

Cyanamid European Research Institute, Cologne-Genf

Zum Valenzwinkelproblem einfacher Moleküle

Von

HANS-HERBERT SCHMIDTKE

Der kürzlich von HANSEN [4] in dieser Zeitschrift gemachte Versuch, die Molekülgestalt von Hydriden im Rahmen der Theorie der Spinvalenz mit gruppentheoretischen Mitteln zu erklären, ist in Verbindung mit den Walshschen Regeln [9] und den in diesem Zusammenhang erschienenen Arbeiten [1, 2, 6 bis 8] sehr interessant. HANSEN geht von der Annahme aus, daß der Grundzustand eines Moleküls totalsymmetrisch und daß dessen Spinrentartung möglichst klein ist. Diese Forderung ist, wie man zunächst denken könnte, nicht die Aussage des JAHN-TELLER-Theorems [5], das zur Erzeugung eines stabilen Moleküls nur eine Bahnenartung seines Grundzustandes verbietet und ausdrücklich lineare Moleküle von der Regel ausnimmt. Die Gültigkeit der oben erwähnten Annahme ist durch die meisten bekannten Hydride vom Typ AH_n experimentell gesichert. Eine Ausnahme stellt das NH_2 -Radikal dar, dessen Grundzustand ein 2B_1 ist [3] und für das die hier diskutierte Methode infolge ihrer Voraussetzung zu keinem Ergebnis führen kann. Das gleiche trifft zu für hypothetische Moleküle wie LiH_2 (${}^2\Sigma_u^+$) oder BeH_3 , BH_3^+ (${}^2E'$), deren Grundzustand nach WALSH in Klammern angegeben ist und die von ihm linear bzw. planar vorausgesagt werden. Dagegen sollten die Moleküle OH_3 (${}^2A_1'$) und FH_3 (${}^1A_1'$) nach der gruppentheoretischen Methode ebene Struktur (Symmetrie D_{3h}) besitzen, wie es auch nach den Walshschen Regeln zu erwarten ist, nach denen Moleküle vom Typ AH_3 mit mehr als neun Valenzelektronen planar sein sollten. Bemerkenswert ist der Fall CH_2^+ . Nach den MO-LCAO-Rechnungen, die wir [6] im Anschluß an die Walshschen Arbeiten mit dem Ziele einer theoretischen Fundierung ihrer Grundannahmen durchgeführt haben, sollte CH_2^+ mit seinen fünf Valenzelektronen im Grenzfall noch lineare Struktur besitzen. Nach WALSH ist dieses Molekül, ebenso wie BH_2 , gewinkelt. Die Hansensche Methode liefert ein lineares Molekül, wenn man im Rahmen der Theorie der Spinvalenz von der Konfiguration $(2s)^2(2p)$ für das „Zentralatom“ C^+ ausgeht, und eine gewinkelte Struktur, wenn die Konfiguration $(2s)(2p)^2$ zugrunde gelegt wird. Letztere Möglichkeit dürfte energetisch günstiger sein, da bekanntlich, analog zur Erklärung der tetraedrischen Struktur von CH_4 , von der angeregten Kohlenstoffkonfiguration sp^3 (5S_u) auszugehen ist.

Bei Übergang zu höheren Molekeln mit komplizierterem Kerngerüst wie A_2H_n oder mit umfassenderer Elektronenstruktur, etwa den Nihthydriden AB_2 , liefert die gruppentheoretische Methode zunehmend schlechtere Ergebnisse. Wie schon HANSEN [4] zeigt, führt seine Methode bei Molekülen vom Typ A_2H_n in einigen Fällen zu mehrdeutigen Ergebnissen, im Falle des H_2O_2 liefert sie eine lineare Struktur für den Grundzustand anstelle der experimentell ermittelten

Symmetrie C_2 . Wie man in gleicher Weise leicht zeigen kann, ergeben die Moleküle NO_2 , NO_2^- und O_3 schon für lineare Struktur nach der Ausreduktion identische Darstellungen für das Gesamtsystem, wenn man für die beiden Sauerstoffatome 3P_g -Grundzustände annimmt. Diese Moleküle sollten also nach HANSEN gestreckte Konfiguration haben. Tatsächlich sind sie jedoch gewinkelt und haben totalsymmetrische Zustände, nämlich 2A_1 für NO_2 und 1A_1 für NO_2^- , O_3 oder SO_2 [8, 9]. Der Grund für das Versagen der gruppentheoretischen Methode für diese Fälle liegt an ihren Voraussetzungen. Einmal wird die Theorie der Spinvalenz, die ein Ausfluß der Heitler-Londonschen Berechnung des Wasserstoffmoleküls ist, für größere Molekel in zunehmendem Maße unbrauchbar, da schon die Wahl der atomaren Grundzustände in den Teilmolekeln unsicher und in vielen Fällen ein einfaches Valenzstrichschema nicht mehr gegeben ist. Zum anderen ist die anfangs gemachte Annahme, daß der Grundzustand des Moleküls totalsymmetrisch ist, bei komplizierten Elektronensystemen nicht mehr berechtigt, bei denen es zu verschiedenen Anordnungen niedriger und höherer Symmetrie kommen kann, die als Grundzustand auch andere eindimensionale Terme haben können. Trotzdem bleibt es interessant zu sehen, wie gut die gruppentheoretische Methode von HANSEN in der Lage ist, die Symmetrieverhältnisse im Falle einfacher, stabiler Molekeln ohne Rechnung zu erklären.

Literatur

- [1] BINGEL, W. A.: Jubiläumsband zu Ehren von R. S. MULLIKEN (Im Druck).
- [2] COULSON, C. A., and A. H. NEILSON: Discussions Farad. Soc. **35**, 71 (1963).
- [3] DRESSLER, K., and D. A. RAMSAY: J. chem. Physics **27**, 974 (1957). — Phil. Trans. A **251**, 553 (1959).
- [4] HANSEN, K. H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 353 (1963).
- [5] JAHN, H. A., and E. TELLER: Proc. Roy. Soc. A, **161**, 220 (1937).
- [6] SCHMIDTKE, H.-H., u. H. PREUSS: Z. Naturforsch. **16a**, 790 (1961).
- [7] SCHMIDTKE, H.-H.: Z. Naturforsch. **17a**, 121 (1962).
- [8] — Z. Naturforsch. **18a**, 496 (1963).
- [9] WALSH, A. D.: J. chem. Soc. **1953**, 2260 und folgende.

(Eingegangen am 29. November 1963)