

Institut für Physikalische Chemie der Universität Jena

Ein 3-dimensionales FE-Modell der chemischen Bindung

Von

H. MÜLLER und H. DUNKEN

Ein 3-dimensionales FEM wird zur Berechnung von Bindungseigenschaften zwei- und mehratomiger Moleküle vorgeschlagen, das lediglich die Kenntnis der Atomradien voraussetzt. Die Reihenfolge und Entartung analoger Terme beim FE-Modell einerseits und einfachen MO-Modell andererseits sind gleich. Die Einfachheit des Modells beruht auf der Existenz einer geschlossenen Eigenwertformel und auf der leicht überschaubaren Gestalt der FE-MOs, die eine ausführliche Diskussion der jeweiligen Elektronenverteilung (Elektronenpopulationsanalyse) gestatten. Das Modell liefert auch Anregungsenergien (Elektronenspektren) und magnetische Eigenschaften. Die Berechnungen wurden für 120 zweiatomige homonukleare Moleküle A_2 bzw. Moleküllionen A_2^\pm sowie für eine Reihe linearer mehratomiger Moleküle durchgeführt. Schließlich findet eine kritische Gegenüberstellung des dreidimensionalen Modells mit dem zwei- bzw. eindimensionalen Modell statt.

A free electron model for diatomic molecules for which only the atomic radius has to be known is proposed. Corresponding terms of the FE- and the simple MO model occur in the same order and with the same degeneration. The model is very simple because it implies a formula for eigen values and state functions which can be easily handled (population analysis). Electronic spectra and magnetic properties can be calculated. 120 molecules of Type A_2 , A_2^+ , A_2^- , and A_n (linear) were treated in this way. Finally models with one, two, and three dimensions are compared.

Nous proposons un modèle spatial des électrons libres pour le calcul de atomiques molécules di- et polyatomiques où les rayons sont les seuls paramètres. L'ordre des niveaux est analogue à celui du modèle MO simple. Le modèle est facile à traiter, parce qu'il conduit à une formule close pour les valeurs propres et à des orbitales simples. Ceci facilite la discussion de la distribution d'électrons, des spectres et des propriétés magnétiques. Nous avons calculé 120 molécules et ions des types A_2 , A_2^+ et A_2^- , et d'autres du type A_n , linéaires. Les modèles à une, deux et trois dimensions sont comparés.

1. Einleitung

Wenn man von einzelnen Arbeiten [19, 13, 29] absieht, setzt erst 1948 eine schlagartige Entwicklung des Modells der freien Elektronen (FEM) ein [12, 3, 30]; man wendet das 1-dimensionale „network model“ auf die π -Elektronen aromatischer und ungesättigter Verbindungen an. Das ist überraschend spät, wenn man bedenkt, daß die analoge Behandlung der Metallelektronen von SOMMERFELD [31] bereits 20 Jahre früher vorgenommen wurde. Es folgen grundlegende Arbeiten von PLATT [22, 23], RUEDENBERG [25, 26] und SCHERR [27, 28], die zeigen, daß das FEM zur Beschreibung konjugierter Systeme den anderen Näherungsverfahren gleichwertig und in manchen Beziehungen sogar überlegen ist, obwohl es mit einem wesentlich geringeren Aufwand auskommt und auf einem sehr viel anschaulicheren Weg zu seinen Ergebnissen gelangt. 1954 führt PLATT [24] mit dem „box model“ eine 2-dimensionale Behandlung der Aromaten ein, die sich des gleichen Erfolgs erfreute wie die 1-dimensionale Beschreibung.

Unsere eigenen Rechnungen gingen von folgender Fragestellung aus: Sollten sich nicht die gleichen Methoden, die sich in der organischen Chemie bewährt

hatten, auch für den anorganischen Bereich fruchtbar machen lassen, zumal es bereits einen ersten Versuch in dieser Richtung in den Arbeiten von ARNOLD [1] und BARROW [2] gab, wo mit 1-dimensionalen FE-Modellen σ -Einfachbindungen beschrieben werden? Wir mußten dazu nur die „ π -Elektronen-Analoga“ in der anorganischen Chemie finden. Als solche bieten sich die Valenzelektronen an. Damit ist man in einer wesentlich günstigeren Situation als in der organischen Chemie, da man auf Grund der gleichzeitigen Berücksichtigung von σ - und π -Elektronen Bindungsenergien ausrechnen kann. Wir legen also die Auffassung zugrunde, daß sich Valenzelektronen ähnlich verhalten wie Elektronen, die in einem durch das Molekülgerüst bestimmten Raum eingeschlossen sind und sich dort kräftefrei bewegen können. Berücksichtigt man noch die Geometrie dieser Moleküle – wir beschränken uns zunächst aus Gründen der Elektronenkonfiguration auf die homonuklearen zweiatomigen Moleküle A_2 , die aus Atomen A der Hauptgruppen des Periodensystems (PSE) aufgebaut sind und die Symmetriegruppe $D_{\infty h}$ besitzen, – so ergibt sich für den in Rede stehenden Raum zwangsläufig ein 3-dimensionaler zylinderförmiger Potentialtopf (Radius R , Höhe H). Die Notwendigkeit einer 3-dimensionalen Behandlung der zunächst ins Auge gefaßten Reaktion



(A = beliebiges Atom aus den Hauptgruppen des PSE), in der auch die Atome vereinfachend durch zylinderförmige Potentialtöpfe charakterisiert werden, wird später erläutert.

Dieses Modell wird zur Berechnung der Bindungsenergien zwei- und mehratomiger homonuklearer Moleküle sowie für eine ausführliche Diskussion der jeweiligen Elektronenverteilung (Elektronenpopulationsanalyse) benutzt. Es werden auch Anregungsenergien (Elektronenspektren) und magnetische Eigenschaften bestimmt. Die einzigen empirischen Anleihen sind Atomradius und effektive Elektronenmasse. Die Einfachheit des Modells beruht auf der Existenz einer geschlossenen Eigenwertformel und den leicht zu handhabenden FE-MOs. Alle Valenzelektronen werden in die Rechnung einbezogen. Die wesentlichen Annahmen des Modells lauten also:

a) Die Valenzelektronen eines molekularen bzw. atomaren Systems werden als kräftefreies Elektronengas in einem 3-dimensionalen zylinderförmigen Potentialtopf (Radius R , Höhe H) behandelt: $V(\rho, \varphi, z) = \begin{cases} 0 & \text{innerhalb} \\ \infty & \text{außerhalb} \end{cases}$ des Zylinders.

b) Die Fixierung der Potentialtopf-Parameter erfolgt empirisch zu Beginn der Rechnung:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Atom A: } R_A = H_A/2 = r_{0A} = \text{van der Waals-Radius des Atoms A} \\ \text{Molekül } A_2: R_{A_2} = R_A \\ H_{A_2} = r_{0A} + r_{AA} + r_{0A} = 2(r_{0A} + r_A), \end{array} \right\} \quad (2)$$

wobei der Kernabstand r_{AA} gleich dem doppelten Kovalenzradius bei einfacher Bindung r_A gesetzt wird:

$$r_{AA} = 2r_A \quad (3)$$

Dabei benutzen wir für das Verhältnis der beiden Atomradien einen mittleren Wert von 1,5:

$$v = r_{0A}/r_A = 1,5 \quad (4)$$

c) Die Einelektronen-Terme werden sukzessive unter Beachtung des Pauli-prinzips und der Hundschen Regel mit den ν Valenzelektronen besetzt.

d) Für sämtliche untersuchten Atome bzw. Moleküle wird eine einheitliche effektive Elektronenmasse

$$m_{\text{eff}} = 2,43 m \tag{5}$$

verwendet.

Die Berechnungen wurden für 120 zweiatomige homonukleare Moleküle A_2 bzw. Molekülionen A_2^\pm durchgeführt. Es wurde auch eine Erweiterung des Modells auf mehratomige Moleküle vorgenommen, z. B. auf lineare Aktivierungskonfigurationen des Wasserstoffs, auf die Moleküle C_k ($k = 2, 3, 4, \dots$) des Kohlenstoffdampfes und auf das Azid-Anion N_3^- , worüber an anderer Stelle bereits berichtet wurde [16, 17], so daß wir uns hier auf zweiatomige Moleküle beschränken können.

Die Ergebnisse MATLOWS [15] sowie unsere Untersuchungen zeigen, daß das FEM vor allem in der 3-dimensionalen Form auf dem Sektor der anorganischen Chemie ähnliche Erfolge zu verzeichnen hat, wie das 1- bzw. 2-dimensionale Modell in der organischen Chemie (vgl. auch [15]).

2. Lösung der Schrödingergleichung

Das dem 3-dimensionalen FEM zugrunde liegende mathematische Problem ist verhältnismäßig einfach. Es muß die Schrödingergleichung mit dem oben angegebenen Potential $V(\varrho, \varphi, z)$ in Zylinderkoordinaten gelöst werden. Eigenfunktionen und Eigenwerte lauten [5b]

$$\psi_{lpn}(\varrho, \varphi, z) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi H R J'_l(\alpha_{lp})}} J_l\left(\frac{\alpha_{lp}}{R} \varrho\right) e^{\pm i l \varphi} \sin \frac{n \pi}{H} z \tag{6}$$

$$E_{lpn} = \frac{\hbar^2}{8 m} \left[\left(\frac{\alpha_{lp}}{\pi R}\right)^2 + \left(\frac{n}{H}\right)^2 \right] \tag{7}$$

Tabelle 1

$l p n$	$m_{l p n}$	$a_{l p n}$
011	1,2019	1,4863
012	1,6819	2,8196
013	2,4819	5,0419
111	2,8050	3,0895
112	3,2850	4,4228
014	3,6019	—
113	4,0850	—
211	4,9114	5,1959
015	5,0419	—
114	5,2050	—
212	5,3914	—
021	5,6485	—

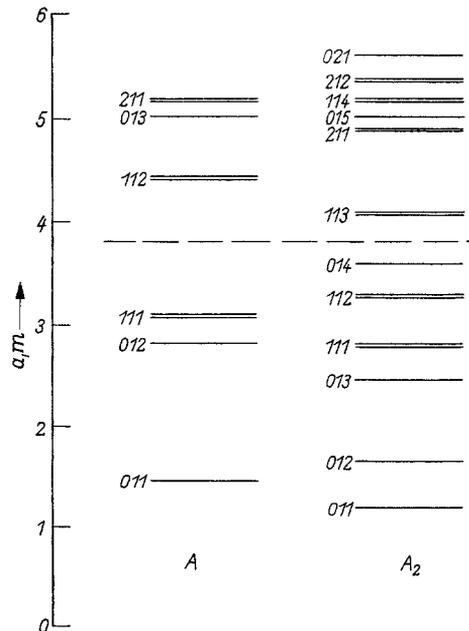


Fig. 1. Die niedrigsten Energieeigenwerte der Valenzelektronen des Atoms A bzw. des Moleküls A_2

(α_{lp} = p -te Nullstelle der Besselfunktion J_l). Mit den Abkürzungen

$$a_{lpn} = \left(\frac{2 \alpha_{lp}}{v \pi}\right)^2 + \left(\frac{n}{v}\right)^2 \tag{8}$$

$$m_{lpn} = \left(\frac{2 \alpha_{lp}}{v \pi}\right)^2 + \left(\frac{n}{v+1}\right)^2 \tag{9}$$

$$c = \frac{\hbar^2}{8 m} , \tag{10}$$

die man für spätere Zwecke in Tab. 1 für in Frage kommende Quantenzahlen-tripel tabelliert findet, folgen für die atomaren bzw. molekularen Eigenwerte die Ausdrücke

$$E_{lpn}^A = \frac{c}{(2 r_A)^2} a_{lpn} \tag{11}$$

$$E_{lpn}^{A_2} = \frac{c}{(2 r_A)^2} m_{lpn} . \tag{12}$$

Die Struktur dieser Eigenwertschemata wird also durch die Größen a_{lpn} bzw. m_{lpn} bestimmt. In Fig. 1 sind die niedrigsten Terme der Valenzelektronen bei fest gewähltem Atom A bzw. Molekül A_2 dargestellt worden. (Die auf Grund der für $l \neq 0$ vorliegenden einfachen Entartung existierenden Energiedubletts sind als zwei eng benachbarte Niveaus gezeichnet.) Die maximal vorhandenen 8 bzw. 16 Valenzelektronen lassen sich alle in den unterhalb der gestrichelten Linie vorhandenen Niveaus unterbringen. Die Werte der Quantenzahl $l = 0, 1, 2, \dots$ des axialen Bahndrehimpulses korrespondieren mit den σ -, π -, δ -, ... Elektronen.

3. Aufbauprinzip

Gl. (12) kann man die Termfolge entnehmen, die für die Moleküle aus Atomen der ersten und zweiten Achterperiode (mit Valenzelektronen aus der L - bzw. M -Schale) in Fig. 2 mit der einfachen MO-Theorie verglichen wird. (Auf Grund der ausschließlichen Behandlung der Valenzelektronen gehören die Zustände $(lpn)_i$ ($i = L, M, \dots$) zu gleichen m_{lpn} -Werten.)

Tab. 2 enthält Angaben über die Elektronenkonfiguration der 120 untersuchten Moleküle. In der 1. Spalte bedeutet A ein beliebiges Atom aus der jeweils in

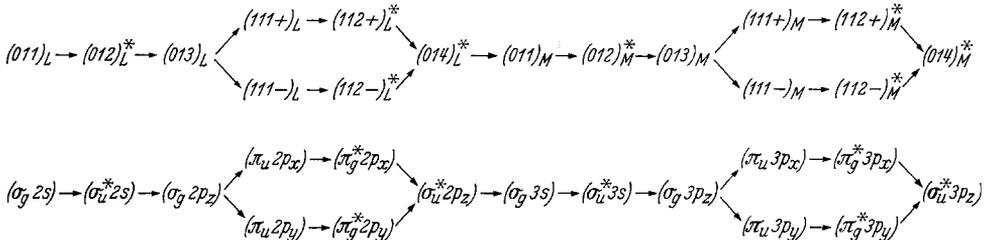


Fig. 2. Vergleich des molekularen FE-Aufbauprinzips für die L - und M -Schale mit der einfachen MO-Aufbauregel

Klammern angegebenen Hauptgruppe. Die 2. Spalte enthält die Besetzungszahlen der Valenzelektronenzustände gemäß des Aufbauprinzips. Lockernde Zustände sind durch einen Stern gekennzeichnet. Aus Fig. 2 kann man nicht nur eine formale Ähnlichkeit der beiden Termschemata ableiten, sondern die Übereinstimmung in

Tabelle 2

	(011)	(012)*	(013)	(111 +) (111 -)	(112 +)* (112 -)*	(014)*	P_b	P_a	ΔP	$\sigma^i \pi^j$	${}^{2s+1}A$	
A_2^+ (I)	1						$1/2$	0	$1/2$	σ^1	${}^2\Sigma$	H_2^+, Li_2^+
A_2 (I)	2						1	0	1	σ^2	${}^1\Sigma$	$Li_2, Na_2, K_2,$ Rb_2, Cs_2, Cu_2
A_2^- (II), A_2^+ (II)	2	1					1	$1/2$	$1/2$	σ^1	${}^2\Sigma$	Hc_2^+
A_2 (II)	2	2					1	1	0	-	${}^1\Sigma$	$Hg_2, (Cd_2, Zn_2)$
A^- (III), A_2^+ (III)	2	2	1				$1/2$	1	0	$\sigma^1(\pi^1)$	${}^2\Sigma(2II)$	-
A_2 (III)	2	2	2				2	1	1	$\sigma^2(\pi^2)$	${}^1\Sigma(3\Sigma)$	$B_2^+ ({}^3\Sigma)$
A_2^- (III), A_2^+ (IV)	2	2	2	1			$2/2$	1	$1/2$	$\sigma^2 \pi^1(\pi^1)$	2II	C_2^+
A_2 (IV)	2	2	2	1			3	1	2	$\sigma^2 \pi^2(\pi^2)$	${}^3\Sigma(1\Sigma)$	$C_2 ({}^1\Sigma), Si_2$
A^- (IV), A_2^+ (V)	2	2	2	2			$3/2$	1	$2/2$	$\sigma^2 \pi^3(\sigma^1, \pi^1)$	${}^2II(2\Sigma)$	$N_2^+ ({}^2\Sigma), C_2^- ({}^2\Sigma)$
A_2 (V)	2	2	2	2			4	1	3	$\sigma^2 \pi^4$	${}^1\Sigma$	$N_2, P_2, As_2,$ Sb_2, Bi_2
A_2^- (V), A_2^+ (VI)	2	2	2	2	1		4	$1/2$	$2/2$	$\sigma^2 \pi^3$	2II	O_2^+
A_2 (VI)	2	2	2	2	2		4	2	2	$\sigma^2 \pi^2$	${}^3\Sigma$	O_2, S_2, Se_2, Te_2
A_2^- (VI), A_2^+ (VII)	2	2	2	2	2		4	$2/2$	$1/2$	$\sigma^2 \pi^1$	2II	F_2^+, Cl_2^+, O_2^-
A_2 (VII)	2	2	2	2	2		4	3	1	σ^2	${}^1\Sigma$	F_2, Cl_2, Br_2, J_2
A_2^- (VII), A_2^+ (VIII)	2	2	2	2	2	1	4	$3/2$	$1/2$	σ^1	${}^2\Sigma$	Ne_2^+
A_2 (VIII)	2	2	2	2	2	2	4	4	0	-	${}^1\Sigma$	$Ne_2, A_2, Kr_2,$ Xe_2

- a) der Aufeinanderfolge der Terme verschiedener Multiplizität und — wie weiter unten noch gezeigt wird —
 b) dem Drehimpulsverhalten der Einzelorbitale sowie
 c) dem Bindungscharakter, d. h. der Orbitaleigenschaft „bonding“, „non-bonding“ oder „antibonding“ zu sein,
 sichert eine eindeutige Zuordnung [5h].

4. Energetische Probleme

4.1. Bindungsenergien

Mittels der beiden Energietermschemata (vgl. Fig. 1) läßt sich unmittelbar aus der Energiebilanz entscheiden, ob es bei einem Element A zur Bildung von A_2 kommen kann oder nicht. Man muß lediglich feststellen (vgl. dazu Fig. 3), ob sich die Valenzelektronen in den getrennten Atomen oder im Molekül energetisch

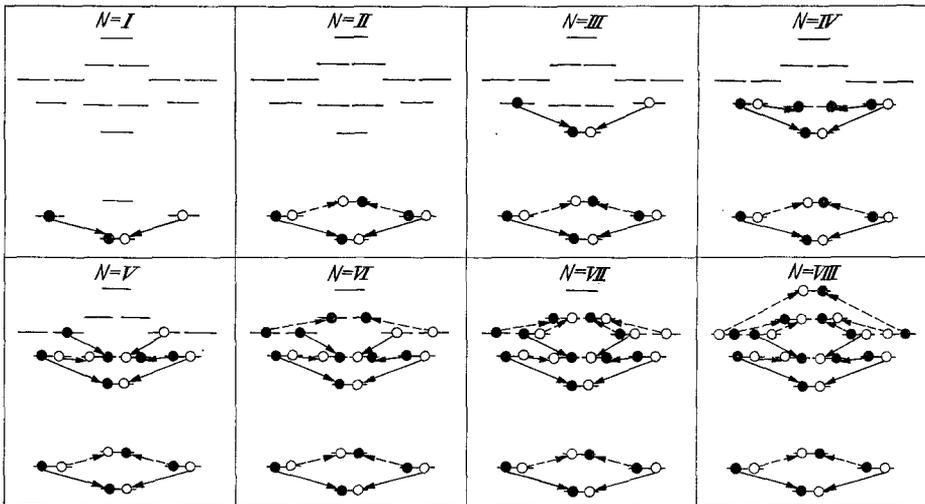


Fig. 3. Besetzung der molekularen (jeweils Bildmitte) und atomaren (jeweils rechts und links im Bild) Energieniveaus mit Valenzelektronen in den einzelnen Hauptgruppen N ($\bullet \rightleftharpoons \uparrow$, $\circ \rightleftharpoons \downarrow$)

günstiger unterbringen lassen. Man kann bei dieser Bilanz bindende P_b (—) und lockernde Elektronenpaare P_a (---) unterscheiden, deren Differenz $\Delta P = P_b - P_a$ der Bindungsordnung entspricht, die gemäß Tab. 2, Spalte 3, über die einzelnen Hauptgruppen verteilt ist. Es ergibt sich das gewohnte Bild: keine Bindungsbetätigung ($\Delta P = 0$) in der II. und VIII. Hauptgruppe, Einfachbindung ($\Delta P = 1$) in der I., III. und VII., Doppelbindung ($\Delta P = 2$) in der IV. und VI. und Dreifachbindung ($\Delta P = 3$) in der V. Hauptgruppe. Halbzahlige Bindungsordnungen kennzeichnen das Vorliegen von Ein- bzw. Dreielektronenbindungen; als Beispiele seien H_2^+ und Ne_2^+ genannt.

Um zu zahlenmäßigen Ergebnissen für die Bindungs- bzw. Dissoziationsenergien D_A der Moleküle A_2 zu gelangen, muß diese Energiebilanz quantitativ ausgeführt werden, d. h. man hat D_A als Differenz der gesamten Elektronenenergie im Atom E^A bzw. im Molekül E^{A_2} zu berechnen:

$$2 E^A = 2 \frac{c}{(2 r_A)^2} \sum_1^v a_{l p n} \quad (13)$$

$$E^{A_2} = \frac{c}{(2r_A)^2} \sum_1^{2\nu} m_{l_{pn}} \quad (14)$$

$$D_A = 2 E^A - E^{A_2} = \frac{c}{(2r_A)^2} \cdot \Delta_{l_{pn}} \quad (15)$$

Dabei ist die Abkürzung

$$\Delta_{l_{pn}} = 2 \sum_1^{\nu} a_{l_{pn}} - \sum_1^{2\nu} m_{l_{pn}} = \Delta_N \quad (N = \text{I, II, } \dots \text{ VIII}) \quad (16)$$

leicht aus den Quantenzahlen bzw. aus den Werten von Tab. 1 zu berechnen und besitzt innerhalb der einzelnen Hauptgruppen jeweils einen konstanten Wert. Die Beziehung

$$D_A (2r_A)^2 = C_N = \text{const} \quad (17)$$

läßt sich an Hand experimenteller Daten [5a, 18] innerhalb der einzelnen Hauptgruppen verifizieren, wobei aber nicht $C_N = c\Delta_N$ sondern

$$C_N = c_{\text{eff}} \cdot \Delta_N = \frac{h^2}{8m_{\text{eff}}} \cdot \Delta_N \quad (18)$$

gilt. Als Kriterium für die Brauchbarkeit des FEMs sehen wir den Umstand an, inwieweit die effektiven Elektronenmassen in verschiedenen Molekülen übereinstimmen. Es zeigt sich – vgl. Tab. 3 –, daß für das gesamte PSE eine einheitliche effektive Masse

$$m_{\text{eff}} = 2,43 \text{ m} \quad (19)$$

existiert. STERNLICHT [32] berechnete kürzlich bei einer Anwendung der Elektronengasmethode in der organischen Chemie eine effektive Elektronenmasse von $m_{\text{eff}} = 2,35 \text{ m}$. Tab. 4 enthält die nach Gl. (20)

Tabelle 3

N	C_N	$c \Delta_N$	$\frac{m_{\text{eff}}}{m}$
I	193	492,6	2,55
II	–	153,8	–
III	–	738,7	–
IV	316	764,0	2,42
V	541	1256,7	2,32
VI	379	918,1	2,42
VII	235	579,5	2,46
VIII	–	< 0	–

(C_N bzw. $c \Delta_N$ in kcal · Å²/mol)

$$D_A = \frac{c_{\text{eff}}}{(2r_A)^2} \cdot \Delta_N \quad (N = \text{I, II, } \dots \text{ VIII}) \quad (20)$$

berechneten Bindungsenergien, die im allgemeinen befriedigend mit den zum Vergleich angegebenen experimentellen Werten D_{exp} [5a, 18] übereinstimmen. Wie zu erwarten [20, 21] treten bei den Elementen der ersten Achterperiode große Abweichungen auf.

Interessant ist, daß das vorliegende Modell die schwache, auf nebervalenten Effekten beruhende Bindungsbetätigung innerhalb der II. Hauptgruppe, die von der einfachen LCAO-MO-Theorie nicht erfaßt wird, wiedergibt. Selbstverständlich treten bei derart geringen Bindungsenergien erhebliche prozentuale Fehler auf (vgl. Tab. 4). Nur in der VIII. Hauptgruppe führt die Wechselwirkung von Edelgasatomen, wie die Energiebilanz [nach Gl. (15)]

$$\Delta_{\text{VIII}} = 41,940 - 42,295 = -0,355 \quad (21)$$

Tabelle 4

<i>N</i>	A_2	D_A	D_{exp}	<i>N</i>	A_2	D_A	D_{exp}
$\Delta P = 1$				$\Delta P = 2$			
I	Li ₂	28	25	IV	C ₂	132	141,8
	Na ₂	21,3	17,3		Si ₂	57,3	74
	K ₂	13,1	11,8		Ge ₂	52,7	65
	Rb ₂	11,3	10,8		Sn ₂	40,1	46
	Cs ₂	10,0	10,4		Pb ₂	25,6	23
	Fr ₂	9,6	10				
III	B ₂	(106)	65	VI	O ₂	(172)	117,2
	Al ₂	47,1	46		S ₂	87,1	87
	Ga ₂	36,9	32		Se ₂	68,9	65
	In ₂	29,5	22,4		Te ₂	50,2	53
	Tl ₂	18	14		Po ₂	41,9	43
$\Delta P = 3$				$\Delta P = 0$			
VII	F ₂	(114)	37	II	Be ₂	7,2	14
	Cl ₂	60,7	57,1		Mg ₂	4,3	7
	Br ₂	45,8	45,4		Ca ₂	2,8	5
	J ₂	33,6	35,6		Sr ₂	2,5	—
	At ₂	27	26		Ba ₂	2,1	—
V	N ₂	236	225,1	Zn ₂	5,5	6	
	P ₂	106,8	116	Cd ₂	4,8	2,1	
	As ₂	88,3	90,8	Hg ₂	3,4	1,4	
	Sb ₂	65,0	69				
	Bi ₂	57,4	58	VIII	A ₂ (VIII)	41,94 - 42,29 = - 0,35	

(Energien in kcal/mol)

zeigt, nicht zu stabilen zweiatomigen Molekülen im Grundzustand. Die dafür verantwortliche Differenz Δ_{VIII} beträgt nur etwa 1% der Summanden. Trotz dieser Empfindlichkeit der Δ_N -Werte gilt Gl. (20) mit einer befriedigenden Genauigkeit für sämtliche Atome des PSE.

Das gleiche Modell gestattet auch eine Behandlung der einfach positiv und negativ geladenen Molekülionen A_2^\pm und damit eine Voraussage darüber, ob Ionisation bzw. Elektronenanlagerung bei einem neutralen Molekül A_2 bindungslockernd oder -festigend wirkt [5i]. Bei unverändertem r_A gilt analog zu Gl. (20)

$$D_{A_2^\pm} = \frac{c_{eff}}{(2r_A)^2} \Delta_N(A_2^\pm) \quad (N = \text{I, II, } \dots \text{ VIII}) \quad (22)$$

Dann stellt

$$q_N^\pm = \frac{D_{A_2^\pm}}{D_A} = \frac{\Delta_N(A_2^\pm)}{\Delta_N} \quad (N = \text{I, II, } \dots \text{ VIII}) \quad (23a)$$

ein Kriterium dafür dar, ob Abgabe bzw. Anlagerung eines Valenzelektrons lockernd oder festigend auf das entstehende Molekülion wirkt, denn es gilt offenbar

$$q_N^\pm > 1 \sim \text{bindungs-} \begin{cases} \text{festigend} \\ \text{lockernd} \end{cases} \quad (23b)$$

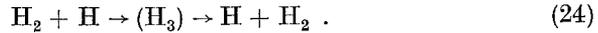
Tab. 5 enthält die q_N^\pm -Werte für die acht Hauptgruppen. Die leider nur sehr spärlich vorhandenen experimentellen Daten [33] im rechten Teil der Tabelle zeigen

Tabelle 5

N	q_N^+	q_N^-	$A_2^+(q_N^+, \text{exp})$	$A_2^-(q_N^-, \text{exp})$
I	0,50	0,66	$H_2^+(0,59)$	—
II	2,10	2,90	$He_2^+(-)$	—
III	0,60	1,02	—	—
IV	0,98	1,32	$C_2^+(0,88)$	—
V	0,80	0,87	$N_2^+(0,90)$; $As_2^+(0,62)$	—
VI	1,18	0,82	$O_2^+(1,30)$	$O_2^-(0,71)$
VII	1,29	0,23	$F_2^+(2,03)$; $Cl_2^+(1,70)$ $Br_2^+(1,66)$; $J_2^+(1,79)$	$Cl_2^-(?)$
VIII	—	—	$Ne_2^+(-)$; $Ar_2^+(-)$	—

wenigstens keine einzige Ausnahme. In der VIII. Hauptgruppe wirken beide Elektronenprozesse stabilisierend auf A_2 , aber nur die Ionisation vermag die Abstoßung zweier Edelgasatome zu überkompensieren und zu stabilen Molekulationen zu führen, was mit der Erfahrung in Einklang steht. Zum Beispiel für Ne_2^+ liefert Gl. (22) $D_{Ne_2^+} = 12,5$ kcal/mol im Vergleich zu einem massenspektrometrisch bestimmten Wert von 17 kcal/mol [14].

Ähnlich wie in der VIII. Hauptgruppe liegen die Verhältnisse, wenn man an ein H_2 -Molekül ein 3. H-Atom anzulagern versucht:



Das Studium dieser Reaktion (24) mittels des FEMs [5c, 16a] liefert die bekannte Tatsache der Absättigbarkeit [10] der kovalenten Bindung im H_2 -Molekül.

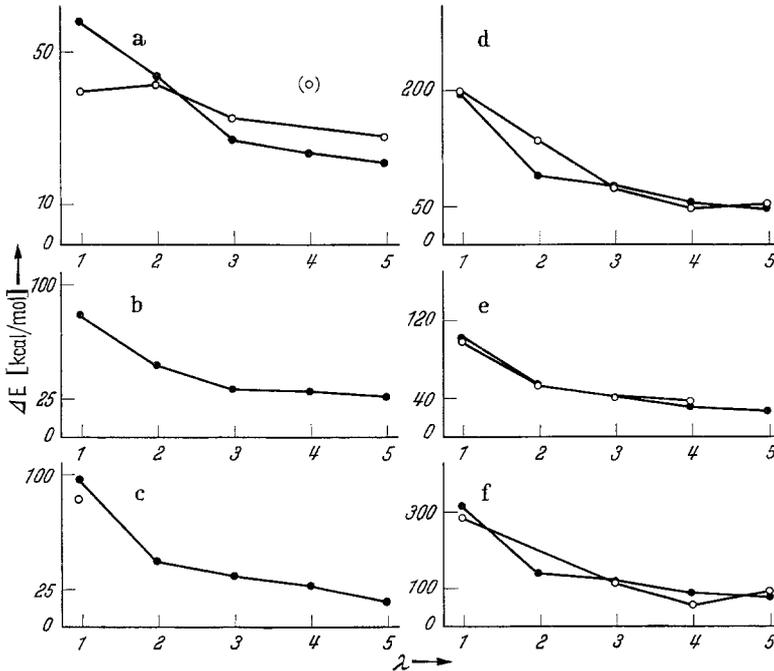


Fig. 4. Anregungsenergien $\Delta E_{1,2}$ als Funktion der Hauptgruppenelemente A_1 ($\lambda = 1, 2, \dots, 5$); (λ kennzeichnet die Periode) (\bullet) berechnet, (\circ) experimentell

a: $N = I$, b: $N = II$, c: $N = III$, d: $N = V$, e: $N = VII$, f: $N = V$; a—e: ΔE_1 , f: ΔE_2

4.2. Anregungsenergien

Unter Berücksichtigung der höheren unbesetzten Zustände gestattet das molekulare Termschema (Fig. 1) natürlich auch die Berechnung der langwelligsten Absorptionsbanden der Moleküle [5d]. Für die beiden langwelligsten Anregungsenergien $\Delta E_{1,2} = E_{v+1,2} - E_v$ liefert das FEM

$$\Delta E_{1,2} = \frac{c}{(2r_A)^2} \cdot \Delta m_{1,2}(v) \quad (25a)$$

Da v und $\Delta m_{1,2}(v)$ innerhalb einer Hauptgruppe konstant ist, kann man dafür auch schreiben

$$\Delta E_{1,2} = \frac{c}{(2r_A)^2} \Delta m_{1,2}(N) \quad (N = \text{I, II, } \dots \text{ VIII}) \quad (25b)$$

Einen graphischen Vergleich der nach Gl. (25b) berechneten Anregungsenergien (\bullet) und dem entsprechenden experimentellen Zahlenmaterial (\circ) [11] findet man in Fig. 4, wo ΔE als Funktion der Hauptgruppenelemente A_λ ($\lambda = 1, 2, \dots, 5$) aufgetragen ist. Es zeigt sich, daß auch hier die Tendenz in den einzelnen Hauptgruppen richtig wiedergegeben wird.

5. Fragen der Elektronenverteilung

5.1. Diskussion der FE-MOs

Während bisher ausschließlich die energetischen Aspekte der chemischen Bindung behandelt wurden, soll nun die im Molekül vorliegende Elektronenverteilung untersucht werden. Die Abhängigkeit der Zustandsfunktion von den verschiedenen Koordinaten ρ , φ und z steht mit jeweils verschiedenen physikalischen Eigenschaften in Zusammenhang. Während die z -Abhängigkeit im wesentlichen für

die Bindung verantwortlich ist, beschreibt die φ -Abhängigkeit den Drehimpuls der Elektronenhülle und zusammen mit dem Elektronenspin die magnetischen Eigenschaften des Moleküls.

Ein durch $e^{\pm i l \varphi}$ charakterisierter Zustand kennzeichnet ein Valenzelektron mit dem scharf definierten Drehimpuls $\pm l\hbar$ um die z -Achse [5e]. An Hand von Fig. 3 kann man leicht den axialen Gesamtdrehimpuls der Valenzelektronen für die Moleküle und Molekülonen der einzelnen Hauptgruppen sowie den Gesamtspin der Valenzelektronenhülle ermitteln. Damit lassen sich für die untersuchten molekularen Systeme die spektroskopischen Termsymbole der jeweiligen Grundzustände angeben, die man in Tab. 2, Spalte 5, findet. (Die eingeklammerten Werte der Spalten 4 und 5 gelten nur für die Moleküle der 1. Achterperiode und wurden aus einer bezüglich der Gln. (3) und (4) verfeinerten Rechnung gewonnen [5h].) Das gesamte nach [11] verfügbare experimentelle Material, das die letzte Spalte der Tab. 2 enthält, steht in voller Übereinstimmung mit den aus dem FEM folgenden Termsymbolen;

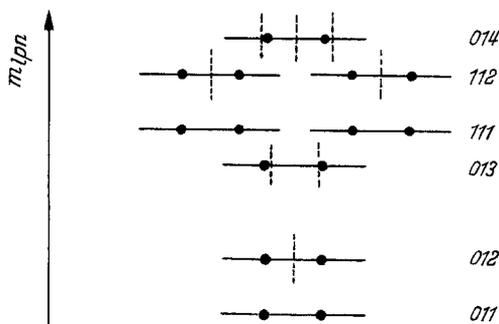


Fig. 5. Die Spuren der z -Knoten der Eigenfunktionen in den einzelnen Zuständen; man achte besonders auf die relative Lage dieser Knotenebenen zu den ebenfalls eingezeichneten Kernen (\bullet)

Die gesamte nach [11] verfügbare experimentelle Material, das die letzte Spalte der Tab. 2 enthält, steht in voller Übereinstimmung mit den aus dem FEM folgenden Termsymbolen;

damit gibt das FEM gleichzeitig die magnetischen Eigenschaften aller untersuchten molekularen Systeme richtig wieder.

Der Bindungscharakter der einzelnen Orbitale, der weiter oben aus dem Termeschema von Fig. 3 hergeleitet wurde, läßt sich andererseits auch aus der axialen Elektronenverteilung im Molekül erkennen, genauer aus der relativen Lage der z -Knoten (Ebenen, die senkrecht auf der Molekülachse stehen) zu den Kernen. Fig. 5 zeigt die Spuren der z -Knoten in den einzelnen molekularen Zuständen; die Lage der Kerne ist jeweils durch Punkte markiert. Man entnimmt dieser Darstellung, daß die Zustände (011), (013) und (111) bindende Orbitale besitzen, im Gegensatz zu den lockernden Orbitalen ψ_{012} , ψ_{112} und ψ_{014} , so daß also auch aus dem Verlauf der Eigenfunktionen die Bindungsordnung ΔP bestimmt werden kann. Spalte 4 von Tab. 2 enthält den jeweils vorhandenen Bindungstyp; aus der Zeile A_2 (IV) entnimmt man z. B., daß in C_2 eine Doppel- π -Bindung (π^4) vorliegt.

5.2. Elektronenpopulationsanalyse

Die Diskussion der Bindungsbetätigung an Hand der z -Knoten der Eigenfunktionen läßt sich quantitativ durch eine Elektronenpopulationsanalyse formulieren [5f, 16b]. Man führt hierzu eine zweckmäßige Parzellierung des Molekül-

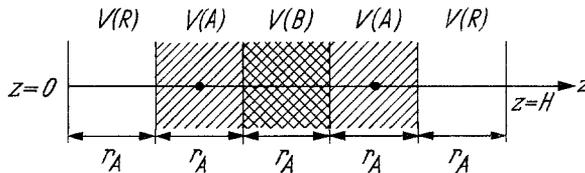


Fig. 6. Zur Definition der Elektronenpopulation; Parzellierung des Zylindervolumens

volumens durch (siehe Fig. 6), etwa in die beiden Atomumgebungen $V(A)$, die beiden Molekülränder $V(R)$ und die Bindungsregion $V(B)$, und berechnet mittels der axialen Dichte $D(z)$ [5f, 6, 7]

$$D(z) = \int_{\varrho=0}^{\infty} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |\psi|^2 \varrho \, d\varrho \, d\varphi \quad (26)$$

die Wahrscheinlichkeit, Valenzelektronen in diesen Teilvolumina anzutreffen

$$\text{pop } V(X) = \int_{\Delta z} D(z) \, dz = \int_{\Delta z} \iint_q |\psi|^2 \varrho \, d\varrho \, d\varphi \, dz \quad (X = A, B, R) \quad (27)$$

Im allgemeinen bereitet die Integration über den Querschnitt q in den Gln. (26) und (27) Schwierigkeiten, da eine Transformation von ψ auf Zylinderkoordinaten vorausgeht. Im FEM hat man den großen Vorteil, daß sich die transversalen Freiheitsgrade herausintegrieren lassen, so daß $D(z)$ identisch mit der longitudinalen Wahrscheinlichkeitsdichte wird

$$D_n(z) = \frac{2}{H} \sin^2 \frac{n\pi}{H} z \quad (28)$$

was die Berechnungen entscheidend vereinfacht [5f, 16b]. Das Ergebnis einer solchen Analyse für A_2 -Moleküle zeigt Fig. 7. Wir beschränken uns zunächst auf die Bindungspopulation ($- \circ -$) und sehen, daß diese als Funktion der

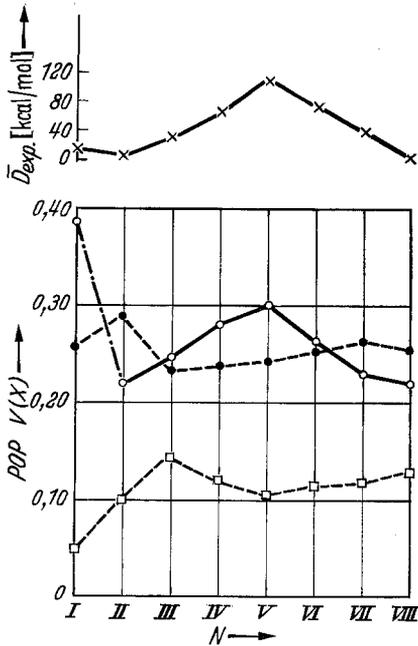


Fig. 7. Die reduzierten Elektronenpopulationen der zweiatomigen Moleküle als Funktionen der Hauptgruppennummer N : $-\circ-$ Bindungspopulation, $-\square-$ Randpopulation und $-\bullet-$ Atompopulation; zum Vergleich sind die mittleren experimentellen Bindungsenergien D_{exp} der entsprechenden Hauptgruppen mit eingetragen, die befriedigend mit dem Gang der Bindungspopulation übereinstimmen

Hauptgruppennummer den gleichen Verlauf zeigt wie die mittlere Bindungsenergie \bar{D}_{exp} in den einzelnen Hauptgruppen, die darübergezeichnet ist. Bindungsbetätigung entspricht mithin einer Elektronenkonzentration zwischen den Kernen. Daß die Tendenz zur Bildung zweiatomiger homonuklearer Moleküle als Funktion der Hauptgruppennummer erst in der VIII. Hauptgruppe erlischt und nicht schon in der III., wo die Randpopulation ($-\square-$) ebenfalls ein Maximum besitzt, liegt daran, daß dieses Maximum auf Kosten der Atompopulation ($-\bullet-$) entsteht, während erst beim zweiten Maximum soviel Valenzelektronen aus der Bindungsregion in die Molekülränder abgeflossen sind, daß es zu keiner effektiven Bindungsbetätigung mehr kommen kann; wegen Einzelheiten siehe [5f, 5g]. Die Berechnung von Moleküldiagrammen an Hand einer Populationsanalyse wurde in [16b, 17] am Beispiel einiger mehratomiger linearer Moleküle erörtert. Fig. 8 zeigt das Ergebnis für C_4 , H_4 , N_3^- .

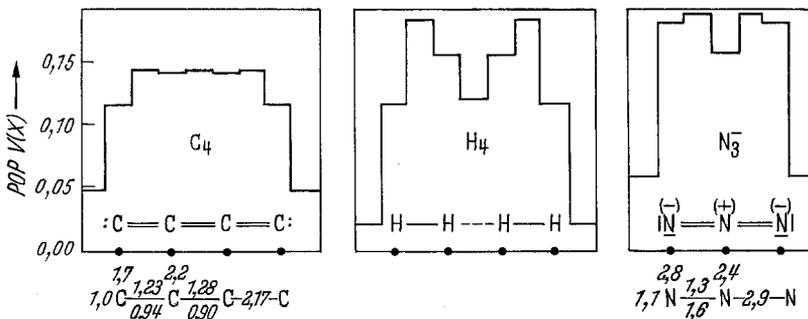


Fig. 8. Moleküldiagramme und Elektronenprofile mehratomiger linearer Moleküle

6. 1-, 2- und 3-dimensionales FEM

Das beschriebene 3-dimensionale FEM enthält die beiden in der organischen Chemie benutzten Modelle, das 1-dimensionale „network model“ und das 2-dimensionale „box model“ als Spezialfälle, auf die man durch folgende Grenzprozesse geführt wird [5j]

$$\lim_{\substack{\beta > 0 \\ \nu > \pi}} [\psi_{lpn}(\varrho, \varphi, z); E_{lpn}] = \psi_n^{\text{long}}(z); E_n^{\text{long}} \quad (29)$$

$$\lim_{\substack{\beta > 0 \\ \nu > \pi}} [\psi_{lpn}(\varrho, \varphi, z); E_{lpn}] = \psi_{lp}^{\text{trans}}(\varrho, \varphi); E_{lp}^{\text{trans}} \quad (30)$$

wobei β eine Abkürzung für $2R/H$ ist und $\nu \rightarrow \pi$ den Wechsel in der Behandlung von Valenzelektronen (ν) zur ausschließlichen Betrachtung der π -Elektronen zum Ausdruck bringt. Die mit „long“ bzw. „trans“ indizierten Größen stellen die jeweiligen longitudinalen bzw. transversalen Anteile der Eigenfunktionen [Gl. (6)] und Eigenwerte [Gl. (7)] dar. Diese angegebenen Limesbildungen brauchen nur ein „quantenchemisch sinnvolles Stück“ verfolgt werden, nämlich im Fall von Gl. (29) nur soweit, bis für alle interessierenden n' Niveaus gilt

$$E_{01}^{\text{trans}} > E_n^{\text{long}} \quad (n = 1, 2, \dots, n') \quad (31)$$

Die analoge Einschränkung für Gl. (30) besitzt die Form

$$E_1^{\text{long}} > E_{lp}^{\text{trans}} \quad (l = 0, 1, 2, \dots, l'; p = 1, 2, \dots, p') \quad (32)$$

In Fig. 8 findet man eine graphische Darstellung der beiden obigen Grenzprozesse, indem über einer β -Achse für fallende β -Werte die Zahl n' der zusammenhängend auftretenden longitudinalen Niveaus aufgetragen ist, während für $\beta > 1$ die entsprechende Anzahl der zusammenhängenden transversalen Anregungsstufen zur Darstellung gebracht wurde. Damit zerfällt die Ebene in drei Gebiete, die den Anwendungsbereichen der drei in Rede stehenden FE-Modelle entsprechen. In diese Darstellung wurde eine Reihe von Beispielen in Form von Punkten eingetragen, die das jeweils höchste besetzte Niveau des betrachteten Moleküls kennzeichnen. Man sieht, daß Coronen (C) ein typisch 2-dimensional zu behandelnder Vertreter ist, während der gewählte Polymethinfarbstoff (P) in den 1-dimensionalen Bereich fällt. Bei den zweiatomigen Molekülen A_2 erkennt man deutlich, daß sie in die Gruppe der 3-dimensional zu behandelnden Systeme fallen; das gleiche gilt auch von den Atomen A . Den Grund dafür entnimmt man den Term-schemata der Fig. 1, aus denen deutlich wird, daß die longitudinalen und transversalen Quanten von gleicher Größenordnung sind. Um zu zeigen, daß nicht die Geometrie eines Moleküls allein die benötigte Dimensionszahl festlegt, etwa nach dem Grundsatz: lange schmale Moleküle werden 1-dimensional behandelt, betrachten wir noch die linearen C_k -Moleküle ($k = 3, 4, 5, \dots$). Um die jeweiligen $4k$

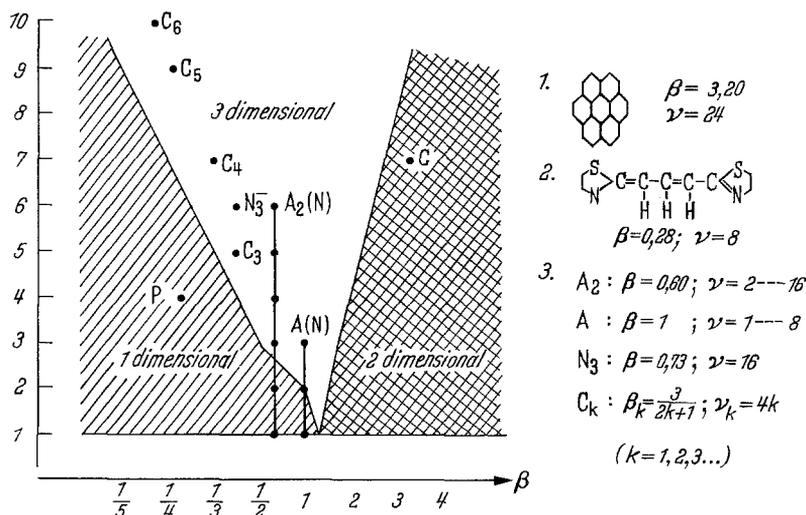


Fig. 9. Schematische Darstellung der verschiedendimensionalen Bereiche des FEMs mit einigen eingezeichneten Beispielen

Valenzelektronen unterzubringen, reichen die zur Verfügung stehenden n' longitudinalen Niveaus in keinem Fall aus [16b], d. h. Gl. (31) ist also nicht erfüllt, obwohl sich das Verhältnis Longitudinal- zu Transversalquanten in der Größenordnung von 1:10 bewegt [16b], so daß sich auch hier eine 3-dimensionale Behandlung als notwendig erweist. Das gleiche gilt z. B. für das ebenfalls eingetragene Azid-Anion N_3^- [17].

Trotz dieser klaren Abgrenzung der Anwendungsbereiche der verschiedenen FE-Modelle gibt es unseres Wissens in der Literatur bisher nur einen Versuch der Anwendung des 3-dimensionalen FEMs auf kleine Moleküle in der bereits erwähnten Untersuchung von MATLOW [15]; dagegen existieren einige Arbeiten, die sich des bezüglich seiner Anwendbarkeit relativ stark eingeschränkten 1-dimensionalen FE-Modells bedienen [1, 2, 8, 9].

Literatur

- [1] ARNOLD, J. R.: J. chem. Physics **22**, 757 (1954); **24**, 181 (1956).
 [2] BARROW, G. M.: J. chem. Physics **26**, 558 (1957); **28**, 485 (1958); **31**, 294 (1959).
 [3] BAYLISS, N. S.: J. chem. Physics **16**, 287 (1948).
 [4] CHAPMAN, D., and T. C. WADDINGTON: Trans. Faraday Soc. **58**, 1679 (1962).
 [5] DUNKEN, H., u. H. MÜLLER: Z. Chem. a) **1**, 372 (1961); b) **2**, 25 (1962); c) **2**, 27 (1962); d) **2**, 53 (1962); e) **2**, 158 (1962); f) **2**, 221 (1962); g) **2**, 317 (1962); h) **2**, 380 (1962); i) **3**, 110 (1963); j) **3**, 156 (1963); h) In Vorbereitung.
 [6] —, u. H. FICHTNER: Z. Chem. **2**, 93 (1962).
 [7] —, u. HELGA DUNKEN: Im Druck.
 [8] —, P. KADURA und H. MÜLLER: Z. Chem. **1**, 280 (1961).
 [9] —, H. MÜLLER und H. J. SPANGENBERG: Z. Chem. **1**, 282 (1961).
 [10] HARTMANN, H.: Theorie der chemischen Bindung. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1954, 1. Auflage, Seite 140.
 [11] HERZBERG, G.: Spectra of Diatomic Molecules, Bd. 1. New York: D. van Nostrand Company Inc., 1957, 2. Auflage.
 [12] KUHN, H.: Helv. Chim. Acta **31**, 1441, 1780 (1948).
 [13] LANSDALE, K.: Proc. Roy. Soc. (London) A **159**, 149 (1937).
 [14] MASON, E. A., and J. T. VANDERSLICE: J. chem. Physics **30**, 599 (1959).
 [15] MATLOW, S. L.: J. chem. Physics **34**, 1187 (1961).
 [16] MÜLLER, H.: Z. Chem. a) **3**, 311 (1963); b) **3**, 369 (1963).
 [17] — Im Druck.
 [18] — Dissertation, Jena 1963.
 [19] PAULING, L.: J. chem. Physics **4**, 673 (1936).
 [20] PITZER, K. S.: J. Am. chem. Soc. **70**, 2140 (1948).
 [21] — J. chem. Physics **23**, 1735 (1955).
 [22] PLATT, J. R.: J. chem. Physics **17**, 484 (1949).
 [23] — J. chem. Physics **21**, 1597 (1953).
 [24] — J. chem. Physics **22**, 1448 (1954).
 [25] RUEDENBERG, K., and C. W. SCHERR: J. chem. Physics **21**, 1565 (1953).
 [26] — J. chem. Physics **22**, 1878 (1954).
 [27] SCHERR, C. W.: J. chem. Physics **21**, 1413 (1953).
 [28] — J. chem. Physics **21**, 1582 (1953).
 [29] SCHMIDT, O.: Z. physik. Chem. B **39**, 59 (1938).
 [30] SIMPSON, W. T.: J. chem. Physics **17**, 1218 (1949).
 [31] SOMMERFELD, A.: Z. Physik **47**, 1 (1928).
 [32] STERNLICHT, H.: J. chem. Physics **40**, 1175 (1964).
 [33] WEDENEJEW, W. I., L. W. GURBITSCH, W. N. KONDRATJEW, W. A. MEDWEJEW und E. L. FRANKWITSCH: Zerfallsenergien chemischer Verbindungen. Ionisationspotentiale und Elektronenaffinität. (russ.), Moskau: Verlag der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, 1962.

(Eingegangen am 28. Oktober 1964)