

Untersuchungen über das Verhalten der chemischen Bindung im elektrischen Feld

I. Das Fluorwasserstoffmolekül HF

P. DROSSBACH und P. SCHMITTINGER

Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **25 a**, 823—827 [1970]; eingegangen am 13. März 1970)

Das Fluorwasserstoffmolekül HF wurde unter Berücksichtigung seiner 10 Elektronen bei 5 verschiedenen Kernabständen und 10 verschiedenen elektrischen Feldstärken von 0,00025 bis 0,022 at. Einh. nach dem SCF-MO-LC(LCGO)-Verfahren berechnet. Das Dipolmoment wurde als Funktion des Kernabstandes und der Feldstärken berechnet. Bei positiven Feldstärken tritt eine Lockerung bis Zerfall der Bindung ein; bei negativen Feldstärken wird die Bindung fester.

Eine elektrochemische Reaktion mit einer bestimmten EMK verläuft in Form von Teilvorgängen an räumlich getrennten Stellen. Die EMK setzt sich aus einzelnen Potentialsprüngen zusammen, die an verschiedenen Phasengrenzen auftreten. An der Phasengrenze bildet sich eine Doppelschicht mit positiven bzw. negativen Ladungen im Abstand von wenigen Atom- oder Moleküldurchmessern aus. Es wird bei Potentialdifferenzen von 1 Volt an der Phasengrenze eine Feldstärke von 10^7 bis 10^9 Volt/cm herrschen. Bei diesen hohen Feldstärken ist es daher für den Elektrochemiker von Bedeutung zu wissen, wie ein Atom, Molekül oder Ion in diesen Feldern beeinflusst wird.

Ziehen wir noch die nähere Umgebung des hervorgehobenen Teilchens heran, so gelangen wir zu Bereichen, die gegeben sind durch die Größenordnung der Nahordnung, die in einer Flüssigkeit definiert wird durch die Anzahl der Moleküle, die das Teilchen umgeben, und durch die Angabe der Koordinationszahlen z. B. aus röntgenographischen Daten.

Alle Informationen aus quantenchemischen Rechnungen, wie Bindungsenergie, Ionisierungsarbeit, Röntgen-Übergänge, Dipolmomente, Struktur der Ionen, Verhalten der chemischen Bindung im elektrischen Feld und schließlich der Entladungsmechanismus eines Ions oder Moleküls im Bereich der Nahordnung sind für die Elektrochemie von Bedeutung. Die Energiehyperfläche liefert die Aktivierungsenergie bei sehr variablen Konstellationen des Teilchens und seiner Umgebung. Erst dann, wenn wir diese Energiehyperfläche bei verschiedenen Konstellationen haben, können wir die statistischen Mittelwerte der Aktivierungsenergien für den Ladungs- und Entladungsvorgang gewinnen.

Unsere quantenchemischen Rechnungen wurden

mit Hilfe des Self-consistent-field-Verfahrens SCF-MO-LC(LCGO) mit reinen Gauß-Funktionen

$$\chi_p = (2 \eta_p / \pi)^{3/4} \exp\{-\eta_p (r - r_p)^2\} \quad (1)$$

zur Beschreibung von s-Funktionen, und mit Gauß-Gruppen

$$\frac{1}{\sqrt{2(1-S_{pq})}} \left\{ \left(\frac{2\eta}{\pi} \right)^{3/4} \cdot [\exp\{-\eta(r-r_p)^2\} - \exp\{-\eta(r+r_p)^2\}] \right\} \quad (2)$$

mit $S_{pq} = \exp\{-2\eta \Delta r_p^2\}$

zur Beschreibung von p-Funktionen, nach PREUSS¹ durchgeführt.

Im elektrischen Feld mit der Feldstärke F_x in x -Richtung ist die totale Orbitalenergie gegeben mit

$$E_j = \varepsilon_j + H_{jj}, \quad (3)$$

worin

$$\varepsilon_j = H_{jj} - 2 F_x \sum c_p c_q \int \chi_p \times \chi_q d\tau + \sum (2 J_{jk} - K_{jk}). \quad (4)$$

Die Gesamtelektronenenergie ist $\sum E_j$ und die Gesamtenergie

$$E_{\text{tot}} = \sum E_j + W + F_x \sum Z_\lambda x_\lambda \quad (5)$$

mit W als Kernabstoßungsenergie, Z_λ der Kernladung und x_λ der Koordinate des Kerns.

Das Integral $M_{pq} = \int \chi_p \times \chi_q d\tau$ lautet bei Gauß-Funktionen

$$M_{pq} = \frac{x_p \eta_p + x_q \eta_q}{\eta_p + \eta_q} S_{pq}. \quad (6)$$

$$\sum Z_\lambda x_\lambda - 2 \sum c_p c_q M_{pq} \quad (7)$$

ist das Dipolmoment, so daß der Anteil, den das Feld zur Gesamtenergie liefert, einfach durch das Produkt Dipolmoment \times Feldstärke unter Beachtung

¹ H. PREUSS, Z. Naturforsch. **11 a**, 823 [1956]; **19 a**, 1335 [1964].



des Vorzeichens der Feldrichtung ermittelt werden kann.

Der Ausdruck $\sum c_p c_q M_{pq}$ ergibt den Schwerpunkt der negativen Ladung eines Orbitals. Ist das Dipolmoment programmiert, wie bei unseren Rechnungen, so liefert beim *closed-shell*-Verfahren der halbe Orbitaldipolmomentanteil die Koordinaten des Orbital-schwerpunktes. Die absolute Lage dieses Schwerpunktes im Molekül ist bei verschiedenen Rechnungen mit jeweils anderem Koordinatennullpunkt bei gleichbleibenden Koeffizienten unabhängig von der Wahl des Koordinatennullpunktes.

Diese Orbitalschwerpunkte erleichtern sehr die Analyse der Koeffizientenmatrix bei Rechnungen mit variabler Feldstärke, da sich jede Veränderung eines Orbitals im Feld in einer Verschiebung seines Schwerpunktes bemerkbar macht. Es kann so die Polarisierung der einzelnen Orbitale im Feld sofort anschaulich und leicht übersichtlich verdeutlicht werden.

Der Wert des Integrals (6) ist abhängig von der Lage des Koordinatennullpunktes. Dies ist, wie schon bemerkt, belanglos für die Berechnung der Orbitalschwerpunkte und des Dipolmomentes, wenn deren Berechnung nach Beendigung des SCF-Verfahrens aus der endgültig vorliegenden Koeffizientenmatrix erfolgt. Wird aber (6) zur Berechnung des Verhaltens im elektrischen Feld *vor* der SCF-Rechnung in den Hamilton-Operator eingefügt, dann ist die Wahl des Koordinatennullpunktes bedeutungsvoll.

In unseren Molekülrechnungen wurde der Schwerpunkt der negativen Ladung bei der Feldstärke Null als Bezugspunkt gewählt mit folgender Begründung. Jede einzelne nicht im Ursprung sich befindende Punktladung führt im Feld zu einem Dipolanteil der Energie. Der Schwerpunkt der gesamten negativen Ladung ergibt sich als Summe der Vektoren der einzelnen Orbitalschwerpunkte. Wählt man den Schwerpunkt der gesamten negativen Ladung als Koordinatennullpunkt, so verschwindet das Gesamtdipolmoment der Elektronen, gemittelt über die Bewegung aller Elektronen, und damit der Feldterm in der Gesamtenergie.

Nun muß nach dem Hellmann-Feynman-Theorem die Summe aller Kräfte der Elektronen auf jeden Kern gleich Null sein, wenn das Rechenergebnis zu einem stabilen Zustand führen soll. Wählt man also den Schwerpunkt der negativen Ladung im Molekül bei Abwesenheit eines elektrischen Feldes als Koordinatennullpunkt, so wird bei Einschalten des Feldes die Kraft auf die positiven Kerne durch eine

jetzt im Feld auftretende Verschiebung des Schwerpunktes der negativen Ladung gegen die Feldrichtung kompensiert. Der Einfluß der Verschiebung ist auch bei starken Feldern so gering, daß er praktisch vernachlässigt werden kann.

Eine Kontrolle ist so möglich, daß man in großen Entfernungen links und rechts vom Molekül eine positive bzw. negative Ladung, oder auch senkrecht zur Molekülhauptachse mehrere positive bzw. negative Ladungen zur Erzeugung des gewünschten elektrischen Feldes anbringt, und mathematisch als Punktladungen in den Hamilton-Operator einbaut. Durch diese Maßnahme wird bei der Berechnung der Elektronenenergie der Term des Momentintegrals im Hamilton-Operator ersetzt durch den Term der Ladungs-Elektronenwechselwirkung

$$\sum_{\lambda} Z_{\lambda} \int \chi_p \frac{1}{r_{\lambda}} \chi_q d\tau.$$

Da die hinzugefügten Ladungen auch die Wechselwirkung W der Kerne beeinflussen, ist dieser Term entsprechend zu korrigieren, indem man die Wechselwirkungsenergien der entfernten Punktladungen auf die Molekül-Kerne am Schlusse der Rechnung eliminiert.

Vor der Berechnung des Einflusses elektrischer Felder auf die größeren Systeme CH_3Cl , CH_3F , H_2O und die Alkalihalogenide wurde das kleinere HF aus folgenden Gründen als Testsystem gewählt:

1. Die experimentellen Daten sind gut bekannt; die Rechenergebnisse können jederzeit mit Meßergebnissen verglichen werden.
2. Über das HF-Molekül existieren bereits eine große Zahl von Untersuchungen, deren Autoren die Berechnungen teilweise mit sehr großem Aufwand betrieben. Der Vergleich der Ergebnisse unserer Arbeit mit denen anderer Autoren liefert einen Vergleichsmaßstab für die Qualität unserer Ansätze.
3. Die Rechenzeit beträgt mit unserem Ansatz weniger als fünf Minuten; damit eignet sich das HF-Molekül ausgezeichnet als Testsystem für das Programmsystem SCF-MO-LC(LCGO) mit einprogrammiertem homogenen elektrischen Feld.

Der Ansatz für die Gauß-Funktionen folgt aus Tab. 1.

Es wurden insgesamt 50 Rechnungen durchgeführt bei 5 verschiedenen Kernabständen und 10 verschiedenen homogenen und inhomogenen Feldern.

Beim Energieminimum ohne elektrisches Feld ergaben sich die Werte der Tab. 2.

Atom	Koeffizient	$_{op}$ bei P-Gruppen	η
Hs	1	—	0,139
	1	—	0,579
	1	—	2,840
	1	—	17,500
p_x	3,5493	0,450	0,100
Fs	1	—	0,800
	1	—	10,474
	1	—	43,482
	1	—	213,311
	1	—	1314,370
p_x	1,7422	0,300	1,000
	1,2315	0,200	5,000
	3,2663	0,200	0,600
p_y, p_z	1,6812	0,156	4,000

Tab. 1.

	berechnet	experimentell
Gleichgewichts- abstand	1,673 at. E.	1,7328
Gesamtenergie	— 99,15371	— 100,530 (Hartree-Fock)
Elektronenenergie	— 104,34701	
Ionisierungs- potential	— 0,5364	— 0,577
Polarisierbarkeit in Achsenrichtung	$0,616 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$	
Normalschwingungs- zahl	$4730,0 \text{ cm}^{-1}$	4139,0
K-Röntgen-Term	26,486 at. E.	25,313

Tab. 2.

Die Abweichungen unserer Rechnung vom Hartree-Fock-Wert der Gesamtenergie beträgt nur rund 1%; für unsere ersten Rechnungen ist die Genauigkeit also ausreichend.

Die ε_j und die Art der besetzten Zustände ist in Tab. 3 aufgezeichnet:

Orbital Nr.	ε_j	besetzte Zustände	Orbital- schwer- punkte	irreduz. Darst.
1	— 26,4861	s(F)	1,673	1 a_1
2	— 1,6190	s(H) + s(F)	1,435	2 a_1
3	— 0,7045	s(H) — s(F)	1,340	3 a_1
		— $p_x(F)$		
4	— 0,5364	$p_y(F)$	1,673	1 e
5	— 0,5364	$p_z(F)$	1,673	2 e

Tab. 3.

Im Sinne der Konvention können die Elektronenpaare des 4. und 5. Orbitals als „einsame“ Elektronenpaare bezeichnet werden. Sie liefern die Ionisie-

rungsenergie und zugleich den Hauptanteil am Dipolmoment. Eine nur sehr geringe Verschiebung der Dichte und Schwerpunkte in diesen Orbitalen hat daher den größten Einfluß auf die Genauigkeit des Dipolmomentes. Setzt man das nach dem SCF-Verfahren ermittelte Dipolmoment ins Verhältnis zu dem auf Grund der Annahme einer reinen Ionenbindung berechneten Dipolmoment, so ergibt sich ein Ionencharakter von 30%.

Der Einfluß des elektrischen Feldes

Zu Beginn unserer Untersuchungen war der Term für das homogene Feld noch nicht einprogrammiert. Daher wurde ein inhomogenes elektrisches Feld durch Setzen von positiven und negativen Punktladungen in großen Abständen vom Molekül, wie bereits oben dargelegt, auf der Molekülachse erzeugt. Beim Abstand von ∓ 90 at. E. vom Ursprung und Ladungen von $\pm 1, \pm 10, \pm 90$ at. E. ergaben sich Feldstärken von $\pm 1,27 \cdot 10^6$ bzw. $1,27 \cdot 10^7$ bzw. $1,143 \cdot 10^8$ Volt/cm. Die Inhomogenität in der Umgebung des Moleküls bewegt sich im Bereich von wenigen Prozenten.

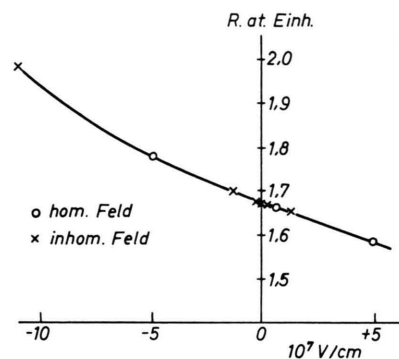


Abb. 1. Gleichgewichtsabstand als Funktion der Feldstärke; \circ homogenes Feld, \times schwach inhomogenes Feld.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich, fügen sich die Resultate für das inhomogene Feld gut in die Kurve der Gleichgewichtsabstände als Funktion der Feldstärke bei homogenen Feldern ein. Für jede Feldstärke erhält man für das HF-Modell einen anderen Energiewert. Es muß daher für jede Feldstärke der Kernabstand variiert und das Energieminimum mit dem zugehörigen Gleichgewichtsabstand aufgesucht werden. Dieses Minimum muß aus sehr flachen Kurven bestimmt werden. Tabelle 4 gibt die quantitativen Resultate wieder.

Feldstärke (at. E.)	E_{tot}	Abstand (at. Einh.)
0,022	— 98,849	(1,31)
0,010	— 98,996	1,60
0,0025	— 99,118	1,65
0,001	— 99,139	1,66
0,00025	— 99,152	1,6728
0,00	— 99,154	1,673
— 0,00025	— 99,160	1,6736
— 0,0025	— 99,195	1,70
— 0,01	— 99,316	1,78
— 0,022	— 99,530	(1,97)

Tab. 4.

Die eingeklammerten Abstände haben eine kleine Unsicherheit.

Gegenüber dem Energieminimum ohne Feld (in der Mitte) wird die Energie bei positiven Feldstärken positiver und es tritt eine *Lockerung der Bindung* ein; bei negativen Feldstärken sinkt die Energie ab, *die Bindung wird fester*.

Der Betrag der Ab- oder Zunahme der Energie hängt von dem jeweiligen Bezugspunkt ab, den man für den Zustand der getrennten Atome H und F wählt. In der Reaktionsgleichung $\text{H} + \text{F} = \text{HF}$ wurde die Energie des HF als Funktion der Feldstärke berechnet. Für die freien Atome H und F kann man vom feldfreien Zustand oder auch von Zuständen der gleichen Feldstärke wie beim HF ausgehen. Denkt man daran, daß das HF-Molekül bei hinreichend großen Feldstärken zerfallen könnte, so werden an den Elektroden elektrochemischer Zellen — hier z. B. im Schmelzfluß — die freien Atome sich im allgemeinen noch im Feld befinden. Der Bezugspunkt ist dann jeweils die Summe der Energien der freien Atome H und F bei der entsprechenden Feldstärke. Diese Atomenergien im Feld sind hierbei im Gegensatz zum Molekül unabhängig von der Orientierung des Feldes.

Zieht man die experimentelle Bindungsenergie des HF von 0,2235 at. Einh. für den feldfreien Fall hinzu, so liegt der Bezugspunkt bei Feldstärken von 0 bzw. 0,02 at. Einh. bei Energien von — 98,89 bzw. — 99,08 at. Einh. Der letztere Wert liegt in Tab. 4 zwischen den Werten für +0,0025 und +0,01 at. Einh. der Feldstärke. Es tritt also bei Feldstärken von mehr als +0,0025 at. Einh. (d. i. bei mehr als $1,3 \cdot 10^7$ Volt/cm) ein Zerfall des HF-Moleküls auf.

Dieses Resultat, daß im Feld einer elektrochemischen Phasengrenze je nach Orientierung des Moleküls im Feld eine Verfestigung oder starke Lockerung bis Lösung der Bindung auftreten kann, er-

scheint sehr bedeutsam für die elektrochemischen Vorstellungen des Ladungs- bzw. Entladungsprozesses von Ionen oder Molekülen.

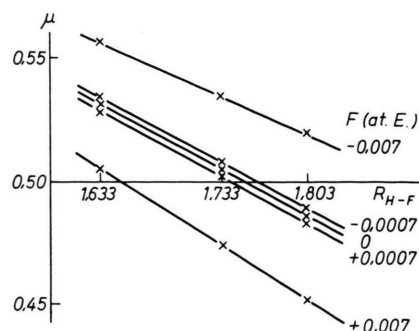


Abb. 2. Dipolmoment μ des HF als Funktion des Kernabstandes und in Abhängigkeit von der Feldstärke. Alle Werte in atomaren Einheiten.

In Abb. 2 ist das Dipolmoment als Funktion des Kernabstandes für verschiedene Feldstärken aufgetragen. Das Dipolmoment nimmt danach mit wachsendem Abstand ab; die Bindung wird mehr kovalent und gleichzeitig rückt der Schwerpunkt des dritten Orbitals mehr zwischen das H- und das F-Atom. Beim Übergang von positiver Feldstärke über Null zu negativer Feldstärke nähert sich der Schwerpunkt des dritten Orbitals mehr und mehr dem des zweiten Orbitals, dessen Schwerpunktslage sich nur wenig ändert. Positive Feldstärke heißt bei unserem anderen Modell der Erzeugung des Feldes mit positiven bzw. negativen Punktladungen, daß sich die positiven Ladungen links vom H—F, die negativen Ladungen rechts davon befinden.

Die Energieänderungen beim Einschalten eines positiven und eines negativen Feldes bei festgehaltenen Kernen im Abstand von 1,733 at. Einh. zeigt Tab. 5.

Feldstärke	$2 \sum H_{jj}$	Änderung von $E_{\text{Ez. w.}}$	W	E_{tot}
+ 0,00707	+ 0,04818	— 0,04830	+ 0,00356	+ 0,00344
— 0,00707	— 0,04674	+ 0,04660	— 0,00356	— 0,00370

Tab. 5.

Die Energieänderungen sind relativ zu den Werten ohne angelegtem Feld ermittelt. Das F-Atom befindet sich bei $x = +0,223$ und das H-Atom bei $x = -1,510$. Aus $F_x \sum Z_i x_i$ ergibt sich sofort die Änderung von W ; die anderen Werte müssen aus den SCF-Rechnungen ermittelt werden. Beim Ein-

Kernabstand	1,633	1,733	1,803
2. Orbital	+ 0,018	+ 0,016	+ 0,016
3. Orbital	+ 0,034	+ 0,044	+ 0,052
Orbitalpolarisierbarkeiten			
2. Orbital	+ 1,272	+ 1,131	+ 1,131
3. Orbital	+ 2,405	+ 3,112	+ 3,678
Verschiebung der Orbitalschwerpunkte beim Übergang von $F = + 0,00707$ zu $F = - 0,00707$			

Tab. 6.

schalten eines negativen Feldes sinkt ΣH_{jj} ab, da die Orbitale 2 und vor allem 3 auf den F-Kern zuwandern. Zugleich nähern sich jedoch die Orbitale 3 und 2 einander, so daß nun die Elektronen-Wechselwirkung zunimmt und eine Kompensation der Energieänderung an ΣH_{jj} auftritt. Beim Einschalten

eines positiven Feldes – immer bei festem Kernabstand – finden die umgekehrten Vorgänge statt.

Aus der Verschiebung der Orbitalschwerpunkte als Funktion der Feldstärke erhält man die Orbitalpolarisierbarkeiten $\Delta r_{\text{orb}}/\Delta F$ nach Tab. 6.

Die Polarisierbarkeit des HF resultiert aus der Verschiebung der Schwerpunkte nur des 2. und 3. Orbitals im Feld. Dabei zeigt es sich, daß das mit dem Schwerpunkt mehr in der Mitte zwischen den beiden Kernen befindliche 3. Orbital stärker polarisierbar ist als das näher am Fluorkern gelegene 2. Orbital. Die beiden Orbitalpolarisierbarkeiten summieren sich zur Molekülpolarisierbarkeit.

Zu danken haben wir Herrn H. PREUSS für die Unterstützung bei unseren Untersuchungen und Herrn G. DIERCKSEN für die Programmierung des durch die Einführung des elektrischen Feldes und des Dipolmomentes zu ändernden ursprünglichen Programms.

Untersuchungen über das Verhalten der chemischen Bindung im elektrischen Feld

II. Das Methylchloridmolekül CH_3Cl

P. DROSSBACH und P. SCHMITTINGER

Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **25 a**, 827–833 [1970]; eingegangen am 13. März 1970)

Das Methylchloridmolekül CH_3Cl wurde unter Berücksichtigung aller 26 Elektronen bei 7 Kernabständen und 7 verschiedenen Feldstärken nach dem SCF-MO-LC(LCGO)-Verfahren berechnet. Das Dipolmoment wurde als Funktion des Kernabstandes und der Feldstärken studiert. Für einige besonders interessante Orbitale wurde die Dichteverteilungsfunktion der Elektronen aufgezeichnet. An Hand der totalen Orbitalenergien und der Kräfte wurden die Energieverschiebungen bei Eintritt der Bindung und bei den tiefsten Orbitalen im Vergleich zu anderen aber hochsymmetrischen Molekülen analysiert.

In Fortsetzung der mit dem Fluorwasserstoffmolekül begonnenen Untersuchungen¹ nach dem Self-consistent-field-Verfahren – SCF-MO-LCGO – über das Verhalten der chemischen Bindung im elektrischen Feld wurde das Methylchloridmolekül zum Studium vor allem der C–Cl-Bindung als einem einfachen System eines gesättigten, halogensubstituierten Kohlenwasserstoffes behandelt.

Mit den Koordinaten x, y, z und den Ladungen Q :

Atom	x	y	z	Q
C	0	0	0	6
H ₁	1,984	0	– 0,680	1
H ₂	– 0,992	1,781	– 0,680	1
H ₃	– 0,992	– 1,781	– 0,680	1
Cl	0	0	3,371	17

Tab. 1.

und einer Anzahl an Gauß-Gruppen

H	1(s)			
C	4(s)	1(p_x)	1(p_y)	1(p_z)
Cl	9(s)	4(p_x)	4(p_y)	4(p_z)

Tab. 2.

wurden 30 Molekülrechnungen bei 7 Kernabständen und 7 verschiedenen Feldstärken durchgeführt (Tab. 1 und 2). Die Rechenzeit betrug pro Kernlage ca. 40 Minuten.

Die einzelnen Orbitalenergien und die besetzten Zustände sind in Tab. 3 aufgezeichnet.

¹ P. DROSSBACH u. H. SCHMITTINGER, Z. Naturforsch. **25 a**, 823 [1970]; voranstehende Arbeit.