

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Molekülstruktur in der Theorie der Spinvalenz I*

Von

KARL HEINZ HANSEN

Wie in der Theorie der Valenzstrukturen (KIMBALL 1940), so kann man auch in der Theorie der Spinvalenz ohne Rechnung, d. h. nur mit den Mitteln der Gruppen- und Darstellungstheorie, zu Aussagen über die Molekülstruktur von Verbindungen des Typs ML_n kommen. Die Ergebnisse für sog. 1A_1 -Moleküle werden angegeben und mit denen von KIMBALL verglichen.

Spin valence theory provides a basis for the group theoretical derivation of the structure of "ML_n-molecules". Results for molecules in a totally symmetrical ground state are compared with predictions of the valence bond method (KIMBALL 1940).

La théorie de la valence de spin permet de dériver les structures de molécules du type ML_n à l'aide de la théorie des groupes. Des résultats pour de molécules en état 1A_1 (totalement symétrique) sont comparés à ceux de la méthode de mésomérie (KIMBALL 1940).

A. Einleitung

In der Theorie der Valenzstrukturen (VB) ist es üblich, die $s, p, d \dots$ -Atom-eigenfunktionen für die Bildung von hybridisierten Bindungsfunktionen für das Zentralatom M in Verbindungen des Typs ML_n zur Verfügung zu stellen. KIMBALL hat im Jahre 1940 mit gruppentheoretischen Mitteln [5] untersucht, welche gemischten Funktionen unter bestimmten Bedingungen gebildet werden können. Die Forderung der Gleichwertigkeit von n Mischfunktionen führt zu den bekannten Aussagen über die Symmetrie der Anordnung von n Ligandenatomen L, z. B.:

$n = 2:$	sp	linear,	,	p^2	gewinkelt
$n = 3:$	sp^2	trigonal eben,	,	p^3	trigonale Pyramide
$n = 4:$	sp^3	Tetraeder,	,	sp^2d	tetragonal eben
$n = 6:$	sp^3d^2	Oktaeder.			

Nun ist die Theorie der Valenzstrukturen sinnvoll, wenn die Bindungsenergie des Moleküls groß ist, verglichen mit den Abständen der aus einer Atomkonfiguration (z. B. sp^3 des Kohlenstoffs) hervorgehenden Terme. Nur dann sind die zwischenatomaren Wechselwirkungen größer als die inneratomaren, so daß man die inneratomare Elektronenwechselwirkung (die für die Aufspaltung der Atomkonfigurationen in Atomterme verantwortlich ist) in nullter Näherung vernachlässigen kann. In diesem Fall kann man also „vergessen“, zu welchen Termen die Atome vor der Molekülbildung gehörten. Man baut dann das Molekül aus atomaren Fragmenten (den atomaren Einelektronenfunktionen) auf: die Molekülbildung bedeutet eine Revolution für die Atome, aus denen das Molekül aufgebaut wird.

* Auszugsweise vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozententagung, Freiburg i. Brsg., 27. – 30. 4. 1964 und der 8. I. C. C. C., Wien, 7. – 11. 9. 1964.

Statt dessen kann man das Molekül aus fertigen Atomen zusammensetzen. Man betrachtet dann die Molekülbildung als Evolution und baut die Molekülfunktionen aus den Termfunktionen (Mehrelektronenfunktionen) der Atome oder Linearkombinationen davon auf. Dies ist der Standpunkt der von HEITLER u. Mitarb. anfangs der dreißiger Jahre entwickelten Theorie der Spinvalenz [4]. Dieser Standpunkt ist bei Molekülen mit vergleichsweise kleinen Bindungsenergien (bzw. bei großen Kernabständen) sicher sinnvoll, vielleicht aber auch bei mittleren Bindungsenergien (Kernabständen).

Die Frage, ob man die Richtungseigenschaften der Valenzen auch im Rahmen der Theorie der Spinvalenz verstehen kann, ist damals von HEITLER selbst [4] dahingehend beantwortet worden, daß die für die Molekülbildung ausschlaggebenden Zustände des Zentralatoms M, also die Zustände mit maximaler Multiplizität $2S+1$ ($= n+1$, wenn n die Zahl der Ligandenatome ist), im allgemeinen nicht auch für die Molekülgestalt verantwortlich sind, sondern daß man dazu weitere Atomzustände (kleinerer Multiplizität) heranziehen muß. Wenn z. B. ein Zentralatom in einem kugelsymmetrischen $n+1S$ -Zustand (Kohlenstoff: $5S$, Stickstoff: $4S$)* von n Wasserstoffatomen umgeben ist, so sei die Energie des Moleküls unabhängig von den relativen Richtungen des Zentralatoms zu den n Wasserstoffatomen. VAN VLECK und SHERMAN [8] nennen aus diesem Grund die Theorie der Spinvalenz eine „non directional theory of valence“.

ARTMANN [1, 2], der diese Frage später wieder aufgriff, konnte jedoch mittels einfacher Rechnungen zeigen, daß die den Zuständen maximaler Multiplizität entsprechenden Funktionen durchaus Richtungseigenschaften aufweisen, so daß man unter Verwendung des Prinzips der maximalen Überlappung (mit den Ligandenatomen) bei Zentralatomen mit s - und p -Valenzelektronen die richtige Molekülgestalt bekommt.

In dieser Zeitschrift [3] ist nun kürzlich versucht worden, im Rahmen der Theorie der Spinvalenz, ohne Rechnung, d. h. ähnlich wie KIMBALL (s. o.) nur mit den Mitteln der Gruppen- und Darstellungstheorie, die Molekülgestalt der Hydride von Elementen aus der zweiten Periode des periodischen Systems zu erklären. Hier und in den folgenden Arbeiten soll gezeigt werden, wie man diese Überlegungen ausdehnen kann und so auch die Gestalt anderer Moleküle ermitteln kann.

B. 1A_1 -Moleküle

In der vorliegenden Arbeit betrachten wir Moleküle vom Typ ML_n , wobei das Zentralatom M neben s - und p -Elektronen auch d -Elektronen enthalten darf und die Ligandenatome L jeweils ein ungepaartes Elektron besitzen sollen. Um die Diskussion zu vereinfachen, teilen wir die Moleküle in zwei Klassen ein. In die erste Klasse sollen alle Moleküle gehören, die einen totalsymmetrischen Singulettgrundzustand 1A_1 besitzen (1A_1 -Moleküle). Zur zweiten Klasse gehören alle Moleküle, für die das nicht zutrifft. Wir wählen diese Einteilung, weil man die Moleküle der ersten Klasse, mit der wir uns hier befassen wollen, systematisch behandeln, während man die Moleküle der zweiten Klasse nur von Fall zu Fall betrachten kann.

* Tatsächlich gehören diese beiden Zustände zwar zur totalsymmetrischen Darstellung der Kugeldrehgruppe, aber zur (nicht totalsymmetrischen) Darstellung S_n der vollen Kugelspiegelsgruppe.

Fast alle Moleküle mit gerader Anzahl von Elektronen sind diamagnetisch und gehören zur ersten Klasse. In die zweite Klasse gehören die Ausnahmen wie CH_2 , das ein Triplettmolekül ist, und alle Moleküle mit einer ungeraden Zahl von Elektronen wie CH_3 und NH_2 , die zwangsläufig ein ungepaartes Elektron besitzen und sich daher nicht in einem Singulettgrundzustand befinden können. Einige Vertreter der zweiten Klasse, darunter die zuletzt genannten Moleküle, sollen in der folgenden Arbeit* diskutiert werden.

Dort soll auch die Frage geklärt werden, wie man beurteilt, zu welcher Klasse ein Molekül gehört. In [3] war vereinfachend angenommen worden, daß die Moleküle einen totalsymmetrischen Singulett- oder Dublettzustand (1A_1 oder 2A_1) als Grundzustand besitzen. SCHMIDTKE machte später darauf aufmerksam [7], daß diese Annahme in einigen Fällen zu falschen Aussagen führt. Sie ist auch unnötig und an ihre Stelle tritt ein Satz, der es erlaubt, Molekülgestalt und Rasse des Molekülgrundzustands abzuleiten. Insbesondere kann man so entscheiden, ob ein Molekül zu der weiter unten behandelten Klasse der 1A_1 -Moleküle gehört.

C. Methode und Ergebnisse

Die Methode ist in Abschnitt E von [3] beschrieben worden. Wir wollen sie deshalb hier lediglich an dem Beispiel tetraedrischer Anordnung (T_d) von vier Ligandenatomen erläutern. Aus den je zwei Funktionen von vier Wasserstoffatomen kann man $2^4 = 16$ verschiedene Produktfunktionen bilden, die eine 16-dimensionale Darstellung der Gruppe \mathcal{Q} induzieren. Von den irreduziblen Bestandteilen dieser Darstellung interessieren uns, da wir vier Bindungen zwischen der Gesamtheit der Liganden und dem Zentralatom herstellen wollen, nur solche, die vier ungepaarten Spins entsprechen. Allgemein, d. h. bei n Liganden, interessieren die Zustände ^{n+1}Y der Ligandengesamtheit, welche die Multiplizität $2S+1 = n+1$ haben, also n ungepaarte Spins entsprechen. Wir nennen die Zustände ^{n+1}Y die spezifischen Zustände, weil sie den Zuständen, in denen sich das Zentralatom befinden kann, gewisse Bedingungen auferlegen.

Die Zustände ^{n+1}Y sind für verschiedene symmetrische Anordnungen von n Wasserstoffatomen in Tab. 2 von [3] angegeben und von dort in die dritte Spalte der Tabelle übertragen worden. In unserem Beispiel ($n=4$, Punktgruppe T_d) ist 5A_2 der spezifische Zustand. Für die hier betrachteten 1A_1 -Moleküle folgt daraus sofort, daß sich auch das Zentralatom in einem 5A_2 -Zustand befinden muß. Jeder andere Zustand ^{2s+1}X des Zentralatoms liefert nach der Kopplung mit dem Zustand 5A_2 der Ligandengesamtheit für das Molekül keinen totalsymmetrischen Singulettzustand 1A_1 . Ganz allgemein gilt für 1A_1 -Moleküle, daß sich das Zentralatom im spezifischen Zustand befinden muß.

Da man in der Theorie der Spinvalenz die Molekülfunktionen aus den Termfunktionen der freien Atome aufbaut, fragen wir weiter, aus welchen Zuständen ^{n+1}L des freien Zentralatoms im tetraedrischen Feld ein Zustand 5A_2 entstehen kann (^{n+1}L -Eltern). Wir kennen die Antwort aus der Ligandenfeldtheorie (vgl. Tab. 3 aus [3]): ein 5A_2 -Term kann aus einem 5S_u -, 5F_g -, oder 5G_u -Term des freien Zentralatoms entstehen (vierte Spalte der Tabelle). Damit haben wir in dem betrachteten Beispiel die erwünschte Antwort erhalten: nur solche Zentralatome

* Molekülstruktur in der Theorie der Spinvalenz II, demnächst in Theoret. chim. Acta (Berl.).

Tabelle. Molekülstruktur in Abhängigkeit von den Zuständen $n+1L$ des Zentralatoms

Zahl n der Ligandenatome	Anordnung der Ligandenatome, Punktgruppe	Spezi-fischer Zustand	$n+1L$ -Eltern	Atomkonfigurationen	
				Spinvalenztheorie	KIMBALL
$n = 2$	linear, $D_{\infty h}$	$^3\Sigma_u^+$	3P_u 3F_u	sp, pd pd	sp, pd
	gewinkelt, C_{2v} ($D_{\infty h}$)	3B_2	3P_g 3D_g 3F_g 3G_g 3D_u 3G_u	p^2, d^2 sd d^2 — pd —	p^2, d^2, sd
$n = 3$	trigonal eben, D_{3h}	$^4A'_2$	4P_g 4F_g 4F_u 4G_u	sp^2, sd^2, p^2d, d^3 sd^2, p^2d, d^3 spd, pd^2 pd^2	$sp^2, sd^2,$ p^2d, d^3
	trigonal pyr. C_{3v} (D_{3h})	4A_2	4G_g 4S_u 4D_u	— p^3, pd^2 spd, pd^2 (2)	p^3, pd^2
	unsym. eben, C_{2v} (D_{3h})	4B_2	4D_g 4G_g 4P_u 4D_u	p^2d — spd, pd^2 spd, pd^2 (2)	spd
$n = 4$	tetraedrisch, T_d	5A_2	5F_g 5S_u 5G_u	sp^2d, p^2d^2, sd^3 sp^3, spd^2, pd^3 spd^2, pd^3	sp^3, sd^3
	tetragonal eben D_{4h}	$^5B_{1g}$	5D_g 5F_g 5G_g	sp^2d, p^2d^2 (2), d^4 sp^2d, p^2d^2, sd^3 p^2d^2	sp^2d, p^2d^2
	tetragonal pyr. C_{4v} (D_{4h})	5B_1	5D_u 5F_u 5G_u	spd^2 (2), p^3d, pd^3 (2) spd^2, pd^3 spd^2, pd^3	d^4
	irreg. tetraedr., C_{3v} (T_d)	5A_2	5P_g 5G_g 5D_u 5F_u	sd^3, sp^2d, p^2d^2 p^2d^2 spd^2 (2), p^3d, pd^3 (2) spd^2, pd^3	$spd^2, p^3d,$ pd^3
	bisphenoid., D_{2d} (T_d)	5B_1	5D_g 5G_g 5D_u	sp^2d, p^2d^2 (2), d^4 p^2d^2 spd^2 (2), p^3d, pd^3 (2)	—
$n = 5$	pentagon. eben, D_{5h}	$^6A'_1$	6S_g 6D_g 6G_g	sp^2d^2, p^2d^3, d^5 sp^2d^2 (2), p^2d^3 (2), sd^4 sp^2d^2, p^2d^3	p^2d^3
	pentagon. pyr., C_{5v} (D_{5h})	6A_1	6P_u 6F_u	spd^3, p^3d^2, pd^4 spd^3, p^3d^2, pd^4	d^5
	tetragon. pyr., C_{4v}	6B_1	6D_g 6F_g	sp^2d^2 (2), p^2d^3 (2), sd^4 sp^2d^2, p^2d^3	$sp^2d^2, p^3d^2,$ sd^4, pd^4

Tabelle (Fortsetzung)

Zahl n der Ligandenatome	Anordnung der Ligandenatome, Punktgruppe	Spezifischer Zustand	$n+1L$ -Eltern	Atomkonfigurationen	
				Spinvalenztheorie	KIMBALL
$n = 6$	trigon. bipy., D_{3h}	${}^6A_1'$	6G_g	sp^2d^2, p^2d^3	sp^3d, spd^3
			6D_u	$sp^3d, spd^3 (2), pd^4$	
			6F_u	spd^3, p^3d^2, pd^4	
			6G_u	spd^3	
			6F_g	sp^2d^2, p^2d^3	
			6G_g	sp^2d^2, p^2d^3	
	oktaedrisch, O_h	${}^7A_{2u}$	7F_u	sp^2d^2, p^3d^3, spd^4	sp^3d^2
			7G_u	—	—
	hexagonal eben, D_{6h}	${}^7B_{1u}$	7F_u	sp^2d^2, p^3d^3, spd^4	—
	hexagon. pyr., $C_{6v} (D_{6h})$	7B_1	7F_g	sp^2d^3, p^2d^4	—
			7G_g	sp^2d^3	—
	trigonal prism., D_{3h}	${}^7A_2''$	7F_g	sp^2d^3, p^2d^4	spd^4, pd^5
trigonal antiprism. $D_{3d} (O_h)$	${}^7A_{2u}$	7G_g	sp^2d^3	p^3d^3	
		7P_u	$sp^3d^2, p^3d^3, spd^4, pd^5$		
		7F_u	sp^3d^2, spd^4, p^3d^3		
		7G_u	$sp^3d^2, p^3d^3, spd^4, pd^5$		
				—	

gestatten die tetraedrische Anordnung von vier Liganden, deren energetisch tiefster Quintett-Term einer der drei oben genannten Quintetts ist.

Um besser mit den Ergebnissen von KIMBALL vergleichen zu können, bestimmen wir schließlich noch die atomaren Konfigurationen, aus denen bei Einschaltung der Elektronenwechselwirkung die Terme 5S_u , 5F_g und 5G_u entstehen. Ein 5S_u -Term kann aus den Konfigurationen sp^3 , spd^2 und pd^3 entstehen, ein 5F_g -Term aus den Konfigurationen sp^2d , sd^3 und p^2d^2 , ein 5G_u -Term aus spd^2 und pd^3 . Während nach KIMBALL nur die Konfigurationen sp^3 und sd^3 eine tetraedrische Umgebung erlauben, kommen in der Spinvalenztheorie noch die Konfigurationen spd^2 , sp^2d , pd^3 und p^2d^2 hinzu (Tabelle, fünfte und sechste Spalte). In der Tabelle sind die Ergebnisse ähnlicher Überlegungen auch für andere Symmetriefälle und $n \neq 4$ enthalten.

Wenn für ein bestimmtes n zwei Punktgruppen im Verhältnis von Ober- zu Untergruppe stehen, so ist die Obergruppe in Klammern angegeben. Die Zustände $n+1L$ der Obergruppe ermöglichen zwangsläufig auch die zur Untergruppe gehörende niedriger symmetrische Anordnung der Ligandenatome, da der spezifische Zustand der Obergruppe bei Symmetrierniedrigung in den der Untergruppe übergeht. Aus diesem Grund sind bei der Untergruppe nur die jeweils neu hinzukommenden $n+1L$ -Eltern aufgeführt. Für $n = 3$ ist z. B. die Punktgruppe C_{3v} eine Untergruppe von D_{3h} . Außer den bei C_{3v} aufgeführten Zuständen 4G_g , 4S_u und 4D_u ermöglichen auch die bei der Obergruppe D_{3h} angegebenen Zustände 4P_g , 4F_g , 4F_u und 4G_u eine trigonal pyramidale Anordnung der Ligandenatome.

D. Diskussion der Ergebnisse

Völlige Übereinstimmung mit den Kimballschen Ergebnissen herrscht in der zweiten Periode (Konfigurationen ohne d -Elektronen): die nach beiden Theorien ermittelten Konfigurationen erscheinen jeweils bei derselben Punktgruppe. Weiter gibt es auch der Spinvalenztheorie zufolge keine Realisierung tetragonal ebener (D_{4h}) oder oktaedrischer (O_h) Strukturen ohne die Beteiligung von d -Elektronen, also im allgemeinen erst in der dritten Periode.

Bei Konfigurationen mit d -Elektronen ergeben sich jedoch Unterschiede zwischen den Aussagen beider Theorien. Wie man bei einem Vergleich der beiden letzten Spalten der Tabelle bemerkt, liegen die Abweichungen von den Kimballschen Ergebnissen alle in Richtung auf höhere Symmetrien, d. h. einige der Konfigurationen mit d -Elektronen erscheinen in der Spinvalenzspalte weiter oben, also bei höheren Symmetrien. So erscheinen die beiden Konfigurationen spd^4 und p^3d^3 , die nach KIMBALL eine trigonal prismatische bzw. trigonal antiprismatische Anordnung der Ligandenatome bedingen, der Spinvalenztheorie zufolge weiter oben und ermöglichen bereits Oktaedersymmetrie, da aus diesen beiden Konfigurationen ebenso ein 7F_u -Term entsteht, wie aus der Konfiguration sp^3d^2 . Daß die Abweichungen alle in Richtung auf höhere Symmetrien liegen, soll an anderer Stelle* erklärt werden.

Der Hinweis erscheint wichtig, daß Abweichungen von den Ergebnissen KIMBALLS nicht notwendigerweise eintreten müssen. Wir wollen die Einschränkungen, mit denen man die Tabelle lesen sollte, an Hand einiger Beispiele diskutieren.

Zunächst betrachten wir den Fall $n = 3$ und die Konfiguration spd . Aus dieser Konfiguration entstehen drei Quartetts: 4F_u , 4D_u und 4P_u . Je nach dem, ob 4F_u , 4D_u oder 4P_u der tiefste aus dieser Konfiguration hervorgehende Term ist, erwartet man der Spinvalenztheorie zufolge (vierte Spalte, Tabelle) trigonal ebene, trigonal pyramidale oder unsymmetrisch ebene Molekülgestalt, während nach der Theorie der Valenzstrukturen (letzte Spalte, Tabelle) für die Konfiguration spd nur die letztgenannte Anordnung in Frage kommt. Das heißt nur in den beiden ersten Fällen kommt man mit der Spinvalenztheorie zu einer von KIMBALL abweichenden Aussage. Experimentell findet man [6] beim Scandium die Reihenfolge 4F_u , 4D_u , 4P_u , während bei Ti^+ 4D_u der tiefste aus dieser Konfiguration hervorgehende Quartett-Term zu sein scheint. In beiden Fällen gibt es jedoch andere tieferliegende Quartett-Terme, die beiden Theorien zufolge die trigonal ebene Anordnung von drei Ligandenatomen erlauben würden. Die verschiedenen Symmetriewartungen könnten deshalb nur über eine Konfigurationswechselwirkung verwirklicht werden.

Als nächstes Beispiel betrachten wir $n = 4,5$ und die Konfiguration zu d^4 bzw. d^5 . Anders als im ersten Beispiel entsteht aus diesen beiden Konfigurationen jeweils nur ein Term maximaler Multiplizität, und zwar 5D_g bzw. 6S_g . Der Spinvalenztheorie zufolge würde man tetragonal ebene bzw. pentagonal ebene Molekülstruktur erwarten, während die Theorie der Valenzstrukturen nur die niederen Symmetrien der tetragonalen bzw. pentagonalen Pyramide erlaubt. Selbst in Verbindungen von Zentralatomen, bei denen die betrachteten Zustände Grundzustände sind, wie bei den Ionen V^+ und Cr^+ [6], müssen die erwarteten Abwei-

* Journal of Chemical Physics.

chungen nicht unbedingt eintreten. Der aus d^5 entstehende Zustand 6S_g ist exakt kugelsymmetrisch und sollte deshalb andere Anordnungen als die pentagonal ebene bevorzugen. Da das Transformationsverhalten eine Funktion nicht eindeutig festlegt, gibt es unter den Funktionen $n+1X$ viele, die energetisch ungünstige Ladungsverteilungen darstellen. Allgemein kann man sagen, daß eine Konfiguration aus energetischen Gründen zu einer niedrigeren Symmetrie gehören kann, als in der vorletzten Spalte der Tabelle angegeben ist, daß sie aber aus gruppentheoretischen Gründen niemals höher gelangen kann*, jedenfalls nicht, solange man nur Molekülzustände mit n Bindungen berücksichtigt, wie es in der Theorie der Spinvalenz üblich ist.

* Das gilt übrigens auch für die in der letzten Spalte der Tabelle angegebenen „VB-Konfigurationen“.

Literatur

- [1] ARTMANN, K.: Z. Naturforsch. **1**, 426 (1946).
- [2] – Z. Elektrochem. **61**, 860 (1957).
- [3] HANSEN, K. H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **1**, 353 (1963).
- [4] HEITLER, H.: Handbuch der Radiologie VI, Teil 2, 485 Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H. (1934).
- [5] KIMBALL, G.: J. chem. Physics **8**, 188 (1940).
- [6] MOORE, C. E.: Atomic Energy Levels. Nat. Bur. Stand. Circ. No. 467, Washington 1949, 1952.
- [7] SCHMIDTKE, H.-H.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **2**, 84 (1964).
- [8] VLECK, J. H., VAN, and A. SHERMAN: Rev. Mod. Physics **7**, 174 (1935).

(Eingegangen am 29. Oktober 1964)