f_r = 1,1542$
$F_{22} = 2,2592$	$f_{rr} = -0,0451$
$F_{33} = 1,1993$	$f_d = 2,2597$
$F_{44} = 0,0235$	$f_\theta = 0,5456$
$F_{55} = 1,0676$	$f_{\theta\theta} = -0,5220$

gefaßt. Der Wert für die Kraftkonstante der Streckschwingung ist bei der Hg—Hg-Bindung fast doppelt so groß wie bei der Hg—Cl-Bindung. Wie bei fast allen linearen symmetrischen Molekülen, bei denen der Wert der Konstanten für die Wechselwirkung der Streckschwingungen fast Null oder vernachlässigbar klein ist, ist die Kraftkonstante der Wechselwirkung zwischen den Hg—Cl-Streckschwingungen sehr, sehr klein. Die Kraftkonstante der Wechselwirkung der Knickschwingungen ist dem Betrage nach beträchtlich größer, hat aber zu der größeren Kraftkonstante der Knickschwingung entgegengesetztes Vorzeichen. Der Grund für den ungewöhnlich hohen Wert der Wechselwirkungskonstante liegt in der bemerkenswert niedrigen Frequenz der asymmetrischen Knickschwingung in der Π_g -Rasse. Die erhaltenen Ergebnisse dürften

¹¹ *L. E. Sutton*, „Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions“, Special Publication No. 11, Chem., Soc., London (1958).

bei der Ermittlung der Normalfrequenzen bei ähnlichen Molekülen von Nutzen sein.

Mittlere Schwingungsamplituden

Schon viele Autoren^{9, 10, 12} haben eine Methode veröffentlicht, die es ermöglicht, die mittleren Schwingungsamplituden und die verallgemeinerten mittleren Amplitudenquadrate (mittlere Parallelamplitudenquadrate, mittlere Senkrechtamplitudenquadrate und mittlere gemischte Produkte) für die gebundenen und die nichtgebundenen Atompaare eines Moleküls wie des hier betrachteten zu berechnen. Diese Methode ist auf viele Moleküle und Ionen angewendet worden. Auch wir verwenden in der vorliegenden Arbeit diese Methode, und detaillierte theoretische Überlegungen und Berechnungen können früheren Arbeiten^{9, 10, 12} entnommen werden. Zur Konstruktion der Säkulargleichungen übernahmen wir die Grundgleichung $|\Sigma G^{-1} - E \Delta| = 0$, wie sie von *Cyvin*⁶ gefordert wurde. Dabei ist Δ mit der Normalfrequenz ν durch die Gleichung $\Delta_i = (h/8 \pi^2 \nu_i^2) \coth(h \nu_i/2 k T)$ verknüpft, in der h das Plancksche Wirkungsquantum, k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur ist. Die Säkulargleichungen, die die Normalfrequenzen in Termen der mittleren Amplitudenquadrate (σ) angeben, wurden mit Hilfe der symmetrisierten Matrizen (Σ) der mittleren Amplitudenquadrate, der inversen Matrizen der kinetischen Energie (G^{-1}), der Grundfrequenzen und der Kernabstände für die Temperaturen 298° K und 500° K konstruiert. Die Grundfrequenzen (in cm^{-1}) entnahmen wir der Arbeit von *Goldstein*⁴, die Kernabstände sind Hg—Cl = 2,23 und Hg—Hg = 3,005 Å. Die Lösung der Säkulargleichungen erfolgt ähnlich wie im Falle der Kraftkonstanten. Tab. 2

Tabelle 2. Symmetrisierte mittlere Amplitudenquadratmatrizen des Quecksilber(I)chlorids in Å²

Element	Symmetrisierte mittlere Amplitudenquadratmatrix	
	$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$
Σ_{11}	0,0061658	0,0102520
Σ_{22}	0,0013255	0,0019787
Σ_{33}	0,0038576	0,0060814
Σ_{44}	0,3201444	0,5324519
Σ_{55}	0,0260093	0,0432187

enthält die berechneten Werte der symmetrisierten mittleren Amplitudenquadrate bei 298° K und 500° K in Å². Aus den berechneten Werten

¹² *E. Meisingseth* und *S. J. Cyvin*, Acta Chem. Scand. **15**, 2021 (1961).

der symmetrisierten Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate (Σ) wurden die mittleren Amplitudenquadrate (σ) berechnet. Die Werte (in \AA^2) sind in Tab. 3 zusammengestellt. Dabei bedeutet σ_r das mittlere

Tabelle 3. Mittlere Amplitudenquadrate des Quecksilber(I)-chlorids in \AA^2

Symbol	Mittleres Amplitudenquadrat	
	$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$
σ_r	0,0050117	0,0081667
σ_{rr}	0,0011541	0,0020853
σ_d	0,0013255	0,0019787
σ_θ	0,1730769	0,2878353
$\sigma_{\theta\theta}$	— 0,1470676	— 0,2446166
σ_{r+d}	0,0063372	0,0101454
σ_{2r+d}	0,0136571	0,0224827

Amplitudenquadrat des gebundenen Atompaares Hg—Cl, σ_d die des gebundenen Atompaares Hg—Hg σ_θ die der Molekülknickung, σ_{r+d} die des nichtgebundenen Atompaares Hg—Cl, σ_{2r+d} die des nichtgebundenen Atompaares Cl—Cl und σ_{rr} und $\sigma_{\theta\theta}$ sind die Wechselwirkungsgrößen. Die entsprechenden berechneten Größen der mittleren Schwingungsamplituden in \AA sind für die Temperaturen 298°K und 500°K für die gebundenen und die nichtgebundenen Atompaare in Tab. 4 angegeben. Die Wechselwirkungsgrößen zwischen gebundenen Atompaaren und zwischen ungebundenen Atompaaren wurden hier vernachlässigt, weil sie ohne besondere Bedeutung gegenüber den in Tab. 4 angeführten sind.

Tabelle 4. Mittlere Schwingungsamplituden des Quecksilber(I)-chlorids in \AA

Kernabstand	Mittlere Schwingungsamplitude	
	$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$
Hg—Cl	0,0700	0,0904
Hg—Hg	0,0364	0,0445
Hg—Cl	0,0796	0,1007
Cl—Cl	0,1169	0,1499

Das mittlere Amplitudenquadrat des gebundenen Atompaares Hg—Cl ist viel größer als das des gebundenen Atompaares Hg—Hg (Tab. 3). Es ist klar, daß sich diese Situation im Falle der Kraftkonstanten für die Streckschwingungen genau umkehrt (Tab. 1). Die Größe für das nichtgebundene Atompaar Cl—Cl ist sehr viel größer als die für das nichtgebundene Atompaar Hg—Hg. Allgemein sind jedoch die

Werte für die nichtgebundenen Atompaaare sehr viel größer als die für die gebundenen Atompaaare. Um ein Vielfaches größer als alle anderen Werte sind jedoch die für die Knickungen des Moleküls und die Wechselwirkung zwischen den Knickungen. Dasselbe Argument, das für die Natur der Kraftkonstanten für die Wechselwirkung zwischen den Knickschwingungen gilt, gilt auch für die Größe der mittleren Schwingungsamplitude für die Wechselwirkung zwischen den Knickschwingungen bei den beiden Temperaturen. Die Werte der mittleren Amplitudenquadrate sind im allgemeinen bei 500° K viel größer als bei 298° K. Ein Vergleich der Ergebnisse dieser spektroskopischen Daten mit denen aus Elektronenbeugungsuntersuchungen ist nicht möglich, da keine Werte für die mittleren Schwingungsamplituden angegeben wurden, obwohl Elektronenbeugungsversuche für dieses Molekül angestellt worden sind¹. Trotzdem sollten die in dieser Arbeit angeführten Werte bei der Deutung künftiger Ergebnisse von Elektronenbeugungsuntersuchungen an diesem Molekül nützlich sein.

Bastiansen—Morino-Schrumpfungseffekt

Der von *Karle* und *Karle*¹³ durch Elektronenbeugungsuntersuchungen gefundene Abstand der Sauerstoffatome im Kohlendioxidmolekül ist nicht genau doppelt so groß wie der Kohlenstoff—Sauerstoff-Abstand, sondern kleiner. Diese Verkürzung oder Schrumpfung von größeren Abständen in verschiedenen linearen Atomketten wurde von *Bastiansen* und Mitarbeitern^{14–18} beobachtet und Nichtlinearitätsschwingungen des Moleküls zugeschrieben. *Morino*¹⁹ hat mit Hilfe der verallgemeinerten mittleren Amplitudenquadrate²⁰ eine gut fundierte Theorie entwickelt, die den Effekt durch Terme der intramolekularen Bewegung beschreibt. Die Theorie, wie sie von *Morino* und Mitarbeitern²¹ und *Cyvin*²⁴ ausgearbeitet wurde, besteht in einer Potenzreihenentwicklung des Schrumpfungseffektes für lineare und nichtlineare Konformationen. Im Falle

¹³ *I. Karle* und *J. Karle*, *J. Chem. Physics* **17**, 1052 (1949).

¹⁴ *A. Almenningen*, *O. Bastiansen* und *T. Munthe-Kass*, *Acta Chem. Scand.* **10**, 261 (1956).

¹⁵ *A. Almenningen*, *O. Bastiansen* und *M. Traetteberg*, *Acta Chem. Scand.* **13**, 1699 (1959).

¹⁶ *O. Bastiansen* und *M. Traetteberg*, *Acta Cryst.* **13**, 1108 (1960).

¹⁷ *M. Traetteberg*, Dissertation, Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, Norwegen (1960).

¹⁸ *H. Breed*, *O. Bastiansen* und *A. Almenningen*, *Acta Cryst.* **13**, 1108 (1960).

¹⁹ *Y. Morino*, *Acta Cryst.* **13**, 1107 (1960).

²⁰ *Y. Morino* und *E. Hirota*, *J. Chem. Physics* **23**, 737 (1955).

²¹ *Y. Morino*, *J. Nakamura* und *P. W. Moore*, *J. Chem. Physics* **36**, 1050 (1962).

linearer Konformationen kommt die Schrumpfung hauptsächlich durch die senkrechten Verschiebungen der Kerne zustande und die anharmonischen Terme fallen in diesem Fall heraus. Für den Fall nichtlinearer Konformation wurden zwei Schrumpfungsarten definiert, die natürliche und die praktische. Es wurde gezeigt²²⁻²⁴, daß diese beiden Größen in erster Näherung gleich sind. Im Gegensatz zum Fall der linearen Konformation müssen die anharmonischen Terme hier nicht notwendigerweise ausgelöscht werden, außer bei hochsymmetrischen Molekülen, die im Elektronengrundzustand keine völlig symmetrischen Knickschwingungen aufweisen. Viele Autoren haben in ihren spektroskopischen Berechnungen an verschiedenen linearen und nichtlinearen Molekülen für die beschriebene Erscheinung die Bezeichnung „*Bastiansen—Morino*-Schrumpfungseffekt“ eingeführt.

Der Kernabstand r^g , wie man ihn aus Elektronenbeugungsuntersuchungen erhält, ist nicht der Gleichgewichtsabstand r^e , sondern eine durch die thermische Bewegung beeinflusste Strecke, die man für das Atompaar $i-j$ folgendermaßen analytisch darstellen kann:

$$r_{ij}^g = \langle r_{ij} \rangle = r_{ij}^e + \langle \Delta z_{ij} \rangle + (1/2 r_{ij}^e) (\langle \Delta x_{ij}^2 \rangle + \langle \Delta y_{ij}^2 \rangle).$$

Die z -Achse wurde dabei in Richtung der Verbindungslinie der Kerngleichgewichtslagen angenommen. Der sogenannte lineare anharmonische Term $\langle \Delta z_{ij} \rangle$, der von den Konstanten der potentiellen Energie in dritter oder höherer Potenz abhängt, fällt weg, weil wir hier nur die harmonischen Schwingungen betrachten. Die quadratischen Terme $\langle \Delta x_{ij}^2 \rangle$ und $\langle \Delta y_{ij}^2 \rangle$ sind die mittleren Senkrechtamplitudenquadrate der Schwingung. In früheren Arbeiten wurden die verallgemeinerten mittleren Amplitudenquadrate, nämlich die mittleren Parallelamplitudenquadrate $\langle \Delta x_{ij}^2 \rangle$ und $\langle \Delta y_{ij}^2 \rangle$ für die gebundenen und die nichtgebundenen Atompaare berechnet und die Werte in Å^2 für das Quecksilber(I)chlorid sind für die betrachteten Temperaturen in Tab. 5 bzw. 6 angegeben. Wegen der Symmetrie des molekularen Systems sind die mittleren Senkrechtamplitudenquadrate gleich, die mittleren gemischten Produkte verschwinden. Das gilt sowohl für die gebundenen als auch für die nichtgebundenen Atompaare.

Im Falle des Quecksilber(I)chlorids gibt es zwei lineare Schrumpfungseffekte, nämlich $\delta_{\text{H} \cdots \cdots \text{gCl}}$ und $\delta_{\text{Cl} \cdots \cdots \text{Cl}}$. $\delta_{\text{Hg} \cdots \cdots \text{Cl}}$ erhält man als Differenz von $r_{\text{Hg} \cdots \cdots \text{Cl}}^g$ und der Summe der beiden einzelnen

²² Y. Morino, K. Kuchitsu und T. Oka, J. Chem. Physics **36**, 1108 (1962).

²³ Y. Morino, S. J. Cyvin, K. Kuchitsu und T. Ijima, J. Chem. Physics **36**, 1109 (1962).

²⁴ S. J. Cyvin, Tidsskr. Kjemi, Bergvesen, Metallurgi **21**, 236 (1961); **22**, 44, 73 (1962).

Tabelle 5. Verallgemeinerte mittlere Amplitudenquadrate für die gebundenen Atompaaire des Quecksilber(I)chlorids in Å²

Symbol	Verallgemeinertes mittleres Amplitudenquadrat	
	$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$
$\langle \Delta z_{\text{Hg}-\text{Cl}}^2 \rangle$	0,0050117	0,0081667
$\langle \Delta x_{\text{Hg}-\text{Cl}}^2 \rangle$	0,0561358	0,0933483
$\langle \Delta y_{\text{Hg}-\text{Cl}}^2 \rangle$	0,0561358	0,0933483
$\Delta x_{\text{Hg}-\text{Cl}} \Delta y_{\text{Hg}-\text{Cl}}$	0	0
$\Delta y_{\text{Hg}-\text{Cl}} \Delta z_{\text{Hg}-\text{Cl}}$	0	0
$\Delta z_{\text{Hg}-\text{Cl}} \Delta x_{\text{Hg}-\text{Cl}}$	0	0
$\langle \Delta z_{\text{Hg}-\text{Hg}}^2 \rangle$	0,0013255	0,0019783
$\langle \Delta x_{\text{Hg}-\text{Hg}}^2 \rangle$	0,0209666	0,0348708
$\langle \Delta y_{\text{Hg}-\text{Hg}}^2 \rangle$	0,0209666	0,0348708
$\langle \Delta x_{\text{Hg}-\text{Hg}} \Delta y_{\text{Hg}-\text{Hg}} \rangle$	0	0
$\langle \Delta y_{\text{Hg}-\text{Hg}} \Delta z_{\text{Hg}-\text{Hg}} \rangle$	0	0
$\langle \Delta z_{\text{Hg}-\text{Hg}} \Delta x_{\text{Hg}-\text{Hg}} \rangle$	0	0

Bindungslängen $r_{\text{Hg}-\text{Cl}}^g$ und $r_{\text{Hg}-\text{Hg}}^g$. In gleicher Weise erhält man $\delta_{\text{Cl}-\text{Cl}}$ durch Subtraktion der Abstände $2r_{\text{Hg}-\text{Cl}}^g$ und $r_{\text{Hg}-\text{Hg}}^g$ von dem nichtgebundenen Abstand $r_{\text{Cl}-\text{Cl}}^g$. Stellt man diese beiden linearen Schrumpfungseffekte analytisch in Termen der mittleren Senkrechtamplitudenquadrate der Schwingung und der Kernabstände dar, so erhält man:

$$\delta_{\text{Hg}-\text{Cl}} = \langle \Delta x_{\text{Hg}-\text{Cl}}^2 \rangle / (R + D) - \langle x_{\text{Hg}-\text{Cl}}^2 \rangle / R - \langle \Delta x_{\text{Hg}-\text{Hg}}^2 \rangle / D$$

$$\delta_{\text{Cl}-\text{Cl}} = \langle \Delta x_{\text{Cl}-\text{Cl}}^2 \rangle / (2R + D) - 2 \langle \Delta x_{\text{Hg}-\text{Cl}}^2 \rangle / R - \langle \Delta x_{\text{Hg}-\text{Hg}}^2 \rangle / D,$$

Aus den mittleren Senkrechtamplitudenquadraten in Å² aus Tab. 5 und 6 und den Kernabständen in Å, wie sie oben angegeben wurden, berechnen sich die beiden linearen Schrumpfungseffekte in Å zu:

$$\delta_{\text{Hg}-\text{Cl}} = 0,0287 \text{ \AA} \text{ bei } 298^\circ \text{ K und } 0,0477 \text{ \AA} \text{ bei } 500^\circ \text{ K}$$

$$\delta_{\text{Cl}-\text{Cl}} = 0,0428 \text{ \AA} \text{ bei } 298^\circ \text{ K und } 0,0711 \text{ \AA} \text{ bei } 500^\circ \text{ K}.$$

Obwohl diese durch die senkrechte Verschiebung der Atompaaire hervorgerufenen Schrumpfungseffekte sehr klein erscheinen, treten sie doch wirklich auf und müssen zu den entsprechenden beobachteten nichtgebundenen Abständen hinzugezählt werden. Die tatsächlichen nichtgebundenen Abstände müssen für diese Schrumpfung korrigiert werden, wenn man die scheinbaren nichtgebundenen Durchschnittsabstände erhalten will, die den Gesetzen der Geometrie der starren Moleküle

Tabelle 6. Verallgemeinerte mittlere Amplitudenquadrate der nichtgebundenen Atompaare des Quecksilber(I)chlorids in \AA^2

Symbol	Verallgemeinertes mittleres Amplitudenquadrat	
	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$
$\langle \Delta z_{\text{Hg}---\text{Cl}}^2 \rangle$	0,0063372	0,0101454
$\langle \Delta x_{\text{Hg}---\text{Cl}}^2 \rangle$	0,0181923	0,0302421
$\langle \Delta y_{\text{Hg}---\text{Cl}}^2 \rangle$	0,0181923	0,0302421
$\langle \Delta x_{\text{Hg}---\text{Cl}} \Delta y_{\text{Hg}---\text{Cl}} \rangle$	0	0
$\langle \Delta y_{\text{Hg}---\text{Cl}} \Delta z_{\text{Hg}---\text{Cl}} \rangle$	0	0
$\langle \Delta z_{\text{Hg}---\text{Cl}} \Delta x_{\text{Hg}---\text{Cl}} \rangle$	0	0
$\langle \Delta z_{\text{Cl}---\text{Cl}}^2 \rangle$	0,0136571	0,0224827
$\langle \Delta x_{\text{Cl}---\text{Cl}}^2 \rangle$	0,1086890	0,1807674
$\langle \Delta y_{\text{Cl}---\text{Cl}}^2 \rangle$	0,1086890	0,1807674
$\langle \Delta x_{\text{Cl}---\text{Cl}} \Delta y_{\text{Cl}---\text{Cl}} \rangle$	0	0
$\langle \Delta y_{\text{Cl}---\text{Cl}} \Delta z_{\text{Cl}---\text{Cl}} \rangle$	0	0
$\langle \Delta z_{\text{Cl}---\text{Cl}} \Delta x_{\text{Cl}---\text{Cl}} \rangle$	0	0

gehoren. Die vorliegenden Werte dürften in Zukunft nützlich sein, wenn man die Ergebnisse von Elektronenbeugungsversuchen zur Untersuchung der linearen Schrumpfung deuten will.

Molekulare Polarisierbarkeit

In den vergangenen Jahren wurden viele Wege ausgearbeitet, um die atomaren und molekularen Polarisierbarkeiten vieler Ionen und einfacher zweiatomiger Moleküle aus quantenmechanischen Modellen zu berechnen, um die Genauigkeit der angenommenen Wellenfunktion durch die berechneten Werte für die Polarisierbarkeit überprüfen zu können. Die quantenchemische Untersuchung solcher Probleme durch fortschreitende Weiterentwicklung in der Annahme verschiedener Potentialmodelle beschränkte sich jedoch auf einfache Atome, Ionen und zweiatomige Moleküle. *Rüdenberg* und Mitarbeiter^{25, 26} waren die ersten, die von den verschiedenen bisher entwickelten Potentialmodellen ein Deltafunktionspotentialmodell anwendeten. Später verwendete *Frost*²⁷ ein Deltafunktionsmodell der chemischen Bindung zur Berechnung der Energien verschiedener Kohlenwasserstoffe und führte dabei

²⁵ *K. Rüdenberg* und *P. G. Parr*, *J. Chem. Physics* **19**, 1268 (1951).

²⁶ *K. Rüdenberg* und *C. W. Scherr*, *J. Chem. Physics* **21**, 1565 (1953).

²⁷ *A. A. Frost*, *J. Chem. Physics* **22**, 1613 (1954); **23**, 985 (1955); **25**, 1150, 1154 (1956).

eine Verzweigungsbedingung ein. *Lippincott*²⁸ dehnte dann diese Untersuchungen mit einem halbempirischen Deltafunktionenpotentialmodell aus. *Lippincott* und *Dayhoff*²⁹ wandten diese Technik der halbempirischen Deltafunktionen an zur Berechnung von Schwingungsfrequenzen, Anharmonizitäten, Bindungsdissoziationsenergien und Gleichgewichtskernabstände vieler zweiatomiger und mehratomiger Systeme. Sie berechneten Werte, die gut mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. In jüngster Zeit verwendeten *Lippincott* und *Stutman*⁷ dasselbe halbempirische Deltafunktionenpotentialmodell zur Berechnung der molekularen und der Bindungspolarisierbarkeiten mehrere zwei- und mehratomiger Moleküle und erhielten Werte, die gut mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Auch die Untersuchung weiterer mehratomiger Moleküle³⁰⁻⁴⁴ lieferte ermutigende Ergebnisse. Wir gebrauchten diese Methode in dieser Arbeit für das Quecksilber(I)chlorid und verweisen auf frühere Arbeiten⁷, die detaillierte Berechnungen und theoretische Überlegungen enthalten.

Ausgehend von dem Deltafunktionenpotentialmodell gelang es *Lippincott* und *Stutman*⁷, eine Methode zu entwickeln, durch die man explizite Ausdrücke für die Komponenten parallel und senkrecht zur Bindung, für die Beiträge der Elektronen aus den nichtgebundenen Gebieten und für die mittlere molekulare Polarisierbarkeit erhält.

²⁸ E. R. Lippincott, J. Chem. Physics **23**, 603 (1955); **26**, 1678 (1957).

²⁹ E. R. Lippincott und M. O. Dayhoff, Spectrochim. Acta **16**, 807 (1960).

³⁰ G. Nagarajan, E. R. Lippincott und J. M. Stutman, Z. Naturforsch. **20a**, 786 (1965).

³¹ G. Nagarajan, E. R. Lippincott und J. M. Stutman, J. Physic. Chem. **69**, 2017 (1965).

³² G. Nagarajan, Acta Phys. Polon. **28**, 869 (1965); **29**, 841 (1966); **30**, 743 (1966).

³³ G. Nagarajan und T. A. Hariharan, Bull. Soc. Chim. Belges **74**, 201 (1965).

³⁴ G. Nagarajan, Indian J. Physics **39**, 405 (1965); **40**, 319 (1966).

³⁵ E. R. Lippincott, G. Nagarajan und J. M. Stutman, J. Physic. Chem. **70**, 78 (1966).

³⁶ G. Nagarajan, Z. Naturforsch. **21a**, 238 (1966).

³⁷ G. Nagarajan, Acta Physica Austr. **21**, 225 (1966).

³⁸ G. Nagarajan, Indian J. pure appl. Physics **4**, 97, 151, 244 (1966).

³⁹ G. Nagarajan, Acta Phys. Hung. **20**, 331 (1966).

⁴⁰ G. Nagarajan und A. Müller, Z. Naturforsch. **21b**, 609 (1966).

⁴¹ G. Nagarajan, Z. physik. Chem. im Druck.

⁴² G. Nagarajan, J. R. Durig und A. Müller, Mh. Chem. **98**, 1545 (1967).

⁴³ G. Nagarajan und J. R. Durig, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège **36**, 111 (1967).

⁴⁴ A. Müller, G. Nagarajan, O. Glemser und J. Wegener, Spectrochim. Acta **23 A**, 2683 (1967).

Solche Untersuchungen waren auf Moleküle beschränkt, deren Atome nur in der A- und nicht in den B-Gruppen des Periodensystems und weiters entweder in oder hinter der IV A-Gruppe stehen. Weiters behandelten sie in mehratomigen Molekülen jede Bindung als zweiatomiges Molekül und addierten dann die Beiträge aller dieser Bindungen. Man kann zum Beispiel die $C\equiv C$ -Bindung im Acetylen nicht als ein rein zweiatomiges Molekül betrachten, weil die Stärke der Deltafunktion des Kohlenstoffs hier geringer ist als in einem reinen zweiatomigen Molekül. Obwohl die Annahme von *Lippincott* und *Stutman*⁷ bei einfachen mehratomigen Systemen keine großen Abweichungen im Wert der mittleren molekularen Polarisierbarkeit ergeben wird, ist das sicherlich der Fall, wenn man zu größeren und komplizierten Systemen übergeht. Betrachtet man die Bindung eines zweiatomigen Moleküls, so erhält man die Stärke A der Deltafunktion des Quecksilberatoms aus folgendem Ausdruck²⁹:

$$A = \{x/(2,6n - 1,7p - 0,8D + 3,0F)\}^2.$$

Dabei bedeutet x die Elektronegativität nach der *Paulingskala*⁴⁵ und n die Hauptquantenzahl. p ist 1 bei Atomen mit p-Elektronen in der Außenschale und 0 bei Atomen ohne p-Elektronen in der Außenschale, D ist die Anzahl der vollständigen p- und d-Schalen in einem Atom und F die Anzahl der vollständigen f-Schalen. Da die Hg—Hg-Bindung im Quecksilber(I)chlorid nicht einfach als Bindung eines zweiatomigen Moleküls betrachtet werden kann, sondern eine Bindung in einem mehratomigen Molekül ist, erhielten wir, wie das schon in früheren Arbeiten geschah²⁹, die Stärke der Deltafunktion aus folgendem Ausdruck:

A^2 (für ein Atom in der Bindung eines mehratomigen Moleküls) = $[1 - 2,0/(n - 1)] \cdot A^2$ (für ein Atom in der Bindung eines zweiatomigen Moleküls). Dabei bedeutet n wieder die Hauptquantenzahl. Die Stärken der Deltafunktion von Chlor und Quecksilber im Quecksilber(I)chlorid wurden berechnet. Ihre Werte sind $A_{Cl} = 0,753$ und $A_{Hg} = 0,342$. Ausgehend von diesen Deltafunktionsstärken berechneten wir nach den von *Lippincott* und *Stutman*⁷ ausgearbeiteten Grundsätzen die atomaren Polarisierbarkeiten α (in 10^{-25} cm^3) und die Parameter c in atomaren Einheiten. Die Werte sind: $\alpha_{Cl} = 13,88$, $\alpha_{Hg} = 148,61$, $c_{Cl} = 4,88$ und $c_{Hg} = 1,675$.

Die mittlere molekulare Polarisierbarkeit setzt sich hauptsächlich aus den Komponenten parallel zu und senkrecht auf die Bindung zusammen. Die parallele Komponente erhält man sowohl aus den Elek-

⁴⁵ L. Pauling, „The Nature of the Chemical Bond“, Cornell University Press, Ithaca (N. Y.) (1962).

tronen bindungsnaher gebundener als auch aus denen bindungsfernen nichtgebundener Gebiete, die senkrechte Komponente aus den atomaren Polarisierbarkeiten und den Elektronegativitäten. Den Beitrag der Elektronen aus dem Bindungsgebiet zu der parallelen Komponente berechnet man mit Hilfe einer Linearkombination der atomaren Deltafunktionswellenfunktionen, die die beiden an der Bindung beteiligten Kerne beschreiben. Der analytische Ausdruck ist $\alpha_{\parallel b} = 4 n A_{12} (1/a_0) \langle x^2 \rangle^2$. Dabei ist n die Bindungsordnung, A_{12} die Wurzel des mittleren Quadrats der Deltafunktionsstärken der beiden beteiligten Kerne, a_0 der erste Bohrsche Radius des atomaren Wasserstoffs und $\langle x^2 \rangle$ das mittlere Abstandsquadrat eines bindenden Elektrons, das man folgendermaßen ausdrücken kann: $\langle x^2 \rangle = (R^2/4) + (1/2 c_{R,12}^2)$, wobei R der Kernabstand der Gleichgewichtskonformation ist. Die Werte der parallelen Komponenten $\alpha_{\parallel b}$ berechnen sich zu $30,929 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ für die Hg—Cl-Bindung und $137,679 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ für die Hg—Hg-Bindung. Da die Hg—Cl-Bindung heteronuklear ist, muß man nach *Pauling*⁴⁵ eine Korrektur für die Polarität einführen, um den kovalenten Charakter prozentuell zu berechnen. Mit dieser Korrektur erhält man als analytischen Ausdruck für die parallele Komponente $\alpha_{\parallel p} = \alpha_{\parallel b} \sigma$. Hierbei ist $\sigma = \exp [-(1/4) \cdot (X_1 - X_2)^2]$. X_1 und X_2 sind die Elektronegativitäten der betreffenden Atome nach der *Paulingskala*⁴⁵. Der Wert der parallelen Komponente der Hg—Cl-Bindung ist demnach also $22,912 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Die Summe der parallelen Komponenten $\Sigma \alpha_{\parallel p}$ ist $183,503 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Den Beitrag der bindungsfernen Elektronen zu der parallelen Komponente der Polarisierbarkeit $\alpha_{\parallel n}$ berechnet man aus den restlichen Elektronen der Valenzschale, die nicht an der Bindung beteiligt sind, und aus den atomaren Polarisierbarkeiten der betreffenden Atome. Der analytische Ausdruck ist $\Sigma \alpha_{\parallel n} = \Sigma f_j \alpha_j$, f_j ist der Bruchteil der Elektronen des j -ten Atoms, die nicht an der Bindung beteiligt sind, und α_j die atomare Polarisierbarkeit des j -ten Atoms, wie man sie aus der Deltafunktionsstärke A_j erhalten kann. Die Grundlage für diese Berechnungen ist die Oktettregel von *Lewis* und *Langmuir*^{46, 47} in der von *Linnett*⁴⁸ modifizierten Form des Doppelquartetts von Elektronen. Danach kann man die Elektronenkonfiguration des Quecksilber(I)chlorids folgendermaßen schreiben: $\overset{\times}{\times} \text{Cl} \text{---} \overset{\times}{\times} \text{Hg} \text{---} \overset{\times}{\times} \text{Hg} \text{---} \overset{\times}{\times} \text{Cl} \overset{\times}{\times}$. Die Punkte stellen hierbei die Elektronen mit der Spinquantenzahl $+1/2$, die Kreuze die Elektronen mit der Spinquantenzahl $-1/2$ dar (oder umgekehrt). Unter Annahme dieser Konfiguration erhielten wir als Beitrag der bindungsfernen Elektronen zu der

⁴⁶ G. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 762 (1916).

⁴⁷ I. Langmuir, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916).

⁴⁸ J. W. Linnett, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2643 (1961).

parallelen Komponente der Polarisierbarkeit den Wert $\Sigma \alpha_{\parallel n} = \Sigma f_j \alpha_j = = (12/7) \alpha_{Cl} = 23,794 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$.

Die Komponente senkrecht zur Bindung ist bei einem zweiatomigen Molekül einfach die Summe der beiden atomaren Polarisierbarkeiten. Für ein nichtpolares Molekül A_2 ist sie $2 \alpha_A$ und für ein Molekül $A-B$ ist sie $2(X_A^2 \alpha_A + X_B^2 \alpha_B)/(X_A^2 + X_B^2)$. X steht für die Elektronegativität des Atoms in der *Paulingskala*⁴⁵. Wie man daraus sieht, ist der senkrechte Beitrag groß, wenn ein Atom zu einer starken Ladungsverteilung benachbart ist. Wendet man das Verfahren auf vielatomige Moleküle an, so ergibt sich als analytischer Ausdruck für die Summe aller

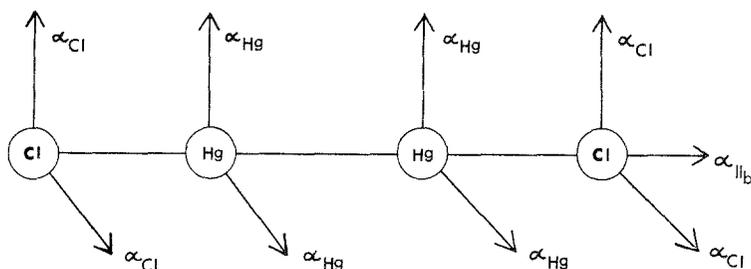


Abb. 2. Verbleibende Freiheitsgrade der Polarisierbarkeit im Quecksilber(I)-chlorid

senkrechten Komponenten in vereinfachter Form $\Sigma_2 \alpha_{\perp} = n_{df} (\Sigma X_j^2 \alpha_j) / (\Sigma X_j^2)$. n_{df} ist dabei die Anzahl der verbleibenden Polarisationsfreiheitsgrade, die man direkt aus der Geometrie des Moleküls erhält, wenn man jedem einzelnen Atom für sich drei Freiheitsgrade zuschreibt und für jede Bindung zwischen zwei Atomen zwei dieser Freiheitsgrade abzieht. Dabei gibt es folgende Ausnahmen: a) Bildet ein Atom zwei Bindungen aus, und zwar so, daß eine lineare Konfiguration entsteht, so gehen nur drei Freiheitsgrade verloren. b) Bildet ein Atom drei Bindungen aus und liegen diese in einer Ebene, so gehen nur fünf Freiheitsgrade verloren. Beim Quecksilber(I)chlorid verbleiben also nur $8 (= 4 \cdot 3 - 4)$ Freiheitsgrade der atomaren Polarisierbarkeit. Die Summe der senkrechten Komponenten beträgt $\Sigma 2 \alpha_{\perp} = 419,605 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$.

Für die durchschnittliche oder mittlere molekulare Polarisierbarkeit gilt folgender Zusammenhang mit den parallelen, senkrechten und bindungsfernen Beiträgen:

$$\begin{aligned} \alpha_M &= (1/3) (\Sigma \alpha_{\parallel p} + \Sigma \alpha_{\parallel n} + \Sigma 2 \alpha_{\perp}) = \\ &= (1/3) (183,503 + 23,794 + 419,605) \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3 = \\ &= 208,967 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Das Deltafunktionspotentialmodell liefert also explizite Ausdrücke für die Beiträge parallel zur und senkrecht auf die Bindung und die mittlere

molekulare Polarisierbarkeit. Alle diese Ausdrücke stimmen mit früheren Untersuchungen von *Vickery* und *Denbigh*⁴⁹ überein, und zwar sowohl die Bindungsrefraktionen als auch die Bindungs- und mittleren molekularen Polarisierbarkeiten. Die senkrechte Komponente ist im Gegensatz zur parallelen vom Kernabstand unabhängig. Die parallelen Komponenten lassen sich also nur dann von einem molekularen System auf ein anderes übertragen, wenn die Kernabstände in beiden molekularen Systemen nahezu gleich sind, die senkrechten hingegen auch dann, wenn die Kernabstände verschieden sind. Da die parallele Komponente der vierten Potenz des Kernabstandes proportional ist, verursachen schon kleine Änderungen des Kernabstandes große Unterschiede in der parallelen Komponente. Da keine experimentellen Ergebnisse für die molekulare Polarisierbarkeit oder den Brechungsindex vorliegen, konnten die erhaltenen theoretischen Ergebnisse nicht mit experimentellen verglichen werden. Auf jeden Fall sollten die hier erhaltenen Werte bei der Deutung zukünftiger experimenteller Werte von Nutzen sein.

Absolute Ramanintensitäten der Σ_g^+ -Schwingungsrasen

Das Deltafunktionspotentialmodell hat also explizite Ausdrücke geliefert, die zeigen, daß die parallele Komponente der Polarisierbarkeit von R^3 abhängt, die senkrechte Komponente hingegen vom Kernabstand nicht beeinflußt wird. Eines der besten Anwendungsgebiete dieser Beziehungen in verwandten spektroskopischen Gebieten ist die Berechnung der absoluten Intensität einer Ramanlinie, die zu $(\delta \alpha / \delta Q)^2$, dem Quadrat der Änderung der Polarisierbarkeit während der Schwingung, proportional ist. Wenn man imstande wäre, die Werte für die Kernabstände vor und nach dem Schwingungsübergang zu erhalten, könnte man die absolute Intensität der Ramanlinie berechnen. Für eine erste Näherung aus dem Deltafunktionspotentialmodell braucht man hier nur die parallelen Komponenten zu berücksichtigen.

Wenn sich die Kernabstände in einem Molekül ändern, so ändern sich auch die Elektronenverteilung und die Kräfte, die die Kerne aneinander binden, und daher auch der Wert der Polarisierbarkeit. Nach *Placzek*⁵⁰ ist die Ableitung der Polarisierbarkeit bei kovalenten Bindungen, die an Schwingungen teilnehmen, größer als bei ionischen Bindungen. Dies wurde auch von *Krishnamurti*⁵¹ experimentell bestätigt. Die Polarisierbarkeit einer Bindung nimmt zu, wenn sie von einem niedrigeren in einen höheren Schwingungszustand übergeht. Wenn die Polarisierbarkeit ein empfindliches Maß für die Verzerrung einer Elektronenverteilung in

⁴⁹ *B. C. Vickery* und *K. G. Denbigh*, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 61 (1948).

⁵⁰ *G. Placzek*, *Hb. Radiol.* **6**, 205, 366 (1934).

⁵¹ *P. Krishnamurti*, *Indian J. Physics* **5**, 113 (1930).

einem angelegten elektromagnetischen Feld darstellt, so sollte die Änderung der Polarisierbarkeit mit dem Kernabstand ein gutes Kriterium sein, um zu entscheiden, in welchem Maß eine Bindung kovalent ist. Diese Größe $\alpha' = (\delta \alpha / \delta R)$, von der die absolute Intensität der Ramanstreuung abhängt, ist experimentell bestimmbar. Die absoluten Intensitäten der Ramanintensitäten erhält man aus dem Quadrat der Ableitungen der molekularen Polarisierbarkeiten nach den Elongationen der verschiedenen Bindungen im Molekül, das heißt, der experimentelle Wert von $(\delta \alpha / \delta Q)$ ist durch eine wohldefinierte Umformung der Größe $(\delta \alpha / \delta R)$ bestimmt. Q bedeutet die Grundschiwingung und R den Kernabstand. Wir versuchen in dieser Arbeit, durch Umformen der Größe $(\delta \alpha / \delta R)$ der Streck-schwingungen aus der Schwingungsrasse Σ_g^+ des Quecksilber(I)chlorids einen funktionellen Ausdruck für $(\delta \alpha / \delta Q)$ zu erhalten.

Differenziert man die parallele Komponente der Polarisierbarkeit $\alpha_{\parallel p}$ nach dem Kernabstand R und vernachlässigt die kleinen Terme, so erhält man $(\delta \alpha_{\parallel p} / \delta R) = nA_{12} \sigma (1/a_0) (R^3)$. Die molekulare Polarisierbarkeit ist gegeben durch $\alpha_M = (1/3) (\alpha_{\parallel} + 2 \alpha_{\perp})$. Die gewünschte Größe ist die Änderung der molekularen Polarisierbarkeit durch die symmetrische Streckung der Bindung und daher ist folgende Näherung erfüllt: $(\delta \alpha_M / \delta R) = (1/3) (\delta \alpha_{\parallel} / \delta R)$, d. h., die Änderung ist eindimensional und $(\delta \alpha_{\parallel} / \delta R) = \delta \alpha_{\parallel p} / \delta R$, d. h. die bindungsfernen Elektronen liefern keinen Beitrag. Die absolute Ramanintensität nimmt man als direkt proportional zu $(\delta \alpha_{\parallel p} / \delta R)^2$ im Elektronengrundzustand an. Daraus ergibt sich: $(\delta \alpha_{\parallel} / \delta R) = (1/3) (\delta \alpha_{\parallel p} / \delta R) = (1/3) (\delta \alpha_{\parallel p} / \delta R) = nA_{12} \sigma (1/3 a_0) (R^3)$.

Da im Deltafunktionspotentialmodell Wechselwirkungen zwischen benachbarten Bindungen verboten sind, läßt sich der obenstehende Ausdruck auch auf eine Bindung in einem vielatomigen Molekül anwenden. Da die absolute Intensität der Ramanlinien der symmetrischen Streck-schwingungen der Hg—Cl- und der Hg—Hg-Bindung vom Quadrat der Ableitungen der Polarisierbarkeiten der betreffenden Bindungen abhängt, führten wir für das Quecksilber(I)chlorid solche Rechnungen durch. Wir verwendeten die Kernabstände, die Deltafunktionsstärken, den ersten Bohrschen Radius des atomaren Wasserstoffs etc. und erhielten als Wert für die Ableitungen der Polarisierbarkeiten der Hg—Cl- und der Hg—Hg-Bindungen $1,333 \text{ \AA}^2$ bzw. $5,848 \text{ \AA}^2$. Nur die bindungsnahen Elektronen sind in der Berechnung der Ableitungen der Polarisierbarkeiten berücksichtigt. Die bindungsfernen Elektronen haben keinen Einfluß auf die Ableitungen, sondern nur auf die molekularen Polarisierbarkeiten selbst. Wie im Fall der parallelen Komponenten der Polarisierbarkeit kann man die Ableitungen der Polarisierbarkeiten von einem molekularen System auf ein anderes übertragen, wenn die Kernabstände

nahezu gleich sind. Obwohl das R-Ramanspektrum der Verbindung untersucht wurde, wurden die Polarisierung und die Intensitäten nicht gemessen und daher konnten die experimentellen Befunde nicht mit den theoretischen verglichen werden. Solche Untersuchungen von Bindungspolarisierbarkeiten und molekularen Polarisierbarkeiten wie auch der Ableitungen der Polarisierbarkeiten bestätigen die Genauigkeit des angenommenen Deltafunktionspotential-modells und der Deltafunktions-elektronenwellenfunktionen.