

gewissen 2p-Charakter. Die obere Potentialfläche trägt damit zum Querschnitt der Reaktion 1 bei.

Teilchen auf der unteren Fläche gelangen sowohl entlang der Reaktionskoordinate (in der Sym.  $D_{\infty h}$ ) als auch bei Schwingungen senkrecht zur Reaktionskoordinate (z. B. in der Sym.  $D_{3h}$ ) in Bereiche, in denen eine nichtadiabatische Kopplung mit Zuständen möglich ist, die zu den Produkten der Reaktion 2 führen. Ein Schnitt durch die Potentialfläche senkrecht zur Reaktionskoordinate ergibt für große Werte von  $R$  ein enges Tal (bestimmt durch die Potentialkurve von  $H_2$  im Grundzustand), in der Umgebung des Minimums der Fläche eine im Vergleich dazu sehr weite Mulde (Abb. 5). Diese Form der Potentialfläche läßt vermuten, daß Teilchen mit wenig Überschußenergie in der Mulde vielfach reflek-

tiert werden, bevor sie die Mulde entlang des schmalen Eingangskanals wieder verlassen können, d. h. die Reaktion verläuft über die Bildung eines Stoßkomplexes. Bei allen Schnitten durch die Potentialfläche ergibt sich ein energetisch großer Abstand zur  $H_3^+$ -Fläche. Eine Kopplung zwischen diesen beiden Flächen und damit eine Autoionisation (Reaktion 3) sollte deshalb mit einer viel geringeren Wahrscheinlichkeit auftreten als der Zerfall in Neutralteilchen. All diese Folgerungen stehen in Einklang mit den experimentell gefundenen Reaktionsquerschnitten.

Die numerischen Rechnungen wurden auf der IBM-7090 der GMD, Bonn, durchgeführt. — Herrn Prof. Dr. F. J. COMES danke ich für den Hinweis auf die vorliegenden Probleme, Herrn Prof. Dr. K. H. HANSEN und Herrn Dr. E. SCHWARZ für kritische Diskussionen.

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

P. DROSSBACH und P. SCHMITTINGER

Physikalisch-Chemisches und Elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 25 a, 1269—1273 [1970]; eingegangen am 6. Mai 1970)

Es wurden nach dem SCF-LC(LCGO)-Verfahren die folgenden Moleküle gerechnet:  $H_2$  ohne und mit elektrischem Feld, HCl, HClO, LiF ohne und mit Feld, LiCl, NaF und NaCl. Die Dichteverteilungsfunktionen der Orbitale des LiF und die Orbitalschwerpunkte aller Moleküle wurden aufgezeichnet.

Zum Abschluß unserer Untersuchungen<sup>1</sup> über die chemische Bindung im elektrischen Feld haben wir noch teils mit, teils ohne Feld einige Moleküle nach dem SCF-LCGO-Verfahren gerechnet, die bei unseren experimentellen elektrochemischen Arbeiten in wäßrigen Lösungen und geschmolzenen Salzen von Interesse waren. Auf Grund der früheren Arbeiten<sup>1</sup> konzentrierten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Ermittlung der Dichteverteilungsfunktionen und ihre Verschiebungen, die besonders deutlich an den Änderungen der Orbitalschwerpunkte beobachtet werden können. Für unsere Zwecke erschien uns eine Genauigkeit von 93 bis 99% ausreichend, da nach unseren Erfahrungen an Vergleichsrechnungen über das Verhalten der Orbitale mit verschiedenen Ansätzen bei zunehmender Anzahl an Gauß-Funktionen mit den Eigenwerten auch die Eigenfunktionen mit hinreichender Genauigkeit erhalten werden.

Das  $H_2$ -Molekül wurde mit 6 Gauß-Funktionen bei 3 verschiedenen Feldstärken parallel zur Molekülachse und einer Feldstärke senkrecht zur Achse gerechnet. Beim Abstand der H-Atome von 1,40 at. Einh. wurden die Werte der Tab. 1 erhalten.

Feldstärke	Ges. Energie	Ionis. Energie	Dipol-mom.	Polarisierbarkeit
parallel				
0	— 1,12 177	— 0,59 376	0	0
0,001	— 1,12 178	— 0,59 376	— 0,0067	(10)
0,01	— 1,12 215	— 0,59 381	— 0,0675	(7,6)
0,20	— 1,24 986	— 0,67 642	— 1,2247	6,4
senkrecht				
0,01	— 1,12 207	— 0,59 244	— 0,0450	6,0

Tab. 1.

Zur Berechnung beim Feld senkrecht zur Molekülachse wurde die Zahl der Gauß-Funktionen verdoppelt und flexibel oberhalb und unterhalb der Mole-

<sup>1</sup> P. DROSSBACH u. P. SCHMITTINGER, Z. Naturforsch. 25 a, 823, 827, 834 [1970].



külachse und der H-Atome angeordnet, da nur dann Dichteverchiebungen in oder entgegen der Feldrichtung erhalten werden können.

Bei den Feldstärken 0 und 0,01 at. Einh. parallel und senkrecht zur Molekülachse wurden die Dichteverteilungsfunktionen  $\psi^2$  ermittelt. Es wurden u. a. die folgenden ausgewählten Werte erhalten. Der Koordinatennullpunkt befand sich im Symmetriezentrum des Moleküls, das eine H-Atom bei  $z = -0,7$ , das andere bei  $z = +0,7$  at. Einh.

Feldstärke	z-Koordinate und Dichte					
	-1,1	-0,7(H <sub>1</sub> )	-0,5	0,0	+0,7(H <sub>2</sub> )	+1,1
0	0,306	0,337	0,334	0,302	0,337	0,306
0,01	0,311	<u>0,341</u>	0,338	0,302	<u>0,332</u>	0,301
parallel	Orbitalschwerpunkt bei $y = 0$ und $z = -0,0335$					
	y-Koordinate und Dichte					
	-0,160	-0,080	0,0(H)	+0,080	+0,160	
0,01	0,309	0,329	<u>0,336</u>	0,330	0,310	
senkrecht	Orbitalschwerpunkt bei $y = -0,0225$					

Tab. 2.

Die Dichten an den H-Atomen wurden unterstrichen. Die Dichteveränderungen bei Einschalten eines Feldes sind hier in der zahlenmäßigen Darstellung deutlich zu erkennen.

Der experimentelle Energiewert beträgt  $-1,1744$  at. Einh., so daß wir eine für unsere Zwecke ausreichende Genauigkeit von 95,5% erreicht haben. Die Energie sinkt mit wachsender Feldstärke ab. Dies hat seinen Grund darin, daß durch die Dichteverchiebungen im Feld im Energieausdruck

$$E = 2 H_{kk} + \text{El. W.} - F\mu + W$$

( $H_{kk}$  = Kernelektron-Wechselwirkung + kin. Energie, El.W. = Elektronenwechselwirkung,  $F\mu$  = Feldstärke mal Dipolmoment,  $W$  = Kernabstoßungsenergie), sowohl  $2 H_{kk}$  wie auch El.W. im Feld tiefer liegen, wie Tab. 3 zeigt.

Da die Energie im Feld parallel zur Molekülachse tiefer ist, als im Feld senkrecht zur Molekülachse,

Feldstärke	Ges. Energie	$2 H_{kk}$	El. W.	$-F\mu$	$W$
0	- 1,12182	- 2,48504	+ 0,64894	0	+ 0,71428
0,01	- 1,12215	- 2,48524	+ 0,64814	+ 0,00067	+ 0,71428
parallel zur Molekülachse					

Tab. 3.

ist zu erwarten, daß ein freies H<sub>2</sub>-Molekül, das in das Feld an unseren elektrochemischen Elektroden gelangt, sich so ausrichtet, daß die Molekülachse parallel zum Feld liegt. Die Bindung wird dabei im Feld etwas fester, so daß eine Lockerung der Bindung und Aufspaltung des H<sub>2</sub>-Moleküls nur durch Adsorption an der Elektrodenoberfläche erfolgen kann.

#### Das HCl-Molekül

Das HCl-Molekül wurde mit allen seinen Elektronen mit 30 Gauß-Funktionen bei 20 Gruppen (am Cl 6s und je 3p; am H 4s und 1p<sub>z</sub>) gerechnet. Beim Abstand 2,608 at. Einh. wurden die in Tab. 4 angegebenen Resultate und Besetzungsarten erhalten (H-Atom bei  $z = 0$ ; Cl-Atom bei  $z = 2,608$ ):

$\epsilon_k$	Besetzung	Orbitalschwerpunkte
- 104,82505	1sCl	2,608
- 10,96130	2sCl	2,605
- 7,98187	2p <sub>z</sub> Cl (H.schw.)	2,612
- 7,97571	2p <sub>x</sub> Cl	2,608
- 7,97571	2p <sub>y</sub> Cl	2,608
- 1,14263	sCl (sH u. p <sub>z</sub> Cl)	2,321
- 0,55384	sCl - <u>p<sub>z</sub>Cl</u> + sH	1,817
- 0,40168	p <sub>x</sub> Cl	2,608
- 0,40168	p <sub>y</sub> Cl	2,608

Tab. 4.

Starke Besetzungen sind unterstrichen; schwache in Klammern gesetzt. Leichte Verschiebungen auch bei den tiefen Orbitalen weisen schwache Besetzungen von H-Funktionen auf, die sich in einer deutlichen Dichte am H-Atom bemerkbar machen. Die weiteren Daten sind:

Elektronen-Energie	- 459,57059
Gesamt-Energie	- 453,05340
Dipolmoment	- 0,4498 = 1,1432 Deb.
Ionencharakter	17,2%

In Abb. 2 sind die Orbitalschwerpunkte zusammen mit einigen Alkalihalogeniden aufgezeichnet. Man sieht deutlich, daß kleiner Ionencharakter bedeutet, daß die Orbitalschwerpunkte von kovalenten Bindungsorbitalen zwischen die Atome gerückt sind.

## Das HClO-Molekül

Das HClO-Molekül wurde mit allen seinen Elektronen mit 44 Gauß-Funktionen in 29 Gruppen gerechnet (an Cl 6s und je 3p, an O 5s und je 2p, an H 3s). Das Energieminimum lag bei  $R_{\text{Cl-O}} = 3,00$ ,  $R_{\text{O-H}} = 2,01$  und einem Winkel Cl-O-H von  $105^\circ$ :

Gesamt-Energie	-527,10165
Elektronen-Energie	-580,64536
Ionisierungs-Energie	- 0,25532
Dipolmoment	0,4177 = 1,0616 Deb.

Die Koordinaten waren:

	x	y
Chlor	-3,000	0,0
Sauerstoff	0,0	0,0
Wasserstoff	0,520	1,941
Schwerpunkt der positiven Ladungen	-1,94154	+0,07465
Schwerpunkt der negativen Ladungen	-1,95485	+0,06569

Der Dipol bildet einen Winkel von rund  $34^\circ$  zur Cl-O-Achse. Die Orbitalenergien und Besetzungsarten enthält Tab. 5.

In Abb. 1 sind die Orbitalschwerpunkte im Molekül aufgezeichnet. Die am Chlor bzw. am Sauerstoff

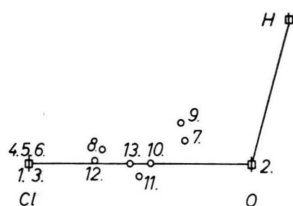


Abb. 1. Orbitalschwerpunkte des HClO.

$e_k$	Besetzung
1. - 104,59355	1sCl
2. - 20,41022	1sO
3. - 10,76071	2sCl
4. - 7,78478	2p <sub>x</sub> Cl
5. - 7,77784	2p <sub>y</sub> Cl
6. - 7,77753	2p <sub>z</sub> Cl
7. - 1,30300	- sCl - sO - sH
8. - 0,94432	- sCl + sO + sH
9. - 0,54256	- sCl + sO - p <sub>x</sub> Cl - p <sub>y</sub> Cl - p <sub>x</sub> O - p <sub>y</sub> O - sH
10. - 0,43977	- p <sub>z</sub> Cl - p <sub>z</sub> O
11. - 0,42371	- sCl - sO - p <sub>x</sub> Cl + p <sub>y</sub> Cl - p <sub>x</sub> O + p <sub>y</sub> O
12. - 0,29359	+ sO + p <sub>y</sub> Cl - p <sub>y</sub> O (- sH)
13. - 0,25532	+ p <sub>z</sub> Cl - p <sub>z</sub> O (- sH)

Tab. 5.

befindlichen sind mit Ziffern am Atom gekennzeichnet. Die Orbitale 7 bis 13 sind Molekülorbitale, deren Schwerpunkte im Molekül zwischen den Atomen liegen.

## Die Alkalihalogenide LiF, LiCl, NaF, NaCl

Die Alkalihalogenide LiF, LiCl, NaF, NaCl wurden mit allen ihren Elektronen mit 28 bzw. 35 bzw. 41 bzw. 48 Gauß-Funktionen gerechnet und bei Variation des Kernabstandes das Energieminimum aufgesucht. Das LiF-Molekül wurde zusätzlich bei zwei Feldstärken von  $\pm 0,01$  at. Einh. gerechnet. Für alle Halogenide wurden die Dipolmomente und die Orbitalschwerpunkte bestimmt. Für das LiF wurden zusätzlich noch die Dichten  $\psi^2$  nach dem Verfahren von FUNKE, DIERCKSEN und PREUSS<sup>2</sup> aufgezeichnet.

Für LiF sind die Orbitalenergien und die Besetzungsarten die folgenden:

1.	-26,08140	+sF
2.	- 2,35062	-sF (schwach) -sLi
3.	- 1,27703	-sF - (sLi)
4.	- 0,29467	+sF -sLi + p <sub>z</sub> Li - p <sub>z</sub> F
5.	- 0,27554	(+p <sub>x</sub> Li) + p <sub>x</sub> F
6.	- 0,27554	(+p <sub>y</sub> Li) + p <sub>y</sub> F

Die Orbitalschwerpunkte sind in Abb. 2 aufgezeichnet, die den Ionencharakter von hier 70,5% anschaulich verdeutlichen. Indessen zeigen die Dichteverteilungsfunktionen der Abb. 3 bis 7, daß die Orbitale 2 bis 6 echte Molekülorbitale mit freilich sehr hohen Dichten beim 2. am Li bzw. am F bei den übrigen Orbitalen sind. In Abb. 5 b ist dieser Dichteunterschied am Fluor bzw. Lithium und der

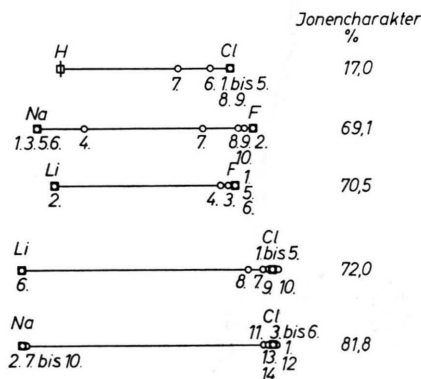


Abb. 2. Orbitalschwerpunkte von HCl, NaF, LiF, LiCl und NaCl.

<sup>2</sup> Arbeitsbericht d. Gruppe Quantenchemie, Max-Planck-Institut f. Phys. u. Astrophys., München, Nr. 6.

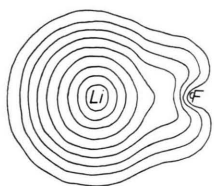


Abb. 3. Dichte  $\psi^2$  des 2. Orbitals von LiF in der  $y$ - $z$ -Ebene. Dichte der  $n$ -ten Linie von außen nach innen  $4,444^{n-1} \cdot 10^{-5}$ .

Linie Nr.	Dichte	Linie Nr.	Dichte
1.	$1,00 \cdot 10^{-5}$	6.	0,0172
2.	$4,44 \cdot 10^{-5}$	7.	0,0762
3.	$1,97 \cdot 10^{-4}$	8.	0,338
4.	$8,73 \cdot 10^{-4}$	9.	1,500
5.	0,00387		

Diese Anordnung gilt für alle folgenden Abbildungen.

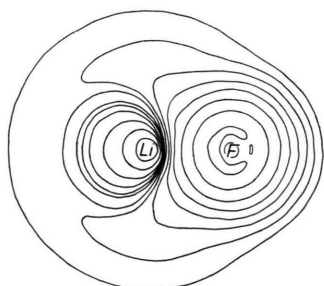


Abb. 4. Dichte des 3. Orbitals von LiF. Reihenfolge der Linien von links außen nach rechts zum Li 1.2.1.2.3.4.5.6.7.

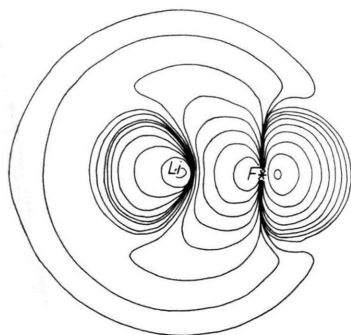


Abb. 5 a. Dichte des 4. Orbitals von LiF. Reihenfolge der Linien von links außen nach rechts über Li zum F:  
1.2.3.2.1.2.3.4.5.6.7.6.5.6.7.8.9.  
Li

steile Anstieg der Dichten (im logarithmischen Maßstab) als Funktion des Abstandes besonders deutlich. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit erhält man hier bei zweiatomigen Molekülen am zweifachsten, wenn man zu elliptischen Koordinaten übergeht und unser  $\psi^2$  mit dem Volumelement  $(R/2)^3 (\mu^2 - \nu^2)$  multipliziert. Man erhält dann richtig bei jedem

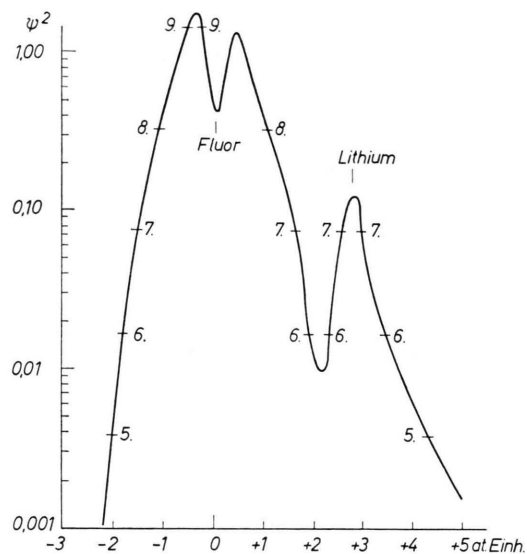


Abb 5 b. Dichte des 4. Orbitals von LiF auf der  $z$ -Achse F—Li.

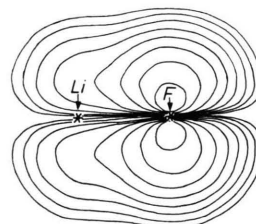


Abb. 6. Dichten des 5. und 6. Orbitals von LiF.

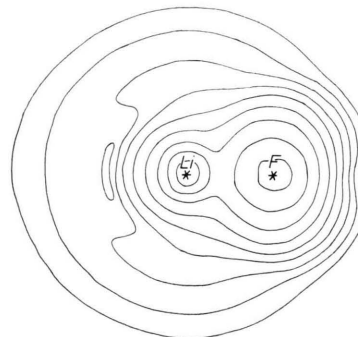


Abb. 7. Gesamtdichte des LiF in der  $y$ - $z$ -Ebene. Reihenfolge der Linien von links außen nach rechts zum Li:  
1.2.2.3.4.5.6.7.8.9.  
Dichte am Li: 7,67; Dichte am F: 385.

Atom die Aufenthaltswahrscheinlichkeit Null, und zwischen den Atomen den richtigen Übergang. Zum Beispiel ist bei  $R/2$  der Ausdruck  $\mu^2 - \nu^2 = 1$ .

Im Überblick haben wir für unsere Alkalihalogene u. a. die in Tab. 6 aufgeführten Resultate.

	LiF	LiCl	NaF	NaCl
Abstand	2,687	3,904	3,350	3,740
Ges. Energie	— 105,911	— 459,945	— 258,705	— 612,755
Elektron. Energie	— 115,911	— 473,022	— 288,257	— 658,895
Ionis. Energie	— 7,497	— 7,322	— 6,171	— 6,409
Dipolmomente (Deb.)	5,085	7,148	5,889	7,773
Ionencharakter %	70,5	72,0	69,1	81,8

Tab. 6.

In Abb. 2 sind die Orbitalschwerpunkte der verschiedenen Moleküle parallel einem zunehmenden Ionencharakter aufgezeichnet. Während wir sonst in der Chemie die Bindung durch die an den Atomen fixierten s- und p-Funktionen und ihre Überlappung charakterisieren, tritt hier hinzu die Charakterisierung der chemischen Bindung durch die Orbitalschwerpunkte. Volles Verständnis der chemischen Bindung erlangt man freilich nur, wenn man noch die Dichteverteilungen und die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten hinzuzieht.

Wie schon erwähnt, haben wir das LiF auch im elektrischen Feld untersucht. Die Gesamtenergien als Funktion des Abstandes zeigt die folgende Übersicht:

Abstand	Feldstärke (at. E.)	
	+ 0,01	— 0,01
2,6	— 105,9097	— 105,9098
2,8	— 105,9101	— 105,9101
3,0	— 105,9004	— 105,9004

Die hier bei einer Ionenbindung sehr leichten Verschiebungen der Orbitalschwerpunkte mit dem Feld zeigt die nachstehende Übersicht:

Orb. Nr.	Feldstärke (at. E.)		
	+ 0,01	— 0,01	0,00
1.	0,0	0,0	0,0
2.	2,899	2,801	2,697
3.	0,106	0,117	0,112
4.	0,211	0,239	0,173
5.	0,045	0,050	0,052
6.	0,045	0,050	0,052

Gewählt wurden die Daten bei  $R=2,800$  (im Feld), bei dem das Minimum bei beiden Feldern liegt, und  $R=2,700$ , wo das Energieminimum ohne Feld liegt.

Zu danken haben wir Herrn H. PREUSS und Herrn G. DIERCKSEN für die Unterstützung unserer Arbeit durch Zurverfügungstellen von Rechenzeit und der Programmierung unserer speziellen Probleme.