

| 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<br>$F = + 0,00707$ zu $F = - 0,00707$ |         |         |         |

Tab. 6.

schalten eines negativen Feldes sinkt  $\Sigma H_{jj}$  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  $\Sigma H_{jj}$  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  $\Delta r_{orb}/\Delta F$  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<sub>3</sub>Cl  
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<sub>3</sub>Cl 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 Untersuchungen<sup>1</sup> 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 <sub>1</sub> | 1,984   | 0       | – 0,680 | 1   |
| H <sub>2</sub> | – 0,992 | 1,781   | – 0,680 | 1   |
| H <sub>3</sub> | – 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.

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



| Orbi-<br>tal | $\epsilon_j$<br>im Molekül | $E_j$   | $E_j$<br>in den freien<br>Atomen | Besetzte Zustände<br>im Molekül   | Irreduzible<br>Darstellung |
|--------------|----------------------------|---------|----------------------------------|---|----------------------------|
| 1.           | -104,48                    | -250,00 | -246,93                          | 1 s, Cl   | 1 a <sub>1</sub>           |
| 2.           | -11,38                     | -34,44  | -28,63                           | 1 s, C  | 2 a <sub>1</sub>           |
| 3.           | -10,68                     | -44,76  | -44,47                           | 2 s, Cl   | 3 a <sub>1</sub>           |
| 4.           | -7,71                      | -42,72  | -39,70                           | 2 p <sub>z</sub> , Cl   | 4 a <sub>1</sub>           |
| 5.           | -7,70                      | -42,72  | -39,70                           | 2 p <sub>y</sub> , Cl   | 1 e                        |
| 6.           | -7,70                      | -42,72  | -39,70                           | 2 p <sub>x</sub> , Cl   | 2 e                        |
| 7.           | -1,105                     | -13,577 | (-11,995 3 s, Cl)                | - s, C - s, Cl - [s(H <sub>1</sub> ) + s(H <sub>2</sub> ) + s(H <sub>3</sub> )]                                 | 5 a <sub>1</sub> σ         |
| 8.           | -0,900                     | -12,006 | (-4,568 2 s, C)                  | s, C - s, Cl + [s(H <sub>1</sub> ) + s(H <sub>2</sub> ) + s(H <sub>3</sub> )]                                   | 6 a <sub>1</sub> σ         |
| 9.           | -0,534                     | -10,275 | (-3,433 2 p, C)                  | - p <sub>y</sub> , C - s(H <sub>1</sub> ) + s(H <sub>2</sub> )  | 3 e π                      |
| 10.          | -0,533                     | -10,275 | (-1,500 3 H)                     | - p <sub>x</sub> , C - s(H <sub>1</sub> ) + s(H <sub>2</sub> ) + s(H <sub>3</sub> )                             | 4 e π                      |
| 11.          | -0,419                     | -13,593 | (-9,968 (3 pCl))                 | ((-s, C) - (p <sub>z</sub> C) + (sCl) + p <sub>z</sub> Cl + ((sH <sub>1</sub> H <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ))) | 7 a <sub>1</sub> σ         |
| 12.          | -0,297                     | -12,593 | -9,968 3 pCl                     | ((-p <sub>x</sub> , C) + p <sub>x</sub> Cl - ((sH <sub>1</sub> )) + ((sH <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> )))      | 5 e π                      |
| 13.          | -0,297                     | -12,593 | -9,968 3 pCl                     | ((-p <sub>y</sub> , C) + p <sub>y</sub> Cl - ((sH <sub>2</sub> )) + ((sH <sub>3</sub> )))                       | 6 e π                      |

Tab. 3.

Hierin ist in bekannter Schreibweise

$$\epsilon_j = H_{jj} + \sum_{k=1}^{n/2} (2J_{jk} - K_{jk})$$

die Ionisierungsenergie nach dem Koopmans-Theorem.  $E_j = \epsilon_j + H_{jj}$  ist die totale Orbitalenergie.  $\sum_{j=1}^{n/2} E_j$  ist dann die Gesamtelektronenenergie. Die Molekülenergie ist  $\sum E_j + W$ , wenn  $W$  die Abstößungsenergie der Kerne ist.

Schwächer besetzte Zustände wurden in Klammern gesetzt. Sie wurden ermittelt aus der Größe der Koeffizienten der Orbitale  $\psi_n = \sum_p c_{np} \chi_p$ , aus den Anteilen dieser Zustände an den  $H_{jj}$ , aus den Überlappungsanteilen  $c_{np} c_{nq} S_{pq}$  und schließlich kontrolliert an Hand der direkt aufgezeichneten Dichteverteilungen  $\psi^2$ .

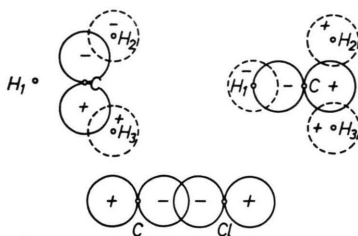
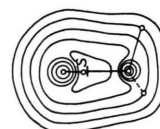


Abb. 1. Schematische Darstellung der Orbitale 9, 10 und 11.

Abb. 1 zeigt rein schematisch die Besetzungsarten ( $\psi$ ) für die Orbitale 9 und 10 als Projektionen auf die  $x, y$ -Ebene (die H-Atome liegen hinter dieser Ebene) und für Orbital 11 längs der  $z$ -Achse. In den Abb. 2–7 sind die Dichteverteilungsfunktionen nach dem Verfahren von FUNKE, DIERCKSEN und PREUSS<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Arbeitsberichte der Gruppe Quantenchemie am Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München, Nr. 6.



Orbital 7

Abb. 2 a

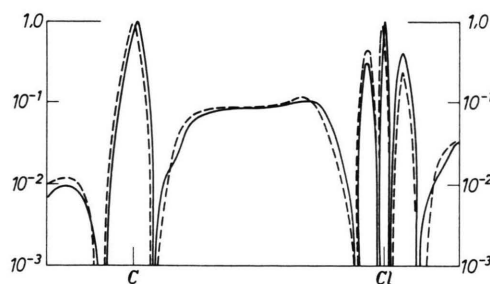
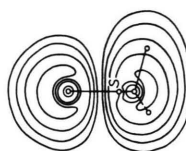
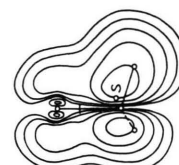


Abb. 2 b



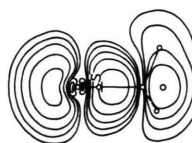
Orbital 8

Abb. 3



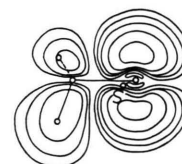
Orbital 10

Abb. 4



Orbital 11

Abb. 5



Orbital 13

Abb. 6



Abb. 7

Abb. 2 bis 7. Verteilungsfunktionen der Elektronendichte in der  $x, z$ -Ebene.  $S$  ist der Orbitalzentrum.

aufgezeichnet. Die Dichten sind von außen nach innen:

| Linie | Dichte ( $\psi^2$ ) | Linie | Dichte ( $\psi^2$ ) |
|-------|---------------------|-------|---------------------|
| 1     | 0,00100             | 6     | 0,205               |
| 2     | 0,00290             | 7     | 0,595               |
| 3     | 0,00841             | 8     | 1,720               |
| 4     | 0,0244              | 9     | 5,000               |
| 5     | 0,0707              |       |                     |

Die Dichten, in den Abbildungen in der  $x, z$ -Ebene, unterscheiden sich von Linie zu Linie um den Faktor 2,9. Das  $H_1$ -Atom liegt ebenfalls in der  $x, z$ -Ebene, so daß hier zugleich die Dichte um ein  $H$ -Atom mit erfaßt wird.

Abb. 2 a zeigt für das Orbital 7 die Dichte  $\psi^2$  in der  $x, z$ -Ebene. Abb. 2 b die Dichte auf der  $z$ -Achse. In Abb. 2 b kommen jetzt deutlich die Knoten der 2s-Funktion am C-Atom und der 3s-Funktion am Cl-Atom zum Vorschein. Diese Knoten im Molekül lassen sich mit den Knoten der Radialanteile wasserstoffähnlicher Funktionen vergleichen. Es liegen mit

$$\varrho = \frac{2Z}{n} \left( \frac{r}{a_0} \right)$$

diese Knoten wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{für } 2s \text{ bei } & 2 - \varrho = 0, \\ \text{für } 3s \text{ bei } & 6 - 6\varrho + \varrho^2 = 0, \\ \text{für } 3p \text{ bei } & 4 - \varrho = 0. \end{aligned}$$

Man erhält im Vergleich für die Lage  $r/a_0$  dieser Knoten die folgende Übersicht:

|               | berechnet | im $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Molekül |
|---------------|-----------|------------------------------------|
| (3 s) Cl      | 0,112     | 0,12                               |
|               | 0,418     | 0,465                              |
| (3 $p_x$ ) Cl | 0,353     | 0,55                               |
| (2 s) C       | 0,333     | 0,35                               |

Tab. 4.

Beim Minimum ergeben sich für das  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Molekül die folgenden Werte

|                        | berechnet        | gemessen |
|------------------------|------------------|----------|
| C—Cl-Abstand           | 3,37 at. E.      | 3,371    |
| Gesamtenergie          | — 491,276 at. E. |          |
| Elektronenenergie      | — 542,296 at. E. |          |
| 1. Ionisierungsenergie | — 0,30 at. E.    | — 0,41   |
| Dipolmoment            | 1,73 D           | 1,88 D   |

Tab. 5.

An vergleichbaren Werten stehen ferner die Bildungsenergie des  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und die Röntgen-Terme der Atome C und Cl zur Verfügung. Die vergleichbaren Röntgen-Terme sind

|                                 | berechnet | empirisch |
|---------------------------------|-----------|-----------|
| Cl:                             | 104,476   | 104,50    |
|                                 | 10,684    | —         |
|                                 | 7,707     | 7,31      |
|                                 | 7,700     | 7,24      |
| C:                              | 11,379    | 10,17     |
| Für die Bindungsenergie hat man | — 0,627   | — 0,60    |

Tab. 6.

Die hier beim  $\text{CH}_3\text{Cl}$  gefundenen Orbitale genügen den gruppentheoretischen Forderungen auch ohne daß spezielle symmetrieadaptierte Funktionen verwendet wurden. Dies hat seinen Grund mit darin, daß die Überlappungsintegrale bestimmter Funktionskombinationen, z. B. von Gauß-Gruppen, die senkrecht aufeinander stehen, oder von Gauß-Gruppen, die senkrecht auf der Verbindungslinie einer einfachen Gauß-Funktion mit dem Zentrum der Gruppe stehen, verschwinden. Nun treten die Überlappungsintegrale als Faktoren sämtlicher Grundintegrale auf, so daß alle Kombinationen von Funktionen automatisch ausscheiden, für welche die Überlappungsintegrale verschwinden. Man kann daher die möglichen Kombinationen der Funktionen unabhängig von der Gruppentheorie und vor der SCF-Rechnung direkt aus einer Matrix aller Überlappungsintegrale ablesen. Bei einiger Kenntnis der Regeln für das Verschwinden der Überlappungsintegrale kann man oft auch ohne Rechnung die möglichen Kombinationen von Funktionen dann gut überblicken, wenn man die Vektoren, welche die Zentren zweier Gauß-Funktionen verbinden, aufzeichnet und vergleicht.

Die tiefsten Orbitale sind im  $\text{CH}_3\text{Cl}$  am Chlor- bzw. am Kohlenstoffatom lokalisiert.

Bei hochsymmetrischen Molekülen und Ionen wie  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  (Cyclopropan),  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{AlCl}_4^-$  und ähnlichen entfällt jedoch nach den SCF-Rechnungen<sup>3</sup> diese Lokalisierung. Hier sind schon bei den tiefsten besetzten Zuständen entsprechend den irreduziblen Darstellungen der jeweiligen Gruppe die Molekülorbitale über mehrere Kohlenstoffatome in den organischen Molekülen bzw. über mehrere Chloratome im  $\text{AlCl}_4^-$ -Ion verteilt, während man nach bisherigen Vorstellungen, besonders bei den Chloratomen an  $\text{AlCl}_4^-$ , die lokalisierte Auffüllung der K- und L-Schale entsprechend der Neonstruktur erwartet hätte. Es sind jedoch die Zustände der K- und L-Schalen über *mehrere* Atome verteilt. Diese tiefen Orbitale weisen mit Überlappung und endlichen Überlappungsintegralen alle Eigenschaften auf, die man als charakteristisch für bindende Zustände ansieht. Die Ionisierungsenergien  $\varepsilon_j$ , die hier nach dem Koopmans-Theorem den Röntgen-Termen entsprechen, liegen so nahe beieinander, daß man zunächst an eine entsprechend vielfache Entartung denkt. Indessen kann man bei den 6 tiefsten Orbitalen z. B. des Benzols<sup>3</sup> deutlich die Darstellungen  $B_{1u}$ ,  $E_{2g}$ ,  $E_{1u}$  und  $A_{1g}$  unterscheiden, von denen die E je zweifach entartet sind, so daß nur 4 verschiedene  $\varepsilon_j$  auftreten entsprechend der Übersicht Tab. 7:

| Orbital | Besetzte Zustände                    | Darstellung | $\varepsilon_j$ |
|---------|--------------------------------------|-------------|-----------------|
| 1.      | $-s_1 + s_2 - s_3 + s_4 - s_5 + s_6$ | $B_{1u}$    | -11,2590        |
| 2.      | $+s_1 - s_3 + s_4 - s_6$             | $E_{2g}$    | -11,2587        |
| 3.      | $-s_1 + s_2 - s_3 - s_4 + s_5 - s_6$ | $E_{1u}$    | -11,2584        |
| 4.      | $s_1 - s_3 - s_4 + s_6$              |             | -11,2579        |
| 5.      | $s_1 + s_2 + s_3 - s_4 - s_5 - s_6$  | $A_{1g}$    | -11,2578        |
| 6.      | $s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6$  |             | -11,2574        |

Tab. 7.

Hierin ist  $s_n$  die s-Funktion am  $n$ -ten Kohlenstoffatom. Der Zusammenhang zwischen Röntgen-Spektren und chemischer Bindung, der von DROSSBACH<sup>4</sup> an Hand numerischer Rechnungen eingehend analysiert wurde, erweist sich bei diesen hochsymmetrischen Molekülen als besonders reizvoll. Es liegt jetzt z. B. im  $\text{AlCl}_4^-$  der K-Röntgen-Term des Cl (immer an Hand des Koopmans-Theorems) noch erheblich tiefer als im  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

Im Vergleich mit dem Cl-Atom hat man für die tiefsten  $\varepsilon_j$ :

|                    | Cl-Atom  | $\text{CH}_3\text{Cl}$ | $\text{AlCl}_4^-$ |
|--------------------|----------|------------------------|-------------------|
| $H_{11}$           | -143,036 | -145,527               |                   |
| El. W <sub>1</sub> | +39,145  | +41,051                |                   |
| $\varepsilon_j$    | -103,891 | -104,476               | -105,594          |

Für den tiefsten Röntgen-Term der K-Schale sind in der Koeffizientenmatrix für Cl und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  die Koeffizienten einander gleich.

Gleichwohl ist  $H_{11}$  im  $\text{CH}_3\text{Cl}$  tiefer als im Cl-Atom. Dies hat nun seinen Grund darin, daß im Hamilton-Operator bei der Einelektronenwechselwirkung zusätzlich zu dem vom Cl-Atom herrührenden Glied noch weitere Glieder treten, die der Wechselwirkung der Elektronen auch der tiefsten 1s-Schale im Cl-Atom mit dem C-Atom und den drei H-Atomen Rechnung tragen. Das heißt,  $H_{11}$  im  $\text{CH}_3\text{Cl}$  muß absinken, weil auch diese vier anderen Atome eine merkliche Anziehung auf die zwei 1s-Elektronen des Chlors ausüben. Die Zweielektronenwechselwirkung  $\text{El. W.} = \sum (2J_{jk} - K_{jk})$  hebt zwar den Wert von  $H_{11}$  im  $\text{CH}_3\text{Cl}$  etwas mehr an als im Cl; aber doch wieder nur so, daß  $\varepsilon_1$  im  $\text{CH}_3\text{Cl}$  deutlich tiefer liegt. Im  $\text{AlCl}_4^-$ -Ion liegt nun  $\varepsilon_1$  noch tiefer, da jetzt die Anziehung der drei übrigen Cl-Atome mit 17 Ladungen und des Al mit 13 Ladungen den Wert von  $H_{11}$  noch weiter herunterdrücken, und die Kompensation von El. W. nicht ausreicht.

Die  $\varepsilon_j$  nach dem Koopmans-Theorem sind natürlich nur Näherungswerte für die Röntgen-Terme, da beim Abtrennen eines Elektrons aus der K-Schale eine Umordnung der Elektronen stattfindet und die dabei resultierende Umordnungsenergie die Koopmans-Energien noch etwas anhebt. Indessen zeigten Rechnungen für diese Elektronenumordnungsenergien<sup>5</sup>, daß sie nur eine Korrektur für die Koopmans-Energien bedeuten, so daß der Kernpunkt des Zusammenhanges von chemischer Bindung und Röntgen-Spektrum, wonach die unmittelbar benachbarten Kerne mit ihren Ladungen das Absinken der Röntgen-Terme bedingen, erhalten bleibt.

Für den Vorgang



kann man die Bildungsenergie  $\Delta G_0$  beim absoluten Nullpunkt formulieren mit

<sup>3</sup> Siehe Anm. <sup>2</sup>, Nr. 2, Nr. 4 und Nr. 5.

<sup>4</sup> Siehe Anm. <sup>2</sup>, Nr. 2 und Nr. 4.

<sup>5</sup> H. SCHRENK, Dissertation, Universität München 1969.

$$\Delta G_0 = (\sum E_j)_{\text{H}_3\text{CCl}} + W - [(\sum E_j)_{\text{Cl}} + (\sum E_j)_{\text{C}} + 3(\sum E_j)_{\text{H}}],$$

wenn  $E_j = \epsilon_j + H_{jj}$  die Orbitalenergien des Moleküls bzw. der freien Atome und  $W$  die Abstoßungsenergie der Kerne sind. Da  $\Delta G$  nur  $-0,61$  at. Einh.,  $W$  aber  $+51,02$  at. Einh. beträgt, müssen die Orbitalenergien des Moleküls um  $51,63$  at. Einh. tiefer liegen als die Summe der Orbitalenergien der freien Atome. Und da sich ferner bei den Orbitalen des Moleküls angeben läßt, aus welchen Orbitalen der freien Atome sie entstanden sind, so kann man auch angeben, welche Molekülorbitale einzeln oder gemeinsam eine tiefere Energie besitzen als die entsprechenden Orbitale der freien Atome. Jedes dieser Molekülorbitale — auch der tiefsten — trägt zur Bildung der chemischen Bindungsenergie  $\Delta G_0$  durch Kompensation der Kernabstoßungsenergie mit der Kern-Elektronen-Anziehungsenergie im Molekül bei. Diese Anziehungsenergie ist echte negative Bindungsenergie, die alle positiven Energien, die Kernabstoßungs-, kinetische und Elektronenwechselwirkungsenergien kompensieren muß, wenn Bindung eintreten soll.

Die Zusammensetzung der Molekülorbitale aus den Atomorbitalen im  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ist an Hand der Koeffizientenmatrix in Tab. 3 verzeichnet. Diese Zusammensetzung kann man benutzen, um eine Aufteilung der Kompensation der Kernabstoßungsenergie von  $+51$  at. Einh. nach der Übersicht (Tab. 8) vorzunehmen:

| Orbital | Kompensations-Energie |      | Verglichen mit Orbitalen |
|---------|-----------------------|------|--------------------------|
|         | at. E.                | %    |                          |
| 1       | — 3,08                | 6,0  | (1 s) Cl                 |
| 2       | — 5,80                | 11,0 | (1 s) C                  |
| 3       | — 0,29                | 0,6  | (2 s) Cl                 |
| 4       | — 3,02                | 5,8  | (2 p <sub>z</sub> ) Cl   |
| 5       | — 3,02                | 5,8  | (2 p <sub>y</sub> ) Cl   |
| 6       | — 3,02                | 5,8  | (2 p <sub>x</sub> ) Cl   |
| 7 + 8   | — 9,02                | 17,4 | (3 s) Cl + (2 s) C       |
| 9 + 10  | — 15,62               | 30,6 | (2 p) C + (1 s) H        |
| 11      | — 3,51                | 6,8  | (3 p <sub>z</sub> ) Cl   |
| 12      | — 2,63                | 5,1  | (3 p <sub>x</sub> ) Cl   |
| 13      | — 2,63                | 5,1  | (3 p <sub>y</sub> ) Cl   |

Tab. 8.

Die Bildung der Differenzen zwischen den Energien der Orbitale des Moleküls und der Orbitale der freien Atome ist bei den Molekülorbitalen 1 bis 6 eindeutig. Um bei den anderen Orbitalen möglichst willkürfrei zu sein, wurden die Orbitale 7 und 8

bzw. 9 und 10 zusammengefaßt. Man sieht, daß 35% der Kompensation bereits in den Orbitalen 1 bis 6 und 65% in den Orbitalen 7 bis 13 erfolgt.

Berechnet man die Kräfte im Molekül, so müssen sich beim Gleichgewicht alle auf jeden Kern wirkenden Kräfte kompensieren. Im  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Molekül erhält man bei Berechnung der Kernabstoßungskräfte am C-Atom eine resultierende Komponente von nur  $-0,02573$  at. Einh., d. h. eine Komponente, die vom Cl-Atom weggerichtet, aber doch schon recht klein ist. Berechnet man die von den Elektronen auf die Kerne wirkenden Anziehungskräfte nach der in einer anderen Arbeit gewonnenen Formel<sup>6</sup>

$$K_C = 2 Z_\lambda \sqrt{a+b} S_{ab} \frac{1}{\sqrt{T}} e^{-u^2} \int_0^u e^{t^2} dt,$$

mit  $T = (C_x - P_x)^2$  ( $C_x$  = Koordinate des Kerns und  $P_x$  = Koordinate des Elektrons) und  $u = \sqrt{T(a+b)}$ , so erhält man schon in den tiefsten Orbitalen 1 bis 6 beträchtliche Anziehungskräfte der Elektronen auf die Kerne.

Erweitert man die obige Gleichung mit  $u$ , so erhält man nach DROSSBACH (unveröffentl.) den Ausdruck

$$K_C = \frac{2 Z_\lambda}{T} S_{ab} (u e^{-u^2} \int_0^u e^{t^2} dt).$$

Hierin wird die in Klammern stehende Funktion bei großen  $u$   $\text{const} \approx 0,5$ , so daß die Gesamtkraft eines Orbitals  $\psi = c_1 \chi_1 + c_2 \chi_2 + \dots$  auf den hervorgehobenen Kern wird zu

$$K_C = 2 \frac{Z_\lambda}{T} \sum c_p c_q S_{pq}.$$

Der Faktor 2 rührt daher, daß jedes Orbital bei *closed shell* von 2 Elektronen besetzt ist. Die gleiche Formel kann auch auf  $p$ -Gruppen angewendet werden, wenn für alle Gruppen  $T$  annähernd gleich und  $u \gg 2$  ist. Da  $\sum c_p c_q S_{pq} = 1$  und  $T = (C_x - P_x)^2$  mit  $P_x$  als Koordinate des 2. Kernes bei dort lokalisierten Elektronen das Quadrat des Abstandes der beiden Kerne wird, so resultiert in dieser Näherung  $u \gg 2$  eine praktisch rein klassische Kraft z. B. der beiden 1s-Elektronen des Chlors im tiefsten Orbital auf das Kohlenstoffatom. In der Tat muß ja bei hinreichend großen Kernabständen der wellenmechanische Mittelwert der Kraft in den klassischen Wert übergehen. Da  $u = \sqrt{T(a+b)}$ , muß bei kleinen  $a$  und  $b$  der Wert von  $T$  allerdings schon recht groß

<sup>6</sup> P. DROSSBACH u. H. PREUSS, Theoret. Chim. Acta (Berlin) 14, 263 [1969].



sein. Auf der anderen Seite sind bei den tiefsten Orbitalen die Werte von  $a$  und  $b$  sehr groß, so daß hier schon fast rein klassische Kräfte auftreten, die z. B. das C-Atom kräftig zum Cl-Atom ziehen. Es muß also in den höheren Orbitalen 7 bis 13 eine ebenso kräftige Kompensation eintreten. Diese Kompensation erfolgt in ganz oder teilweise antisymmetrischen Orbitalen und in Orbitalen mit starker Anziehung von Elektronen mit hoher Dichte zwischen dem C-Atom und den drei Wasserstoffatomen. Die sogen. lockernden Elektronen erweisen sich hier als notwendig *stabilisierende*. Ziehen wir nun hier die Kräfte beim Studium der Bindung heran, und definieren wir Anziehungskräfte der Elektronen eines Orbitals auch dann als Bindung, wenn sie an einem Kern lokalisiert sind, aber gleichwohl stark anziehend auf die benachbarten Kerne wirken, dann dürfen wir sagen, daß im  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Molekül 35% der Bindung in den Orbitalen 1 bis 6 und 65% in den Orbitalen 7 bis 13 erfolgt.

Die oben angegebenen leicht übersichtlichen Formeln für die Kräfte erlauben es uns, den Übergang von der Wellenmechanik zur klassischen Elektrostatik z. B. bei der Berechnung der Leitfähigkeit und Beweglichkeit in Elektrolytlösungen besser zu verstehen. Treibt man Wellenmechanik, so neigt man leicht dazu, auch diese Probleme in Elektrolytlösungen rein wellenmechanisch zu behandeln. Tatsächlich sind die Elektronen in diesen Lösungen genau wie bei festen Elektrolyten viel stärker als z. B. bei den Orbitalen 7 bis 13 des  $\text{CH}_3\text{Cl}$  an den einzelnen Kernen oder in deren Nähe lokalisiert, so daß bei den durch die thermische Bewegung noch vergrößerten Abständen der Kerne sehr schnell praktisch rein klassische Kräfte auftreten. Es wird so verständlich, warum man hier mit klassischer Physik zu guten Näherungen kommt. Es sind aber doch nur Näherungen; für eine exakte Theorie der Flüssigkeiten fehlt uns noch die wellenmechanisch ermittelte Energiehyperfläche eines nicht zu kleinen Schwarms von Teilchen.

#### Der Einfluß des elektrischen Feldes

Um den Einfluß des elektrischen Feldes zu erfassen, wird jetzt der Koordinatennullpunkt aus den früher<sup>1</sup> erörterten Gründen in den Schwerpunkt der negativen Ladung verlegt. Bei einem C-Cl-Abstand von 3,371 liegt nun das C-Atom bei  $z = -2,165$  und das Cl-Atom bei  $z = +1,206$ . Streng genommen

müßte man unter dieser Voraussetzung die Rechnung unter Variation der Lage des Koordinatennullpunktes solange wiederholen, bis dieser Nullpunkt mit dem bei der Rechnung mit Feld ein klein wenig verschobenen Schwerpunkt der negativen Ladung zusammenfällt. Testrechnungen zeigten jedoch, daß kleine Verschiebungen des Koordinatennullpunktes sich nur ganz unbedeutend bemerkbar machten, so daß erheblich an Rechenzeit erspart werden konnte, da nun nur eine Rechnung pro Feld nötig ist.

Bringt man das  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Molekül in ein elektrisches Feld der Feldstärke  $\pm 0,01$  at. Einh. oder  $5,14 \cdot 10^7$  Volt/cm, so sinkt die Energie relativ zum feldfreien Zustand bei gleichen Atomabständen nach Tab. 9:

| Feldstärke | $\Delta E_j$ | $\Delta H_{jj}$ | $\Delta \text{dipol}$ | $\Delta \text{El. W.}$ |
|------------|--------------|-----------------|-----------------------|------------------------|
| + 0,01     | - 0,00093    | + 0,15892       | - 0,00846             | - 0,15139              |
| - 0,01     | - 0,00083    | - 0,16744       | + 0,01174             | + 0,15487              |

Tab. 9.

Hierin ist  $\Delta_{\text{dipol}}$  die Differenz der Energieanteile, die zusätzlich vom elektrischen Feld herrühren und aus Dipolmoment  $\times$  Feldstärke errechnet wurden.  $\Delta_{\text{El. W.}}$  ist die Differenz der mit  $\Sigma(2J_{jk} - K_{jk})$  definierten Elektronenwechselwirkungsenergie. Man hat einmal die ausgedruckte Gesamtelektronenenergie; weiter bekommt man aus den  $\varepsilon_j$  die Summe  $\Sigma \varepsilon_j$  und damit auch die Summe  $\Sigma H_{jj}$ . Die Differenz von  $\Sigma \varepsilon_j$  und  $2 \Sigma H_{jj}$  liefert dann die Elektronen-Wechselwirkungsenergie.

Die Energieänderung  $\Delta E_j$  ist in beiden Fällen von gleicher Größenordnung. Bei den anderen Größen kehren sich die Vorzeichen mit dem Feld um. Nach Abb. 8 treten aber durch das Feld und weiter bei

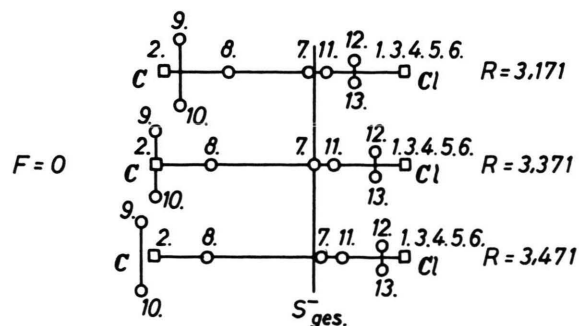


Abb. 8. Lage der Orbitalschwerpunkte des  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in der  $x, z$ -Ebene bei  $R_{\text{C}-\text{Cl}} = 3,371$  in Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke.

Feldumkehr beträchtliche Verschiebungen der Elektronenschwerpunkte und damit auch des Dipolmomentes und der Elektronenwechselwirkung auf.

Die Energieänderung ist im elektrischen Feld, verglichen mit der Energieänderung im HF-Molekül der vorangegangenen<sup>1</sup> Arbeit, sehr gering. Nun ist aber die vom C- und Cl-Atom im Molekül herrührende Feldstärke so groß — z. B. wird vom Cl-Atom im Abstand 1 eine Feldstärke von 17 at. Einh. erzeugt —, daß eine Feldstärke von 0,01 at. Einh. eine nur kleine Störung bedeutet.

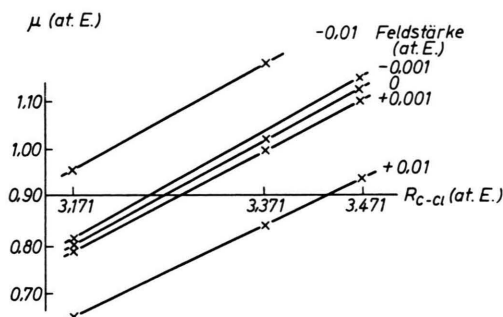
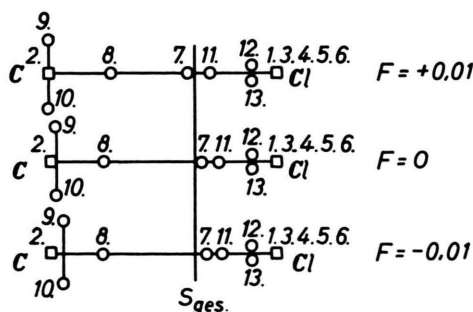
Neben den energetischen Betrachtungen geben die Verschiebungen der Dipolmoment-Anteile der einzelnen Orbitale Aufschluß über den Einfluß der Felder. Diese Verschiebungen sind in Tab. 10 aufgezeichnet (nur in z-Richtung).

| Orbital | $F = +0,01$ | $F = 0$ | Differenz |
|---------|-------------|---------|-----------|
| 1       | 2,288       | 2,288   | 0         |
| 2       | — 4,054     | — 4,054 | 0         |
| 3       | 2,279       | 2,279   | 0         |
| 4       | 2,298       | 2,298   | 0         |
| 5       | 2,288       | 2,288   | 0         |
| 6       | 2,288       | 2,288   | 0         |
| 7       | — 0,179     | 0,043   | — 0,222   |
| 8       | — 2,383     | — 2,535 | 0,152     |
| 9       | — 3,940     | — 3,682 | — 0,258   |
| 10      | — 3,940     | — 3,682 | — 0,258   |
| 11      | 0,256       | 0,343   | — 0,087   |
| 12      | 1,310       | 1,060   | 0,250     |
| 13      | 1,310       | 1,060   | 0,250     |

Tab. 10.

Die Gesamtdifferenz ist  $-0,173$  und um diesen Betrag verringert sich das Dipolmoment im elektrischen Feld der Feldstärke  $+0,01$ . Die Richtung des Feldes ist die z-Achse. Die Anordnung können wir uns so erzeugen denken, daß das  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Molekül in das Feld eines Plattenkondensators gebracht wird, dessen positive Ladung sich bei großen negativen z, und dessen negative Ladung sich bei großen positiven z befindet. Es werden dann die leichter beweglichen Elektronen sich etwas in Richtung auf das C-Atom zwischen dem C- und dem Cl-Atom verschieben; die Bindung wird kovalenter und das Dipolmoment sinkt ab. Bei Feldumkehr wandern diese Elektronen etwas zum Cl-Atom hin; die Bindung wird ionischer und das Dipolmoment wird größer. Die Abb. 9 zeigt deutlich dies Verhalten.

Das Dipolmoment wächst bei Abstandsvergrößerung sehr stark an. Eine relative Abstandsvergrößerung von 9,5% erhöht das Dipolmoment um 30%; die Bindung wird ionischer. Die Abb. 10 mit der


 Abb. 9. Dipolmoment des  $\text{CH}_3\text{Cl}$  als Funktion des Kernabstandes C—Cl und in Abhängigkeit von der Feldstärke.

 Abb. 10. Lage der Orbitalschwerpunkte des  $\text{CH}_3\text{Cl}$  als Funktion des Kernabstandes C—Cl bei der Feldstärke Null.

Lage der Orbitalschwerpunkte als Funktion des Abstandes verdeutlicht dieses Verhalten. Nun führt sicher das closed-shell-Verfahren bei sehr großen Abständen zu  $\text{CH}_3^+$  und  $\text{Cl}^-$ , da diese Ionen wieder „closed-shell“ sind. Bei unseren geringen Abstandsvariationen erscheint es aber doch fraglich, ob die gefundenen Verschiebungen von mehr kovalenter zu weniger kovalenter Bindung mit wachsendem Abstand nur eine Besonderheit des closed-shell-Verfahrens sind (vgl. <sup>1</sup>).

Herrn H. PREUSS sind wir für die freundliche Unterstützung und das Zurverfügungstellen der benötigten Rechenzeit bei der Durchführung des SCF-LCGO-Verfahrens zu großem Dank verpflichtet. Herrn G. DIERCKSEN danken wir die Programmierung unseres speziellen Problems.