

# Die Verwendung von Elektronendichte-Diagrammen in der Quantenchemie

Von Ilyas Absar und John R. Van Wazer<sup>[\*]</sup>

In diesem Aufsatz werden die Anwendungsmöglichkeiten von Computer-erzeugten dreidimensionalen Elektronendichte-Diagrammen in der Quantenchemie beschrieben. Zwei Formen der graphischen Darstellung sind einander gegenübergestellt: Querschnittselektronendichte-Diagramme und Elektronendichte-Molekülmodelle. Bei den zuerst genannten Diagrammen wird die Elektronendichte (als dritte Dimension) an einer durch ein Molekül gelegten Fläche (erste und zweite Dimension) abgebildet. Bei der zweiten Möglichkeit zeigt man Flächen mit gleicher Elektronendichte. Ausgewählte Beispiele illustrieren die Verwendung dieser Diagramme 1. als Kriterium für die Eignung von mathematischen Beschreibungen zur Berechnung einer Wellenfunktion, 2. zur Aufklärung von Zusammenhängen zwischen einem Molekülorbital und den Orbitalen der zugrundeliegenden Atome sowie 3. zur Veranschaulichung des kanonischen Satzes von Molekülorbitalen. Außerdem offenbaren diese graphischen Darstellungen 4. die Ähnlichkeit von charakteristischen Molekülorbitalen in verschiedenen Molekülen und lassen sich 5. zum Verständnis allgemein anerkannter chemischer Grundvorstellungen nutzen. Schließlich wird erörtert, inwiefern ein umfassenderer Einsatz von quantenchemischen Rechenverfahren für die praktische Chemie von Bedeutung sein könnte.

## 1. Einleitung

Graphische Darstellungen der Elektronendichteverteilung werden seit vielen Jahren in der Quantenchemie benutzt. Seit 1970 hat man mehrere neue Arten dreidimensionaler Diagramme eingeführt<sup>[1-4]</sup>, die durch Computer-gesteuerte graphische Systeme aus Wellenfunktionen erzeugt werden. Diese Abbildungen haben sich als nützliches Hilfsmittel zur Interpretation der Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen erwiesen. In mehreren Büchern<sup>[5-7]</sup> sind zahlreiche Beispiele solcher dreidimensionaler Diagramme für Atome und Moleküle wiedergegeben; wir möchten in diesem Aufsatz eine Übersicht dieser Darstellungsformen geben und einige Anwendungsmöglichkeiten zeigen, die über die bloße Zusammenfassung von Daten hinausgehen.

## 2. Formen der graphischen Darstellung

Die Beschreibung einer Wellenfunktion  $\psi$  oder der entsprechenden Elektronendichte  $\psi\psi^*$  erfordert vier Variable: drei räumliche Koordinaten und den Funktionswert. Jede dreidimensionale Darstellung ist unvollständig, denn in einem räumlichen Modell oder in dessen perspektivischer Projektion auf eine Ebene können nicht mehr als drei Dimensionen übersichtlich abgebildet werden. Zur Überwindung dieser Schwierigkeit wendet man gewöhnlich eine der beiden folgenden Methoden an. Bei der einen Methode, die zu Querschnittselektronendichte-Diagrammen führt, wird die Variation der Funktion in Abhängigkeit von den beiden Koordinaten einer Ebene (oder einer anderen Fläche) aufgezeichnet, die man durch die interessierende Anordnung von Atomen im Molekül oder Kristall legt. In einem linearen oder planaren Molekül wählt man

im allgemeinen die Molekülebene; jedoch selbst bei planaren Molekülen ist es oft nützlich und informativ, die Elektronendichte in einer oder mehreren zusätzlichen Ebenen senkrecht zur Molekülebene aufzuzeichnen. Im Falle nicht planarer Moleküle ist eine kluge Wahl der abzubildenden Flächen erforderlich, um die räumliche Änderung von Wellenfunktion oder Elektronendichte sinnvoll zu beschreiben.

Die Elektronendichte kann in solchen Querschnittsdiagrammen linear oder logarithmisch aufgetragen werden<sup>[6]</sup>. Der logarithmische Maßstab (wie auch der Quadrat- oder Kubikwurzel-Maßstab) ermöglicht es zwar, selbst höchste Elektronendichtewerte wiederzugeben und zugleich die Variation der niedrigeren Werte im Bindungsbereich und im zwischenmolekularen Bereich gut herauszustellen, doch wird dabei das Bild der Elektronendichteverteilung verzerrt. Wir bevorzugen<sup>[5]</sup> den linearen Maßstab für die Elektronendichte und beschneiden die Dichtemaxima, die in Kernnähe bei Atomen mit inneren Elektronen auftreten.

Die zweite Methode zur Wiedergabe der räumlichen Elektronendichteverteilung besteht darin, nur die Fläche (oder Flächen) im Raum abzubilden, die einem vorgegebenen konstanten Wert der Elektronendichte entspricht. Die Problematik dieser Elektronendichte-Molekülmodelle liegt in der Vernachlässigung der räumlichen Verteilung der Gesamtfunktion und in der völlig willkürlichen Wahl des konstanten Wertes. Abbildung 1 zeigt die Auswirkungen dieser Wahl. Unter einem Querschnittselektronendichte-Diagramm (linearer Maßstab) von Wasser ist eine Reihe von Elektronendichte-Molekülmodellen abgebildet, denen verschiedene Werte der Elektronendichte als konstante Parameter zugrunde liegen. Eine relativ hohe Elektronendichte (Fall a) erzeugt ein kleines, nahezu exakt kugelförmiges Gebilde, das den Sauerstoffkern einhüllt, während ein sehr niedriger Wert (Fall e) zur Oberfläche einer ausgedehnten, nur wenig verzerrten Kugel rund um das Molekül führt. Einzelheiten der Molekülstruktur lassen sich daher bei dieser Darstellungsform nur innerhalb eines begrenzten mittleren Bereiches des zu wählenden Parameters (der Elektronendichte) erkennen. In den wenigen Fällen, in denen wir die Berechnung derartiger Elektronendichte-Mole-

[\*] Dr. I. Absar  
Department of Mathematics, Queens University  
Kingston K7L 3N6 (Canada)  
Prof. Dr. J. R. Van Wazer  
Vanderbilt University  
Nashville, Tennessee 37235 (USA)

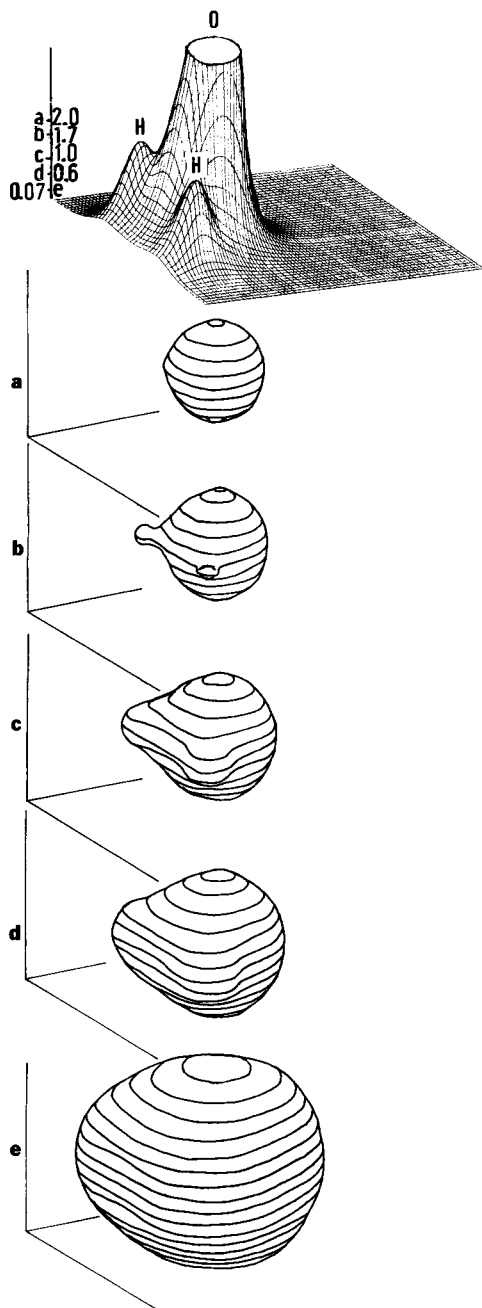


Abb. 1. Vergleich eines Querschnittselektronendichte-Diagramms (oben) für die Molekülebene von Wasser mit einer Reihe von Elektronendichte-Molekülmodellen (a-e). Als Elektronendichte-Parameter für die Molekülmodell-Darstellungen a-e wurden die im Querschnittsdiagramm eingetragenen Werte gewählt.

külmodelle für nützlich erachten, verwenden wir die Elektronendichte  $0.6 \text{ e}/\text{\AA}^3$  für die Abbildung von Atomen oder Molekülen und  $0.14 \text{ e}/\text{\AA}^3$  für die Abbildung von Valenzorbitalen, denn die Radien der damit erhaltenen räumlichen Gebilde stimmen bei gewöhnlichen Atomen der zweiten und dritten Periode des Periodensystems recht gut mit den van-der-Waals-Radien überein<sup>[5]</sup>. Bei der Beschreibung der Molekülorbitale von Wasser in Abbildung 2 wurde der Parameter  $0.14 \text{ e}/\text{\AA}^3$  benutzt.

Wegen der detaillierteren Informationen über die Elektronendichteverteilung in den Querschnittsdiagrammen haben wir für die meisten der folgenden Beispiele diese Art der graphischen Darstellung (mit linearem Maßstab) gewählt. Es

ist auch möglich, die Wellenfunktion  $\psi$  statt der Elektronendichte abzubilden; da die Elektronendichte  $\psi\psi^*$  jedoch eine physikalische Observable ist und die Wellenfunktion nicht, haben wir uns entschlossen, im folgenden nicht auf diese Darstellungsmöglichkeit einzugehen.

### 3. Eignung von quantenchemischen Näherungsverfahren

Das allgemein verwendete und naheliegende Kriterium für die Eignung eines Basissatzes in einer Self-consistent-field-(SCF-)Rechnung ist die ermittelte Gesamtenergie; „bessere“ Wellenfunktionen liefern niedrigere (negativere) Gesamtenergien. Dieses Verfahren kann jedoch in einigen Fällen irreführen, d. h. eine Berechnung mit dem Ergebnis niedriger Gesamtenergie kann von viel schlechterer Qualität sein als eine Rechnung mit nennenswert höherer Gesamtenergie. So haben wir beispielsweise Querschnittselektronendichte-Diagramme der kanonischen Molekülorbitale<sup>[\*]</sup> von Wasser miteinander verglichen, die unter Verwendung verschiedener Basissätze berechnet worden waren<sup>[5]</sup>. Erwartungsgemäß zeigten diese Diagramme, daß ein erweiterter Slater-Basissatz<sup>[8]</sup> und eine umfassende Basis mit Gauß-Funktionen<sup>[9]</sup> (beide mit Polarisierungsfunktionen) im wesentlichen gleiche Elektronendichteverteilungen liefern und daß auch die Qualität viel kleinerer Slater- und Gauß-Beschreibungen zufriedenstellend ist, bis auf eine leicht erkennbare Abrundung der Maxima bei den Wasserstoffatomen in der Gauß-Rechnung. Sogar eine semiempirische CNDO-Berechnung<sup>[10,11]</sup> ergab befriedigende Elektronendichteverteilungen für sämtliche Valenz-Molekülorbitale. Am Beispiel des Orbitals  $1b_2$  in Abbildung 3 wird deutlich, daß hingegen eine Einzentren-Berechnung<sup>[12]</sup>, bei der ein erweiterter Slater-Basissatz nur für das Sauerstoffatom verwendet wurde, sehr schlechte Resultate liefert, indem keinerlei Anzeichen der erwarteten Maxima für die beiden Wasserstoffatome erkennbar sind. Dieses Verhalten wurde bei allen Valenzorbitalen beobachtet, die eine Ladungskonzentration an den Wasserstoffatomen zeigen sollten ( $2a_1$ ,  $1b_2$  und  $3a_1$ ); Gleiches gilt auch für die Gesamtelektronendichte.

Die Gesamtenergie wurde durch Einzentren-Berechnung (Abb. 3b) zu  $-75.922 \text{ a.u.}$ <sup>[\*\*]</sup> ermittelt, die Mehrzentren-Berechnungen ergaben  $-76.005 \text{ a.u.}$  für den erweiterten und nur  $-75.703 \text{ a.u.}$  für den Mindest-Slater-Basissatz (Abb. 3a bzw. 3c)<sup>[10]</sup>, in beiden Fällen mit korrekter Elektronendichteverteilung. Vor etwa 15 Jahren wurden Einzentren-Berechnungen sehr gern verwendet, denn sie waren 1. weniger aufwendig als Mehrzentren-Rechnungen, bei denen jedes Atom im Molekül mit geeigneten Atomorbitalen ausgestattet werden mußte, und 2. war die berechnete Gesamtenergie der damals untersuchten Moleküle entsprechend der Qualität des benutzten Basissatzes recht zufriedenstellend. Das angeführte Beispiel legt nahe, daß der Erfolg dieser Einzentren-Berechnungen auf den zu jener Zeit hauptsächlich untersuchten Verbindungstyp binärer Hydride (z. B. Methan, Ammoniak und Wasser) zurückzuführen ist. Wegen des geringen Energieanteils eines

[\*] Unter kanonischen Molekülorbitalen versteht man denjenigen Satz aus der unendlich großen Menge von MO-Sätzen, welcher die Hartree-Fock-(SCF)-Matrix repräsentiert und der Molekülsymmetrie angepaßt ist. Vgl. W. Kutzelnigg, Angew. Chem. 85, 551 (1973), speziell S. 564; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 546 (1973).

[\*\*] 1 a.u. = 27.21 eV.

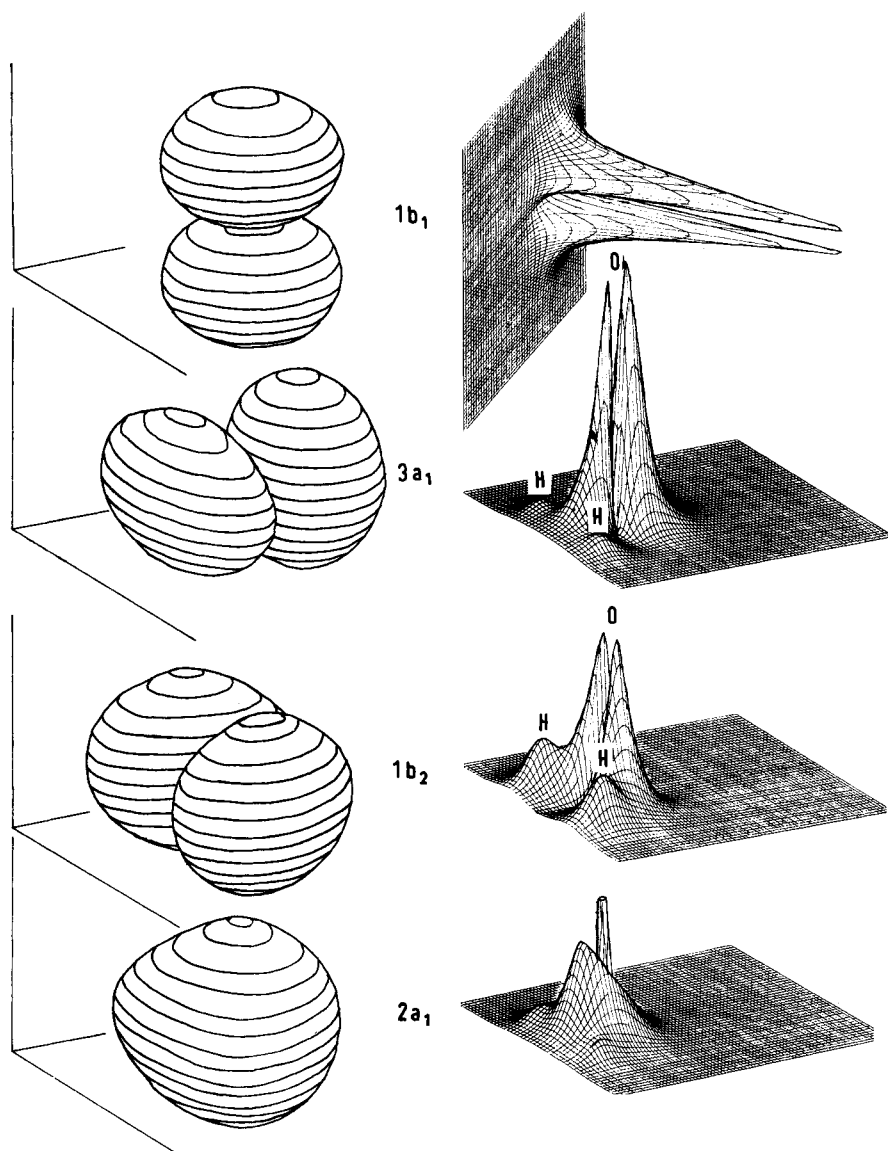


Abb. 2. Elektronendichte-Molekülmodelle (links) und Querschnittselektronendichte-Diagramme (rechts) der Valenz-Molekülorbitale von Wasser.

Wasserstoffatome an der Gesamtenergie im Vergleich zu einem Atom der zweiten Periode verbesserte ein guter Basissatz den Beitrag des Schweratoms zur Gesamtenergie in solchem Maße, daß die Vernachlässigung der Wasserstoffatome mehr als ausgeglichen wurde. Im übrigen ist der größte Teil der Gesamtenergie im Wassermolekül den Elektronen in der 1s-Schale des Sauerstoffatoms zuzuschreiben. Wir möchten an dieser Stelle vorschlagen, neue Methoden zur Berechnung von Wellenfunktionen anhand der hier beschriebenen Elektronendichte-Diagramme zu prüfen, denn an den Diagrammen kann man sehen, ob die errechneten Elektronendichten (oder Wellenfunktionen) die erwartete räumliche Verteilung besitzen.

Während der letzten Jahre hat einer von uns (J. V. W.) zusammen mit seinen Mitarbeitern beträchtliche Anstrengungen unternommen<sup>[13-15]</sup>, um die Pseudopotential-Näherung für die Lösung der Schrödinger-Gleichung zu einer praktikablen Methode (NOCOR) für den Routinegebrauch in der Quantenchemie zu entwickeln. Wir haben schon sehr bald bei diesem Unterfangen Querschnittselektronendichte-Diagramme verglichen, die für die Valenzorbitale mit NOCOR-Wellenfunktionen oder mit gleichwertigen vollständigen SCF-

Rechnungen erhalten worden waren (siehe Abb. 4). Beim NOCOR-Verfahren werden die Valenzelektronen durch eine Standard-SCF-Rechnung berücksichtigt, während der Beitrag von Elektronen der inneren Schalen jedes Atoms durch eine Potentialfunktion simuliert wird; die Wechselwirkung zwischen beiden Bereichen wird dann durch eine Pseudopotentialfunktion  $V^{PP}$  [Gl. (1)] behandelt.  $\epsilon_c$  und  $\phi_c$  sind die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Elektronen in den inneren Schalen, der Index  $v$  bezieht sich auf ein Valenzorbital und  $\chi_v^{(i)}$  ist die Pseudowellenfunktion für dieses Valenzorbital.

$$V^{PP} \chi_v^{(i)} = \sum_c [\phi_c > (\epsilon_v^{(i)} - \epsilon_c) < \phi_c | \chi_v^{(i)} > \quad (1)$$

Angesichts der Tatsache, daß bei diesem Verfahren keine Orthogonalitäts-Beschränkungen zwischen den inneren Elektronen und einem Valenzelektron bestehen, braucht die Wellenfunktion für das Valenzelektron keine Knoten in Kernnähe aufzuweisen. Die Elektronendichten für die Valenz-Molekülorbitale im Iodmolekül<sup>[16]</sup> (Abb. 4) klingen in Kernnähe allmählich ab, und zwar so, daß die integrierte Elektronendichte in diesem Bereich gleich der Elektronendichte ist, die bei

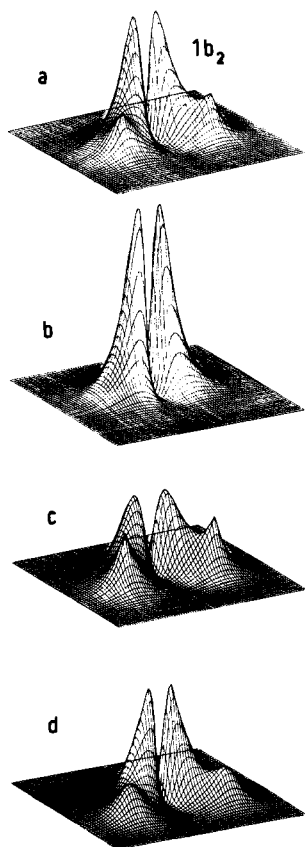


Abb. 3. Querschnittselektronendichte-Diagramm des  $1b_2$ -Orbitals von Wasser, erhalten a) mit einem erweiterten Slater-Basisatz; b) durch eine Einzentren-Berechnung; c) durch Mindest-Slater-Rechnung; d) mit einem mittleren Gauß-Basisatz mit sieben s- und drei p-Exponenten für das Sauerstoff- und drei s-Exponenten für jedes Wasserstoffatom.

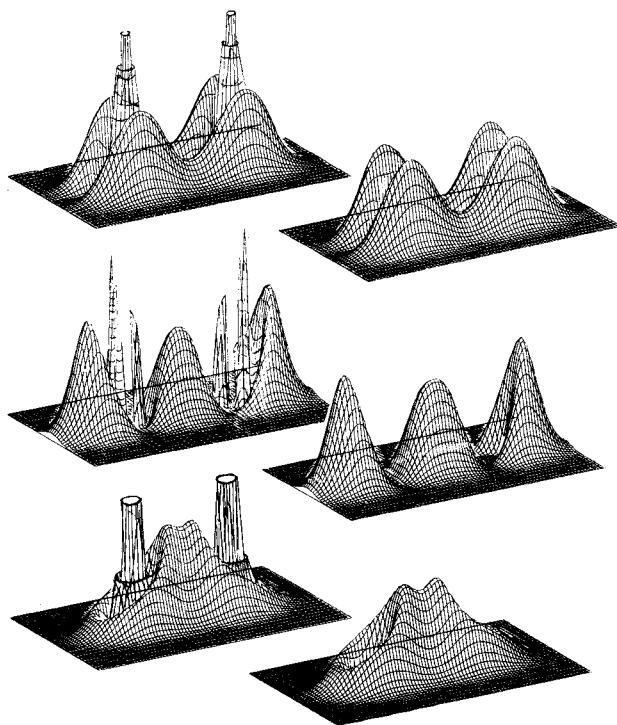


Abb. 4. Vergleich der durch zwei Näherungsverfahren erhaltenen Elektronendichte-Diagramme von drei Valenzorbitalen (von unten:  $19\sigma_g$ ,  $21\sigma_g$  und  $11\pi_u$ ) des Iodmoleküls  $I_2$ . Links ist das Ergebnis einer vollständigen SCF-Rechnung und rechts das Resultat einer NOCOR-Pseudopotential-Berechnung (unter Verwendung der gleichen Basissätze) dargestellt. Bemerkenswert ist, daß die Knotenstruktur aus den Beiträgen der 5s- und 5p-Atomorbitale in Kernnähe durch das NOCOR-Verfahren nicht berücksichtigt wird; der Bindungsbereich ist jedoch sehr gut wiedergegeben.

einer vollständigen SCF-Rechnung aus der Überlagerung von Beiträgen der 5s- und 5p-Atomorbitale erhalten wird. Aus Abbildung 4 (und ähnlichen Vergleichen der Elektronendichte-Diagramme aus Pseudopotential-Berechnungen und vollständigen SCF-Berechnungen) geht folgendes hervor: Im Valenzbereich ist die NOCOR-Wellenfunktion des Gesamtmoleküls oder der einzelnen Orbitale im wesentlichen ununterscheidbar von der entsprechenden Wellenfunktion, die aus einer gleichwertigen SCF-Rechnung unter Einschluß aller inneren Elektronen erhalten wird.

#### 4. Wechselbeziehung zwischen Orbitalen

Da Atome nur einen Kern besitzen, läßt sich die Symmetrie der Atomorbitale (z. B. s, p, d) nicht in bezug auf die Kernanordnung beschreiben. Andererseits ist es üblich, für Molekülorbitale die entsprechenden gruppentheoretischen Bezeichnungen ausgehend von der Symmetrie der Kernanordnung zu verwenden (z. B.  $a_1$ ,  $a_2$  und e für ein Molekül mit  $C_{3v}$ -Symmetrie). Daher zeigt diese Bezeichnungsweise von Molekülorbitalen nicht deutlich, wie sie sich aus der Symmetrie der Orbitale der Atome ergeben, die das Molekül bilden. Die Beziehung zwischen einem Molekülorbital und den Atomorbitalen kann jedoch unmittelbar von einem Elektronendichte-Diagramm abgelesen werden. Der Zusammenhang läßt sich bei beiden Darstellungsformen in Abbildung 2 erkennen; man sieht, daß das energieärmste der Valenz-Molekülorbitale von Wasser,  $2a_1$ , auf dem 2s-Atomorbital des Sauerstoffs basiert. Jedes der drei übrigen gefüllten Valenz-Molekülorbitale von Wasser steht in direktem Zusammenhang mit einem der drei orthogonalen p-Atomorbitale von Sauerstoff. Das energieärmste dieser drei „p-dominierten“ Orbitale ist  $1b_2$ , in welchem die zweizählige Achse (Symmetrie des Moleküls:  $C_{2v}$ ) in der Knotenebene liegt. Es folgt das Orbital  $3a_1$ ; hier verläuft die Knotenebene des Sauerstoff-p-Orbitals parallel zur Verbindungslinie zwischen beiden Wasserstoffatomen. Im energiereichsten gefüllten Orbital,  $1b_1$ , liegen die Wasserstoffatome in der Knotenebene des p-Orbitals von Sauerstoff, so daß keine H—O-Bindung auftreten kann. Wenn man nun die Abfolge vom energieärmsten zum energiereichsten Valenzorbital betrachtet, so sieht man zunächst ein Molekülorbital ohne Knoten und dann einen Satz von drei Orbitalen mit Knotenebenen – eine Anordnung, welche an die Stabilitätsreihenfolge für ein isoliertes Atom aus der zweiten Periode erinnert (das 2s- und die drei 2p-Orbitale). Darüber hinaus werden die Atomorbitale zum Aufbau der Molekülorbitale in der Weise verwendet, daß die energieärmeren Atomorbitale auch in den energieärmeren Molekülorbitalen erkennbar sind, so lange jedenfalls die Knotenbedingungen des Orbitals erfüllt werden. Mit anderen Worten: Die Molekülorbitale lassen sich mit Hilfe eines Aufbauprinzips beschreiben, analog zum Aufbauprinzip für Atomorbitale. Dieses Prinzip gilt selbst für Orbitale komplizierter Moleküle aus vielen Symmetrieklassen; auch dies läßt sich unmittelbar durch Elektronendichte-Diagramme veranschaulichen<sup>[5]</sup>.

Bei der Verwendung von Elektronendichte-Diagrammen für Molekülorbitale beobachten wir<sup>[17, 18]</sup>, daß bei einem gegebenen Molekül jedes Molekülorbital eine auffallende Ähnlichkeit mit den Molekülorbitalen anderer Verbindungen aufweist; dies gilt insbesondere für das Ausmaß und die Anordnung der einzelnen atomaren Beiträge. Obwohl diese weitgehende

Entsprechung zwischen bestimmten Molekülorbitalen manchmal auch bei recht unterschiedlichen chemischen Strukturen auftritt, ist dieser Effekt zunächst bei verwandten Verbindungen erkannt und hervorgehoben worden. Einige Beispiele sind die Gruppen: Methanthiol, Methanol und Dimethylether; Methylamin, Methylphosphan und Methylphosphoran; Cyclopropan, Phosphiran und Thiiran; Wasser, Formaldehyd und Keten<sup>[5]</sup>. Die Molekülorbitale, welche nach der Analyse von Elektronendichte-Diagrammen in Beziehung zueinander stehen, gehorchen auch meistens den quantenchemischen Regeln für die Orbitalkorrelation; gelegentliche Ausnahmen lassen sich logisch begründen.

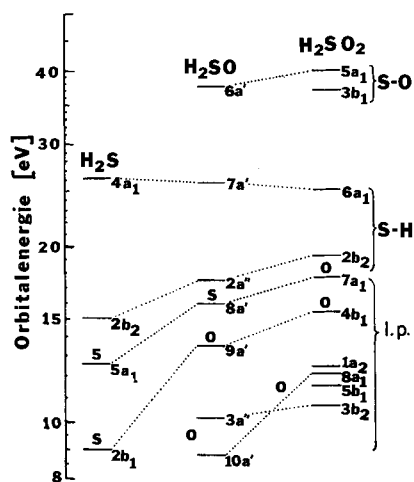


Abb. 5. Korrelationsdiagramm der Valenzorbitale von  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_2$ . S—O- und S—H-Bindungsorbitale sind gekennzeichnet; l.p. bedeutet Orbitale der freien Elektronenpaare; die Zuordnung zu Sauerstoff oder Schwefel ist über jedem Orbital angegeben.

Als Beispiel für diese wechselseitigen Beziehungen sollen die Valenz-Molekülorbitale von  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_2$  betrachtet werden; letztere sind die Stammverbindungen der Sulfoxide bzw. Sulfone. Die zugrundeliegenden Rechnungen für die Einführung einer oder zweier S=O-Bindungen in Schwefelwasserstoff sind veröffentlicht worden<sup>[18]</sup>. Abbildung

5 zeigt die Korrelation (punktuelle Linien) zwischen den Molekülorbitalen von  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_2$ . Die meisten Korrelationen können eindeutig auch durch Symmetriebetrachtungen erhalten werden. Elektronendichte-Diagramme zeigen jedoch nicht nur anschaulich, welche Orbitale in einer solchen Reihe von Molekülen miteinander in Beziehung stehen, sondern lassen auch die Ursachen dieser Zusammenhänge erkennbar werden und führen so zur Beseitigung von Mehrdeutigkeiten.

In Abbildung 6 ist die Elektronendichteverteilung für zwei Serien miteinander korrelierter Orbitale von  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_2$  wiedergegeben. In der Reihe  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{SO} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_2$  gewinnen die freien Elektronenpaare am Sauerstoff zunehmend an Bedeutung. Abbildung 6a zeigt, daß die Elektronendichte der freien Elektronenpaare am Schwefel in  $\text{H}_2\text{S}$  nicht nur in  $\text{H}_2\text{SO}$  wieder auftaucht, sondern auch in  $\text{H}_2\text{SO}_2$ ! Weiter ist bemerkenswert, daß die Elektronendichte der freien Elektronenpaare am Sauerstoff in  $\text{H}_2\text{SO}$  nahezu unverändert an beiden Sauerstoffatomen in  $\text{H}_2\text{SO}_2$  wiederkehrt; auch die geringe Ladungsdichte auf der Verbindungslinie zwischen den beiden Wasserstoffatomen bleibt in der gesamten Reihe erhalten. Abbildung 6b zeigt, daß Elektronendichte von den freien Elektronenpaaren am Schwefel in die S—O-Bindung übertragen wird; der Typ der Ladungsverteilung am Schwefel selbst ändert sich jedoch nicht. Die Ähnlichkeit wird besonders deutlich beim Vergleich der symmetrischen Moleküle  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_2$ .

## 5. Differenzelektronendichte-Diagramme

Veränderungen der Elektronendichte lassen sich vorteilhaft anhand von Differenzelektronendichte-Diagrammen untersuchen; diese Form der graphischen Darstellung ist möglicherweise ein noch wertvolleres Hilfsmittel als die einfache Abbildung der Elektronendichte. Neben den allgemein benutzten Differenzelektronendichte-Diagrammen, welche den Unterschied zwischen der Elektronendichte im Molekül und den sich überlagernden Elektronendichten der freien Atome (bei

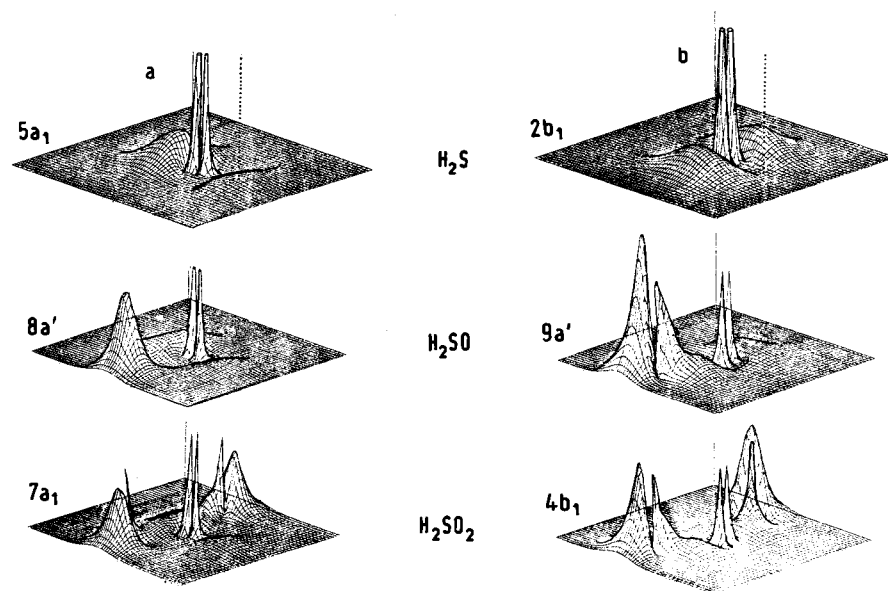


Abb. 6. Elektronendichte-Diagramme zweier ausgewählter Serien miteinander korrelierter Orbitale für die Moleküle  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_2$ . Die Verbindungslinie zwischen den Wasserstoffatomen ist punktiert. a) Orbitale  $5a_1$ ,  $8a'$ ,  $7a_1$ ; b) Orbitale  $2b_1$ ,  $9a'$ ,  $4b_1$ .

gleicher geometrischer Anordnung wie im Molekül) zeigen, können auch andere Differenzdiagramme erzeugt und verwendet werden. Einige neuartige Möglichkeiten werden in diesem und im nächsten Abschnitt vorgestellt.

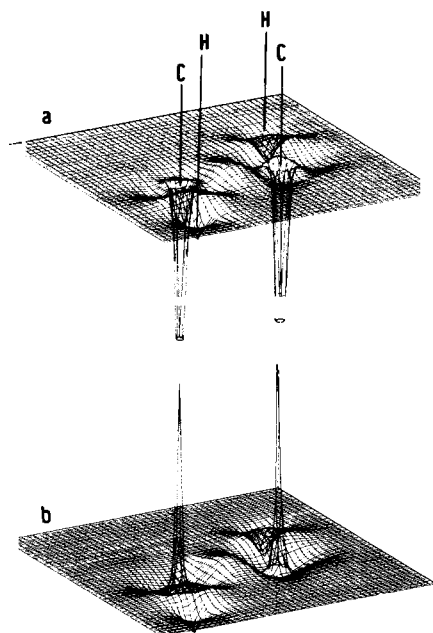


Abb. 7. Differenzelektronendichte-Diagramme von Ethan. Die Beobachtungsebene enthält beide Kohlenstoffatome sowie zwei (*anti*-ständige) Wasserstoffatome. a) Differenz aus der Elektronendichte des Moleküls und den sich überlagernden Elektronendichten der Atome im Grundzustand (bei gleicher geometrischer Anordnung der Atome wie im Molekül). b) Darstellung wie bei a), nur sind die freien Kohlenstoffatome nicht im Grundzustand, sondern als  $sp^3$ -Hybride berücksichtigt worden. Die Darstellungen zeigen positive wie negative Differenzen und erscheinen dadurch transparent. Die Elektronendichtedifferenzen sind vergrößert abgebildet, um Einzelheiten hervorzuheben.

Abbildung 7 ist ein Beispiel für die übliche Verwendung von Differenzelektronendichte-Diagrammen. Das Ethanmolekül  $C_2H_6$  ist in der Weise dargestellt, daß beide Kohlenstoffatome sowie zwei (*anti*-ständige) Wasserstoffatome in der Beobachtungsebene liegen<sup>[5]</sup>. Abbildung 7a zeigt die Differenz zwischen der Gesamtelektronendichte des Ethanmoleküls und den überlagerten Elektronendichten von zwei Kohlenstoffatomen im  $s^2p^2$ -Grundzustand und sechs Wasserstoffatomen, wobei die freien Atome geometrisch wie im Molekül angeordnet sind und für beide Berechnungen der gleiche Basissatz verwendet wurde. In Abbildung 7b sind die freien Kohlenstoffatome nicht im  $s^2p^2$ -Grundzustand, sondern in der  $sp^3$ -Konfiguration berücksichtigt worden. Beide Diagramme zeigen einen Zuwachs an Elektronendichte in den C—H- und C—C-Bindungsbereichen bei der Bildung des Moleküls. Die tiefen Minima an den Kohlenstoffkernen in Abbildung 7a weisen darauf hin, daß ein beträchtlicher Teil der Elektronendichteveränderung die s-Orbitale der Kohlenstoffatome betrifft. Der wesentliche Unterschied zwischen den Abbildungen 7a und 7b besteht im Vorzeichen der Elektronendichtedifferenz in der Nähe der Kohlenstoffkerne; im ersten Fall (Abb. 7a) ist die Differenz stark negativ, im zweiten (Abb. 7b) stark positiv. Bei der  $sp^3$ -Hybridisierung wurde ein 2s-Elektron in ein 2p-Orbital promoviert; die Diagramme zeigen, daß im Grundzustand ( $s^2p^2$ ) zuviel und im  $sp^3$ -Hybrid zuwenig Elektronendichte vom 2s-Charakter vorhanden ist. Die „richtige“ Hybridisierung liegt offenbar dazwischen.

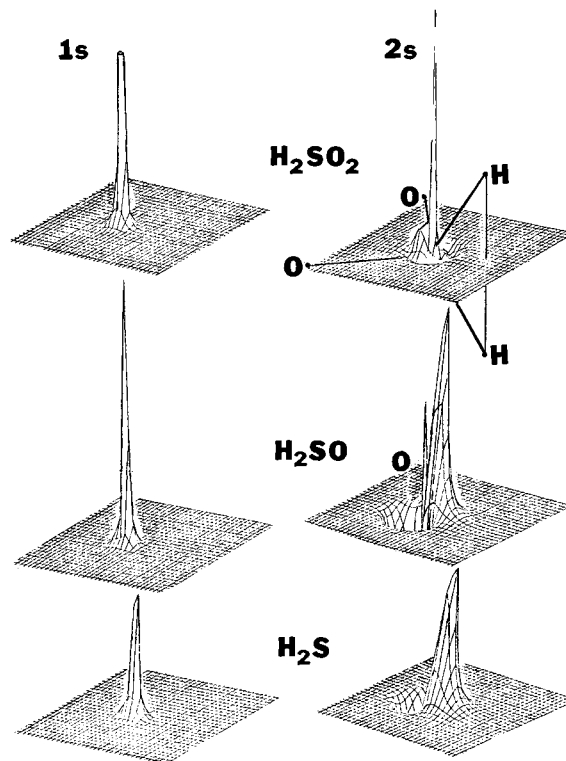


Abb. 8. Differenzelektronendichte-Diagramme der inneren Schwefel-Orbitale mit s-Symmetrie in den Molekülen  $H_2SO_2$ ,  $H_2SO$  und  $H_2S$ . Das 2s-Orbital weicht erheblich von der sphärischen Symmetrie ab; dies gilt jedoch nicht für das 1s-Orbital. Die Positionen der Wasserstoff- und Sauerstoffatome sind in einem der Diagramme angedeutet.

Das folgende Beispiel für die neuartige Verwendung von Differenzelektronendichte-Diagrammen soll illustrieren, wie sich sehr geringe Veränderungen der Elektronenstruktur aufdecken lassen; diese neue Möglichkeit wurde bei einer Untersuchung<sup>[19]</sup> zur Korrelation zwischen den Molekülorbitalen der inneren Schalen in einer Reihe strukturverwandter Verbindungen gefunden. Abbildung 8 zeigt Differenzelektronendichte-Diagramme für die Schwefel-„1s“- und -„2s“-Molekülorbitale in  $H_2SO_2$ ,  $H_2SO$  und  $H_2S$ . Bemerkenswerterweise ist die Ladungsverteilung des Schwefel-„2s“-Elektrons in keinem dieser Moleküle mehr kugelsymmetrisch. Dieser Effekt ist am stärksten ausgeprägt in den Schwefel-„2s“-Orbitalen von  $H_2S$  und  $H_2SO$ ; hier sind freie Elektronenpaare am Schwefel vorhanden. Abbildung 8 läßt somit erkennen, daß die Elektronen in den inneren Schalen nicht so unempfindlich gegen Veränderungen in der Valenzstruktur sind, wie das viele Jahre hindurch vermutet worden war. Die Photoelektronen-Spektroskopie der inneren Elektronen (ESCA) hat diese Veränderungen anhand der Bindungsenergien innerer Elektronen experimentell bestätigt<sup>[20–22]</sup>. Das Auftreten geringer geometrischer Deformationen der inneren Orbitale (siehe z. B. Abb. 8) sollte Anlaß zu weiteren Untersuchungen mit qualitativ besseren Rechenverfahren sein. Daneben lassen sich auch andere molekulare Phänomene, z. B. elektronische Effekte bei der Rotation um Bindungen und bei Ringschlußreaktionen, sowie die Bedeutung von Aussagen über den kovalenten oder ionischen Charakter von Bindungen mit Hilfe von Differenzelektronendichte-Diagrammen erfolgreich analysieren<sup>[5]</sup>. Weitere Differenzdiagramme, die den Einfluß von d-Orbitalen bei der Berechnung von Molekülen mit Atomen aus der dritten Periode veranschaulichen, sind in Abbildung 10 dargestellt.

## 6. Zum Verständnis chemischer Glaubenslehren

Es herrscht allgemein ein Mißverständnis bezüglich der unmittelbaren Interpretierbarkeit von SCF-Wellenfunktionen. Wegen der vermeintlich zu starken Delokalisation sind beträchtliche Anstrengungen unternommen worden, um die aus SCF-Rechnungen erhaltenen kanonischen Molekülorbitale zu lokalisieren<sup>[23–26]</sup>. Ein wichtiger Beitrag der Elektronendichte-Diagramme zum Verständnis von Molekülorbitalen besteht jedoch gerade darin, daß hiermit die kanonischen Molekülorbitale in einfacher Weise durch die Orbitale der Atome erklärt werden können, aus denen sich die Moleküle zusammensetzen; die Interpretation der Molekülorbitale in der üblichen Sprache der chemischen Theorie ist dann ohne Schwierigkeiten möglich (Beispiele siehe [2, 5, 17, 18, 27–30]). Zur Charakterisierung eines Molekülorbitals in bezug auf die Einzelheiten des Aufbaus aus Atomorbitalen kann zwar die numerische Beschreibung der Wellenfunktion (oder irgendeine der anderen äquivalenten Beschreibungsmöglichkeiten) benutzt werden; dieses Verfahren ist jedoch mühsam und bietet selbst erfahrenen Quantenchemikern oft nicht genügend Informationen. Dagegen läßt die rasche Betrachtung eines geeignet ausgewählten dreidimensionalen Elektronendichte-Diagramms die Einzelheiten deutlich erkennen.

Da eine Eindeterminanten-Wellenfunktion in beliebig viele unterschiedliche Sätze von „Orbitalen“ zerlegt werden kann, besteht bei einigen Chemikern die Meinung, Molekülorbitale seien höchst willkürliche Konstruktionen. Dieser Eindruck ist jedoch falsch. Molekülorbitale aus einer Standard-SCF-Berechnung (der kanonische Satz) sind ebenso sinnvoll wie die zur Beschreibung von isolierten Atomen verwendeten Atomorbitale s, p, d, etc. Wer die s-p-d-Standardnomenklatur zur Beschreibung der Symmetrie von Atomorbitalen benutzt – diese Atomorbitale sind aus einer Reihe beliebig vieler Hybride ausgewählt –, muß aus dem gleichen Grund die kanonischen Molekülorbitale akzeptieren. Die Analyse von Querschnittselektronendichte-Diagrammen beweist, daß kanonische Molekülorbitale viel von der Form der sie aufbauenden Atomorbitale bewahren.

Die Bezeichnungsweise  $\sigma$ - $\pi$ - $\delta$  für chemische Bindungen ist nur bei linearen Molekülen eindeutig definiert. Seit vielen Jahren wird sie jedoch auch für nichtlineare Moleküle verwendet, manchmal in völlig unangebrachter Art. Dreidimensionale Elektronendichte-Diagramme zeigen graphisch, ob der Gebrauch dieser Nomenklatur im Einzelfall sinnvoll ist und welche Schwierigkeiten dabei auftreten können. Die Analyse einer Reihe von Elektronendichte-Diagrammen für rotationsisomere Konformationen eines Moleküls, die nicht besonders symmetrisch in bezug auf die Rotationsachse sind, erweist die Berechtigung der Vorstellung vom „Herausdrehen“ der Elektronendichte bei der Rotation. Dieses Verhalten wird am Beispiel der Valenzorbitale von Diphosphan demonstriert. Aus Abbildung 9 geht hervor, daß ein Orbital von  $\text{H}_2\text{PPH}_2$ <sup>[30]</sup>, welches in der ekliptischen (Abb. 9a) und gestaffelten Konformation (Abb. 9d)  $\pi$ -Charakter in bezug auf die P—P-Bindung aufweist, in den dazwischenliegenden Konformationen (Abb. 9b und 9c) als „verdillte“  $\pi$ -Bindung betrachtet werden kann; die beiden Wasserstoffatome an jedem Phosphoratom sind dann nicht mehr so angeordnet, daß eine „normale“  $\pi$ -Bindung möglich wäre<sup>[5]</sup>.

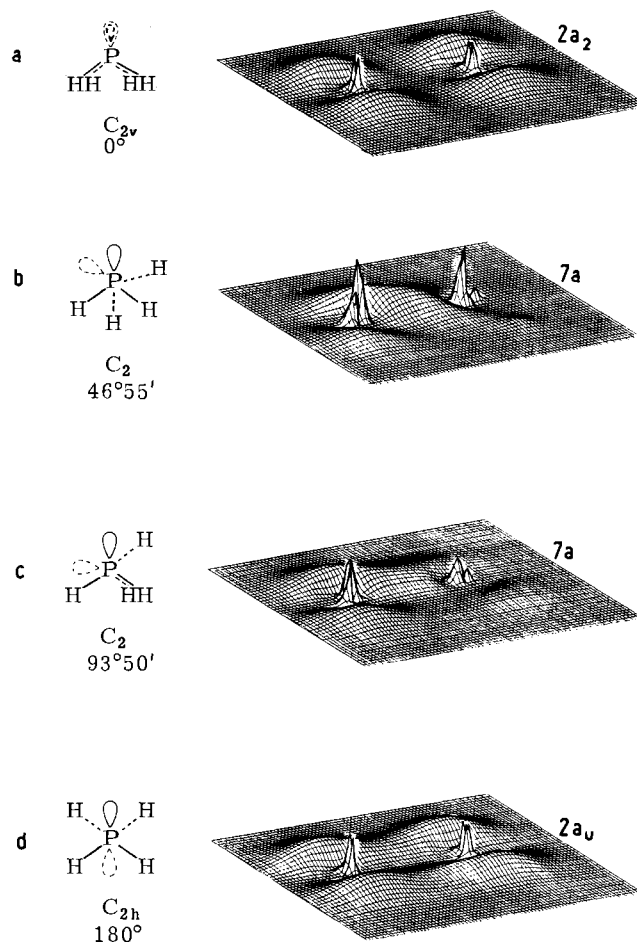


Abb. 9. Querschnittselektronendichte-Diagramme für eine Reihe von einander entsprechenden Orbitalen bei der Rotation um die P—P-Bindung in Diphosphan ( $\text{H}_2\text{PPH}_2$ ). a) Ekliptische, b) *gauche*-, c) halbekliptische, d) gestaffelte Konformation.

Bei der Diskussion über den Beitrag von d-Orbitalen zur Chemie von Elementen der dritten Periode hat man meistens streng zwischen  $p_\pi \rightarrow d_\pi$ -Ladungsübertragung und der Polarisierung von d-Orbitalen unterschieden. Bei vielen dieser Moleküle (auch bei solchen, bei denen  $p_\pi \rightarrow d_\pi$ -Ladungsübertragung erwartet wird) verändern die Elektronendichte-Diagramme des Gesamtmoleküls, der Valenzschale, oder, in geringerem Ausmaß, der einzelnen Molekülorbitale sich kaum, wenn für das ladungsaufnehmende Atom d-Orbitale einbezogen werden. Die Subtraktion der beiden Elektronendichte-Darstellungen (ohne bzw. mit d-Orbital-Berücksichtigung) ergibt Differenzelektronendichte-Diagramme, welche die geringen Unterschiede in der Elektronendichteverteilung hervorheben.

Beispielsweise haben *Howell* und *Van Wazer* für Chlorsilan ( $\text{H}_3\text{SiCl}$ ) vier SCF-Berechnungen durchgeführt<sup>[31]</sup>: Eine unter Vernachlässigung von d-Orbitalen, die zweite und dritte unter Berücksichtigung von d-Funktionen bei der mathematischen Beschreibung des Silicium- bzw. Chloratoms und die vierte unter Einschluß von d-Orbitalen für das Silicium- wie auch für das Chloratom. Tabelle 1 enthält die übliche Zusammenstellung numerischer Daten aus SCF-Berechnungen für das Chlorsilan-Molekül. Es fällt auf, daß durch Einbeziehung von d-Orbitalen für das Siliciumatom eine stärkere Stabilisierung als bei Berücksichtigung von d-Orbitalen für das Chloratom zustandekommt. Diese Stabilisierung wird auch durch die Si-Cl- und Si-H-Überlappungen deutlich (Tabelle 1). Die Mul-

Tabelle 1. Berechnete Eigenschaften von Chlorsilan ( $\text{H}_3\text{SiCl}$ ).

Eigenschaft	ohne d-Orbitale	Silicium	mit d-Orbitalen für Chlor	Silicium + Chlor
Gesamtenergie [a. u.]	-749.483	-749.577	-749.503	-749.589
Bindungsenergie [a] [eV]	9.0	11.6	9.6	11.9
Si-Ladung	+0.31	-0.30	+0.41	-0.21
Cl-Ladung	-0.12	+0.04	-0.18	-0.03
H-Ladung	-0.06	+0.09	-0.08	+0.08
Si-Cl-Überlappung	0.61	0.86	0.65	0.89
Si-H-Überlappung	0.69	0.81	0.70	0.81

[a] Die Bindungsenergie ist die Differenz aus der Summe der Gesamtenergien aller einzelner Atome und der Gesamtenergie des Moleküls; 1 a. u. = 27.21 eV. Elektronenkorrelation wurde nicht berücksichtigt.

liken-Ladung am Silicium wird durch Einführung von Silicium-d-Orbitalen besonders stark beeinflusst: Ohne d-Orbitale lautet der Wert +0.31, mit Silicium-d-Orbitalen ergibt sich bei diesem Basissatz eine Ladung von -0.30. Üblicherweise wird dieser Befund derart gedeutet, daß durch Berücksichtigung von d-Orbitalen für das Siliciumatom eine beträchtliche Ladungsübertragung zum Silicium hin erfolgt, während im Falle von Chlor-d-Orbitalen Ladungsdichte vom Atom abgezogen wird. Die flüchtig vorgenommene Interpretation lautet dann, daß Silicium-d-Orbitale zur Aufnahme von Ladung vorzüglich geeignet sind, während d-Orbitale am Chlor zu einer geringen Ladungsabgabe, hauptsächlich an die Wasserstoffatome, führen. Die Standard-Terminologie für diese Beobachtungen ist „p-d-Ladungsübertragung“ im Falle der Silicium-d-Orbitale und „Polarisierungseffekt“ (mit geringer Ladungsverschiebung) im Fall der Chlor-d-Orbitale.

während das Orbital 8a die Si—Cl- $\sigma$ -Antibindung repräsentiert. Die Orbitale 3e und 4e sind durch die Si—Cl- $\pi$ -Bindung bzw. -Antibindung gekennzeichnet. Die Daten aus Tabelle 2 stützen somit das bereits gewonnene Bild vom Einfluß der Silicium- und Chlor-d-Orbitale.

In Abbildung 10a und 10b sind Differenzelektronendichte-Diagramme für das  $\text{H}_3\text{SiCl}$ -Gesamtmolekül und für die Orbitale 9a und 4e dargestellt. Diese beiden Orbitale wurden ausgewählt, weil sie eine recht beträchtliche Ladungsübertragung erkennen lassen; das geht sowohl aus dem vollständigen Satz der Differenzdiagramme als auch aus den Daten der Tabelle 2 hervor. Zur Orientierung sind in Abbildung 10c normale Elektronendichte-Diagramme dargestellt. Diese Diagramme zeigen deutlich den  $\pi$ -anti- oder nichtbindenden Charakter des Orbitals 4e sowie den  $\sigma$ -Bindungscharakter des Orbitals 9a in bezug auf die Silicium-Chlor-Bindung.

Tabelle 2. Interatomarer Ladungsaustausch in den Molekülorbitalen von Chlorsilan ( $\text{H}_3\text{SiCl}$ ) bei Berücksichtigung von d-Funktionen.

Orbital	überwiegender Charakter	Ladungsverschiebung bei Einführung von d-Orbitalen für Silicium	Ladungsverschiebung bei Einführung von d-Orbitalen für Chlor
4e	$\text{Cl } n_{\perp} + (\text{Si}-\text{Cl})\pi^*$	$\text{Cl } \xrightarrow{0.211} \text{Si } \xrightarrow{0.116} 3\text{H}$	$3\text{H } \xrightarrow{0.015} \text{Si } \xrightarrow{0.014} \text{Cl}$
9a	$(\text{Si}-\text{Cl})\sigma + \text{Cl } n_{\parallel}$	$\text{Cl } \xrightarrow{0.033} \text{Si } \xleftarrow{0.026} 3\text{H}$	$\text{Cl } \xleftarrow{0.011} \text{Si } \xrightarrow{0.007} 3\text{H}$
3e	$(\text{Si}-\text{H})\sigma + (\text{Si}-\text{Cl})\pi$	$3\text{H } \xrightarrow{0.292} \text{Si } \xrightarrow{0.084} \text{Cl}$	$\text{Cl } \xrightarrow{0.005} \text{Si } \xrightarrow{0.052} 3\text{H}$
8a	$(\text{Si}-\text{H})\sigma + (\text{Si}-\text{Cl})\sigma^*$	$\text{Si } \xrightarrow{0.006} 3\text{H}$	$\text{Cl } \xleftarrow{0.012} \text{Si } \xrightarrow{0.003} 3\text{H}$
7a	$(\text{Si}-\text{Cl})\sigma + \text{Cl } n_{\parallel}$	$\text{Cl } \xrightarrow{0.006} \text{Si } \xrightarrow{0.002} 3\text{H}$	$\text{Si } \xrightarrow{0.022} \text{Cl}$

Tabelle 2 zeigt den berechneten interatomaren Ladungsaustausch für die Valenzorbitale von Chlorsilan bei Einführung von d-Funktionen für das Silicium- oder Chloratom. In der zweiten Spalte von Tabelle 2 ist der überwiegender Charakter jedes Orbitals in bezug auf die Si—Cl-Bindung und die Si—H-Bindung und in bezug auf die freien Elektronenpaare am Chlor angegeben. Die Elektronenpaare erhalten die Bezeichnung  $n$ , der Index  $\parallel$  oder  $\perp$  weist auf ihre Orientierung entlang der  $C_{3v}$ -Achse des Moleküls bzw. zu beiden Seiten dieser Achse hin. Der Charakter jedes Molekülorbitals läßt sich sofort im jeweiligen Elektronendichte-Diagramm erkennen; aus den numerischen Daten können einige zusätzliche Informationen entnommen werden. In Tabelle 2 fällt auf, daß das Orbital 7a beträchtlichen Si—Cl- $\sigma$ -Bindungscharakter besitzt,

Aus Abbildung 10 geht deutlich hervor, daß die Berücksichtigung von d-Funktionen für Chlor oder Silicium eine recht ähnliche Ladungsumverteilung bewirkt; im Falle von Silicium-d-Orbitalen wird jedoch zusätzlich die Wechselwirkung zwischen dem Siliciumatom und den Wasserstoffatomen stark verändert. Der Gesamteffekt der Berücksichtigung von d-Funktionen für Silicium oder Chlor ist die Übertragung von Elektronendichte aus den Elektronenpaaren des Chloratoms in den Si—Cl-Bindungsbereich; dadurch wird die Polarität des Moleküls vermindert, was auch aus den berechneten Dipolmomenten hervorgeht. Es scheint somit einleuchtend, daß die mathematische Beschreibung des Chlorsilan-Moleküls unter Verwendung der eingeschränkten (sp<sup>3</sup>)-Basis unzureichend ist; die Ladungsdichte im Bereich der Chlor-Elektronenpaare

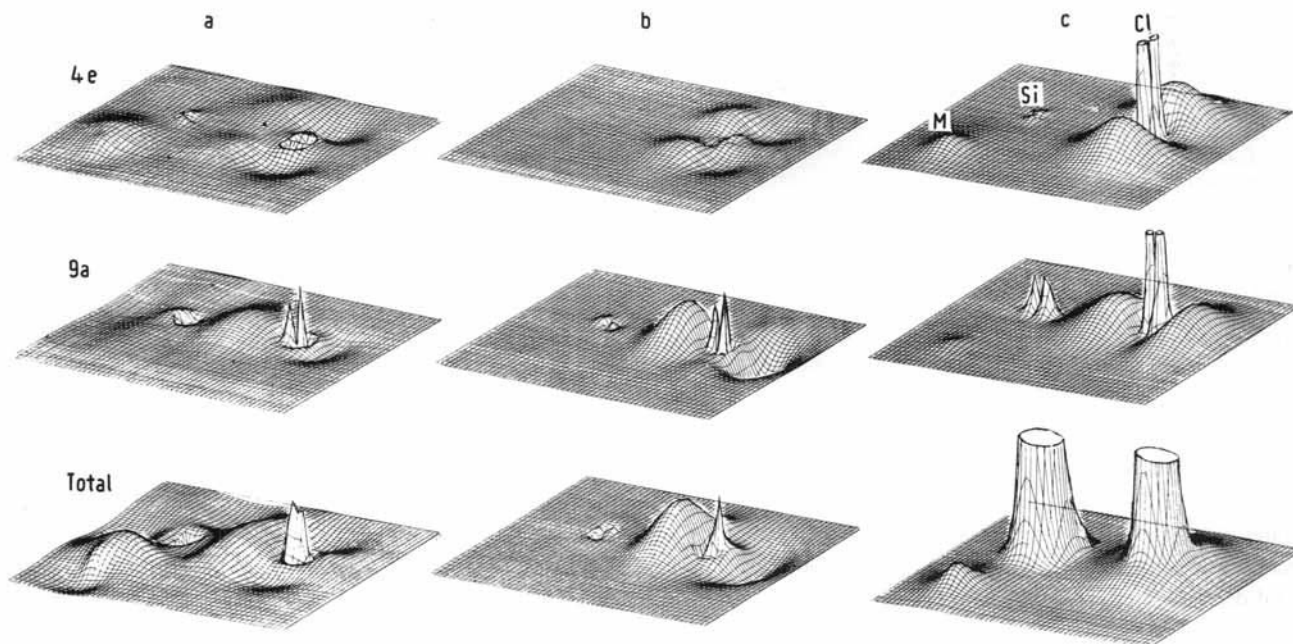


Abb. 10. Differenzelektronendichte-Diagramme für zwei ausgewählte Orbitale von  $\text{H}_3\text{SiCl}$  und für das gesamte Molekül. Die Diagramme zeigen, wie sich die Elektronendichteverteilung bei Berücksichtigung von d-Orbitalen a) für Silicium und b) für Chlor verändert. c) Elektronendichte-Diagramme (ohne Berücksichtigung von d-Orbitalen; fünffach kleinerer Maßstab für die Höhe). Die Beobachtungsebene enthält das Silicium-, das Chlor- und ein Wasserstoffatom.

wird überschätzt, solange nicht an irgendeiner Stelle d-Funktionen einbezogen werden. Der eigentliche Grund für die Ausstattung eines Basissatzes mit Orbitalen, die mehr räumliche Freiheitsgrade besitzen, ist einfach die Verminderung von Einschränkungen in der mathematischen Beschreibung, so daß die Elektronendichte optimal verteilt werden kann. Aus dem hier untersuchten Beispiel des Chlorsilans geht klar hervor, daß die Terminologie zur Beschreibung von Ladungsumverteilungen in vieler Hinsicht inkonsequent ist; sie beruht auf willkürlichen Konstruktionen mit nur geringer Beziehung zur physikalischen Wirklichkeit.

## 7. Quantenchemische Rechnungen für jedermann

Zu recht oder zu unrecht haben die Chemiker viel Mühe darauf verwendet, ihre experimentellen Befunde mit der elektronischen Struktur der betreffenden Moleküle in Beziehung zu setzen; die meisten der dabei zugrundegelegten Vorstellungen von der Elektronenstruktur waren nur qualitativer oder oft sogar recht spekulativer Art. Auch heute noch sind große Teile der chemischen Redeweise und der Veröffentlichungen, die sich mit der elektronischen Begründung chemischer Effekte beschäftigen, so unklar, daß sie eigentlich recht wenig aussagen. In dem Maße, wie Computer leistungsfähiger und besser zugänglich werden, ist ein verstärkter Gebrauch quantenchemischer Rechenverfahren zu erwarten. Die Anwendung neuer zuverlässiger Näherungsmethoden könnte solche Rechnungen billiger und viel leichter verfügbar machen. Unserer Meinung nach ist die Pseudopotential-Methode in dieser Hinsicht besonders geeignet. Durch dieses Näherungsverfahren ist bereits eine große Anzahl anorganischer Verbindungen mit Elementen aus dem gesamten Periodensystem für quantenchemische Rechnungen zugänglich geworden –, für Rechnungen, die vorher auf Moleküle mit Elementen aus den ersten drei Perioden beschränkt waren.

Alle Chemiker, welche sich bei quantenchemischen Rechnungen nur am Rande für die mathematischen Details interessieren, sind nach unserer Meinung gut beraten, wenn sie Elektronendichte-Diagramme als Hilfsmittel zum Verständnis der Rechenergebnisse verwenden; unser Buch<sup>[5]</sup> kann als Anleitung dienen. Im Lauf der Zeit wird sich herausstellen, ob eine weiter verbreitete Anwendung quantenchemischer Rechenverfahren in allen Bereichen der reinen und angewandten Chemie schließlich nützliche Ergebnisse für die Praxis oder fortschrittlichere theoretische Konzepte erbringen kann. Es besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß die allgemeinere Verwendung dieser Rechenmethoden zu einer Desillusionierung führen wird; dies wäre eine vernünftige Entwicklung, falls davon auch die gegenwärtige Praxis des Verknüpfens physikalischer Realitäten mit bloßen Spekulationen über die elektronische Struktur betroffen werden würde. Im anderen Falle könnte sich jedoch eine gesteigerte Zuverlässigkeit und Zugänglichkeit der quantenchemischen Rechenverfahren als wirklich wertvoll und bedeutsam für die zukünftige Entwicklung der Chemie erweisen; wir hoffen, daß sich die zweite Alternative bewahrheiten wird.

Eingegangen am 4. April 1977 [A 196]  
Übersetzt von Dipl.-Chem. Wolfgang Kaim, Frankfurt/Main

- [1] W. T. Bordass, J. W. Linnet, J. Chem. Educ. 47, 672 (1970).
- [2] H. Marsmann, L. C. D. Groenweghe, L. J. Schaad, J. R. Van Wazer, J. Am. Chem. Soc. 92, 6107 (1970).
- [3] T. W. Dunning, Jr., N. W. Winter, J. Chem. Phys. 55, 3360 (1971).
- [4] P. H. Owens, A. Streitwieser, Jr., Tetrahedron 27, 4471 (1971).
- [5] J. R. Van Wazer, I. Absar: Electron Densities in Molecules and Molecular Orbitals, Academic Press, New York 1975.
- [6] A. Streitwieser, Jr., P. H. Owens: Orbital and Electron Density Diagrams, Macmillan, New York 1973.
- [7] W. L. Jorgensen, L. Salem: The Organic Chemists Book of Orbitals, Academic Press, New York 1973; Orbitale organischer Moleküle, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- [8] S. Aung, R. M. Pitzer, S. I. Chan, J. Chem. Phys. 49, 2071 (1968).
- [9] D. Neumann, J. W. Moskowitz, J. Chem. Phys. 49, 2056 (1968).
- [10] I. Absar, J. R. Van Wazer, unveröffentlichte Berechnungen.

- [11] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43, 129 (1965); J. A. Pople, G. A. Segal, *ibid.* 43, 136 (1965); J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *ibid.* 47, 2026 (1967).
- [12] R. Moccia, *J. Chem. Phys.* 37, 910 (1962).
- [13] P. Coffey, C. S. Ewig, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1656 (1975).
- [14] C. S. Ewig, P. Coffey, J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.* 14, 1848 (1975).
- [15] C. S. Ewig, J. R. Van Wazer, *J. Chem. Phys.* 63, 4035 (1975).
- [16] C. S. Ewig, persönliche Mitteilung.
- [17] J. B. Robert, H. Marsmann, I. Absar, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3320 (1971).
- [18] J. R. Van Wazer, I. Absar, *Adv. Chem. Ser.* 110, 20 (1972).
- [19] J. R. Van Wazer et al., unveröffentlichte Untersuchungen.
- [20] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal.* 4, 20 (1967).
- [21] C. S. Fadley, S. B. M. Hagstrom, M. P. Klein, D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* 48, 3779 (1968).
- [22] W. J. Stec, W. E. Morgan, R. G. Albridge, J. R. Van Wazer, *Inorg. Chem.* 10, 926 (1971).
- [23] J. E. Lennard Jones, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* 198, 1, 14 (1949); G. G. Hall, J. E. Lennard Jones, *ibid.* 202, 155 (1950); J. E. Lennard Jones, J. A. Pople, *ibid.* 202, 166 (1950); 210, 190 (1951).
- [24] C. Edmiston, K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* 35, 457 (1963); *J. Chem. Phys.* 43, 597 (1965).
- [25] R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.* 41, 2216 (1964).
- [26] R. Polak, *Theor. Chim. Acta (Berlin)* 14, 163 (1969).
- [27] I. Absar, J. R. Van Wazer, *J. Chem. Phys.* 56, 1284 (1972); I. Absar, J. R. Van Wazer, *Chem. Commun.* 1971, 611.
- [28] I. Absar, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2382 (1972).
- [29] I. Absar, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6294 (1972).
- [30] I. Absar, J. B. Robert, J. R. Van Wazer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 68, 1055 (1972); J. B. Robert, H. Marsmann, J. R. Van Wazer, *Chem. Commun.* 1970, 356.
- [31] J. M. Howell, J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3064 (1974).

## Festkörperphotochemie – eine Methode zur Erzeugung ungewöhnlicher Wertigkeitsstufen

Von Gerhard Lehmann<sup>[\*]</sup>

Durch Übertragung von Elektronen zwischen verschiedenartigen Atomen kann energiereiche Strahlung in einem nichtmetallischen Festkörper Paare komplementärer Defekte bilden. Diese im allgemeinen paramagnetischen „Farbzentren“ lassen sich meist als ungewöhnliche Wertigkeitsstufen eines Elements beschreiben. Erhitzen zerstört die Farbzentren, erneute Bestrahlung bildet sie meist wieder zurück. In einem heteropolaren Festkörper führt die Bildung der Farbzentren in den meisten Fällen zum Ausgleich von Punktladungen, die durch anderswertige Fremdionen oder durch Leerstellen verursacht sind. Dies wird am Beispiel von Kunzit, Brasilianit sowie Rauchquarz und Citrin gezeigt; die wichtigsten Methoden zur Strukturaufklärung der Farbzentren werden ebenfalls vorgestellt. Die Anwendung des Prinzips des Ladungsausgleichs eröffnet präparative Möglichkeiten zur Erzeugung ungewöhnlicher Wertigkeitsstufen, z. B.  $\text{Al}^{2+}$ ,  $\text{F}^{2-}$ ,  $\text{Fe}-\text{O}^-$ . Darüber hinaus erlaubt die Art der Farbzentren in vielen Fällen weitreichende Schlüsse auf die Defektstruktur realer Kristalle, die auf anderem Wege kaum aufzuklären ist.

### 1. Grundlagen der Methode

Ionisierende Strahlung kann in einem Festkörper drei Arten bleibender Veränderungen hervorrufen.

a) Die drastischste Art ist eine Photo- oder Radiolyse, also vollständige und irreversible Zersetzung. Sie ist für bestimmte Stoffklassen, vor allem viele organische Verbindungen, charakteristisch. Diese erfahren zuweilen auch charakteristische Umwandlungen, die präparativ genutzt werden können<sup>[1]</sup>.

b) Eine weitere Möglichkeit ist die Verschiebung einzelner Atome aus ihren Gleichgewichtslagen, z. B. unter Bildung von Leerstellen und Zwischengitteratomen. Abgesehen von den Alkalimetallhalogeniden, bei denen schon die Energie ultravioletter Strahlung dazu ausreicht<sup>[2]</sup>, ist bei anderen Stoffklassen Partikelstrahlung hoher Energie erforderlich.

c) Schließlich kann ein Elektron von einem Donor  $\text{D}^{(-)}$  auf einen Acceptor  $\text{A}^{(+)}$  übertragen werden. Nach der formalen Reaktionsgleichung (1)<sup>[\*]</sup>



führt dieser Prozeß in den meisten Fällen zur Bildung zweier paramagnetischer Defekte, von denen D als Defektelektronenzentrum und A als Elektronenzentrum bezeichnet wird. Während b) ein überwiegend physikalisch-mechanischer Prozeß ist, der weitgehend den Gesetzen der klassischen Mechanik gehorcht, liegt in c) ein photochemischer Redox-Prozeß vor, bei dem  $\text{D}^{(-)}$  oxidiert und  $\text{A}^{(+)}$  reduziert wird. Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Pohl und seiner Schule werden diese Farbzentren in Deutschland als eine Domäne der Physiker

[\*] Prof. Dr. G. Lehmann  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Schloßplatz 4, D-4400 Münster

[\*] Die eingeklammerten Ladungen auf der linken Seite der Gleichung (1) sollen effektive Ladungen gegenüber dem neutral gedachten Gitter symbolisieren, deren Bedeutung später deutlich wird.