

# Untersuchungen über das Verhalten der chemischen Bindung im elektrischen Feld. III.

P. DROSSBACH und P. SCHMITTINGER

Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **25 a**, 834—840 [1970]; eingegangen am 20. April 1970)

Es wurden nach dem SCF-MO-LC(LCGO)-Verfahren das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül mit allen seinen Elektronen bei 5 verschiedenen Kernlagen sowie 3 verschiedenen Feldstärken in 6 verschiedenen Richtungen mit 41 Gauß-Funktionen; das  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion mit 44 Gauß-Funktionen unter Variation des Abstandes eines H-Kerns; das System  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+-\text{Li}^-$  bei festem O—Li-Abstand unter Variation des Abstandes des  $\text{H}^+$ ; und schließlich verschiedene  $\text{Li}_n$  bei  $n=2$  bis  $n=22$  berechnet.

In Fortsetzung unserer früheren Untersuchungen<sup>1, 2</sup> über das Verhalten der chemischen Bindung im elektrischen Feld wurde das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül mit 41 Gauß-Funktionen in 26 Gruppen berechnet. Der Ansatz war:

Sauerstoff	Beide Wasserstoffatome je
5(s)	3(s)
3( $p_x$ )	1( $p_x$ )
3( $p_y$ )	1( $p_y$ )
3( $p_z$ )	1( $p_z$ )

Die  $p$ -Gruppen an jedem Atom sind für jede Koordinatenrichtung gleich. Das Sauerstoffatom liegt im Ursprung; die beiden H-Atome liegen symmetrisch zur negativen  $x$ -Achse in der  $x, y$ -Ebene. Sie schließen bei einem Abstand von 1,81 at. Einh. vom Nullpunkt mit diesem einen Winkel von  $105^\circ$  ein. Insgesamt wurden 30 Rechnungen bei 5 verschiedenen Kernlagen sowie 3 verschiedenen Feldstärken in 6 verschiedenen Richtungen durchgeführt. Für die Gleichgewichtslage der Kerne ergab sich (ohne elektrisches Feld):

Gesamtenergie	— 75,61888 at. Einh.
Elektronenenergie	— 84,80631 at. Einh.
Ionisierungspotential	— 0,48931 at. Einh.
Dipolmoment	— 0,6974 at. Einh.
	= — 1,7726 Debye (exp. — 1,84 D)
Polarisierbarkeiten	
$\alpha_{xx}$	— $0,88 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$
$\alpha_{yy}$	$1,44 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$
$\alpha_{zz}$	$0,63 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$

Die Analyse der Orbitale an Hand der Koeffizientenmatrix, der Lage der Orbitalschwerpunkte und der Abb. 5 a, 5 b zeigt Tab. 1.

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

Orbital	Symmetrie	Besetzung
1.	1 $a_1$	1 s(0)
2.	2 $a_1$	2 s(0) + s( $\text{H}_1, \text{H}_2$ )
3.	1 $b_2$	$p_y(0) + s(\text{H}_1) - s(\text{H}_2)$
4.	3 $a_1$	— $p_x(0) + s(\text{H}_1) + s(\text{H}_2)$
5.	1 $b_1$	$p_z(0)$

Die  $p_x$ -Funktionen der H sind bei 3  $a_1$  nur sehr schwach besetzt. Das 4. Orbital (3  $a_1$ ) erwies sich als stark polarisierbar.

Um das Verhalten der Gesamtenergie und des Dipolmoments in Abhängigkeit von der Stärke und Richtung des Feldes studieren zu können, wurde bei den Feldstärken 0,0001; 0,001 und 0,01 at. Einh. Berechnungen in sechs Richtungen durchgeführt, und zwar wurde der Vektor des Feldes in der Molekülebene in fünf Richtungen von  $0^\circ$  bis  $180^\circ$  bezüglich der  $x$ -Achse gedreht; bei der sechsten Berechnung stand der Vektor senkrecht zur Molekülebene. Abb. 1 stellt die Änderung der Gesamtenergie bei

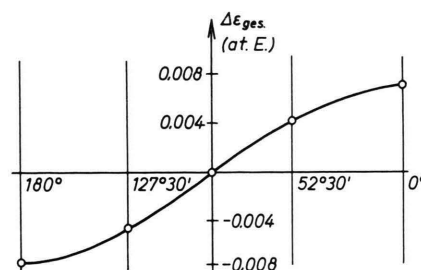


Abb. 1. Änderung der Gesamtenergie des  $\text{H}_2\text{O}$  in Abhängigkeit von der Richtung der Feldstärke  $F=0,01$  at. Einh.

der Feldstärke +0,01 at. Einh. in Abhängigkeit von der Richtung des Feldes dar.

Analysiert man die Vorgänge beim Einschalten eines Feldes in negativer  $x$ -Richtung (das ist die

<sup>2</sup> P. DROSSBACH u. H. SCHMITTINGER, Z. Naturforsch. **25 a**, 827 [1970]; voranstehende Arbeit.



Richtung, in welche sich das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül auf Grund seines Dipolmoments im Feld dreht) in der beim HF und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  beschriebenen Weise bezüglich der Verschiebungen der verschiedenen Energieanteile, so kann man sowohl eine Zunahme der positiven Elektronenwechselwirkungsenergie als auch eine Verschiebung der Summe der Orbitalenergien in positiver Richtung feststellen. Ein geringer Abfall der  $\Sigma H_{jj}$  (kinet. und pot. Energie der Elektronen bezügl. der Kerne) kann diesen Anstieg der Energie nur teilweise kompensieren, so daß die Elektronenenergie insgesamt ansteigt. Das Absinken der Gesamtenergie wird von dem negativen Potential der Kerne im negativen Feld bewirkt.

Aus der Änderung des Gesamtdipolmoments mit der Feldstärke und -richtung (vgl. Abb. 3) wurden die oben angegebenen Hauptpolarisierbarkeiten berechnet. Die einzelnen Orbitale sind je nach der Feldrichtung unterschiedlich an der Gesamtpolarisierbarkeit beteiligt. Das 1. Orbital wird nicht polarisiert; der Anteil des 5. Orbitals ist gering. Für die Orbitale 2, 3, 4 und 5 sind die Anteile in Tab. 2 für die Feldstärke 0,01 at. Einh. angegeben:

Orb. Nr.	[0/o]		[0/o]		[0/o]	
2	-0,014	23,3	-0,024	24,5	-0,016	37,2
3	-0,018	30,0	-0,018	18,4	-0,007	16,3
4	-0,024	40,0	-0,040	40,8	-0,020	46,5
5	-0,004	6,7	-0,016	16,3	0,0	0
Sa	-0,060		-0,098		-0,043	

Tab. 2.

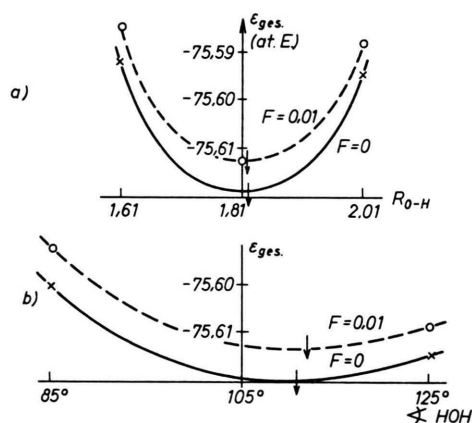
Das 4. Orbital trägt in allen Fällen am meisten zur Polarisierbarkeit bei mit 40 bis 46%. Das als  $p_z$ -Zustand am O-Atom gekennzeichnete 5. Orbital tritt bei Feldern in  $x$ -Richtung nur wenig in Erscheinung; bei Feldern in  $y$ -Richtung ist es gut polarisierbar. In  $z$ -Richtung läßt sich der Orbitalschwerpunkt nicht verschieben.

Die Bindungorbitale 2 und 3 beteiligen sich in  $x$ -Richtung etwa gleich stark an der Polarisierbarkeit. Der Überschußanteil des 3. Orbitals gegenüber dem 2. ist auf die größere Entfernung des Schwerpunktes des ersteren vom Sauerstoffkern zurückzuführen; das äußere Feld kann dadurch besser mit der vom O-Atom erzeugten Feldstärke konkurrieren. In  $y$ -Richtung zeigt sich — wie beim 5. Orbital in  $z$ -Richtung —, daß Zustände, an denen  $p$ -Funktionen beteiligt sind, sich schlechter polarisieren lassen

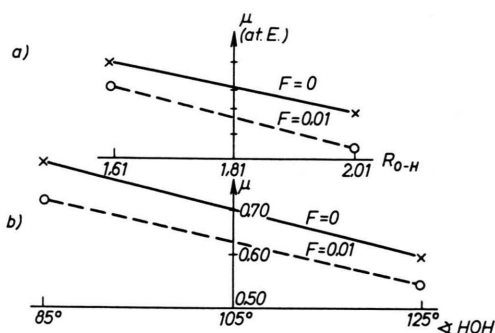
als solche, die aus  $s$ -Funktionen bestehen. Dieser Effekt zeigt sich noch stärker beim Feld in  $z$ -Richtung senkrecht zur Molekülebene.

Zum Studium des Einflusses des Feldes auf die Gleichgewichtslage der Atome wurde einmal bei festgehaltenem Winkel HOH der Kernabstand um  $\pm 0,2$  at. Einh. variiert; sodann wurde bei festem H—O-Abstand der Winkel um  $\pm 20^\circ$  geändert, ohne aber Änderung der Symmetrielage der beiden H-Atome. Die Abb. 2 zeigt die hierbei erhaltenen Potentialkurven.

Der sehr flache Verlauf der Potentialkurve in Abb. 2 b weist darauf hin, daß für Winkeländerungen wenig Energie aufgewendet werden muß. Dieses


 Abb. 2. Potentialkurven des  $\text{H}_2\text{O}$  mit und ohne Feld; a) Atmungsschwingung, b) Winkelschwingung.

Ergebnis deckt sich mit Untersuchungen von MENNA et al.<sup>3</sup>, die für die Winkelschwingungen eine Wellenzahl von  $1364\text{ cm}^{-1}$ , für Atmungsschwingungen aber  $4411\text{ cm}^{-1}$  errechneten.


 Abb. 3. Dipolmoment des  $\text{H}_2\text{O}$  mit und ohne Feld; a) Abstandsvariation O—H, b) Winkelvariation HOH.

<sup>3</sup> E. MENNA et al., Theor. Chim. Acta 4, 408 [1966].

Ein zugeschaltetes Feld in positiver  $x$ -Richtung der Feldstärke 0,01 at. Einh. vergrößert den Gleichgewichtsabstand geringfügig von 1,812 auf 1,8165 (das sind 0,25%), während der Gleichgewichtswinkel sich um  $+1^\circ$  (0,28%) verändert. Man kann also die Struktur des  $\text{H}_2\text{O}$  bis zu hohen Feldstärken als feldunabhängig ansehen. Die Gesamtenergie steigt um 0,00670 at. Einh. an. Ein Feld gleicher Stärke aber in negativer Richtung senkt die Gesamtenergie um 0,00725 at. Einh.

Die Abb. 4 zeigt die mitunter sehr starken Verschiebungen der Orbitalschwerpunkte bei Abstandsvariation. Als Folge hiervon sinkt das Dipolmoment um rd. 0,1 at. Einh. bei der Änderung von  $R_{\text{O-H}}$  von 1,61 auf 2,01.

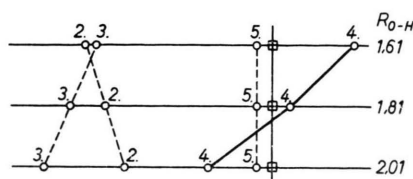


Abb. 4. Verschiebung der Orbitalschwerpunkte des  $\text{H}_2\text{O}$  in der Nähe des Sauerstoffatoms bei Abstandsvariation.

Beim Abstand  $R=1,81$  ändert sich das Dipolmoment im Feld nach Tab. 3.

Feld	Debye	[ $^\circ/\text{o}$ ]
+ 0,01	1,6179	- 8,7
0	1,7726	0
- 0,01	1,9202	+ 8,3

Tab. 3.

In Anschluß an das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül wurde das  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion mit drei verschiedenen Ansätzen von 14 bzw. 26 bzw. 44 Gauß-Funktionen gerechnet. Die Dichten der Abb. 5 a, 5 b wurden nach dem Verfahren von FUNKE, DIERCKSEN und PREUSS<sup>4</sup> aufgezeichnet zusammen mit den Dichten der Orbitale des  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Besetzungen und Dichten der Orbitale 1, 3 und 5 sind identisch mit den des  $\text{H}_2\text{O}$  und wurden daher nur einmal aufgezeichnet. Bei den Orbitalen 2 und 4 tritt jedoch zusätzlich zu der Besetzung im  $\text{H}_2\text{O}$  die Besetzung der Gauß-Funktionen am dritten H-Kern auf, so daß die gegenüber dem  $\text{H}_2\text{O}$  neuen Dichten dieser Orbitale und auch die neue Gesamtdichten auftreten.

<sup>4</sup> Arbeitsbericht der Gruppe Quantenchemie am Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München, Nr. 6.

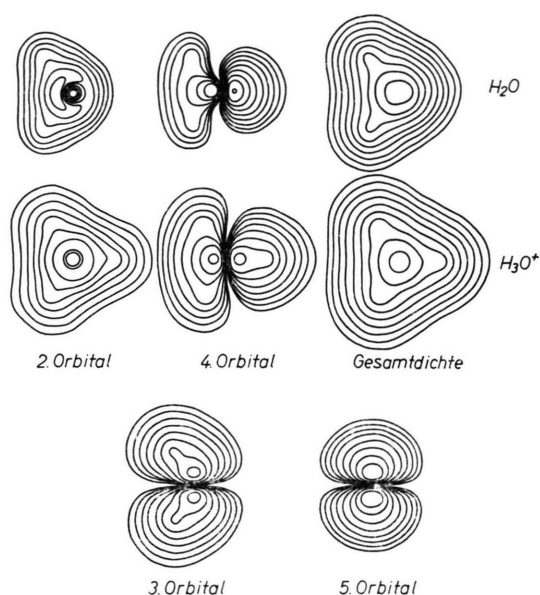


Abb. 5. a) Dichten ( $\psi^2$ ) für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  im Vergleich; Dichte der  $n$ . Linie, von außen nach innen gezählt: für  $\text{H}_2\text{O}$   $1,78^{n-1} \cdot 10^{-2}$ ; für  $\text{H}_3\text{O}^+$   $2,37^{n-1} \cdot 10^{-3}$ . b) 3. und 5. Orbital sind für beide praktisch gleich.

Entfernt man das dritte H-Atom, so treten auf der Achse die Verschiebungen der Dichten der Abb. 6

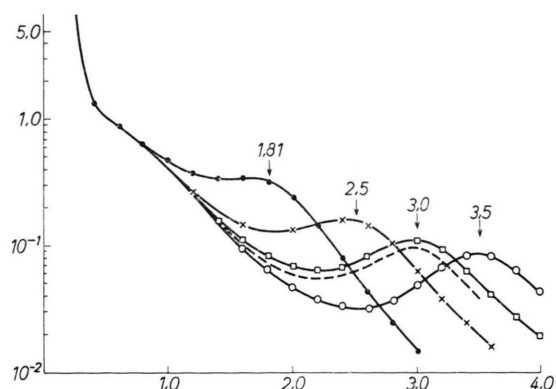


Abb. 6. Dichten im  $\text{H}_3\text{O}^+$  auf der Achse  $\text{O}-\text{H}_3$  bei Variation des Abstandes des  $\text{H}_3$ .

auf. Die Dichte nimmt mit wachsendem Abstand schnell ab. Zusätzlich wurden einige Rechnungen mit 2 Ionen und 2 im Feld ausgerichteten Dipolen als nähere Umgebung des  $\text{H}_3\text{O}^+$  bei Variation des Abstandes des dritten H-Atoms durchgeführt. Die Koordinaten und Ladungen  $Q$  zeigt Tab. 4.

Der  $\text{H}-\text{O}$ -Abstand wurde zu 1,81 gewählt, damit beim weiteren Entfernen des 3. H-Atoms die richtigen Abstände im  $\text{H}_2\text{O}$  vorlagen.

$x$	$y$	$Q$	
-10	0	+ 1,0	1. Ion
+10	0	- 1,0	2. Ion
- 0,035	5,00	-10,0	1. Dipol
0,035	5,00	+10,0	1. Dipol
0,035	-5,00	-10,0	2. Dipol
- 0,035	-5,00	+10,0	2. Dipol
0	0	8,00	0-Atom
- 0,905	1,568	1,00	1. H-Atom
- 0,905	-1,568	1,00	2. H-Atom
1,81 bzw. 3,00	0	1,00	3. H-Atom

Tab. 4.

Bei  $R_{O-H} = 1,95$  at. Einh. wurde beim Ansatz für  $H_3O^+$  mit 44 Gauß-Funktionen eine Gesamtenergie von  $-75,77974$  und eine Elektronenenergie von  $-89,68959$  at. Einh. gefunden.

Variiert man den Abstand des 3. H-Atoms (Abb. 6) bei den 3 verschiedenen Ansätzen an Gauß-Funktionen, so laufen die Gesamtenergien als Funktion des Abstandes bei diesen drei Ansätzen in erster Näherung parallel zueinander, so daß es danach möglich ist, gute Annäherungen an eine Potentialkurve auch mit kleineren Ansätzen zu erhalten. Mit Umgebung liegen die Energien um  $0,085$  at. Einh. höher als ohne Umgebung. Die Dichten liegen mit Umgebung beim 3. H-Atom tiefer; sie sind in Abb. 6 gestrichelt eingezeichnet.

Zum Studium des Überganges eines Elektrons bei dieser H-Abstandsvariation am  $H_3O^+$  wurde das System  $H_3O^+ - Li^-$  bei großen Abständen von Sauerstoff- und Lithium-Kernen gewählt. Geht man hier bei festgehaltenem Abstand  $O - Me^-$  und festen Orten der Kerne  $H_1$  und  $H_2$  dazu über, den Abstand von  $H_3$  in Richtung auf  $Me^-$  zu variieren, so bleiben die totalen Energien der tiefsten Orbitale des zurückbleibenden  $H_2O$  und des  $Me^-$  konstant, da das mittlere  $H_3$  allein nur eine geringe Änderung dieser Energien bewirkt. Das heißt, man sollte unter dieser Voraussetzung des Festhaltens des  $O - Me^-$ -Abstandes eine gut definierte Kurve der Gesamtenergie als Funktion des Abstandes des  $H_3$  erhalten.

Da das *closed-shell*-Verfahren bei großen Abständen der Kerne schlecht konvergierte, wurde für diese Rechnungen das uneingeschränkte (unrestricted) SCF-Verfahren (UHF) verwendet, nachdem ausführliche Rechnungen nach UHF an den neutralen Atomen H, Li, F, Na und Cl zeigten, daß hierbei sowohl die Gesamtenergien wie auch die Orbitale mit ausreichender Genauigkeit erhalten wurden.

Als  $Me^-$  diente für die ersten Testrechnungen das  $Li^-$ . Gerechnet wurde mit 16 Gauß-Funktionen bei

einem Abstand  $O - Li^-$  von 10 bzw. 8 bzw. 6 at. Einh. bei hier 14 Elektronen mit einmal  $7\alpha$ - und  $7\beta$ -Spin; ein anderes Mal mit  $8\alpha$ - und  $6\beta$ -Spin-Zuständen. Beidemal wurden die Orbitalschwerpunkte bestimmt. Der Abstand  $D$  des dritten H-Atoms wurde allmählich vergrößert.

Bei  $7\alpha$ - und  $7\beta$ -Spin-Zuständen sind bei der Anfangslage die Orbitale 1, 2, 3, 4, 5 und 6 mit gleichen Energien und gleichen Besetzungsarten (gleichen Dichten) mit paarweise zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt. Beim siebenten Zustand mit der kleinsten Koopmans-Energie ( $\epsilon_j$ ) sind die Schwerpunkte des  $7\alpha$ - bzw.  $7\beta$ -Elektrons getrennt. In Abb. 7 sind die Schwerpunkte der von den Elek-

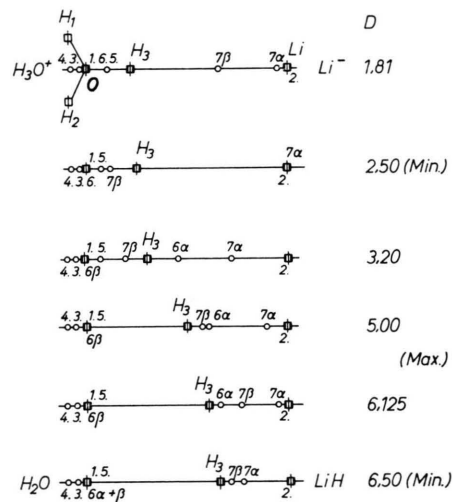


Abb. 7. Orbitalschwerpunkte im System  $H_2O - H^+ - Li^-$  bei  $R_{O-Li} = 10$ ,  $D_{O-H_3}$  variiert.

tronen besetzten Orbitale als kleine Kreise, die Kerne als kleine zur Verdeutlichung mit einem senkrechten Strich versehene Quadrate aufgezeichnet. Die beiden H-Kerne  $H_1$  und  $H_2$  am O-Kern wurden nur einmal gezeichnet.

Bei geringer Verschiebung des  $H_3$  über  $D = 2,00$  zu  $D = 2,50$  wandert der Schwerpunkt des  $7\beta$ -Orbitals schnell nach links und rückt bei weiterer Vergrößerung von  $D$ , d. h. des Abstandes des  $H_3$  vom O, an den  $H_3$ -Kern. Was in der Abbildung wegen der lokalisierten Schwerpunkte wie Elektronensprünge aussieht (zuerst  $7\beta$ , dann  $6\alpha$ ), das ist bei genauer Analyse der Orbitale und ihrer Dichten eine stetige Verlagerung der sowohl bei  $7\beta$  wie auch bei  $6\alpha$  das gesamte System der fünf Kerne umfassenden Orbitaldichten als Folge der Kernbewegung des  $H_3$ .

Die Änderung der Gesamtenergie bei diesen Bewegungen des  $H_3$  ist in Abb. 8 aufgezeichnet. Sie

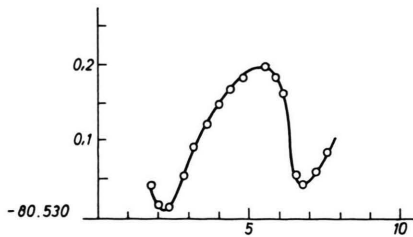


Abb. 8. Gesamtenergie zu Abb. 6 bei Variation von  $D_{O-H_3}$ .

hat zwei deutliche Minima. Der Gesamtvorgang läßt sich beim Übergang von einem Minimum zum anderen formulieren als  $H_3O^+ + Li^- = H_2O + LiH$  analog zu  $H_3O^+ + Me^- = H_2O + Me - H_{ad}$ . Im Zwischenzustand von  $D = 2,63$  bis  $D = 6,13$  wandert auch das  $6a$ -Elektron mit seinem Schwerpunkt, und zwar auf das  $H_3$  zu. Es ist aber bei  $D = 6,25$  wieder beim O-Kern lokalisiert.

Der Vorgang der Entladung des  $H_3O^+$  durch das überschüssige Elektron des  $Li^-$  erweist sich hier als recht komplizierte Dichteverchiebungen der Orbitale 5, 6 und 7 bei den Zwischenzuständen. Solche mehr oder minder komplizierte Bewegungen nicht nur eines, sondern mehrerer Elektronen und Verschiebungen ihrer Ladungswolken sind wohl bei allen chemischen und elektrochemischen Vorgängen zu erwarten.

Rechnet man bei  $R = 10$  mit ungleichem Spin,  $8a$  und  $6\beta$  bei 14 Elektronen, dann ist der Ausgangszustand der gleiche wie bei  $7a$ ,  $7\beta$ . Beim Bewegen des  $H_3$  zum Li-Kern wird kein zweites Minimum auf der Energiekurve erhalten. Der Endzustand ist ein instabiler Zustand  $H_2O^+ + LiH^-$ . Bei diesem  $LiH^-$  ist die  $1s$ -Schale des Li mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt, weitere drei Elektronen haben parallelen Spin. Ein  $(LiH_2)^-$  wurde von DIERCKSEN und PREUSS<sup>5</sup> berechnet.

Bei  $R = 6,0$  wird bei unserem System ebenfalls kein stabiler Endzustand erreicht.

Um zu einem ersten Einblick in die Dichten der Orbitale eines Metallgitters zu kommen, wurde zunächst ein kleines System bis zu 22 Li-Atomen mit einer geraden Anzahl von 66 Elektronen nach dem closed-shell-Verfahren mit einem verkürzten Ansatz von 2 Gauß-Funktionen pro Li-Atom, deren  $\eta$ -Werte sehr sorgfältig optimiert wurden, gerechnet. Es wurden  $Li_2$ ,  $Li_4$  linear und quadratisch,  $Li_6$  und  $Li_8$

linear,  $Li_8$  kubisch und schließlich  $Li_{22}$  berechnet. Die Genauigkeit der Resultate betrug beim  $Li_2$  83%, für unsere erste Orientierung ausreichend.

Beim  $Li_2$  wurden im Energieausdruck

$$E = \sum H_{kk} + \sum 2 J_{kl} - K_{kl} \\ = \sum H_{kk} + \sum G_{kl} = \sum H_{kk} + \sum \epsilon_k$$

die  $H_{kk}$  der einzelnen Orbitale von Hand gerechnet, um einen Einblick in die Elektronenwechselwirkungsenergie  $G_{kl}$  und die Art der Bildung der  $\epsilon_k$ , die ja Näherungswerte der Röntgen-Terme sind, und damit in den Zusammenhang zwischen Röntgen-Spektren und chemischer Bindung beim  $Li_2$  zu bekommen. Diese Werte sind Tab. 5 zu entnehmen.

	1. Orbital	2. Orbital	3. Orbital
$H_{kk}$	- 4,27176	- 4,27256	- 1,47767
$G_{kl}$	+ 2,41528	+ 2,42140	+ 1,36610
$\epsilon_k$	- 1,85648	- 1,85116	- 0,11157
$E_k$	- 6,12824	- 6,12372	- 1,58924
Elektronenenergie	- 13,84120		
Kernabstoßung	+ 1,50000		
Gesamtenergie	- 12,34120		

Tab. 5.

Das Energieminimum liegt für wachsende Li-Zahlen bei steigenden Kernabständen:

Anzahl Li	2	4	22
$R_0$	5,40	5,43	5,91 at. Einh.

Vergleicht man bei  $R_0 = 6$  die Ionisierungspotentiale, so findet man einen starken Abfall bei wachsender Anzahl der Atome:

Anzahl Li	2	4	6	22
I. P.	3,02	2,60	2,37	1,08 eV.

Für  $Li_{22}$  beträgt das Ionisierungspotential bei  $R = 5,5$  at. Einh. 2,124 eV. Damit liegt es gut in der Nähe des Austrittspotentials des Li-Metall, das nach KOHLRAUSCH<sup>6</sup> bei 2,46 eV liegt.

Bei  $Li_8$ -Kubus sind die  $\epsilon_k$  die folgenden:

Orbital	$\epsilon_k$
1.	- 1,86576
2. }	- 1,85940
3. }	
4. }	
5.	- 1,85388
6. }	- 1,85387
7. }	
8.	- 1,84904
9.	- 0,20410
10. }	- 0,09100
11. }	
12. }	

<sup>5</sup> G. DIERCKSEN u. H. PREUSS, J. Quant. Chem. 1, 631 [1967].

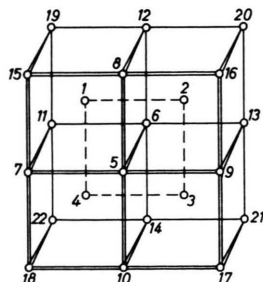
<sup>6</sup> F. KOHLRAUSCH, Prakt. Physik II, Stuttgart 1962, S. 716.



Orbital	Orb.Energie	Besetzung
1.	-1,97866	1 + 3
2.	-1,97374	1 - 3
3.	-1,97232	2 + 4
4.	-1,97228	2 - 4
5.	-1,96193	5 + 6
6.	-1,95715	5 - 6
7.	-1,90645	8 + 10 - 12 - 14
8.	-1,90501	8 - 10 - 12 + 14
9.	-1,90296	-7 - 9 + 11 + 13
10.	-1,90290	10 + 14
11.	-1,90149	8 + 12
12.	-1,90128	-7 + 9 - 11 + 13
13.	-1,90048	7 + 11
14.	-1,90030	9 + 13
15.	-1,88015	-15 - 17 + 19 + 21
16.	-1,87789	-15 + 17 + 19 - 21
17.	-1,87780	+15 + 17 + 19 + 21
18.	-1,87559	+17 - 19 - 20 + 21
19.	-1,87515	18 - 22
20.	-1,87420	16 - 20
21.	-1,87394	18 + 22
22.	-1,87345	11 + 16
23.	-0,36307	1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6
24.	-0,27657	-11 - 12 + 13 + 14 - 19 + 21
25.	-0,27656	1 - 3 - 7 + 8 + 9 - 10 - 11 + 12 + 13 - 14 + 15 - 17 + 19 - 21
26.	-0,20897	+5 - 6 + 7 + 8 + 9 + 10 - 11 - 12 - 13 - 14 + 15 + 16 + 17 + 18
27.	-0,18403	-19 - 20 - 21 - 22
28.	-0,16522	-1 + 2 - 3 + 4 - 15 + 16 - 17 + 18 - 19 + 20 - 21 + 22
29.	-0,13829	-2 - 4 - 5 - 6 + 7 + 8 + 9 + 10 + 11 + 12 + 13 + 14 + 17
30.	-0,10762	+18 + 19 + 20
31.	-0,10760	-7 + 8 - 9 - 11 - 13 + 14
32.	-0,07280	+7 + 8 - 9 - 10 - 11 - 12 - 13 + 14 + 15 - 17 - 19 + 21
33.	-0,07279	+7 - 8 - 9 + 10 - 11 + 12 + 13 - 14 - 16 + 18 + 20 - 22
		-2 + 4 + 7 + 8 - 9 + 10 + 11 - 12 - 13 + 14 + 16 - 18 + 20 - 22
		-5 + 6 + 15 - 16 + 17 - 18 - 19 + 20 - 21 + 22

Tab. 6.

Alle Orbitale sind delokalisierte Molekülorbitale, deren Symmetrierassen A, E und T in den  $\varepsilon_k$  deutlich zu erkennen sind. Die hier in den Orbitalen 1 bis 8 schon erhebliche Aufspaltung der Energieniveaus wird nun beim  $\text{Li}_{22}$  noch umfangreicher. Die Anordnung der  $\text{Li}_{22}$  ist in Abb. 9 gegeben. Die Besetzungsarten in Tab. 6 folgen den Ziffern der


 Abb. 9. Räumliche Anordnung des Gitters von  $\text{Li}_{22}$ .

Atome, wobei negative Koeffizienten durch negatives Vorzeichen deutlich gemacht werden; starke Besetzungen sind unterstrichen.

Die  $\varepsilon_k$  gliedern sich deutlich in zwei Hauptgruppen; diese wieder in Untergruppen. Die Orbitale mit niedrigem  $\varepsilon_k$  ab Nr. 23 erstrecken sich stets über weite Bereiche des Gitterbruchstücks.

Aus der Übersicht der Besetzungsarten sieht man zusammen mit Abb. 9 deutlich den symmetrischen Aufbau der Orbitale entsprechend der Gruppe, der unser  $\text{Li}_{22}$  angehört.

Die Orbitale mit kleinen Orbitalenergien sind vorwiegend mit weichen Gauß-Funktionen, das sind Funktionen mit kleinem Exponenten ( $\eta = 0,066$ ), besetzt, die hier bei  $r = \sqrt{(\ln 100)/\eta} = 8,4$  at. Einh. bis auf 1% ihres Wertes abgesunken sind und weit in die Umgebung reichen. Qualitativ kann man daher sagen, daß die Entladung eines  $\text{H}_3\text{O}^+$  an dem

Metallgitter mit überschüssigem Elektron ähnlich erfolgen wird, wie oben bei  $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{Li}^-$ , jedoch mit dem Unterschied, daß das dortige  $7\beta$ -Orbital hier ein großes Gebiet des Metallgitters mit umfassen wird. Eine genaue Rechnung wird zweckmäßigerweise wie oben nach UHF mit einer größeren An-

zahl an Gauß-Funktionen als hier durchzuführen sein.

Wir danken Herrn H. PREUSS und Herrn G. DIERCKSEN für die Unterstützung unserer Arbeit durch zur Verfügungstellen von Rechenzeit und der Programmierung unseres speziellen Problems.

## Das Mikrowellenspektrum von Tert.-Butyljodid

Die Analyse von Rotationsspektren mit Quadrupol-Hyperfeinstruktur

W. WINKLE und H. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. **25 a**, 840—845 [1970]; eingegangen am 1. April 1970)

Es wird das Mikrowellenspektrum eines symmetrischen Kreisels (tert.-Butyljodid) untersucht, in dem sich die HFS-Komponenten des Schwingungsgrundzustandes mit denen einiger angeregten Vibrationszustände überlagern. Dabei gelingt es, eine allgemeine Methode zur Analyse eines mit den genannten Schwierigkeiten behafteten Spektrums zu entwickeln. Die Auswertung ergibt im Falle des tert.-Butyljodids folgende Konstanten:

$$e Q q = -1709,5 \pm 5,5 \text{ MHz}, \quad B = 1560,60 \pm 0,01 \text{ MHz}, \quad D_J = 0,20 \pm 0,10 \text{ kHz}, \\ D_{JK} = 0,70 \pm 0,07 \text{ kHz}, \quad r_C - J = 2,190 \pm 0,005 \text{ Å}.$$

### 1. Einleitung

In einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1950 berichten WILLIAMS und GORDY<sup>1</sup> erstmals über die Rotationsspektren des Chlorids, Bromids und Jodids von Isobutan. Die Verfasser erhielten äußerst linienreiche Spektren, die sie jedoch nicht analysierten.

Etwa zwölf Jahre später beschäftigten sich LIDE<sup>2</sup> sowie ZEIL und Mitarb.<sup>3, 4</sup> mit den tertiären Butylhalogeniden. Ihnen gelang die Aufklärung der Mikrowellenspektren von tert. Butyl-Chlorid (TBCl) und tert. Butyl-Bromid (TBBBr).

Das Mikrowellenspektrum von tert. Butyl-Jodid (TBJ) hat bisher allen Versuchen einer Analyse wi-

<sup>1</sup> J. Q. WILLIAMS u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **18**, 994 [1950].

<sup>2</sup> D. R. LIDE u. M. YEN, J. Chem. Phys. **38**, 1504 [1963].

<sup>3</sup> W. ZEIL, M. WINNEWISER u. W. HÜTTNER, Z. Naturforsch. **16 a**, 1248 [1961].

<sup>4</sup> W. ZEIL, W. HÜTTNER u. W. PLEIN, Z. Naturforsch. **17 a**, 823 [1962].