

Zur Quantenchemie zyklischer und linearer Kohlenwasserstoffe*

P. RAEBER

Institut für Theoretische Physik der Universität Zürich

Eingegangen am 4. November 1971

Quantum Chemistry of Cyclic and Linear Hydrocarbons

Binding energies and interatomic distances (bond lengths) are determined for simple cyclic and linear hydrocarbons, such as benzene, C_nH_{2n} , $n = 4, 5, 6$, butadiene and the molecules C_2H_m , $m = 2, 4, 6$, using the method of interacting atoms in particular atomic states and the concept of valence structures (Heitler, Rumer *et al.*). Furthermore, qualitatively correct predictions about the most stable three-dimensional shapes of some ring compounds are made. The energies and the bond lengths can be read off from the minima of potential curves $E(R)$ (energy as function of distance) calculated for each molecule, which are given in terms of Coulomb and exchange integrals. For the C—C interaction, the distance dependence can be determined semiempirically. For the C—H interaction, a fixed atomic distance is assumed and therefore constant values of the related integrals are introduced in $E(R)$. The results are in most cases in very good agreement with the experimental data.

Ausgehend von der Vorstellung wechselwirkender ganzer Atome in bestimmten Quantenzuständen werden für einfache zyklische und lineare Kohlenwasserstoffe sowohl die Bindungsenergien als auch die Atomabstände mit einer modifizierten VB-Methode berechnet. Außerdem läßt sich die stabilste räumliche Anordnung der Kohlenstoff-Atome in einigen Ringverbindungen richtig voraussagen. Neben den Ringen Benzol und C_nH_{2n} , $n = 4, 5, 6$ werden lineare Ketten wie Butadien und die Moleküle C_2H_m , $m = 2, 4, 6$, untersucht. Die Bindungsenergien und Abstände ergeben sich unmittelbar aus den Minima von Potentialkurven $E(R)$, die für jedes Molekül berechnet werden (Energie als Funktion des Nachbarabstandes). Da höhere Austausch-Terme und die Überlappungsintegrale vernachlässigt werden, ist $E(R)$ durch Einfachausaustausch-Integrale und Coulombintegrale bestimmt. Für die C—C-Wechselwirkung kann die Abstandsabhängigkeit dieser Funktionen semiempirisch bestimmt werden. Dagegen wird ein fester C—H-Abstand angenommen, so daß konstante Werte für die entsprechenden Integrale in $E(R)$ eingehen. Die Resultate sind in den meisten Fällen in sehr guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Einleitung

In der Theorie der chemischen Bindung haben sich schon früh zwei wesentlich verschiedene Standpunkte herausgebildet: die MO- (molecular orbital) Näherung und die VB- (valence bond) oder HL- (Heitler-London) Methode. Das MO-Verfahren weist bei völligem Verzicht auf das chemische Bild mathematische Vorteile auf (orthogonale Orbitale) und wurde in den letzten Jahren fast ausschließlich angewandt. Die VB-Näherung ist dagegen für den Chemiker anziehender und ermöglicht auch Aussagen über chemische Reaktionen (Aktivierungs-Energie). Will man jedoch zu einem wirklichen Verständnis der chemischen Bindung kommen, kann man es sich nicht leisten, den einen oder andern Standpunkt zu ignorieren; beide Methoden ergänzen einander. Außerdem sind die wegen der

* Work supported by the Swiss National Foundation.

Kompliziertheit der Probleme notwendigen Vernachlässigungen im MO-Verfahren mindestens so einschneidend wie in der VB-Methode.

In der vorliegenden Arbeit soll die Theorie der Molekülbildung vom Standpunkt der VB-Methode (Heitler, London, Rumer *et al.* [1, 2]) auf eine Reihe von *Kohlenwasserstoffen* angewendet werden. Die Wechselwirkung von Atomen in *bestimmten Quantenzuständen* wird in Funktion ihrer Abstände mit Störungstheorie in 1. Ordnung berechnet. Da die 4-Wertigkeit von Kohlenstoff im wesentlichen auf dem angeregten Zustand 5S beruht, wird nur dieser Term berücksichtigt. Das bedeutet natürlich nicht, daß das C-Atom vor der Molekülbildung in dieses Niveau angeregt werden muß [3, 4].

Bei der Berechnung der Bindungsenergien mit der HL-Methode stößt man auf eine charakteristische Schwierigkeit: wegen der Nichtorthogonalität der Atomorbitale tritt im Energieausdruck eine riesige Zahl von Austausch- und Überlappungsintegralen auf. Diese werden üblicherweise bis auf die Beiträge von einfachen Elektronen-Transpositionen vernachlässigt. Nun geben zwar die höheren Austausch-Terme für mittlere und große Abstände einzeln nur kleine Beiträge [5], sind jedoch derart zahlreich, daß man nicht von vorneherein hoffen darf, der Fehler aus dieser Näherung sei klein. Diese scheinbare Inkonsistenz ist in der Literatur unter dem ominösen Ausdruck „Nichtorthogonalitäts-Katastrophe in der HL-Theorie“ bekannt. Mizuno u. Izuyama konnten jedoch zeigen, daß diese Schwierigkeit nie auftritt [6]. Das Weglassen aller Überlappungen kompensiert näherungsweise immer den Fehler, der von der Vernachlässigung der höheren Austausch-Integralen herrührt. Kritik an der Theorie in diesem Sinne [7, 8] ist deshalb nicht stichhaltig [9].

Die Coulomb- und Austauschintegrale der C–C- und der C–H-Wechselwirkung wurden schon in früheren Arbeiten semiempirisch bestimmt, da kaum Hoffnung besteht, sie direkt aus den Wellenfunktionen der Atome zu berechnen [10]. Kohlenwasserstoffe sind für diesen Zweck besonders geeignet, da die gleichen Integrale in verschiedenen Kombinationen in vielen Verbindungen vorkommen. Bis jetzt waren die folgenden Approximationen üblich:

- a) Vernachlässigung der Nichtnachbar-Wechselwirkungen.
- b) Die Berechnungen bezogen sich nur auf die Potentialminima und die C–C-Abstände wurden in allen Verbindungen gleichgesetzt.
- c) Nur Zweier-Elektronenaustausche konnten berücksichtigt werden.
- d) In der Behandlung komplizierterer Moleküle wurden häufig nur einige wenige Valenzstrukturen in Betracht gezogen.

In dieser Arbeit werden nun alle aufgeführten Näherungen bis auf Punkt c) fallengelassen: bei den zyklischen Verbindungen berechnen wir die volle Wechselwirkung, auch zwischen *Nicht-Nachbarn*. Außerdem wird immer der *vollständige Satz* linear unabhängiger Valenzstrukturen verwendet.

Die *Abstandsabhängigkeit* der Integrale zur Kohlenstoff-Kohlenstoff-Wechselwirkung wird halbempirisch bestimmt. Eine wesentliche Hilfe ist die Form der Nichtnachbar-W.W., die sich als stark *abstoßend* erweist.

Die Resultate sind die Folgenden: neben den *Bindungsenergien*, die bisher fast ausschließlich Gegenstand der Berechnungen waren, können nun auch die *Atomabstände* für C–C aus den Minima der Potentialkurven ermittelt werden. Wir können damit die verschiedenen Bindungslängen der Einfach-, Doppel- und

Dreifachbindung C—C, C=C und C≡C erklären. Sogar die bevorzugte dreidimensionale Struktur gewisser Ringverbindungen läßt sich qualitativ verstehen. Die theoretischen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Untersucht wurden die Ringe Benzol, Cyclohexan, Cyclopentan und Cyclobutan, einige lineare Kohlenwasserstoffe wie z. B. Butadien und die einfachen Verbindungen C_2H_{2n} , $n = 1, 2, 3$.

Bindungsenergie von Benzol C_6H_6

Unmittelbarer Ausgangspunkt zur Berechnung von Molekül-Bindungsenergien nach der Methode der Valenzstrukturen [1, 2] ist das lineare System der Bindungsgleichungen. Werden nur Elektronen-Transpositionen berücksichtigt und alle Überlappungs-Integrale vernachlässigt (vgl. dazu Bemerkung in der Einleitung), ergibt sich als Lösbarkeitsbedingung:

$$\left| \left(E - C + \sum_{a,b} (AB) t_{ab} \right) \varphi_i \right| = 0, \quad i = 1 \dots n. \quad (1)$$

Summiert wird über alle Atompaare A, B. Die φ_i bilden einen vollständigen Satz von linear unabhängigen Valenzstrukturen, Spinwellenfunktionen zum Gesamtspin Null, mit lokalisierten Bindungen (d. h. antiparallelen Spinpaaren) zwischen je zwei Atomen A, B, ... Diese Bindungen werden graphisch durch Valenzpfeile symbolisiert.

$C = C_{ab} + C_{ac} + \dots$ ist das totale Coulomb-Integral, (AB) das Austausch-Integral zwischen A und B:

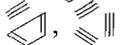
$$(AB) = (u_a u_b \dots V T_{ab} u_a u_b \dots), \quad (2)$$

Unter den Bahnwellenfunktionen u_a, u_b, \dots der Atome sind im Falle von Kohlenstoff diejenigen des Terms 5S zu verstehen (vgl. Einleitung). T_{ab} vertauscht irgend ein Valenzelektron von A mit einem solchen von B. Die Summe aller dieser Vertauschungen ergibt den Operator t_{ab} . Er erzeugt aus den φ_i Linearkombinationen von Valenzstrukturen, welche immer auf die einmal gewählte Basis zurückgeführt werden können [2].

E und V bezeichnen die Bindungsenergie des Systems und die Störung (reine Coulomb-Wechselwirkung verschiedener Atome).

Um das Gleichungssystem (1) auf die zyklische Verbindung Benzol praktisch anwenden zu können, sind weitere Annahmen erforderlich: Wir denken uns nur die C—C-Bindungen beweglich und die H-Atome fest an „ihre“ C-Atome gebunden. Jedes CH-Radikal wird also als 3-valentiges „Atom“ aufgefaßt. Damit verkleinert sich die Zahl der Valenzstrukturen drastisch von über 3000 auf nurmehr 34. Das Vorgehen ist gerechtfertigt, da die CH-Energie verglichen mit der C—C-Energie relativ groß ist.

Es sollen nun *alle* Strukturen in die Rechnung einbezogen werden. In früheren Approximationen wurde der Ring dagegen meistens zu einem 6-Elektronen-System vereinfacht, für das 5 kanonische Strukturen (2 Kekulé und 3 Dewar) existieren. Ein Ring lokalisierter Einfachbindungen wurde als fest angenommen [3].

In der vollständigen Basis der 34 Valenzstrukturen kommen neben den ge-läufigen Strichbildern  (Kekulé) und  (Dewar) eine große Zahl mehr oder weniger „exotischer“ Strukturen wie  und  vor. Die Dimension des Säkularproblems läßt sich aber mit Hilfe der Punktsymmetrie des Moleküls (D_{6h}) auf 8 reduzieren.

Berechnung der Bindungsenergie

Aus Symmetriegründen läßt sich der Operator in (1) wie folgt schreiben:

$$\sum_{a,b} (AB) t_{ab} = X \cdot T_x + Y \cdot T_y + Z \cdot T_z.$$

Hier bedeuten

$$T_x = t_{ab} + t_{bc} + t_{cd} + t_{de} + t_{ef} + t_{fa}$$

$$T_y = t_{ac} + t_{bd} + t_{ec} + t_{fd} + t_{ae} + t_{fb}$$

$$T_z = t_{ad} + t_{eb} + t_{fc}.$$

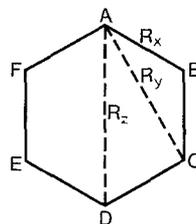


Fig. 1

In der üblichen Notation nennen wir das Austauschintegral zwischen Kohlenstoff-Atomen (genauer: zwischen CH-Gruppen) (CC) (R). X , Y und Z sind seine Werte für die Abstände R_x , R_y und R_z (Fig. 1). Sei $C_{CC}(R)$ das entsprechende Coulombintegral. Beide Integrale werden also explizit als Funktionen des Atomabstandes R betrachtet. Sie sollen zudem für mittlere und große R stets *negativ* sein [10].

Die Säkulardeterminante (1) wird durch Anwendung der Austausch-Operatoren t_{ab} , t_{ac} , ... auf die Valenzstrukturen φ_i erhalten:

$$\det((E - C) \delta_{ik} + a_{ik} \cdot X + b_{ik} \cdot Y + c_{ik} \cdot Z) = 0 \quad i, k = 1 \dots 8 \quad (3)$$

a_{ik} , b_{ik} und c_{ik} sind ganzzahlige Faktoren. Erste Anhaltspunkte über den Verlauf von (CC) (R) ergeben sich durch Einsetzen wachsender Verhältnisse Y/X und Z/X in die Determinante (3) nach Division der Zeilen durch X . Wir setzen $(E - C)/X = \alpha$, eine Zahl, die für das stabile Molekül *positiv* sein muß. Die höchste Lösung von (3) für α entspricht also offensichtlich dem Grundzustand des Moleküls, wir nennen sie deshalb $\alpha_g(Y/X, Z/X)$. Diese Funktion ist in Fig. 2 für drei Werte von Z/X dargestellt; aus ihrem Verlauf ist der Charakter der Nichtnachbar-Wechselwirkung unmittelbar ersichtlich: Nicht verschwindende Y und Z geben *stark abstoßende* Beiträge zur Bindungsenergie. Es wird sich herausstellen, daß bei vernünftigen Werten von X nur die Kurve $Z/X = 0$ eine Rolle spielt, da schon $Y = (CC)(R_y)$ praktisch Null sein muß.

Betrachten wir kurz den Spezialfall $Y = Z = 0$, also vorläufige Vernachlässigung der Nichtnachbar-Austauschwechselwirkung. Auch die entsprechenden Coulomb-Integrale C_{ac} , C_{bd} ... sollen verschwinden. Dies war eine übliche Näherung bei früheren Rechnungen. Wir erhalten $\alpha_g(0, 0) = \alpha_g^0 = 7,79^1$. Für die volle

¹ Für die Berechnungen wurde ein Computer IBM 360-40 benutzt.

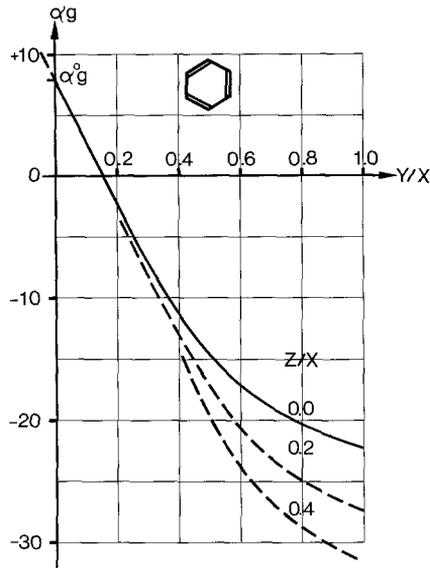


Fig. 2

Bindungsenergie müssen natürlich die additiven Beiträge der CH-Gruppen und die Anregungsenergie von 5S , $\varepsilon = 4,16$ eV, berücksichtigt werden:

$$E = \alpha_g^0 \cdot X + 6(C_{CC} + C_{CH}) + 6(CH) + 6\varepsilon. \quad (4)$$

Die Größen in (4) sind zuerst von Heitler [10] halbempirisch unter Benutzung der experimentell bekannten Dissoziationsenergien einfacher Kohlenwasserstoffe zur Anpassung der Integrale bestimmt worden. Es wurde allerdings nicht berücksichtigt, daß die C–C-Abstände von $1,20 \text{ \AA}$ im Falle der Dreifachbindung bis $1,55 \text{ \AA}$ für die Einfachbindung variieren.

Heitler erhielt folgende Werte für die Integrale (in eV): $X = (CC) = -3,80$, $(CH) = -2,75$, $C_{CC} = -1,90$, $C_{CH} = -3,35$. Eingesetzt in (4) wird die Bindungsenergie von Benzol $-52,7$ eV. Demgegenüber ist der experimentelle Wert -58 eV.

Angesichts der vielen Näherungen darf die Übereinstimmung als ziemlich befriedigend bezeichnet werden.

Die Auswertung der Determinanten (3) unter Berücksichtigung der vollen Wechselwirkung, also auch der *Nichtnachbarn*, gibt uns eine Möglichkeit, die Methode von Heitler [10] zu verbessern und über die bloße Berechnung der Bindungsenergie hinauszugehen. Die oben angegebenen Werte für die Integrale sind gewissermaßen für einen mittleren Gleichgewichtsabstand der Atome gültig. Wir werden nun aber bei (CC) und C_{CC} die Abstandsabhängigkeit *semiempirisch* bestimmen. Die in allen Kohlenwasserstoffen praktisch gleichen C–H-Abstände lassen wir fest, so daß konstante Werte für die betreffenden Integrale genügen.

Für weitere Ringverbindungen berechnen wir nun die Funktionen α_g . Mit ihrer Hilfe lassen sich sowohl die *Bindungsenergien* als auch die *Atomabstände* R_x durch geeignete Wahl von $(CC)(R)$ und $C_{CC}(R)$ anpassen. Um eine praktisch eindeutige

Lösung zu erhalten, genügen unter gewissen Einschränkungen die Daten von *drei* Verbindungen; wir haben neben *Benzol Cyclobutan* (C_4H_8) und *Cyclopentan* (C_5H_{10}) gewählt. Es ist jedoch keineswegs trivial, daß Energien und Abstände gut angepaßt werden können. Aus Gründen, die wir im nächsten Abschnitt anführen werden, ist eine perfekte Übereinstimmung tatsächlich unmöglich. Es muß schon als Erfolg der Theorie gewertet werden, daß weitgehende Anpassung erzielt werden konnte.

Die Rechnungen für C_5H_{10} und C_4H_8 führen zu ähnlichen Ergebnissen wie bei Benzol. Beide Ringe behandeln wir zunächst als *ebene*, reguläre Polygone, in denen die CH_2 -Radikale als 2-valentige „Atome“ aufgefaßt werden.

Die Faktoren $\alpha_g(Y/X)$, welche wieder die Energie wesentlich bestimmen, nehmen linear mit Y/X ab (Abstoßung von Nichtnachbarn, vgl. Fig. 2). Vernachlässigt man in erster Näherung die Nichtnachbar-W.W. ($Y=0$), so findet man unter Verwendung der Integrale von Heitler (S. 7):

$$C_5H_{10} : E = -58,8 \text{ eV} \quad (-60,5 \text{ eV})$$

$$C_4H_8 : E = -53,0 \text{ eV} \quad (-48,5 \text{ eV}).$$

In Klammern stehen die experimentellen Werte. Die Übereinstimmung ist, wenigstens bei C_5H_{10} , recht gut. Die zu große Bindungsenergie von Cyclobutan läßt vermuten, daß hier der Abstoßungseffekt diametral liegender Atome wirksam werden muß. Wir erwarten deshalb nichtverschwindende Y -Werte bei Cyclobutan.

Die Integrale (CC) (R) und $C_{CC}(R)$

Wir setzen voraus, daß diese Funktionen für mittlere und große Abstände stets negative Werte annehmen. Zudem müssen die Minima von der Größenordnung der Heitlerschen Zahlen sein (S. 7), da sich andernfalls Widersprüche zu seinen Resultaten ergeben würden. Diese Bedingungen garantieren bereits die Eindeutigkeit der Lösung.

In einem ersten Schritt zeichnet man sich ein Paar von Versuchsfunktionen auf, deren ungefähre Verlauf vor allem durch die α_g der drei Ringe Benzol, Cyclobutan und Cyclopentan nahegelegt wird. Damit lassen sich die Potentialkurven $E(R_x)$ für alle drei Verbindungen berechnen. Zu jedem Wert von R_x gehören bei Benzol zwei Quotienten Y/X und Z/X , bei den beiden andern Ringen je ein Y/X . Diese werden der *Versuchskurve* (CC) (R) entnommen und bestimmen ihrerseits den zugehörigen Funktionswert von α_g (bei Benzol nach Fig. 2). Zusammen mit den additiven Beiträgen des Coulomb-Integrals und der Radikale ergibt sich die Bindungsenergie. Die Gleichgewichtsabstände sind durch die Minima der Kurven $E(R_x)$ definiert. Bis zur optimalen Übereinstimmung mit der Erfahrung müssen (CC) (R) und $C_{CC}(R)$ schrittweise verbessert werden.

Die Integrale der bestmöglichen Approximation zeigt Fig. 3. Die nebenstehende Tabelle vergleicht die Bindungsenergien und Atomabstände, welche mit diesen Kurven gewonnen wurden, mit den exp. Daten. Wir sehen, daß die Bindungsenergien gegenüber den Ergebnissen der alten Näherung (S. 7, 8) beträchtlich verbessert werden konnten und die Gleichgewichtsabstände der Radikale bis auf ca. 1% mit der Erfahrung übereinstimmen.

	C_6H_6	C_5H_{10}	C_4H_8
E^{th}	-55,3	-60,7	-49,0
E^{exp}	-58,0	-60,5	-48,5
R_x^{th}	1,405	1,50	1,575
R_x^{exp}	1,395	1,52	1,56

(Werte in eV resp. Å)

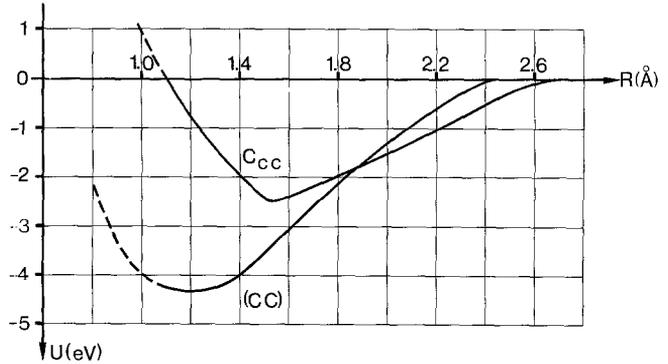


Fig. 3

Die Funktionen von Fig. 3 stellen allerdings nur sehr angenähert die Integrale C und (AB) dar, wie sie ursprünglich im vorigen Abschnitt definiert wurden. Hier handelt es sich eigentlich um die Wechselwirkung ganzer Radikale, CH im Falle von Benzol, CH_2 bei den beiden andern Ringen. Daß man in beiden Näherungen die gleichen Funktionen benutzen kann, ist nicht von vornherein selbstverständlich. Tatsächlich weicht bei *Cyclopentadien* (C_5H_6), wo beide Radikale vorkommen, die Energie um ca. 20% vom richtigen Wert ab.

Wir wenden uns nun einer zusätzlichen Prüfung der Integrale zu, nämlich der *Planarität* von Ringverbindungen.

Nicht-planare Systeme

Bei einigen zyklischen Kohlenwasserstoffen sind nicht-planare räumliche Anordnungen der C-Atome energetisch günstiger, z. B. beim Cyclohexan (C_6H_{12}). Vor allem zwei Effekte sind dafür verantwortlich:

1. Bei ebenen Ringen ist der Valenztetraeder i.a. deformiert, was eine beträchtliche Spannung im Molekül erzeugt. In unseren Rechnungen zeigen sich aber keine Richtungseigenschaften der Valenzen (nur $^5S!$). Diese ergeben sich erst, wenn mehrere Atomterme von Kohlenstoff kombiniert werden, z. B. 3P mit 5S [11], oder wenn man höhere Austausch-Terme berücksichtigt [12].

2. In unserer Theorie ist eine eventuelle Nichtplanarität, z. B. von C_6H_{12} , allein eine Konsequenz der Nichtnachbar-Wechselwirkung, d. h. sie folgt aus der Funktion α_g sowie aus der Form von Coulomb- und Austauschintegral. Für andere räumliche Strukturen (mit i.a. niedrigeren Symmetrien) berechnen wir die zugehörigen Funktionen α_g und daraus die Bindungsenergien. Die möglicherweise tieferliegenden neuen Gleichgewichtszustände werden durch das Zusammenwirken von Coulomb-Anziehung und Austausch-Abstoßung bestimmt.

Bei Sechser-Ringen können die Winkel des freien Valenztetraeders von je $109,5^\circ$ in zwei nicht-planaren Strukturen, dem sog. „Sessel“ und der „Wanne“, realisiert werden. Anschaulich gehen beide aus der ebenen Form ($\propto CCC \equiv \varphi = 120^\circ$) durch Faltung des Ringes unter stetiger Verkleinerung von φ hervor. Im folgenden vergleichen wir den Einfluß dieser Deformation auf die Bindungsenergie in den Fällen Benzol und Cyclohexan.

Die Bindungsenergie ist nun in Funktion von φ , mit dem Nachbarabstand R_x als Parameter, zu berechnen. Für jedes R_x erhalten wir so eine Kurve $E(\varphi, R_x)$, die ihr Minimum bei einem bestimmten Winkel $\varphi_{\min}(R_x)$ annimmt. Die Ergebnisse werden besonders anschaulich, wenn diese Minimalenergien für alle R_x mit der Potentialkurve des ebenen Moleküls verglichen werden. Dies zeigt Fig. 4 (Benzol) und Fig. 5 (Cyclohexan).

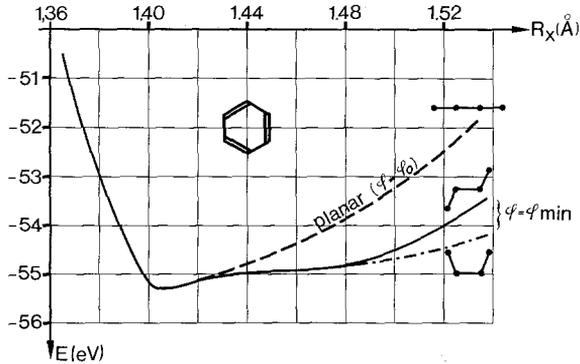


Fig. 4

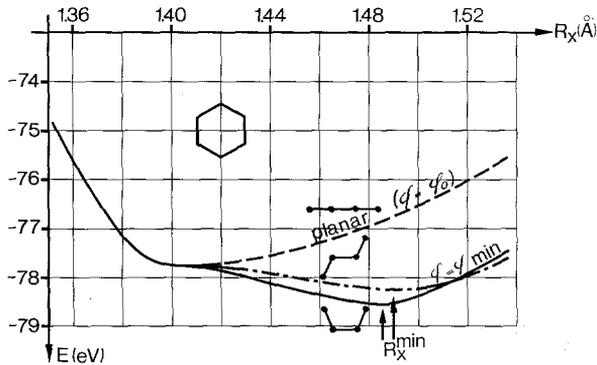


Fig. 5

Wir sehen, daß bei C_6H_6 die tiefste Energie im ebenen Molekül angenommen wird; infolge der starren Doppelbindungen ist Benzol tatsächlich streng eben. Wesentlich anders ist dagegen die Situation bei Cyclohexan. Dreierlei ist hier bemerkenswert: 1. Sessel und Wanne sind wirklich stabiler als das ebene Molekül für irgend ein R_x . – 2. Der Gleichgewichtsabstand hat sich von 1,41 Å (planar) nach 1,49 Å (Sessel) verschoben. Das ist sehr befriedigend, geben die Messungen doch 1,53 Å. – 3. Als Bindungswinkel φ erhalten wir fast genau $109,5^\circ$. Cyclohexan ist in Wirklichkeit auch frei von Winkelspannungen [13]. Nach der Erfahrung liegt allerdings der Sessel um ca. 0,25 eV tiefer als die Wanne; hier ist es gerade umgekehrt. Derart kleine Energiedifferenzen sind aber außerhalb der Genauigkeit der Theorie. Es ist jedoch offensichtlich, daß die Nichtnachbar-W.W. für die

Nichtplanarität eines Ringes ebenso verantwortlich ist wie die Tetraeder-Struktur der Kohlenstoff-Valenzen.

Cyclohexan „klappt“ bereits bei Zimmertemperatur rapide von der Sesselform zu ihrem Spiegelbild um [13]. Die quasistabile Wanne ist durch eine Potentialbarriere vom Sessel getrennt. Für diese Energieschwelle erhält man eine Majorante, nennen wir sie ΔE , wenn eine *hypothetische* Übergangsform angenommen wird: der Sessel werde zur Wanne, indem seine „Lehne“ auf die andere Seite klappt [13]. – Wir fassen die Ergebnisse für Cyclohexan in der folgenden Tabelle zusammen:

C_6H_{12}	E_{Sessel}	E_{Wanne}	$(R_x)_{\text{min}}$	φ_{min}	$\Delta E(\text{Sessel} \leftrightarrow \text{Wanne})$
Theorie	-78,3 eV	-78,6 eV	1,49 Å	109,5°	~0,9 eV
Experiment	-73,3 eV	-73,0 eV	1,53 Å	109,5°	~0,5 eV

Entsprechende Rechnungen bei Cyclopentan und Cyclobutan entscheiden in beiden Fällen zugunsten der *ebenen* Form. Die schwache Nichtplanarität der Ringe beruht hauptsächlich auf der Abstoßung von H-Atomen *verschiedener* Radikale. Insbesondere ist Cyclopentan praktisch frei von Winkelspannungen ($\varphi = 108^\circ$!).

Lineare Verbindungen

Nach den Ergebnissen der letzten Abschnitte liegt es nahe, die Untersuchung auf einfache lineare Ketten auszudehnen und so die Gültigkeit der beiden Integrale strenger zu prüfen. Zunächst sollen die folgenden Strukturen betrachtet werden:

- a) 1,3-Butadien C_4H_6 : $(CH_2) \xrightarrow{R_x} (CH) \xrightarrow{R_y} (CH) \xrightarrow{R_x} (CH_2)$,
 b) 1,2-Butadien C_4H_6 : $(CH_3) \text{---} (CH) \text{=} (C) \text{=} (CH_2)$,
 c) 1-Buten C_4H_8 : $(CH_3) \text{---} (CH_2) \text{---} (CH) \text{=} (CH_2)$.

Im Einklang mit den Näherungen bei den zyklischen Verbindungen werden wieder ganze Atomgruppen als Bausteine der Moleküle angenommen, um die Zahl der Valenzstrukturen in Grenzen zu halten. Die Radikale sollen auf *Geraden* liegen und die Abstände so variiert werden, daß Einfach- resp. Doppelbindungen unter sich stets gleich lang bleiben. Die Bindungsenergie ist also einfach eine Funktion von R_x und R_y .

In Wirklichkeit sind die Ketten etwas geknickt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß Bindungswinkel kleiner als 180° aus den gleichen Gründen stabilere Zustände ergeben würden, die für die Nichtplanarität von C_6H_{12} verantwortlich sind. Linearität ist hier eine erste Näherung. – Die nachfolgende Tabelle erlaubt einen Vergleich der Theorie mit der Erfahrung. Der Unterschied zwischen Einfach- und Doppelbindungslänge erscheint sehr schön, und die Fehler in den Energien liegen unterhalb von 2,3%.

	1,3-Butadien		1,2-Butadien		1-Buten	
	Theorie	Experiment	Theorie	Experiment	Theorie	Experiment
E	-41,7 eV	-42,1 eV	-42,0 eV	-41,6 eV	-48,9 eV	-47,8 eV
R_x	1,45 Å	1,46 Å	1,47 Å	1,48 Å	1,48 Å	1,50 Å?
R_y	1,36 Å	1,35 Å	1,36 Å	1,33 Å	1,36 Å	1,34 Å?

Zum Schluß untersuchen wir noch die einfachsten Kohlenwasserstoffe der Formel C_2H_{2n} , $n = 1, 2, 3$ [10, 14]. Was deren Dissoziationsenergien betrifft, konnte von Heitler [10] mit Hilfe von angepaßten Integralen eine ausgezeichnete Übereinstimmung erreicht werden. Diese Integrale waren Konstante (vgl. S.) und die Bindungslängen standen nicht zur Diskussion.

Für die C–C-Wechselwirkung führen wir nun wieder unsere Funktionen (CC)(R) und $C_{CC}(R)$ von Fig. 3 ein und halten nur den C–H-Abstand fest. Die bis jetzt verwendete Näherung, die Atome durch Radikale CH, ... zu ersetzen, ist sicher dem Problem nicht mehr angemessen. Die Rechnungen bleiben aber einfach, wenn statt dessen die H-Atome in jeder CH_2 - (CH_3 -) Gruppe wie *ein* Atom mit zwei (drei) parallelen Spins behandelt werden.

Für die Dissoziationsenergien der Moleküle und für die Bindungslängen C–C, C=C, $C\equiv C$ ergeben sich die Werte der untenstehenden Tabelle. Die Resultate der Anpassung von Heitler stehen in Klammern. $\Delta E = E_{\min} - E(R^{\text{exp}})$ ist die Energiedifferenz zwischen dem Minimum der Potentialkurven $E(R)$ und der Energie für den experimentell bestimmten Atomabstand R^{exp} .

	C_2H_2		C_2H_4		C_2H_6	
	Theorie	Exp.	Theorie	Exp.	Theorie	Exp.
E (eV)	-17,5 (-17,0)	-17,0	-23,8 (-23,7)	-23,5	-28,9 (-29,1)	-29,1
R (Å)	1,30 (-)	1,206	1,345 (-)	1,337	1,38 (-)	1,53
ΔE (eV)	~ 0,3 (-)	-	~ 0 (-)	-	~ 0,7 (-)	-

Die Übereinstimmung in der Energie ist sehr gut. Die Bindungslängen erscheinen in der richtigen Reihenfolge ($R_{C_2H_2} < R_{C_2H_4} < R_{C_2H_6}$), weichen jedoch mit Ausnahme von C_2H_4 ziemlich stark von den richtigen Werten ab. Es zeigt sich aber, daß die Energiekurven im Gegensatz zu denjenigen der zyklischen Verbindungen sehr flach verlaufen. Opfert man etwas Genauigkeit in der Energie, ergeben sich korrekte Distanzen. Dies wird durch die Größe ΔE illustriert, die in keinem Fall mehr als 2–3% der totalen Energie ausmacht.

Zwei weitere Punkte müssen beachtet werden: Die Integrale (CC)(R) und $C_{CC}(R)$ sind graphisch gegeben. Die Lagen der Energieminima hängen aber außerordentlich empfindlich von diesen Funktionen ab. Es ist deshalb kaum möglich, die Potentialkurven mit der großen Genauigkeit zu berechnen, welche für eine exakte Bestimmung der Minima notwendig wäre. Zudem muß daran erinnert werden, daß (CC)(R) und $C_{CC}(R)$ aus der Wechselwirkung von Radikalen hergeleitet wurden, hier jedoch auf die bloße C–C-Wechselwirkung angewendet werden.

Schlußbemerkungen

Mit den beiden angepaßten Integralen $(CC)(R)$ und $C_{CC}(R)$ lassen sich offensichtlich die Bindungsenergien und die Bindungsabstände verschiedener Kohlenwasserstoffe recht gut verstehen. Die Unterschiede in den Bindungslängen von $C-C$, $C=C$ und $C\equiv C$ ergeben sich richtig und selbst feinere Details, wie die Nichtplanarität von Cyclohexan, können qualitativ erklärt werden.

Daß unsere Resultate mit der Erfahrung nicht völlig übereinstimmen, darf angesichts der zum Teil doch recht groben Näherungen nicht verwundern. Es ist im Gegenteil bemerkenswert, daß nur zwei Funktionen genügen, um so verschiedenartige Moleküleigenschaften zu erklären. Es ist jedoch plausibel anzunehmen, daß mindestens einige der Vernachlässigungen ihren Niederschlag in den angepaßten Integralen gefunden haben.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Heitler, möchte ich an dieser Stelle für seine Anregungen und sein stetes Interesse an meiner Arbeit herzlich danken.

Literatur

1. Heitler, W., London, F.: Z. Physik **44**, 455 (1927).
2. — Rumer, G.: Z. Physik **68**, 12 (1931).
3. — Int. Journal of Quantum Chemistry **1**, 13–36 (1967).
4. — Arkiv för Fysik **10**, 13 (1955).
5. Bärlocher, M. A.: Helv. chim. Acta **43**, 3 (1960).
6. Mizuno, Y., Izuyama, T.: Prog. theoret. Physics Kyoto **22**, 3 (1959).
7. Inglis, D. R.: Physic. Rev. **46**, 135 (1934).
8. McWeeny, R.: Proc. Roy. Soc. (London) A **223**, (1954).
9. Van Vleck, J. H.: Physic. Rev. **49**, 232 (1936).
10. Heitler, W.: Helv. chim. Acta **38**, 5 (1954).
11. Nordheim-Pöschl, G.: Ann. Physik **26**, 258 (1936).
12. Artmann, K.: Z. Physik **137**, 137 (1954).
13. Lambert, J. B.: Scientific American **1**, (1970).
14. Hellmann, H.: Z. Physik **82**, 192 (1933).

Dr. P. Raeber
Institut für Theoretische Physik
der Universität Zürich
CH-8001 Zürich, Schönberggasse 9