

Zur Theorie der Wasserstoffbrückenbindung

Von L. HOFACKER *

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. **13 a**, 1044—1057 [1958]; eingegangen am 24. Juli 1958)

Eine vollständige Theorie der Wasserstoffbrückenbindung auf der Grundlage der *Molecular Orbital*-Methode wird entwickelt. Im Falle nicht zu starker Wasserstoffbrücken können weitgehende Vereinfachungen vorgenommen werden, die eine besonders übersichtliche Darstellung der Wechselwirkung gestatten. Die Wasserstoffbrücken zwischen Wasser- und Alkoholmolekeln werden nach dieser Theorie numerisch behandelt und die Anteile der Brückenbindungsenergie — unter Einschluß der dynamischen Eigenschaften der Brücke — bestimmt.

Die Phänomene der Wasserstoffbrückenbindung erlauben in vielen Fällen auch heute noch keine befriedigende theoretische Erklärung. Die besonderen Schwierigkeiten, denen eine allgemeine Theorie gegenübersteht, lassen sich kurz folgendermaßen umreißen:

1. An einer Wasserstoffbrücke ist immer eine recht große Zahl von Elektronen beteiligt, wodurch alle Überlegungen sehr verwickelt werden.

2. In keinem Falle besitzt man eine genaue Kenntnis von den Eigenfunktionen der freien Molekeln. Auch wo LCAO — SCF-Eigenfunktionen ** zur Verfügung stehen, hat man nur eine ungefähre Vorstellung von der Verteilung der Ladungen. Sind keine solchen Eigenfunktionen bekannt, so hat man auch keine Möglichkeit, die Wechselwirkung teilweise in einer Störungsrechnung zu behandeln.

3. Die Wasserstoffbrückenbindung umfaßt einen weiten Bereich molekularer Vorgänge, der von den sogenannten schwachen Wechselwirkungen bis zu den symmetrischen Brücken reicht, wo der Begriff der Wechselwirkung seinen Sinn verliert. Im einen und im anderen Falle sind ganz verschiedene molekulare Charakteristika bestimmend, was eine einheitliche Darstellung der Bindungsvorgänge fast unmöglich macht.

4. Die Energie der Wasserstoffbrückenbindung ergibt sich als Differenz großer Energiebeträge, deren Berechnung nur näherungsweise möglich ist.

5. Aus experimentellen Daten lassen sich nur selten einfache Zusammenhänge zwischen Wasserstoff-

brückenbindung und Molekeleigenschaften finden. Auch enthalten fast alle Meßergebnisse in schwer überschaubarer Weise die Statistik der Molekularbewegung. Das schränkt die Möglichkeiten halbempirischer Theorien erheblich ein.

Man darf daher an die Genauigkeit theoretischer Vorhersagen keine allzu großen Ansprüche stellen. Hingegen kann man versuchen, eine übersichtliche Beschreibung der Bindungsvorgänge zu finden und die Bedeutung der für die Brückenbindung charakteristischen Größen zahlenmäßig abzuschätzen.

Die bisherigen theoretischen Deutungen lassen zwei wohlunterschiedene Anschauungen der Wasserstoffbrückenbindung erkennen. Die eine hält ein elektrostatisches Modell, in dem die wechselwirkenden Molekelteile durch Ladungen, Dipolmomente und Polarisierbarkeiten charakterisiert sind, für ausreichend, nach der anderen werden Effekte, die sich als Resonanz zwischen Valenzstrukturen¹ darstellen lassen, als wesentlich für die Brückenbindung angesehen.

Die Ergebnisse der sog. elektrostatischen Theorie² hängen in außerordentlich empfindlicher Weise von der Wahl eines geeigneten Ladungsmodells ab. Meist ändern schon ganz unbedeutende Ladungsverrückungen die Energie um mehrere Kilokalorien und es muß als fragwürdig betrachtet werden, ob die vorgeschlagenen Ladungsmodelle bei Molekeln, die einander bis weit über die Summe ihrer VAN DER WAALS-Radien hinaus nahe kommen, überhaupt noch zulässig sind. Auch erlaubt eine elektrostatische Be-

* Dissertation, Göttingen 1958 (D 7).

** Linearkombinationen of *Atomic Orbitals* — *Self-Consistent Field*-Eigenfunktionen, das sind die besten Determinanten-Eigenfunktionen, deren *Molecular Orbitals* als Linearkombinationen fester Atomfunktionen geschrieben werden können.

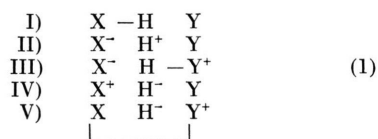
¹ J. C. SLATER, Phys. Rev. **37**, 489 [1931]. — L. PAULING, Proc. Nat. Acad. Sci. Wash. **18**, 293 [1932].

² siehe z. B.: J. D. BERNAL u. R. H. FOWLER, J. Chem. Phys. **1**, 515 [1933]. — E. BAUER u. M. MAGAT, J. Phys. Radium **9**, 319 [1938]. — G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte, Breunol, Karlsruhe 1949, S. 25. — N. D. COGGESHALL, J. Chem. Phys. **18**, 978 [1950]. — J. E. LENNARD-JONES u. J. A. POPE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **205**, 155, 163 [1951]; weitere Zitate in Anm. ⁵.



handlung der Wasserstoffbrücke keine genauere Abschätzung der Polarisierungseinflüsse³ (vor allem nicht der Resonanzbeiträge der $H \dots Y$ -Wechselwirkung in $X-H \dots Y$ -Brücken). Aus elektrostatischen Modellen ergibt sich bei ordnungsgemäßer Berücksichtigung der VAN DER WAALS-Kräfte wohl stets eine zu kleine Assoziationsenergie⁴. Überdies scheint die elektrostatische Auffassung einer ganzen Reihe wichtiger experimenteller Tatsachen nicht gerecht zu werden⁵.

Nur ein quantenmechanisches Modell vermag deshalb eine vollständige Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindung zu geben. Das Problem der Wechselwirkung zwischen Elektronenpaaren (dem Elektronenpaar einer $X-H$ -Bindung und einem einsamen Elektronenpaar des assoziierten Atoms Y) läßt sich nach der Valenzstrukturmethode⁶ (in diesem Zusammenhang auch „Resonanztheorie“ genannt) formal besonders einfach behandeln. Dabei wird die Bindungseigenfunktion der Brücke als Linearkombination mehrerer Valenzeigenfunktionen angegeben⁷, die sich in Valenzstrukturen (im unsymmetrischen Fall) so schreiben lassen:



Die anschauliche physikalische Bedeutung dieser Strukturen läßt sich zur halbempirischen Bestimmung von Brückenbindungsenergien⁸ und für allgemeine Überlegungen⁹ ausnützen. Dies scheitert jedoch oft an der Unkenntnis der zu den einzelnen Valenzkonfigurationen gehörenden Energien. Die Lösung des Bindungsproblems einer Brücke unter Mitnahme sämtlicher Strukturen (1) ist bisher erst in einem einzigen Fall bewältigt worden¹⁰, weil sich die numerische Rechnung trotz aller Vereinfachungen überaus schwierig gestaltet.

In (1) sind die Valenzstrukturen der Brücke in völliger Unabhängigkeit von den Molekelresten an den Atomen X und Y aufgeschrieben. Tatsächlich sind aber die Strukturen der Brücke mit denen der

Molekelreste eng gekoppelt. Das ist wegen der Kompliziertheit des Formalismus nur schwer zu berücksichtigen. Eine solche Vereinfachung bedeutet, daß man von Anfang an die Molekelteile, deren Wechselwirkung zu bestimmen ist, hinsichtlich der Gewichte für die Strukturen und der Ionisationsenergien ungenau darstellt. Dem kann nur zum Teil durch die Einführung von Atomfunktionen mit Hybrid-Charakter (wie bei TSUBOMURA) oder vielleicht auch von effektiven Potentialen abgeholfen werden. Beim Übergang von den freien Molekeln zur Brückenbindung spielt nämlich die Zunahme der Strukturen, welche eine Unterstruktur X^-H^+ enthalten (d. h. die Polarisierung der $X-H$ -Bindung) eine wichtige Rolle. Diesen Effekt kann man in der Resonanz-Theorie aber nur im Verein mit den Strukturen der Restmolekeln richtig wiedergeben.

Hier soll nun gezeigt werden, daß auf der Grundlage der *Molecular Orbital*-Methode eine Theorie der Wasserstoffbrückenbindung möglich ist, die keine so starken prinzipiellen Vernachlässigungen erfordert und doch eine sehr durchsichtige Darstellung der Bindungsvorgänge erlaubt.

I. Molecular Orbital — Theorie der Wasserstoffbrückenbindung

Ein Gebilde, das entsteht, wenn man zwei oder mehrere Molekeln einander nähert, läßt sich quantentheoretisch nicht mehr mit den Eigenfunktionen für den Grundzustand der Einzelmolekeln beschreiben. In vielen Fällen ist es aber möglich, die Eigenfunktionen des Komplexes aus den nur wenig veränderten Eigenfunktionen der Teile zusammenzusetzen. Eine „Wechselwirkung“ zwischen Molekeln zu beschreiben, heißt dann, die Komplex-Eigenfunktion aus Eigenfunktionen „gestörter“ Einzelmolekeln aufzubauen. Ein solches Vorgehen ist besonders in den Fällen angebracht, wo sich die Ladungswolken der gestörten Molekeln nicht zu sehr durchdringen. Die Assoziation über Wasserstoffbrücken kann fast immer in dem besprochenen Sinne als Wechselwirkung dargestellt werden. Nur bei ganz starken und

³ F. C. FRANK, Trans. Faraday Soc. **36**, 911 [1940].

⁴ P. TORKINGTON, Disc. Faraday Soc. **9**, 212 [1950]. — N. D. SOKOLOV, Tagungsber. d. Chem. Ges. in der DDR 1956, S. 10.

⁵ L. HOFACKER, Z. Elektrochem. **61**, 1048 [1957].

⁶ siehe z. B.: E. WARHURST, Proc. Roy. Soc., Lond. A **207**, 32 [1951].

⁷ Y. K. SYRKIN u. M. E. DYATKINA, Structure of Molecules and the Chemical Bond, Butterworth's Scientific Publications, London 1950, S. 274.

⁸ R. H. GILLETTE u. A. SHERMAN, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1135 [1936]. — C. A. COULSON u. U. DANIELSSON, Ark. Fys. **8**, 239, 245 [1954].

⁹ K. WIRTZ, Z. Naturforsch. **2a**, 264 [1947]. — N. D. SOKOLOV, Zhur. Eksptl. i Teoret. Fiz. **23**, 392 [1952].

¹⁰ H. TSUBOMURA, Bull. Chem. Soc., Japan **27**, 445 [1954].

symmetrischen Brücken muß statt Wechselwirkung eine kompliziertere Situation beschrieben werden.

Weil die Durchführung einer umfassenden Theorie in der Näherung der sonst dafür gebrauchten Valence-Bond-Methode die erwähnten Schwierigkeiten mit sich bringt, soll für die folgenden Überlegungen der besser geeignete Formalismus der *Molecular Orbital* (MO)-Theorie^{11, 12} gebraucht werden. Der Grundzustand eines molekularen Gebildes mit $2N$ Elektronen wird dann durch eine Eigenfunktion $\Phi(1, 2, \dots, 2N)$ beschrieben, die sich als Determinante in bekannter Weise aus *Molecular Orbitals* (MO's) φ_k und Spinfunktionen α, β aufbaut:

$$\Phi(1, 2, \dots, 2N) = |\varphi_1 \alpha \varphi_1 \beta \varphi_2 \alpha \varphi_2 \beta \dots \varphi_N \alpha \varphi_N \beta| \quad (2)$$

Das MO-Verfahren verlangt nun, die Einelektronenfunktionen φ_k so zu bestimmen, daß die Energie der Molekel ein Minimum hat. Das führt dazu, ein System aus N gekoppelten, partiellen Integro-Differentialgleichungen in 3 räumlichen Koordinaten, das sog. Fock'sche Gleichungssystem¹³ (für orthogonale φ_k) zu lösen:

$$\{H + C - A\} \varphi_k = \sum_{m=1}^N E_{km} \varphi_m \quad (3)$$

Die Operatoren H, C und A sind wie folgt definiert: $H = -\frac{1}{2} \Delta + Z(x)$, wobei Δ den LAPLACE-Operator bedeutet und Z das Potential der Kerne. x steht für 3 räumliche Koordinaten.

$$C = \sum_{m=1}^N C_{mm} \quad \text{mit} \quad C_{mm} \varphi_k = 2 G_{mm}(x) \varphi_k,$$

$$A = \sum_{m=1}^N A_{mm} \quad \text{mit} \quad A_{mm} \varphi_k = G_{km}(x) \varphi_m,$$

$$G_{km}(x) = \int \frac{\varphi_k(x') \varphi_m(x')}{r} dx'.$$

E_{ik} ist das i, k -te Matricelement des in der geschweiften Klammer stehenden Operators.

Mit

$$(ij | G | km) = \int \frac{\varphi_i(x') \varphi_j(x'') \varphi_k(x') \varphi_m(x'')}{r} dx' dx''$$

$$\text{und} \quad (k | H | m) = \int \varphi_k H \varphi_m dx'$$

wird

$$E_{km} = (k | H | m) + 2 \sum_{j=1}^N (jk | G | jm) - \sum_{j=1}^N (jk | G | mj).$$

¹¹ Das ist die MULLIKEN-HUND-Theorie der Molekelzustände.

¹² Siehe R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. **32**, 186, 761 [1928] etc. — F. HUND, Z. Phys. **51**, 759 [1928] etc.

E_{kk} heißt die Bahnenergie des Orbitals φ_k . Die Gesamtenergie ist gegeben durch:

$$E = 2 \sum_{m=1}^N (m | H | m) + 2 \sum_{j,k=1}^N (jk | G | jk) - \sum_{j,k=1}^N (jk | G | kj) + K;$$

K bezeichnet die Abstoßung der Atomkerne.

Ein Komplex, der durch Zusammentreten zweier Molekeln M_I und M_{II} , mit $2L$ bzw. $2M$ Elektronen entsteht, wird nun durch eine MO-Eigenfunktion $\Phi_{I,II}$ beschrieben, die sich, entsprechend (2), aus $L+M$ Orbitalen zusammensetzt. Um eine Darstellung der Wechselwirkung zwischen den Molekeln zu ermöglichen, muß man $\Phi_{I,II}$ eine Gestalt geben, die den Aufbau des Komplexes aus gestörten Molekeln M_I und M_{II} erkennen läßt. Das geschieht am einfachsten dadurch, daß man von der Eigenfunktion für die „auseinandergezogene“ H-Brücke ausgeht. Wenn (4a, b) die Eigenfunktionen von M_I und M_{II} bedeuten, dann läßt sich für großen Abstand der beiden Molekeln sofort eine spezielle Darstellung (5) der Komplex-Eigenfunktionen angeben, indem man diese aus den MO's der ungestörten Molekeln aufbaut.

$$\Phi'_I(1, \dots, 2L) = |\varphi_1^I \alpha \varphi_1^I \beta \dots \varphi_L^I \alpha \varphi_L^I \beta|, \quad (4a)$$

$$\Phi'_{II}(1, \dots, 2M) = |\varphi_1^{II} \alpha \varphi_1^{II} \beta \dots \varphi_M^{II} \alpha \varphi_M^{II} \beta| \quad (4b)$$

$$\Phi'_{I,II}[1, \dots, 2(L+M)] = \quad (5)$$

$$|\varphi_1^I \alpha \varphi_1^I \beta \dots \varphi_1^{II} \alpha \varphi_1^{II} \beta \dots \varphi_M^{II} \alpha \varphi_M^{II} \beta|.$$

Die MO's von (5) genügen einem Fock-Gleichungssystem, das mit den Fock-Gleichungen der Einzelmolekeln identisch ist.

Die Wechselwirkung soll nun so beschrieben werden, daß den einander genäherten Molekeln eine Eigenfunktion $\Phi_{I,II}$ zugeordnet wird, in der nur MO's φ_k auftreten, die durch eine kleine Änderung aus einem φ_k^I oder φ_k^{II} von (5) hervorgegangen sind. Diese Forderung läßt sich aber nur unter Verzicht auf die Orthogonalität zwischen den gestörten MO's von M_I und M_{II} erfüllen. Das würde bedeuten, daß man ein recht kompliziertes System von Fock-Gleichungen für den Komplex zu behandeln hätte. Die Orthogonalisierung der φ_k , die jederzeit möglich ist, ergibt zwar wieder einfachere Fock-Gleichun-

¹³ V. FOCK, Z. Phys. **61**, 126 [1930]. — Siehe auch J. E. LENNARD-JONES, Proc. Roy. Soc., Lond. **27**, 469 [1930]; **198**, 1, 14 [1949]. — C. C. J. ROOTHAN, Rev. Mod. Phys. **23**, 69 [1951].

gen, doch erlaubt das keine vernünftige Darstellung der Wechselwirkung.

In den Fällen, wo die Überlappung zwischen den MO's φ_k^I und φ_k^{II} nicht allzu groß ist, gelingt es dennoch, die Fock-Gleichungen in eine übersichtliche Form zu bringen. Bei den meisten Wasserstoffbrücken liegt die Summe aller Überlappungen zwischen φ_k^I und φ_k^{II} noch unter 0,2, und es läßt sich eine Methode der Behandlung finden, bei der die Nichtorthogonalität keine besondere Schwierigkeit bereitet. Die Assoziation der beiden Molekeln erfolgt so, daß die X-H-Gruppe von M_I einem Atom oder einer Gruppe Y von M_{II} besonders nahe kommt. Man wird deshalb die Eigenfunktionen Φ_I' und Φ_{II}' der weit voneinander entfernten Molekeln derartig transformieren, daß bei Annäherung nur eine merkliche Überlappung zwischen zwei MO's, sie seien φ_b^I und φ_l^{II} genannt, auftritt. Das geschieht einfach durch eine solche Umformung von Φ_I' , daß die Ladungsdichte in der Umgebung des Wasserstoffatoms nur von dem einen Orbital φ_b^I wiedergegeben wird (d. h., die übrigen MO's von Φ_I' sind an dieser Stelle fast verschwunden). Die Transformation für Φ_{II}' kann nach dem Grundsatz maximaler Überlappung eines Orbitals φ_l^{II} mit φ_b^I erfolgen. In der Brücke wird dann die Elektronendichte zwischen H und Y vorwiegend von dem einen MO φ_l^{II} beschrieben.

In dem nach obiger Forderung transformierten Fock'schen Gleichungssystem der auseinandergezogenen Wasserstoffbrücke seien die Gleichungen für φ_b^I und φ_l^{II} :

$$\{H^I + C^I - A^I\} \varphi_b^I = \sum_{m^I} E_{b'm^I} \varphi_{m^I}^I, \quad (6a)$$

$$\{H^{II} + C^{II} - A^{II}\} \varphi_l^{II} = \sum_{m^{II}} E_{l'm^{II}} \varphi_{m^{II}}^{II}. \quad (6b)$$

Die oberen römischen Indizes geben an, ob sich eine Größe von MO's und Kernpotential der Molekel I oder II herleitet. \sum_I bezeichnet eine Summation nur

über die Orbitals von M_I ; entsprechendes gilt für \sum_{II} . Wird der Brückenbindungsabstand verkleinert, dann treten in den Fock-Gleichungen für M_I Wechselwirkungsglieder auf, die von MO's und Kernpotential der Molekel M_{II} abhängen und umgekehrt. Dabei geht, wie gesagt, die Orthogonalität zwischen φ_b^I und φ_l^{II} verloren und es empfiehlt sich, statt der MO's φ_k vorübergehend orthogonale Funktionen $\varphi_{\tilde{k}}$

zu gebrauchen. Dazu setze man:

$$\begin{aligned} \varphi_{\tilde{1}} &= \frac{1}{\sqrt{2+2S}} (\varphi_l^{II} + \varphi_b^I) = N_1 (\varphi_l^{II} + \varphi_b^I), \\ \varphi_{\tilde{2}} &= \frac{1}{\sqrt{2-2S}} (\varphi_l^{II} - \varphi_b^I) = N_2 (\varphi_l^{II} - \varphi_b^I); \end{aligned} \quad (7)$$

im übrigen kann $\varphi_{\tilde{k}} = \varphi_k$ angenommen werden. Das entsprechende Fock'sche Gleichungssystem läßt sich dann leicht hinschreiben:

$$\{H^I + \tilde{C}^I - \tilde{A}^I\} \varphi_{\tilde{k}} = \sum_{\tilde{m}} E_{\tilde{k}\tilde{m}} \varphi_{\tilde{m}}, \quad (8)$$

wo

$$\begin{aligned} H^I + \tilde{C}^I &= H^I + Z^I = H^I + Z^I, \\ \tilde{C}^I &= 2 \sum_{\tilde{m}} C_{\tilde{m}\tilde{m}}, \quad \tilde{A}^I = \sum_{\tilde{m}} A_{\tilde{m}\tilde{m}}. \end{aligned}$$

Dieses Gleichungssystem kann nun wieder durch Gleichungen für φ_k^I und φ_k^{II} ersetzt werden. Der COULOMB-Operator \tilde{C} bleibt seiner Natur nach davon unberührt, weil er das Elektronenpotential des gesamten Komplexes darstellt. Nicht invariant gegen diese Umformung der Determinante Φ_{I+II} bleibt hingegen der Austauschoperator \tilde{A}^I . Es ist, wie man durch Ausrechnen unter Benutzung von (7) bestätigen kann:

$$\begin{aligned} \tilde{A}^I &= A^I + A^I + (N_1^2 + N_2^2 - 1) (A_{ll} + A_{bb}) \\ &\quad + (N_1^2 - N_2^2) (A_{lb} + A_{bl}) \\ &= A^I + A^{II} + P. \end{aligned} \quad (9)$$

Durch Addition und Subtraktion der mit N_2 bzw. N_1 multiplizierten Fock-Gln. 1 und 2 von (8) erhält man, bei Übergang zu den Funktionen φ_k , das Fock'sche Gleichungssystem (10):

$$\begin{aligned} \{H^I + C^I - A^I - P\} \varphi_k &= \sum_m E_{km} \varphi_m \\ &\quad + [E_{kb} (N_1^2 + N_2^2 - 1) + E_{kl} (N_1^2 - N_2^2)] \varphi_b^I \\ &\quad + [E_{kb} (N_1^2 - N_2^2) + E_{kl} (N_1^2 + N_2^2 - 1)] \varphi_l^{II} \end{aligned} \quad (10)$$

mit $C^I = C^I + C^{II}$, $A^I = A^I + A^{II}$.

Die rechtsseitig hinter der Summe stehenden Korrekturglieder sind nur von geringem Einfluß. Multipliziert man die rechten Seiten der beiden Gleichungen für φ_b^I und φ_l^{II} des Systems (10) mit φ_b^I bzw. φ_l^{II} und integriert, so heben sich die Korrekturen hinweg und man erhält E_{bb} bzw. E_{ll} . In den Gleichungen für die übrigen MO's des orthogonalen Systems (8) erfolgt beim Übergang von den $\varphi_{\tilde{k}}$ zu den φ_k fast keine Änderung, weil der Operator P dort ganz ohne Bedeutung ist und die auf den rech-

ten Seiten vorkommenden Korrekturen von höherer Ordnung klein sind.

Damit ist die gesuchte Wechselwirkungsdarstellung gefunden. Formal werden zwei unter ihrem wechselseitigen Einfluß veränderte Molekeln M_I und M_{II} beschrieben; die MO's φ_k^I und φ_k^{II} erstrecken sich über den engeren Bereich von jeweils nur einer Molekel. Besonders interessant ist es jetzt, die Koppelung zwischen den Gleichungen für die MO's dieser beiden Molekeln zu untersuchen.

Die überwiegenden Wechselwirkungsterme in den Gleichungen für φ_b^I und φ_l^{II} des Systems (10) sind das effektive Potential der anderen Molekel, also $Z^{II} + C^{II}$ und $Z^I + C^I$. Weiterhin sind in diesen Gleichungen die Terme $A^{II} \varphi_b^I$ und $\sum_m E_{bm} \varphi_m$ bzw.

$A^I \varphi_l^{II}$ und $\sum_m E_{lm} \varphi_m$ zu beachten. Diese sind aber stets bedeutend kleiner als die Terme der COULOMB-Wechselwirkung und dürfen bei nicht zu starken Brücken in den FOCK-Gleichungen vernachlässigt werden. Der Operator P kann nur in den Gleichungen der MO's φ_b^I und φ_l^{II} einen Einfluß auf die Lösung haben. Da die Integrale $(b|P|b)$ und $(l|P|l)$ nach Anwendung der MULLIKEN-Abschätzung^{14, 15} gerade Null werden, ist man berechtigt, auch die von P erzeugten Terme, wenigstens bei kleinen Werten von S , aus den FOCK-Gleichungen zu streichen.

Es ist nicht schwer, die Bedeutung der COULOMB-Terme $Z^{II} + C^{II}$ und $Z^I + C^I$ in den FOCK-Gleichungen für M_I und M_{II} abzuschätzen. Zunächst ist zu sagen, daß diese Potentiale nur in den Gleichungen für φ_b^I und φ_l^{II} größeren Einfluß haben. Für die übrigen MO's φ_k verursachen sie gegenüber den φ_k^I bzw. φ_k^{II} kleine Änderungen, welche die gegenseitige Polarisierung der Molekeln angeben. Das wirkt sich auf die effektiven Potentiale in den beiden, für die Beschreibung der Wechselwirkung entscheidenden Gln. b und l von (10) fast gar nicht aus. Man darf daher all diese φ_k genähert durch φ_k^I (die MO's der auseinandergezogenen Brücke) ersetzen. Die Orthogonalitätsprobleme, die sich aus dieser Vereinfachung ergeben (weil φ_b^I und φ_l^{II} auf den φ_k^I bzw. φ_k^{II} nicht mehr orthogonal sind), spielen erst bei ganz starken Unterschieden von φ_b^I und φ_l^{II} gegenüber φ_k^I und φ_k^{II} eine Rolle; bei unsymmetrischen Wasserstoffbrücken haben sie kaum eine Bedeutung.

Damit ist das gestellte Wechselwirkungsproblem im wesentlichen auf die Lösung der Gln. b und l von (10) reduziert. Das effektive Potential der assoziierten Molekel hat in den FOCK-Gleichungen für φ_b^I und φ_l^{II} ganz verschiedene Stärke (siehe Abb. 1).

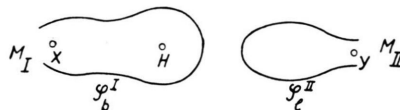


Abb. 1. Lage der Kerne und der MO's in einer Wasserstoffbrücke (schematisch).

Von besonderer Bedeutung ist der Einfluß der Wechselwirkung auf φ_l^{II} . Dieses MO erstreckt sich bis ganz in die Nähe des Wasserstoffatoms von M_I , das bei polarer X-H-Bindung ein nicht ganz abgeschirmtes Proton besitzt. Dadurch gibt das Potential in der Umgebung des Wasserstoffatoms einen recht merklichen (negativen) Beitrag zum Gesamtpotential. Hingegen ist in der Gleichung für φ_b^I das (positive) Zusatzpotential nirgendwo im Bereich dieses MO mit dem Fock-Potential der ungestörten Molekel vergleichbar. In vielen Fällen wird man in Gl. b von (10) das effektive Potential von M_{II} einfach durch das Potential des Dipolmomentes dieser Molekel ersetzen dürfen.

Die Beschränkung auf unsymmetrische und nicht zu starke Wasserstoffbrücken erlaubt bei Hereinnahme weniger empirischer Größen eine besonders einfache Durchführung der entwickelten Theorie. In vielen Fällen ist es nämlich möglich, das effektive Potential der Molekel M_I in der Brücke aus der Polarisierbarkeit der X-H-Bindung und den als bekannt vorausgesetzten MO's der freien Molekel M_I ungefähr zu berechnen. Dann bleibt nur noch Gl. l von (10) zu lösen, was aber immer noch schwierig ist.

Diese Aufgabe läßt sich sehr viel einfacher behandeln, wenn man statt dessen das zugehörige Variationsproblem in Angriff nimmt. Hält man alle MO's φ_k bis auf φ_l^{II} fest, dann führt die Minimumbedingung für die Gesamtenergie gerade auf diese Gleichung. In nicht zu starken Wasserstoffbrücken kommt also der anziehende Teil der Assoziationsenergie hauptsächlich aus dem Energiegewinn, den ein einsames Elektronenpaar von M_{II} unter dem Einfluß von M_I erhält. Diese einfache Darstellung ließ sich durch Vernachlässigung eines Teiles der von M_I an M_{II} und umgekehrt geleisteten Polarisationsarbeit erreichen. Die Näherung $\varphi_k^{II} = \varphi_k^I$ (bis

¹⁴ Unter dem Integralzeichen läßt sich $\varphi_a \varphi_b$ näherungsweise durch $\varphi_a \varphi_b = \frac{1}{2} S_{ab}(\varphi_a + \varphi_b \varphi_b)$ ersetzen.

¹⁵ R. S. MULLIKEN, J. Chim. Phys. **46**, 500, 525 [1949].

auf φ_l^{II} bringt bei normalen Wasserstoffbrücken überhaupt keinen merklichen Fehler mit sich¹⁶; das gleiche gilt für $\varphi_k^{\text{I}} = \varphi_k^{\text{I}}$ (bis auf φ_b^{I}). Da die an der X-H-Bindung von M_{I} geleistete Polarisationsarbeit in den meisten Fällen kleiner als 0,5 kcal/mol ist, darf auch diese vernachlässigt werden. Hingegen ist der dadurch erzielte Energiegewinn, vor allem der an elektrostatischer Energie, ziemlich groß.

Das Minimumproblem, das statt Gl. 1 von (10) zu lösen ist, lautet nach Weglassen der kleinen Korrekturen, die von der Nichtorthogonalität kommen:

$$2(l|H^{\text{II}} + C^{\text{II}} - A^{\text{II}}|l) - (ll|G|ll) = E_p \\ = \text{Minimum.} \quad (11a)$$

Setzt man

$$\begin{aligned} \bar{C}^{\text{II}} &= C^{\text{II}} - 2G_{ll}, & \bar{C}^{\text{I II}} &= C^{\text{I}} + \bar{C}^{\text{II}}, \\ \bar{A}^{\text{II}} &= A^{\text{II}} - A_{ll}, & \bar{A}^{\text{I II}} &= A^{\text{I}} + \bar{A}^{\text{II}}, \end{aligned}$$

dann wird aus (11a):

$$2(l|\bar{H}^{\text{II}} + \bar{C}^{\text{II}} + G_{ll} - \bar{A}^{\text{II}}|l) - (ll|G|ll) = E_p \\ = \text{Minimum.} \quad (11b)$$

Zur weiteren Behandlung von (11b) sei dann, zunächst formal, folgender Ansatz gemacht:

$$\varphi_l^{\text{II}} = a \varphi_l^{\text{I II}} + b \varphi_s. \quad (12)$$

φ_s ist dabei eine normierte Störfunktion, a und b sind Konstanten. Um eine geeignete Wahl von φ_s treffen zu können, hat man den Verlauf des effektiven Potentials in Gl. (11b) genauer zu betrachten. Die Größe $Z^{\text{I}} + C^{\text{I}} + Z^{\text{II}} + \bar{C}^{\text{II}} + G_{ll}$ stellt zwei Potentialmulden dar, deren eine, $Z^{\text{I}} + C^{\text{I}}$, in ihrem wesentlichsten Teil das Potential in der Umgebung des Wasserstoffatoms der Brücke wiedergibt. Die Aufgabe (11b) ist einem zweizentrigem Bindungsproblem für polare Bindung zwischen zwei Atomen ähnlich und man kommt am besten dadurch zu einer einfachen Lösung, daß man den Ansatz (12) dem MULLIKEN-HUNDSCHEN analog macht. φ_s wird demnach als Einelektronen-Eigenfunktion zum tiefsten Eigenwert E_{ss} der Potentialmulde $Z^{\text{I}} + C^{\text{I}}$ gewählt:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta + Z^{\text{I}} + C^{\text{I}} - E_{ss} \right\} \varphi_s = 0. \quad (13)$$

Die Störfunktion φ_s braucht dabei keinerlei Orthogonalitätsforderungen erfüllen.

Jetzt bleiben nur noch a und b so zu bestimmen, daß E_p ein Minimum wird. Setzt man, wie schon besprochen, $\bar{C}^{\text{II}} = \bar{C}^{\text{I II}}$ und läßt A^{I} weg, ergibt sich unter Berücksichtigung von (12), (6b) und (13):

$$E_p = 2a^2 \{ (l'|V^{\text{I}}|l') + E_{l'l'}^* \} + 4ab \{ (l'|V^{\text{I}}|s) + S_{l's} E_{l'l'}^* \} + 2b^2 \{ (s|\bar{V}^{\text{II}}|s) + E_{ss} \} \\ + 4ab \{ S_{l's} (l'l'|G|l'l') - (l'l'|G|l's) \} + (ll|G|ll); \quad (14)$$

$$\text{dabei ist} \quad V^{\text{I}} = Z^{\text{I}} + C^{\text{I}}, \quad V^{\text{II}} = Z^{\text{II}} + C^{\text{II}} \quad \text{und} \quad E_{l'l'}^* = E_{l'l'} - (l'l'|G|l'l').$$

$(ll|G|ll)$ ist nur aus Gründen der Bequemlichkeit nicht durch Integrale über φ_l^{II} und φ_s ausgedrückt. $E_{\text{HY}} = E_p - 2E_{l'l'} - (l'l'|G|l'l')$ stellt nun die Energie dar, die das Elektronenpaar in dem MO φ_l^{II} durch die Wechselwirkung mit M_{I} gewonnen hat. Die Verwendung eines MULLIKEN-HUND-Ansatzes für φ_l^{II} läßt gerade wegen der starken Verschiedenheit der Potentiale V^{I} und V^{II} eine ausreichende Näherung erwarten.

Die Dissoziationsarbeit des Komplexes berechnet sich nun als Differenz zwischen der Energie $E_{\text{I II}}$ des Komplexes und den Energien E_{I} und E_{II} der ungestörten Einzelmolekeln. Es wird

$$\begin{aligned} E_{\text{I II}} - E_{\text{I}} - E_{\text{II}} &= 2(l|H^{\text{I II}} + C^{\text{I II}} - A^{\text{II}}|l) - 2(l'|H^{\text{II}} + C^{\text{II}} - A^{\text{II}}|l') - (ll|G|ll) + (l'l'|G|l'l') \\ &\quad + 2 \sum_{m \neq l}^{\text{II}} (m|Z^{\text{I}}|m) + 2 \sum_m^{\text{I}} (m|Z^{\text{II}}|m) + 4 \sum_m^{\text{I}} \sum_{n \neq l}^{\text{II}} (m n|G|m n) + K^{\text{I II}} \\ &\quad - 2 \sum_m^{\text{I}} \sum_n^{\text{II}} (m n|G|n m) + \text{Terme der Nichtorthogonalität,} \\ &\quad \text{die mit Potenzen von } S \text{ behaftet sind.} \end{aligned} \quad (15)$$

$K^{\text{I II}}$ ist die Abstoßung der Atomkerne von M_{I} mit denen von M_{II} . Die ersten beiden Ausdrücke von (15) geben die Wechselwirkungsenergie des Elek-

tronenpaares in φ_l^{II} mit M_{I} an, in der Näherung, wie man sie aus dem Minimumproblem (14) erhält. Es wäre sehr mühsam, die übrigen, in (15) vorkommenden Ausdrücke berechnen zu wollen. Weil diese später zum Teil nur summarisch und näherungsweise bestimmbar sind, seien dafür schon jetzt

¹⁶ Siehe auch I. FISCHER-HJALMARS u. R. GRAHN, Studies of the Hydrogen Bond, Sonderdruck aus dem Institut für theor. Physik der Universität Stockholm.

Abstoßungspotentiale V_{HY} und $U_{\text{Abst.}}$ eingeführt¹⁷. V_{HY} stellt hierbei die Abstoßung zwischen dem Wasserstoffatom der Brücke und dem „Molekelrest“ von M_{II} (d. h. ohne das Elektronenpaar in $\varphi_{\text{I}}^{\text{II}}$) dar. $U_{\text{Abst.}}$ besteht dann hauptsächlich aus der Abstoßung, die von der gegenseitigen Durchdringung der Ladungswolken von M_{I} und M_{II} herrührt, und der (vergleichsweise kleinen) Energie des zwischenmolekularen Austauschs. In manchen Wasserstoffbrücken können Größen, welche die Fock-Näherung nicht vollständig wiedergibt (Dispersionsenergie, Änderung der Korrelationsenergie), bedeutsam werden. Der Ausdruck (16) für die Wasserstoffbrückenbindungsenergie E_{W} enthält deshalb noch einen anziehenden Potentialterm $U_{\text{Disp.}}$:

$$\begin{aligned} E_{\text{W}} &= (E_{\text{p}} - E_{\text{p}'}') + V_{\text{HY}} + U_{\text{Disp.}} + U_{\text{Abst.}} \\ &= E_{\text{HY}} + U_{\text{Disp.}} + U_{\text{Abst.}} \end{aligned} \quad (16)$$

Die ersten beiden Summanden von (16) stellen nun sehr anschaulich die Energie der H—Y-Wechselwirkung dar, eine Größe, die für die dynamischen Eigenschaften der Brücke von Bedeutung ist.

Bisher war stets angenommen worden, daß M_{I} und M_{II} einander längs einer festen Richtung näher kommen. Die Genauigkeit, mit der die erforderliche Transformation des Fockschen Gleichungssystems angegeben worden war, reichte für die Behandlung der Wechselwirkung nach dieser Theorie völlig aus. Will man jedoch für stärkere Wasserstoffbrücken die Frage behandeln, in welcher gegenseitigen Lage von M_{I} und M_{II} die Brückenbindungsenergie am größten ist, so muß man (abgesehen von Fällen, wo sterische Hinderungen eine Rolle spielen) die Transformation der Fock-Gleichungen so einrichten, daß E_{HY} minimal wird. Dazu hat man vor allem $E_{\text{p}} - E_{\text{p}'}'$ möglichst stark zu machen. Wie aus (14) ersichtlich ist, kommt es dabei in erster Linie nicht nur auf große Überlappung zwischen $\varphi_{\text{I}}^{\text{II}}$ und φ_{s} an, sondern auch auf ein kleines $E_{\text{I}'}'$. Man muß jedoch fast stets eine Zunahme der Überlappung (d. h. mehr s-Charakter in $\varphi_{\text{I}}^{\text{II}}$) durch eine höhere Bahnenergie des MO $\varphi_{\text{I}}^{\text{II}}$ erkaufen. Bei den schwachen Wasserstoffbrücken ist die maximale Überlappung allein bestimmend für die Wahl der Darstellung von Φ_{II}' . Je stärker aber eine Wasserstoffbrücke ist, desto größer wird die

Bedeutung von $E_{\text{I}'}'$. Dadurch ist verständlich, daß bei starken Wasserstoffbrücken manchmal ungewöhnliche Brückenbindungswinkel vorkommen. Leider ist die Bestimmung des absoluten Energieminimums einer Wasserstoffbrücke mit einem außerordentlich hohen rechnerischen Aufwand verbunden.

Die hier entwickelte Theorie erlaubt bei vorgegebenen Assoziationswinkeln eine recht einfache numerische Durchführung, weil man den Hauptteil der Assoziationsenergie (die H—Y-Wechselwirkung) durch Lösen eines 2-Zentren-Problems gewinnen kann, während sich die restlichen Größen halbempirisch berechnen oder abschätzen lassen.

II. Die Bestimmung der H...O-Wechselwirkung

Nur in sehr wenigen Fällen sind die Eigenfunktionen von Molekeln genau genug bekannt, um als Grundlage der in Kap. I entwickelten Wechselwirkungs-darstellung dienen zu können. Die von ELLISON und SHULL¹⁸ für die H₂O-Molekel errechneten LCAO—SCF-Eigenfunktionen erlauben jedoch, die interessanten O—H...O-Wasserstoffbrücken zwischen Wasser- und auch zwischen Alkoholmolekeln eingehender zu studieren. Es ist notwendig, sich dabei auf LCAO-Näherung zu beschränken. Man betrachtet also LCAO-MO's als approximative Lösungen zugehöriger Fock-Gleichungen.

ELLISON und SHULL haben den von ihnen gefundenen LCAO—SCF-MO's selbst eine sog. *Equivalent Orbital*-Darstellung¹⁹ gegeben, durch die eine Aufteilung der besetzten MO's der Valenzschale in bindende ($\varphi_{\text{b}}^{(1)}$, $\varphi_{\text{b}}^{(2)}$) und nicht bindende ($\varphi_{\text{I}}^{(3)}$, $\varphi_{\text{I}}^{(4)}$) zustände kommt (Abb. 2; Tab. 1).

Die Eigenfunktion der Tab. 1 wäre nun, zur Darstellung der Molekeln M_{I} und M_{II} in der auseinandergezogenen Brücke, auf die in Kap. I besprochene Weise orthogonal zu transformieren. •

Wenn man darauf verzichtet, die Richtung größter Wechselwirkungsenergie bei der Annäherung der O_I—H-Gruppe an O_{II} ermitteln zu wollen, und annimmt, daß diese Richtung etwa mit der Achse eines der einsamen Elektronenpaare von O_{II} (in Equivalent Orbital-Darstellung) übereinstimmt, dann

¹⁷ Die Nichtorthogonalität, welche bei der Behandlung der Fock-Gleichungen keine besondere Rolle spielte, kann in dem Energieausdruck (15) merkwürdige Beiträge, vor allem durch die Matrixelemente des P -Operators ergeben. Die Einführung von $U_{\text{Abst.}}$, das nur näherungsweise zu berechnen ist, spart jedoch die explizite Berücksichtigung dieser Terme.

¹⁸ F. O. ELLISON u. H. SHULL, J. Chem. Phys. **23**, 2348 [1955].

¹⁹ Siehe J. E. LENNARD-JONES u. J. A. POPE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **202**, 166 [1950]. — G. G. HALL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **202**, 336 [1950].

²⁰ Sämtliche AO's stellen Funktionen von SLATERSchem Typ dar.

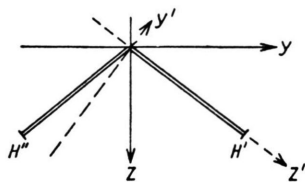


Abb. 2. Die Lage der benutzten AO's (x-Achse nach unten gerichtet).

gibt die Eigenfunktion von Tab. 1 bereits die richtige Darstellung Φ_{II}' für die Molekel M_{II} . Die Achsen beider einsamer Elektronenpaare zeigen auf der „Rückseite“ von M_{II} mit einem Winkel von jeweils

MO					
Atom	AO	$\varphi_b^{(1)}$	$\varphi_b^{(2)}$	$\varphi_l^{(3)}$	$\varphi_l^{(4)}$
H'	h'	0,577	-0,199	—	—
H''	h''	-0,199	0,577	—	—
O	1s	-0,026	-0,026	-0,009	-0,009
O	2s	-0,006	-0,006	0,680	0,680
O	2p _z	0,561	0,561	-0,192	-0,192
O	2p _x	0,384	-0,384	—	—
O	2p _y	—	—	0,707	-0,707

Tab. 1. *Equivalent Orbital*-Darstellung der Molekel-Eigenfunktion für H₂O nach ELLISON und SHULL. Die MO's sind orthogonalisiert und normiert.²⁰

74,8° über und unter die Ebene der Molekel. Legt man die z'-Achse in Richtung des Wasserstoffatoms der Brücke, dann ist:

$$\varphi_{l'}^{II} = 0,680(2s) + 0,733(2p_{z'}) \quad (\text{s. Anm. }^{21}). \quad (17)$$

In der Brücke zeigt die O_I-H-Gruppe von M_I auf O_{II}. Deshalb hat die 1s-Funktion des Wasserstoffatoms (h') die stärkste Überlappung mit den MO's von M_{II}, besonders mit $\varphi_{l'}^{II}$, und man wird $\Phi_{I'}'$ einfach so darstellen, daß h' nur noch in einem einzigen MO $\varphi_{b'}^I$ vorkommt. $\varphi_{b'}^I$ kann leicht gefunden werden, wenn man bedenkt, daß die Quadratsumme der Koeffizienten in einer Zeile der Tab. 1 bei orthogonaler Transformation invariant bleibt. Insbesondere gibt es eine orthogonale Transformation (deren genaue Angabe hier übergangen werden kann), welche bei Anwendung auf die Eigenfunktion der Tab. 1 ein MO

$$\begin{aligned} \varphi_{b'}^I &= 0,946 \varphi_b^{(1)} - 0,327 \varphi_b^{(2)} \\ &= 0,610(h') - 0,377(h'') + 0,598(2p_{z'}) \\ &\quad + 0,022(2p_{y'}) \end{aligned} \quad (18a)$$

erzeugt. Weil $0,610^2 = 0,577^2 + (-0,199)^2$, kommt h' nun in keinem anderen Orbital von $\Phi_{I'}'$ mehr vor. $\varphi_{b'}^I$ soll nur die Ladungsdichte in der Umgebung des Wasserstoffatoms richtig wiedergeben. Deshalb läßt sich Gl. (18a) vereinfachen zu:

$$\varphi_{b'}^I = 0,610(h') + 0,608(2p_{z'}) \quad (18b)$$

Man kann annehmen, daß aliphatische Alkohole eine O-H-Gruppe besitzen, die in ihrer elektronischen Struktur dem Wasser recht ähnlich ist. Daher mag es gestattet sein, die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Alkoholmolekeln ebenfalls auf der Grundlage der Funktionen (17) und (18b) zu behandeln.

Aus Gl. b von (10) war zu ersehen, daß der COULOMB-Einfluß von M_{II} auf M_I eine Polarisation der O_I-H-Bindung hervorruft, die es nötig macht, die Änderungen des MO $\varphi_{b'}^I$ zu berücksichtigen. Um das Lösen der Gl. b von (10) zu vermeiden, sei hier die veränderte Ladungsdichte der O_I-H-Bindung unter Benutzung empirischer Größen – der Polarisierbarkeit der O_I-H-Bindung und des Dipolmomentes von M_{II} – abgeschätzt.

Nach STUART²² läßt sich das optische Polarisierbarkeitsellipsoid einer Molekel aus dem Brechungsindex, dem Dipolglied der KERR-Konstanten und dem Depolarisationsgrad des entsprechenden Gases berechnen. WANG²³ und DENBIGH²⁴ haben gezeigt, daß man den Polarisierbarkeitsensor dadurch annähern kann, daß man jeder Bindung in der Molekel ein charakteristisches, rotationssymmetrisches Polarisierbarkeitsellipsoid zuordnet. Beide Autoren gaben jedoch kein Polarisierbarkeitsellipsoid für die hier interessierende O-H-Bindung an. Daher wurden aus neueren Messungen die Polarisierbarkeitsellipsoide von C₂H₆, CH₃OH und (C₂H₅)₂O berechnet und daraus die longitudinalen und transversalen Polarisierbarkeiten der Bindungen C-H, C-C, C-O und O-H bestimmt. Mit Werten der Tab. 2 lassen sich einige andere, bekannte Polarisierbarkeitsellipsoide, mit befriedigender Genauigkeit aufbauen.

Die C-O- und O-H-Polarisierbarkeiten enthalten aber nicht nur die Verschieblichkeit der Bindungselektronen, sondern auch Anteile, die einer Änderung der Mischungsparameter²⁵ von einsamen Elektronenpaaren im elektrischen Feld entsprechen.

²¹ Der Beitrag der 1s-Funktion des Sauerstoffs spielt hier keine Rolle.

²² H. A. STUART, Z. Phys. 55, 358 [1929]. — H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls, Springer-Verlag, Berlin 1952, S. 437.

²³ S. N. WANG, J. Chem. Phys. 7, 1012 [1939].

²⁴ K. G. DENBIGH, Trans. Faraday Soc. 36, 936 [1940].

²⁵ Das sind die Koeffizienten der s- und p-Atomfunktionen eines Hybrid-Orbitals.

Polarisierbarkeit	$\alpha_1^{\text{C-H}}$	$\alpha_t^{\text{C-H}}$	$\alpha_1^{\text{C-C}}$	$\alpha_t^{\text{C-C}}$	$\alpha_1^{\text{C-O}}$	$\alpha_t^{\text{C-O}}$	$\alpha_1^{\text{O-H}}$	$\alpha_t^{\text{O-H}}$
eigener Wert	0,82	0,46	2,42	0,25	1,86	0,29	1,10	0,46
nach Denbigh	0,79	0,58	1,88	0,02	—	—	—	—

Tab. 2. Bindungspolarisierbarkeiten nach DENBIGH und einige Werte (in \AA^3); α_1 bedeutet die longitudinale und α_t die transversale Polarisierbarkeit einer Bindung.

Der letztgenannte Effekt hätte starke induzierte Dipolmomente zur Folge, was sich in sehr großen Polarisierbarkeiten α_1 und α_t ausdrücken müßte. Nach Daten der Tab. 2 sind die C – O-Polarisierbarkeiten nicht viel anders als die der C – C-Bindung und die O – H-Bindung ist der C – H-Bindung vergleichbar. Der Beitrag der einsamen Elektronenpaare zur Polarisierbarkeit muß daher ziemlich klein sein²⁶. Die angegebenen Werte für $\alpha_1^{\text{O-H}}$ und $\alpha_t^{\text{O-H}}$ gelten bei aliphatischen Alkoholen; für Wasser sind sie etwas zu klein. Es wird jedoch gerechtfertigt sein, sie auch für die Wassermolekel zu gebrauchen, in der Annahme, daß im elektrischen Feld kleine Änderungen an den Mischungsparametern der einsamen Paare größere Werte der Polarisierbarkeiten vortäuschen²⁷. Das in der O_I – H-Bindung induzierte Dipolmoment $M_{\text{OH}}^{\text{ind.}}$ stellt sich folgendermaßen dar:

$$M_{\text{ind.}}^{\text{OH}} = 2(b | z_m | b) - 2(b' | z_m | b'); \quad (19)$$

z_m ist der Momentoperator.

φ_b^I sei in LCAO-Näherung in der Form (20), mit α und β als Konstanten, angesetzt:

$$\varphi_b^I = \alpha(2 p_{z'}) + \beta(h') . \quad (20)$$

$M_{\text{ind.}}^{\text{OH}}$ kann nun mit Hilfe der empirischen Größen berechnet werden. In der Mitte der O_I – H-Bindung wirkt praktisch nur noch der Dipolanteil $M_{\text{perm.}}^{\text{O}}$ vom Felde dieser Molekel. Das in der O_I – H-Bindung induzierte Dipolmoment hat, zusammen mit dem permanenten Dipolmoment $M_{\text{perm.}}^{\text{OH}}$ dieser Bindung, eine gewisse Rückwirkung auf M_{II} und damit auf $M_{\text{ind.}}$, was der Vollständigkeit halber mit berücksichtigt sei:

$$M_{\text{ind.}}^{\text{OH}} = \alpha_t^{\text{OH}} \left\{ \frac{2 M_{\text{perm.}}^{\text{O}}}{d^3} + \frac{4 \alpha^0 (M_{\text{ind.}}^{\text{OH}} + M_{\text{perm.}}^{\text{OH}})}{d^6} \right\}; \quad (21)$$

α^0 ist die Polarisierbarkeit von O_{II} , d bedeutet den Abstand von der Mitte der O_I – H-Bindung nach M_{II} . Der zweite Term von Gl. (21) ist stets be-

deutend kleiner als der erste. Man kann etwa $M_{\text{perm.}}^{\text{OH}} = 1,08 \text{ D}$ und $\alpha^0 = 0,60 \text{ \AA}^3$ setzen.

Aus Gl. (19) und der Normierungsbedingung für φ_b^I lassen sich nun, mit Hilfe des halbempirisch aus (21) bestimmten $M_{\text{ind.}}^{\text{OH}}$, die Koeffizienten α und β von Gl. (20) berechnen. Die formale Ladung des Wasserstoffatoms der polarisierten O_I – H-Bindung ist $q_{\text{H}} = 1 - 2 \beta^2$ und um das Proton herum findet sich eine Ladungsdichte $2 \beta^2 (1/\pi) e^{-2r}$ (s. Anm. 28). Diese Ladung erzeugt zusammen mit dem Proton ein Potential

$$V^I(r) = -\frac{1}{r} + \frac{1 - q_{\text{H}}}{r} \{1 - (1 + r) e^{-2r}\} \quad (22)$$

(s. Anm. 29).

Im Bereich von φ_t^{II} ist nur das effektive Potential in der Umgebung des Wasserstoffatoms von Bedeutung. Es ist interessant zu bemerken, daß an der Stelle des Wasserstoffatoms das Potential des „Restes“ von M_I (wenn M_I eine Wassermolekel ist) fast ganz verschwindet. Insbesondere hat die formale Ladung auf dem Atom O_I keinerlei Einfluß. Daher kann das Potential des Wasserstoffatoms Gl. (22) in (13) und (14) das Potential der ganzen Molekel M_I vertreten.

Das Eigenwertproblem (13) wird am besten durch Minimierung von E_{ss} gelöst, wofür

$$\varphi_s = \sqrt{\frac{x^3}{\pi}} e^{-\kappa r}$$

nach Art des Potentials $V^I(r)$ ein geeigneter Ansatz ist. Die Ausführung der erforderlichen Integrale ergibt statt (13):

$$E_{ss} = (s | -\frac{1}{2} \Delta + V^I(r) | s) = \frac{x}{2} - q_{\text{H}} \kappa - (1 - q_{\text{H}}) \frac{\kappa^4 - 2 \kappa^3}{(\kappa + 1)^3} = \text{Min.}$$

Zu jedem Brückenabstand läßt sich nun ein q_{H} bestimmen und damit wiederum κ und E_{ss} . Tab. 2 gibt den Zusammenhang dieser Größen an.

²⁶ Dieses Ergebnis bestärkt die in Kap. I gemachte Annahme, die zu dem Ansatz (12) führte.

²⁷ Das Polarisierbarkeitsellipsoid der H_2O -Molekel selbst ist zu wenig genau bekannt, um daraus unmittelbar die Polarisierbarkeiten der O – H-Bindungen berechnen zu können.

²⁸ Diese und die nachfolgenden Formeln sind in atomaren Einheiten geschrieben. Die Wasserstoffeigenfunktion für den Grundzustand lautet also $(h') = 1/\sqrt{\pi} \cdot e^{-r}$.

²⁹ Die dafür erforderliche Integration läßt sich leicht durchführen, wenn man $1/r_{12}$ nach Kugelfunktionen entwickelt.

Molekeln	0 ... 0 Abst. Å	Dipol- mom. D	$\angle \delta$	α	β	q e	κ	$-E_{ss}$ at. E.
Alkohol (flüss.)	∞	1,69		0,608	0,610	0,254	—	—
„	2,6	„	0°	0,629	0,589	0,307	0,673	0,1005
„	2,7	„	„	0,626	0,592	0,299	0,667	0,0967
„	2,8	„	„	0,623	0,595	0,293	0,662	0,0936
„	2,9	„	„	0,621	0,597	0,288	0,657	0,0911
Wasser (Eis)	2,76	1,84	19,8°	0,626	0,592	0,298	0,667	0,0965

Tab. 3. κ und E_{ss} bei Wasserstoffbrücken zwischen Alkoholmolekeln und in Eis ($\angle \delta$ ist der Winkel zwischen der O_I—H-Bindung und der Achse des assoziierten einsamen Elektronenpaares von O_{II}).

Mole- keln	0 ... 0 Abst. Å	$(l' VI l')$ at. E.	$(l' VI s')$ at. E.	$S_{l's}$	für O—H ... O—H ($s \bar{V}_{II} s$) at. E.		für O—H ... O—H ... ($s \bar{V}_{II} s$) at. E.	
					V_{HO} at. E.		V_{HO} at. E.	
Alkohol (fl.)	2,6	— 0,1181	— 0,0579	0,2937	— 0,7651	0,2346	— 0,7323	0,2245
„	2,7	— 0,1074	— 0,0465	0,2658	— 0,7146	0,2135	— 0,6883	0,2057
„	2,8	— 0,0985	— 0,0374	0,2400	— 0,6702	0,1961	— 0,6487	0,1898
„	2,9	— 0,0910	— 0,0302	0,2165	— 0,6308	0,1814	— 0,6132	0,1763
Wasser (Eis)	2,76	— 0,0983	— 0,0399	0,2441	—	—	— 0,6412	0,1914

Tab. 4. Matrixelemente für das H ... O_{II}-Bindungsproblem und H ... O⁺⁺-Abstoßung, angegeben für Zweierassoziation und Anlagerung an einen bereits bestehenden Komplex. Die Integrale sind größtenteils den Tabellen von PREUSS³⁰ entnommen.

Damit können die Integrale in dem Ausdruck (14) für E_p berechnet werden. Bei dieser Untersuchung genügt es, die Auswertung von

$$(s | V^{II} | s), \quad (l' l' | G | l' s) \quad \text{und} \quad (ll | G | ll)$$

mit der Genauigkeit der MULLIKENSchen Näherung¹⁵ vorzunehmen. Weil $b \ll a$ ist, bringt das für E_p keinen großen Fehler mit sich. Die H ... O_{II}-Abstoßung V_{HO} enthält noch merkbare Beiträge durch das COULOMB-Potential zwischen dem Brückenwasserstoff und entfernt liegenden Teilen von M_{II}, deren Größenordnung in der Flüssigkeit mit den COULOMB-Wechselwirkungen zwischen diesem H-Atom und umgebenden anderen Molekeln vergleichbar ist. Derartige Einflüsse dürften sich weitgehend kompensieren, weshalb in V_{HO} nur das Atom O_{II}⁺⁺ und die davon ausgehenden Bindungen berücksichtigt wurden. Tätigt die Molekel M_{II} ihrerseits eine oder zwei Wasserstoffbrückenbindungen, dann nimmt V_{HO} ab (weil O_{II} durch die Polarisierung der O_{II}—H-Bindung negativer wird) und $(s | V^{II} | s)$ wird dem Betrage nach kleiner (Tab. 4). Insgesamt verstärkt das die H ... O_{II}-Wechselwirkungsenergie.

$E_{l'l'}$, die Energie des Orbitals $\varphi_{l'}^{II}$, ist dem Betrage nach etwas größer als die Ionisationsenergie von M_{II}, welche im Falle des H₂O der Abtrennung eines Elektrons aus einer 2p_x-Funktion entspricht. Weil die Wasserstoffbrücke hier aber nur bei vorgegebener Bindungsrichtung betrachtet wird, mag es genügen, für $E_{l'l'}$ das Negative der ersten Ionisationsenergie von M_{II} (12,6 eV für Wasser und 10,9 eV für Alkohole) einzusetzen.

Die Minimierung von E_p erlaubt nun, die Größenordnung der H ... O_{II}-Wechselwirkung richtig zu berechnen. Aus Gründen, die mit der späteren Bestimmung des wichtigen Brückenbindungsanteils $U_{\text{Abst.}}$ zusammenhängen, und um einen Vergleich mit experimentellen Daten zu ermöglichen, hat man E_{HO} für verschiedene Abstände zu berechnen. Die numerische Arbeit läßt sich sehr vereinfachen, wenn man in dem H ... O_{II}-Bindungsproblem Gl. (14) die Elektronenwechselwirkung als Störung behandelt, d. h. die Bindungsfunktion $\varphi_{l'}^{II}$ aus der Bedingung $E_{ll}^+ = \text{Min.}$ für das Einelektronenproblem bestimmt. Damit berechnet man dann E_p in ausreichender Näherung aus $E_p = 2 E_{ll}^+ + (ll | G | ll)$. E_p hat als Funktion von a und b ein ziemlich flaches Minimum. Bei einem O ... O-Abstand von 2,7 Å ergibt sich

³⁰ H. PREUSS, Integraltafeln zur Quantenchemie, 2. Bd., Springer-Verlag, Berlin 1957.

Molekel	0 ... 0 Abst. Å	Assoziation zweier Molekeln				Assoziation einer Molekel an einem Komplex			
		$E_{II}^+ - E_{I'II}^+$ at. E.	b/a	$\langle l'l' G l'l' \rangle - \langle ll G ll \rangle$ kcal/mol	E_{HO} kcal/mol	$E_{II}^+ - E_{I'II}^+$ at. E.	b/a	$\langle l'l' G l'l' \rangle - \langle ll G ll \rangle$ kcal/mol	E_{HO} kcal/mol
Alkohol (fl.)	2,6	-0,1189	0,035	-9,45	-11,40	-0,1189	0,034	-8,39	-17,12
„	2,7	-0,1078	0,026	-6,18	-7,48	-0,1078	0,025	-5,92	-12,13
„	2,8	-0,0987	0,019	-4,07	-4,96	-0,0987	0,018	-3,94	-8,74
„	2,9	-0,0912	0,014	-2,70	-3,32	-0,0912	0,013	-2,63	-6,42
Wasser (Eis)	2,76	—	—	—	—	-0,0986	0,020	-4,36	-7,97

Tab. 5. Daten der H...O_{II}-Wechselwirkung.

für die Assoziation zweier Alkohalmolekeln $E_p = -2,0305$ at. E., während aus (14) durch Minimierung $E_p = -2,0261$ at. E. folgt. Angesichts der gemachten Näherungen und der bestehenden Unsicherheiten ist der Unterschied zwischen diesen Werten tragbar³¹. Tab. 5 zeigt die Ergebnisse der Näherungsrechnung. Daraus geht hervor, daß die Energie der H...O_{II}-Wechselwirkung erheblich größer sein muß als die gesamte Energie der M_I...M_{II}-Wasserstoffbrücke. In dem hier gegebenen Wechselwirkungsbild erscheint die Abnahme der Abstoßung zwischen den beiden Elektronen des einsamen Paares von O_{II} als einer der stärksten Anteile der Assoziationsenergie. Dies ist ein gewichtiges Argument gegen die rein elektrostatische Auffassung der Wasserstoffbrückenbindung. b/a wird bei Ausführung der Näherungsrechnung so klein, daß es nicht sehr darauf ankommt, wie genau E_{ss} bestimmt ist. Die Minimierung von (14) liefert aber ein etwa sechsmal so großes b/a und entsprechend wächst der Einfluß von E_{ss} .

Von TSUBOMURA¹⁰ wurde nach der VB-Methode eine Energie für die Wechselwirkung zwischen der O-H-Bindung und dem einsamen Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms von 12,2 kcal/mol berechnet. Obgleich dieser Wert nicht ganz dem hier angegebenen E_{HO} entspricht und in beiden Fällen nur die Größenordnung richtig sein kann, bestätigt er doch, daß die verbleibenden Energieanteile der Wasserstoffbrückenbindung einen abstoßenden Beitrag liefern müssen.

III. Die Anteile der Brückenbindungsenergie

In einer Wasserstoffbrücke bewirkt die H...Y-Wechselwirkung eine starke Veränderung der dynamischen Eigenschaften der X-H-Gruppe, die einen merklichen Beitrag zur Assoziationsenergie liefert.

Unter dem Einfluß der Molekel M_{II} wird die X-H-Bindung aufgeweitet und die Nullpunktsenergie des Protons erniedrigt; das gibt insgesamt eine Vergrößerung der Brückenbindungsenergie.

Ein wesentliches Ergebnis der in Kap. I angestellten Betrachtungen war, daß in nicht zu starken Wasserstoffbrücken die X-H-Bindung nur eine ganz schwache Störung erfährt. Das dynamische Verhalten des Systems X-H...Y kann daher in einem Modell behandelt werden, in dem die X-H-Bindung die gleichen Eigenschaften wie in der freien Molekel besitzt und eine zusätzliche Kraft (herrührend von der H...Y-Wechselwirkung) am Wasserstoffatom angreift. Für diese Untersuchungen genügt es, einen festen, mittleren X...Y-Abstand anzunehmen. Die Schwingungen des Wasserstoffatoms sind dann bestimmt durch das Potential der freien X-H-Gruppe, für die ein MORSSEScher Potentialansatz

$$U_0 = D(1 - e^{-ax})^2 - D \quad (23)$$

(D Dissoziationsenergie der Gruppe, x die Auslenkung aus der Ruhelage) gewählt werden kann und durch das Potential der Zusatzkraft auf das Wasserstoffatom, welches in der Form (24) gegeben sei:

$$E_{HY} = E_{HY}^0 + K_1 x + \frac{1}{2} K_2 x^2; \quad (24)$$

Der Formparameter a des MORSE-Potentials wird so bestimmt, daß im Potential U_0 [Gl. (23)] die Schwingung des Protons mit der gemessenen Fundamentalfrequenz der X-H-Gruppe erfolgt. K_1 und K_2 aus Gl. (24) ergeben sich, wenn man E_{HY} für verschiedene H...Y-Abstände (bei fester Lage von X und Y) berechnet.

³¹ Aus dem Bindungsproblem (14) erhält man, weil φ_{II} nur ungefähr richtig ist, ohnehin eine zu kleine Energie. Das näherungsweise berechnete E_p liegt vermutlich dem exakten Wert dieser Größe sehr nahe und ist genauer als das durch Minimierung von (14) erhaltene.

Die SCHRÖDINGER-Gleichung für den gestörten X-H-Oszillator lautet dann:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [W - D(1 - e^{-ax})^2 + D - E_{\text{HY}}^0 - K_1 x - \frac{1}{2} K_2 x^2] \psi = 0; \quad (25)$$

für m ist die reduzierte Masse $m = \frac{m_X \cdot m_Y}{m_X + m_Y}$ der X-H-Gruppe einzusetzen, $\psi(x)$ ist die Eigenfunktion zum Eigenwert W . Das Gesamt-Potential U in dieser Gleichung gestattet die Berechnung der Bindungsaufweitung v aus:

$$(dU/dx)_{x=v} = 0. \quad (26)$$

Gl. (25) läßt sich für kleine Schwingungsamplituden vollständig lösen³². Mit

$$C_0 = \frac{3K_1}{2a} + \frac{K_2}{2a^2} + \frac{3K_2v}{2a} + K_1v + \frac{1}{2}K_2v^2,$$

$$C_1 = -\frac{2K_1}{a} - \frac{K_2}{2a^2} - \frac{2K_2v}{a},$$

$$C_2 = \frac{K_1}{2a} + \frac{K_2}{2a^2} + \frac{K_2v}{2a}$$

erhält man für die Eigenwerte $W(n)$ (n eine ganze Zahl und $f = e^{-av}$):

$$W(n) = C_0 - \frac{(fD - \frac{1}{2}C_1)^2}{f^2D - C_2} + \frac{2a\hbar}{\sqrt{2m}} \cdot \frac{(fD - \frac{1}{2}C_1)}{\sqrt{f^2D - C_2}} \left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{a^2\hbar^2}{2m} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2.$$

Daraus läßt sich nicht nur die „wirkliche“ H...Y-Wechselwirkungsenergie in der Brücke (unter Ein-

schluß der dynamischen Eigenschaften des Systems), sondern auch die veränderte Frequenz der X-H-Valenzschwingung berechnen.

Die Dissoziationsenergie einer O-H-Gruppe beträgt für Wasser- und Alkoholmolekeln 110 kcal pro mol. Aus der Wellenlänge λ_0 für die Valenzschwingung der freien O-H-Gruppe (bei Wasser $\lambda_0 = 2,66 \mu$ und bei Methylalkohol $\lambda_0 = 2,72 \mu$) folgt $a = 2,40 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $a = 2,35 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$. Damit ergeben sich die in Tab. 6 dargestellten Werte der wirklichen H...O_{II}-Wechselwirkungsenergie

$$\bar{E}_{\text{HO}} = W(0) - W'(0),$$

wobei sich $W'(0)$ aus (27) für $C_0 = C_1 = C_2 = 0$ berechnet. Beim Gebrauch eines MORSESchen Potentialansatzes findet man außerordentlich kleine Beträge für die Arbeit der Bindungsaufweitung.

Die Größe

$$D(1 - e^{-av})^2 + K_1v + \frac{1}{2}K_2v$$

ist dem Betrage nach kleiner als 1 kcal/mol.

Nun kann man prüfen, ob das große H...O_{II}-Wechselwirkungspotential E_{HO} nicht eine unsinnig starke Frequenzverschiebung der Valenzschwingung hervorruft. Dazu muß man aus experimentellen Daten den mittleren O...O-Abstand entnehmen, weil in der Flüssigkeit die mittleren Brückenbindungsabstände stark temperaturabhängig sind. Eine Übersicht der RÖNTGEN-Untersuchungen an flüssigen Al-

Mole- keln	0 ... 0 Abst. Å	E_{HO}^0 kcal/mol	$K_1 \cdot 10^3$ dyn	$K_2 \cdot 10^3$ dyn/cm	v Å	E_{HO} kcal/mol	$\lambda_{\text{theor.}}$ μ	$\lambda_{\text{exp.}}$ μ
Assoziation zweier Molekeln								
Alkohol (fl.)	2,6	— 11,40	— 0,353	— 1,664	0,074	— 15,20	4,59	—
	2,7	— 7,48	— 0,225	— 1,024	0,035	— 9,10	3,41	—
„	2,8	— 4,96	— 0,145	— 0,650	0,020	— 5,79	3,08	—
„	2,9	— 3,32	— 0,093	— 0,426	0,012	— 3,79	2,93	—
Assoziation einer Molekel an einem Komplex								
Alkohol (fl.)	2,6	— 17,12	— 0,354	— 1,522	0,071	— 20,74	4,41	—
	2,7	— 12,13	— 0,233	— 0,975	0,036	— 13,77	3,41	—
„	2,8	— 8,74	— 0,153	— 0,632	0,022	— 9,61	3,09	—
„	2,9	— 6,42	— 0,102	— 0,421	0,013	— 6,92	2,94	2,95
Wasser (Eis)	2,76	— 7,97	— 0,145	— 0,619	0,019	— 8,76	3,00	2,96

Tab. 6. Wellenlänge der O-H-Valenzschwingung in der Brücke und Bindungsaufweitung v in Abhängigkeit vom Potential (24).

³² Eine ähnliche Aufgabe ist von COGGESHALL² für lineares Störpotential und ohne Berücksichtigung der Bindungsaufweitung behandelt worden. Die Mitnahme eines quadra-

tischen Terms des Störpotentials ist aber ebenso wie die Einhaltung der Bedingung (26) von großer Wichtigkeit.

kohlen³³ zeigt, daß bei 25 °C, der Temperatur, auf die sich der experimentelle λ -Wert für Methylalkohol bezieht, ein mittlerer Abstand von 2,8 Å bis 2,9 Å vorliegt³⁴. Vom Wasser ist nur der O...O-Abstand in Eis genau genug bekannt³⁵. Tab. 6 zeigt eine gute Verträglichkeit der berechneten λ -Werte mit den experimentellen Daten. Die Bindungsaufweitung erweist sich jedoch als zu klein, wie ein Vergleich mit den Ergebnissen von Neutronenstreuungsexperimenten an festem D₂O³⁶ ($v_{\text{exp.}} = 0,05$ Å) zeigt. Es sei bemerkt, daß Frequenzverschiebung und Bindungsaufweitung auch wesentlich von den Anharmonizitäten im Potential der O—H-Gruppe abhängen. Ein Potentialansatz mit zwei Parametern, wie der MORSESche, erlaubt daher nur ungefähre Angaben über diese Größen.

Nach den Daten der Tab. 6 ist es (wegen des Unterschiedes von E_{HO} und \bar{E}_{HO}) nicht statthaft, die dynamischen Eigenschaften der Brücke außer acht zu lassen. Bei stärkeren Wasserstoffbrücken als den hier betrachteten, spielen Bindungsaufweitung und Abnahme der Nullpunktenergie des Protons eine noch größere Rolle.

Nun soll versucht werden, unter Zuhilfenahme empirischer Parameter, die verbleibenden Anteile der Wasserstoffbrückenbindungsenergie abzuschätzen. Es sind noch die COULOMB-Wechselwirkung zwischen der restlichen Molekel M_I und M_{II} , die gesamte zwischenmolekulare Austauschenergie und weitere, in $U_{\text{Disp.}} + U_{\text{Abst.}}$ enthaltene Korrekturen zu berücksichtigen. Dies kann natürlich nur in groben Abschätzungen der gewichtigsten Anteile von $U_{\text{Disp.}}$ und $U_{\text{Abst.}}$ durchgeführt werden.

$U_{\text{Disp.}}$ stellt hauptsächlich die Dispersionswechselwirkung zwischen M_I und M_{II} dar. Dieser kleine, anziehende Energiebetrag läßt sich leicht überschlägig durch eine der bekannten Dispersionsformeln darstellen, von denen die von SLATER und KIRKWOOD³⁷ wegen ihrer guten Übereinstimmung mit der Erfahrung besonders geeignet scheint:

$$U_{\text{Disp.}} = -\frac{A}{R^6}, \text{ wo } A = 180 \cdot \sqrt{n \alpha^3} \text{ kcal/mol.} \quad (28)$$

R ist der Abstand zwischen den Partnern, n die Zahl der Elektronen in der Valenzschale der wechselwirkenden Gruppen und α ihre Polarisierbarkeit. In den betrachteten Fällen hat man etwa $n=8$ und $\alpha=1,05$ Å³ bzw. $\alpha=1,48$ Å³ (mittlere Polarisierbarkeit einer O—H-Gruppe bzw. einer H₂O-Molekel) einzusetzen.

Der Potentialterm $U_{\text{Abst.}}$ enthält vor allem die von der Durchdringung der Ladungswolken von M_I und M_{II} herrührende Abstoßung. Dafür sei hier ein Potentialansatz benutzt, der die restlichen Wechselwirkungsglieder in (15) recht gut wiederzugeben gestattet und aus einer Formel von MULLIKEN³⁸ hergeleitet werden kann. Die Abstoßung U_a zwischen zwei Elektronenpaaren hängt demnach im wesentlichen vom Quadrat der Überlappung S ihrer lokalisierten Eigenfunktionen ab:

$$U_a = \frac{C S^2}{1 - S^2} = C S^2. \quad (29)$$

C ist eine nach empirischen Regeln bestimmbare Konstante. Für Abstände, wie sie in einer Wasserstoffbrücke auftreten, läßt sich S niemals mit genügender Genauigkeit bestimmen. Man kennt jedoch ungefähr die Abhängigkeit des Überlappungsintegrals vom zwischenmolekularen Abstand R und kann mit Hilfe des experimentellen Brückenbindungsabstandes einen Parameter des Abstoßungspotentials aus der Gleichgewichtsbedingung gewinnen. Sind die Eigenfunktionen der Molekeln M_I und M_{II} als Linearkombination von Atomfunktionen SLATERschen Typs³⁹ angenommen, dann ist die R -Abhängigkeit der Überlappung für große Abstände durch $R^8 \cdot e^{-8,6 \cdot R}$ (R in Å) gegeben⁴⁰. Das Abstoßungspotential kann daher in der Form

$$U_{\text{Abst.}} = B R^8 e^{-8,6 \cdot R} \quad (30)$$

angenommen werden.

Das gesamte Wechselwirkungspotential $U(R)$ der Wasserstoffbrücke stellt sich, wenn man \bar{E}_{HO} durch quadratische Interpolation aus Tab. 6 entnimmt, mit

³³ G. G. HARVEY, J. Chem. Phys. **6**, 111 [1938]; **7**, 878 [1939]. — W. KAST u. A. PRIETSCHK, Z. Elektrochem. **47**, 112 [1941]. — A. PRIETSCHK, Z. Phys. **117**, 482 [1941].

³⁴ Die Abstandsvergrößerung rührt von der O...O-Wärmebewegung her, die bei der unsymmetrischen Form des O...O-Potentials starke Änderungen des mittleren Abstandes bewirkt.

³⁵ D. M. DENNISON, Phys. Rev. **17**, 20 [1921]. — W. H. BRAGG, Proc. Phys. Soc., Lond. **34**, 98 [1922]. — W. H. BARNES, Proc. Roy. Soc., Lond. A **125**, 670 [1929].

³⁶ S. W. PETERSON u. H. A. LEVY, Phys. Rev. **92**, 1082 [1953].

³⁷ J. C. SLATER u. J. G. KIRKWOOD, Phys. Rev. **37**, 682 [1931]. — H. HELLMANN, Einführung in die Quantenchemie, Franz Deuticke, Leipzig 1937, S. 191.

³⁸ R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. **74**, 736 [1948]; J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4494 [1950]; J. Phys. Chem. **56**, 295 [1952].

³⁹ J. C. SLATER, Phys. Rev. **36**, 57 [1930].

⁴⁰ Nach den Formeln von: R. S. MULLIKEN, C. A. RIEKE, D. ORLOFF u. H. ORLOFF, J. Chem. Phys. **17**, 1248 [1949].

	R_0 Å	P kcal/mol · Å	Q kcal/mol · Å ²	A kcal/mol · Å ⁶	B kcal/mol · Å ⁸
Alkohol	2,69	55,65	− 140,5	547	$4,40 \cdot 10^7$
Eis	2,76	54,95	− 136,5	905	$4,50 \cdot 10^7$
	E_{HO} kcal/mol	$U_{Disp.}$ kcal/mol	$U_{Abst.}$ kcal/mol	Brückenbindungsenergie E (theor.) (exp.) kcal/mol kcal/mol	
Alkohol	− 14,34	− 1,44	10,99	4,8	6
Eis	− 9,93	− 2,05	7,56	4,4	5

Tab. 7. Anteile der Wasserstoffbrückenbindungsenergie.

(28) und (30) so dar:

$$U(R) = U(R_1) + P(R - R_1) + Q(R - R_1)^2 - \frac{A}{R^6} + B R^8 e^{-8,6 \cdot R}; \quad (31)$$

R_1 ist ein dem Gleichgewichtsabstand R_0 nahe liegender Abstandswert aus Tab. 6 ($R_1 = 2,7$ Å). B bestimmt sich einfach aus der Gleichgewichtsbedingung für das Potential (31):

$$(dU/dR)_{R=R_0} = 0.$$

Die Ergebnisse sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Wenn an dem Atom O_I ebenfalls eine Wasserstoffbrücke angreift, verstärkt sich die Energie der ... $O_I - H \dots O_{II}$ -Wechselwirkung. Dieser Effekt ist in den theoretischen Daten nicht berücksichtigt, weshalb die berechneten Werte der Brückenbindungs-

energie etwas zu klein sein müssen. Aus den Sublimationsenergien für Methylalkohol und Eis (9,8 bzw. 11,8 kcal/mol) lassen sich, nach Abzug überschüssiger Anteile (Dispersionsenergie der CH_3 -Gruppen und Polarisierungseffekte bei Methylalkohol, Einfluß der nicht nächsten Nachbarn bei Eis), experimentelle Werte der ... $O - H \dots O - H \dots$ -Wechselwirkungsenergie schätzen, die den berechneten etwa entsprechen. Die Übereinstimmung ist recht befriedigend und man wird annehmen dürfen, daß die Anteile der Brückenbindungsenergie ungefähr richtig angegeben sind.

Herrn Professor FRIEDRICH HUND danke ich für Förderung und Unterstützung. Mein Dank gilt auch Herrn Professor KARL WIRTZ und der Rechengruppe des Max-Planck-Instituts für Physik, die die Durchführung dieser Arbeit ermöglichten.

Ringförmiges Elektronengasmodell zur Beschreibung der Zustände der π -Elektronen in aromatischen Kohlenwasserstoffen

Von H. BAUR *

Aus dem Institut für theoretische Physik der Universität Mainz
(Z. Naturforsch. 13 a, 1057—1066 [1958]; eingegangen am 29. Juli 1958)

Zur Beschreibung der stationären Zustände der π -Elektronen in aromatischen Kohlenwasserstoffen wird ein ringförmiges Elektronengasmodell eingeführt, das gestattet, in einfacher Weise die Bindungsverhältnisse der π -Elektronen zu berechnen. Die sog. Sonderenergie der Aromaten ergibt sich im wesentlichen als COULOMBSche Wechselwirkungsenergie der π -Elektronen untereinander.

Zur Beschreibung der stationären Zustände der π -Elektronen in ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde von KUHN und anderen mit Erfolg das Kastentestverfahren verwandt¹. Insbesondere lassen die Zustände der π -Elektronen in

den Acenen sich recht gut mit dem eindimensionalen verzweigten Elektronengasmodell darstellen². Bei der Anwendung dieses Modells auf die π -Elektronen der Phene erhält man jedoch keinerlei Übereinstimmung mit der Erfahrung. Dies läßt vermuten, daß bei den

* Dissertation, Mainz 1958 (gekürzte Fassung).

¹ Eine Einführung in die Problemstellung findet sich in Experientia 9, 2 [1953].

² H. H. PERKAMPUS, Z. Naturforsch. 7 a, 9 [1952]; Z. physik. Chem., N. F. 2, 3/4 [1954].