

**Quantenchemische Untersuchungen  
zur chemischen Bindung von  
Metall-Metall-, Metall-Ligand- und  
Element-Elementbindungen**

**Dissertation**

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**Dirk Matthias Lein**

aus Jülich

Marburg/Lahn 2004

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg  
als Dissertation am 12. Juli 2004 angenommen.

Abgabedatum: 23. Juni 2004

Erstgutachter: Prof. Dr. G. Frenking

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Uhl

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 2004

*All theoretical chemistry is really physics;  
and all theoretical chemists know it.*

RICHARD FEYNMAN, (1918–1988)

## FÜR MEINE MUTTER

### DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die Hilfe und Unterstützung vieler Freunde und Kollegen nicht zustande gekommen. Zuerst ist mein Doktorvater Prof. Dr. Gernot Frenking zu nennen. Ihm möchte ich für die Unterstützung und Ermunterung im Laufe der jahrelangen Zusammenarbeit danken.

Ebenfalls danken möchte ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppe, die mir, vor allem in der Anfangszeit, immer mit ihrem Rat zur Seite gestanden haben. Zu erwähnen sind Karin Wichmann, Nikolaus Fröhlich, Torsten Schneider, Philipp Spuhler und Max Holthausen. Ohne sie wäre an eine schnelle Einarbeitung nicht zu denken gewesen. Die vielen fachlichen und privaten Gespräche haben mir in meiner Arbeit sehr geholfen. Auch mit den Kollegen mit denen ich mein Büro geteilt habe – Fabienne Bessac, Jan Frunzke, Christoph Loschen und Stefan Erhardt – waren immer offene Gespräche möglich.

Die Zusammenarbeit mit Gästen der Gruppe hat immer auch meine eigene Arbeit inspiriert. Besonders Catharine Esterhuysen, Chiara Massera, Victor M. Rayón und Attila Kovács möchte ich an dieser Stelle erwähnen.

Mit ihnen verbindet mich mehr als die gemeinsame Arbeit.

Viele Freunde haben mich immer wieder aufgerichtet wenn die Arbeit keine Ende zu nehmen schien. Vor allem möchte ich mich bei Berit, Marcus, Wolfram und Stephan sowie Sylvia, Katja, Wibke, Sarah, Wolfram, Robin, Sascha, Dirk, Gerrit, Sven und Sören bedanken.

Meinen Kollegen Christoph Loschen, Stefan Erhardt, Andreas Krapp und Ralf Tonner möchte ich vor allem für das geduldige Korrekturlesen meiner Dissertation danken. Viele ihrer kritischen Kommentare haben mir geholfen meine Arbeit in neuem Licht zu sehen.

Thomas Reuter und Nikolaus Fröhlich, die den gruppeneigenen Linux-Cluster gebaut und gewartet haben, haben der ganzen Gruppe viel Arbeit abgenommen. Für ihre Begeisterung und Engagement möchte ich mich bedanken.

Matthias Lein im Juni 2004

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Theorie</b>	<b>1</b>
1.1	Methoden zur Näherung des Hamiltonoperators . . . . .	1
1.1.1	Die Schrödingergleichung . . . . .	1
1.1.2	Die Born-Oppenheimer- und die Einteilchennäherung . . . . .	2
1.1.3	Die Diracgleichung . . . . .	5
1.1.4	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	7
1.2	Methoden zur Näherung der Wellenfunktion . . . . .	10
1.2.1	Die Hartree-Fock SCF Methode . . . . .	11
1.2.2	Dichtefunktionale . . . . .	12
1.2.3	Elektronenkorrelation . . . . .	14
1.2.4	Konfigurationenwechselwirkung . . . . .	15
1.2.5	Multikonfigurations-SCF . . . . .	17
1.2.6	Störungstheorie . . . . .	19
1.2.7	Coupled-Cluster-Methode . . . . .	20
1.3	Methoden zur Berechnung von molekularen Eigenschaften . . . . .	22
1.3.1	Molekülgeometrien . . . . .	22
1.3.2	Schwingungsfrequenzen . . . . .	23
1.3.3	NMR-chemische Verschiebungen . . . . .	24
1.3.4	Die Energiepartitionierungsanalyse . . . . .	25
1.4	Technische Details zu den verwendeten Verfahren . . . . .	26
1.4.1	Verwendete Hardware . . . . .	26
1.4.2	Verwendete Programme und Basissätze . . . . .	27
<b>2</b>	<b>Einleitung – Die chemische Bindung</b>	<b>29</b>
2.1	Grundsätzliche Überlegungen – allgemeine Verfahren . . . . .	29
2.2	Die Energiepartitionierungsanalyse – EPA . . . . .	43

---

<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>51</b>
3.1	Die chemische Bindung zwischen Metall und Ligand . . . . .	51
3.1.1	Eisenbispentazol im Vergleich mit Ferrocen . . . . .	51
3.1.2	$\pi$ -gebundene Sandwichverbindungen - $[\text{Fe}(\eta^5 - \text{E}_5)_2]$ und $[\text{FeCp}(\eta^5 - \text{E}_5)]$ ( $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) . . . . .	61
3.1.3	$\delta$ -gebundene Sandwichverbindungen - $[\text{Ti}(\eta^5 - \text{E}_5)_2]^{2-}$ ( $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) . . . . .	68
3.1.4	Struktur und Bindung der planaren aromatischen Mo- leküle $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ . . . . .	75
3.2	Die chemische Bindung zwischen zwei Metallatomen . . . . .	82
3.2.1	Struktur und Bindung des $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ . . . . .	82
3.2.2	Struktur und Bindung von $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -analogen Verbin- dungen . . . . .	88
3.3	Die chemische Bindung zwischen Hauptgruppenelementen . . . . .	91
3.3.1	Struktur der Potentialhyperfläche des $\text{Si}_2\text{H}_2$ . . . . .	91
3.3.2	Struktur und Bindung der Minimumstrukturen des $\text{Si}_2\text{H}_2$ . . . . .	96
3.3.3	Struktur und Bindung der Minimumstrukturen des $\text{E}_2\text{H}_2$ ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) . . . . .	102
3.3.4	Die chemische Bindung in $\text{SF}_6$ und $\text{XeF}_6$ . . . . .	108
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>121</b>
<b>B</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>123</b>
<b>C</b>	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>124</b>

---

---

<b>D Publikationsverzeichnis</b>	<b>126</b>
<b>E Literaturverzeichnis</b>	<b>127</b>
<b>F Geometrien und Energien aller berechneten Moleküle</b>	<b>141</b>

---

---



---

# 1 Theorie

*The more progress physical sciences make, the more they tend to enter the domain of mathematics, which is a kind of centre to which they all converge. We may even judge the degree of perfection to which a science has arrived by the facility with which it may be submitted to calculation.*

ADOLPHE QUETELET, 1796–1874,

Zitat aus: E. Mailly, 'Eulogy on Quetelet' 1874

## 1.1 Methoden zur Näherung des Hamiltonoperators

Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten Methoden gegeben werden. Für detaillierte Herleitungen und tiefgehende Diskussionen der vorgestellten Konzepte sei auf die Originalliteratur und insbesondere die Lehrbücher der theoretischen Chemie [1–6] verwiesen.

### 1.1.1 Die Schrödingergleichung

Die moderne Quantentheorie basiert auf einem Satz von Postulaten, welche eine detaillierte Ableitung der hier vorgestellten Methoden erlauben. Am verbreitetsten ist dabei die Formulierung in Operatorschreibweise. Alle Informationen über ein abgeschlossenes Quantensystem  $Q$  sind in einer Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}$  enthalten. Diese Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}$  ist Eigenfunktion eines Hamiltonoperators  $\hat{H}$ , dessen Eigenspektrum den Hilbertraum  $\mathcal{H}$  der möglichen Zustände des Systems aufspannt. Der zugehörige Eigenwert  $E$  von  $\tilde{\Psi}$  ist die Energie des Zustandes, in dem sich das System befindet. Jeder beobachtbaren Größe  $W$  ist ein hermitescher Operator  $\hat{W}$  zugeordnet, dessen Eigenwerte  $w_i$  die möglichen Ergebnisse der Messung von  $W$  darstellen.

Unter Vernachlässigung relativistischer Effekte ist die zeitabhängige Schrödingergleichung [7]

$$\hat{H}(\tau)\tilde{\Psi}(\tau, t) = i\hbar\frac{\partial\tilde{\Psi}(\tau, t)}{\partial t}$$

die zentrale Energiegleichung, welche die Entwicklung der Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}$  in Abhängigkeit der Koordinaten  $\tau = \tau(n_1, n_2, \dots, n_N)$  aller  $N$  Teilchen des Systems und der Zeit  $t$  beschreibt. Wenn  $\hat{H}$  nicht von der Zeit  $t$  abhängt, kann die Schrödingergleichung in einen stationären Teil  $\Psi(\tau)$ , der sich nicht mit der Zeit ändert, und einen periodischen zeitabhängigen Teil  $\Theta(t)$  separiert werden.

$$\tilde{\Psi}(\tau, t) = \Psi(\tau) \cdot \Theta(t)$$

Man gelangt dann zur zeitunabhängigen Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \tag{1}$$

Die Wellenfunktion  $\Psi$  entzieht sich jeder anschaulichen Interpretation. Sie selbst ist keine Observable und damit keine dem Experimentator zugängliche Größe. Nach Born kann jedoch das Quadrat der Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsdichte  $P$  aufgefasst werden.

### 1.1.2 Die Born-Oppenheimer- und die Einteilchennäherung

Der Gesamthamiltonoperator  $\hat{H}_G$  des Systems kann als Summe einzelner Operatoren der potentiellen  $\hat{V}$  und kinetischen Energie  $\hat{T}$  von Kernen (n) und Elektronen (e) geschrieben werden:

$$\hat{H}_G = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}$$

Transferiert man den Gesamthamiltonian in sein Schwerpunktsystem, gelangt man zu folgendem Ausdruck:

$$\hat{H}_G = \hat{T}_n + \hat{H}_e + \hat{H}_{MP}.$$

Dabei ist  $\hat{H}_e$  der elektronische Hamiltonoperator und  $\hat{H}_{MP}$  der sogenannte *mass polarization* Term. Wenn  $\Psi_i(\tau)$  eine Lösung der elektronischen Schrödingergleichung ist, kann die Gesamtwellenfunktion  $\Psi_G$  aus diesen Lösungen entwickelt werden. Dabei sind die Entwicklungskoeffizienten Funktionen der Kernkoordinaten  $R$ :  $\Psi_{ni}(R)$

$$\Psi_G(\tau) = \Psi_G(R, r) = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ni}(R) \Psi_i(R, r)$$

Setzt man jetzt diese Gesamtwellenfunktion in die Schrödingergleichung (1) ein, gelangt man nach einigen Umformungen zu:

$$\begin{aligned} \hat{T}_n \Psi_{ni} + E_j \Psi_{ni} + \sum_{i=1}^{\infty} \left( 2 \langle \Psi_j | \nabla_n | \Psi_i \rangle (\nabla_n \Psi_{ni}) \right. \\ \left. + \langle \Psi_j | \hat{T}_n | \Psi_i \rangle \Psi_{ni} + \langle \Psi_j | \hat{H}_{MP} | \Psi_i \rangle \Psi_{ni} \right) = E_G \Psi_{nj}. \end{aligned} \quad (2)$$

Die elektronische Wellenfunktion kommt jetzt nur noch in den Termen innerhalb der Summation vor. Die ersten beiden Terme sind das erste bzw. das zweite nicht-adiabatische Kopplungselement, der dritte Term ist die Massenspolarisation. In der *adiabatischen Näherung* beschränkt man die Gesamtwellenfunktion auf einen einzigen elektronischen Zustand. Das bedeutet, daß alle Kopplungselemente<sup>1</sup> und die Massenspolarisation in Gleichung (2) weggelassen werden:

$$\left( \hat{T}_n + E_i + \langle \Psi_i | \hat{T}_n | \Psi_i \rangle \right) \Psi_{ni} = E_G \Psi_{ni}$$

Der Term  $\langle \Psi_i | \hat{T}_n | \Psi_i \rangle$  wird auch Diagonalkorrektur genannt und ist im Allgemeinen um denselben Faktor kleiner als die elektronische Energie  $E_i$ , um den die Kerne massereicher sind als die Elektronen. In der *Born-Oppenheimer Näherung* [8] wird die Diagonalkorrektur vernachlässigt, und es verbleibt die elektronische Schrödingergleichung:

$$\hat{H}_e \Psi = E \Psi \quad (3)$$

---

<sup>1</sup>Alle Elemente mit  $i \neq j$ .

mit

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}.$$

In der elektronischen Schrödingergleichung (3) hängt die Gesamtenergie  $E_G$  nur noch parametrisch von den Kernkoordinaten  $R$  ab. Damit ist die Kern-Kern Wechselwirkung  $V_{nn}$  entkoppelt und kann als Konstante klassisch berechnet und zu den elektronischen Beiträgen hinzuaddiert werden.

Da auch nach der Separation von Kern- und elektronischen Beiträgen die Schrödingergleichung (3) nur für Systeme mit zwei Teilchen exakt lösbar ist, muß auf Näherungs- oder Testfunktionen  $\Phi$  zurückgegriffen werden. Diese Testfunktionen  $\Phi$  werden systematisch verbessert und der exakten Wellenfunktion  $\Psi$  angenähert.

Im Allgemeinen wird die Näherungsfunktion  $\Phi$  aus Einelektronenfunktionen, den Orbitalen  $\phi_i$ , zusammengesetzt:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{\infty} a_i \phi_i \tag{4}$$

Dabei kommt dem *Variationstheorem* [9, 10] eine besondere Bedeutung zu. Danach gilt: Jede Näherungsfunktion  $\Phi$  hat eine Energie die größer oder gleich der Energie der wahren Wellenfunktion  $\Psi$  ist:

$$\hat{H}\Phi = E'\Phi \geq \hat{H}\Psi = E\Psi.$$

Gleichheit gilt nur für den Fall das  $\Phi = \Psi$ . Praktisch ist diese Gleichheit nicht erreichbar, da die Entwicklung in Gleichung (4) immer auf eine endliche Länge beschränkt bleibt. Dennoch ist die Variationalität eine gutes Maß für die Qualität einer Wellenfunktion, da sie ein einfaches Maß für den Vergleich zwei verschiedener Lösungen bietet. Das Variationsverfahren ist nur für Wellenfunktionen anwendbar, die linear in ihren Entwicklungskoeffizienten sind.

Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  bzw. die Testfunktion  $\Phi$  muß bestimmten Nebenbedingungen genügen. Das Pauli-Verbot [11], welches die Ununterscheidbarkeit aller Fermionen<sup>2</sup> einfordert, muß beachtet werden. Als Testfunktion  $\Phi$  wird oft die einfachste allgemeine antisymmetrische Darstellung, die *Slaterdeterminante* [12, 13], benutzt:

$$\Phi = \Phi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \dots & \phi_n(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_n(n) \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Dabei ist  $\phi_i(j)$  das  $i$ -te normierte Spinorbital des  $j$ -ten Elektrons und  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  die Normierungskonstante von  $\Phi$ . Die Energie einer Slaterdeterminante ist durch

$$E(\Phi) = \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{i < j=1}^n \left( \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1)\phi_j(2) \right\rangle - \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(1)\phi_i(2) \right\rangle \right)$$

gegeben.

### 1.1.3 Die Diracgleichung

Obwohl die Schrödingergleichung sehr erfolgreich für molekulare Systeme angewendet werden kann, läßt sie die zweite große Theorie des 20. Jahrhunderts völlig außer Acht. Die spezielle Relativitätstheorie [14, 15] fordert, daß alle Koordinaten – Orts- und Zeitkoordinaten – gleich behandelt werden. Gleichungen müssen, um der speziellen Relativitätstheorie zu genügen, Lorentz-invariant sein [14, 16]. Bis auf die aus der Elektrodynamik bekannten

---

<sup>2</sup>Und somit aller Elektronen.

Maxwell-Gleichungen sind fast alle klassischen Theorien lediglich Gallilei-invariant. Auch in der Schrödingergleichung tauchen die Ortskoordinaten in der zweiten Ableitung auf, während die Zeitkoordinate in der ersten Ableitung auftaucht. Die von Dirac vorgeschlagene Gleichung [17–20] behebt dieses Problem:

$$\left(c\hat{\alpha} \cdot \hat{p} + \hat{\beta}mc^2\right) \Psi = i\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad (6)$$

Im Wesentlichen entspricht die Diracgleichung (6) einer Parametrisierung der zeitabhängigen Schrödingergleichung über die Parameter  $\hat{\alpha}$  und  $\hat{\beta}$ . Dabei gilt:

$$\hat{\alpha}_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \text{ und } \hat{\beta} = \begin{pmatrix} E_2 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix}$$

mit den Pauli-Spinmatrizen  $\sigma_i$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ und } E_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Man kann leicht sehen, daß die Diracgleichung vierdimensional ist. Durch Einsetzen der Pauli-Spinmatrizen  $\sigma_i$  in  $\hat{\alpha}$  und Einsetzen der  $2 \times 2$  Einheitsmatrix  $E_2$  in  $\hat{\beta}$  hat die Diracgleichung vier Komponenten. Somit hat auch die Wellenfunktion vier Komponenten.

Die Diracgleichung selbst ist nur für eine freies Elektron lösbar. Da ein offensichtlicher Ansatz zur Verallgemeinerung nicht vorhanden ist, haben sich im Laufe der Zeit verschiedene Näherungen etabliert [21]. Meist wird durch Separation der *positronischen Lösungen* die Dimension auf zwei Komponenten verringert. Weiterhin kann die Diracgleichung in einer Taylorreihe entwickelt werden. Die *Pauligleichung* (7) ist ein solcher Ansatz:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} - \frac{\hat{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{Z\hat{s}\hat{L}}{2m^2c^2r^3} + \frac{Z\pi\delta(r)}{2m^2c^2}\right) \Psi = E\Psi \quad (7)$$

Die einzelnen Terme der Pauligleichung sind namensgebend für viele relativistische Effekte. Die ersten beiden Terme sind die üblichen nicht-relativistischen Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie. Der dritte Term in (7) ist der *mass-velocity* Term, welcher die Änderung der Masse der Elektronen bei hohen Geschwindigkeiten beschreibt. Der vierte Term beschreibt die *Spin-Bahnkopplung*. Der letzte Term in (7) beschreibt die *Zitterbewegung* der Elektronen und wird *Darwin Term* genannt. Zusammen mit dem mass-velocity Term wird der Darwin Term auch zu den *skalar-relativistischen Effekten* zusammengefasst.

Entwickelt man um einen anderen Entwicklungsparameter, gelangt man zur *zero order regular approximation* (ZORA) [22–29]

$$\left( \hat{\pi} \frac{c^2}{2m^2c^2 - \hat{V}} \hat{\pi} + \left( \frac{c^2}{2m^2c^2 - \hat{V}} \right)^2 \frac{2Z\hat{s}\hat{L}}{r^3} + \hat{V} \right) \Psi = E\Psi.$$

Da die ZORA-Näherung numerisch wesentlich stabilere Ergebnisse liefert als die Pauligleichung, ist sie heute die bevorzugte Methode. Je nachdem ob eine Vier- oder Zweikomponentennäherung entwickelt wird, kann schon in nullter Näherung Spin-Bahnkopplung enthalten sein.

#### 1.1.4 Dichtefunktionaltheorie

Einen völlig anderen Zugang zur Lösung der Schrödingergleichung kann man wählen, wenn man sich statt mit der Wellenfunktion mit der Elektronendichte befasst. Die Dichte ist in vielerlei Hinsicht eine besser handhabbare Größe [30]. Während die Wellenfunktion für  $N$  Teilchen von  $4N$  Koordinaten<sup>3</sup> abhängt, kann die Dichte in jedem System durch die 3 Ortskoordinaten ausgedrückt werden. Im Gegensatz zur Wellenfunktion ist die Dichte auch eine Observable und so einer Messung zugänglich.

---

<sup>3</sup>Jeweils 3 Orts- und eine Spinkoordinate

Hohenberg und Kohn [31] konnten zeigen, daß die Energie des Grundzustands eines Systems eindeutig durch seine Elektronendichte definiert ist. Geht man von zwei (um mehr als einen konstanten Faktor) verschiedenen externen Potentialen  $V_{\text{ext}}$  und  $V'_{\text{ext}}$  aus, welche dieselbe Elektronendichte erzeugen, gelangt man zu folgenden zwei Schrödingergleichungen.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ext}} \\ \hat{H}' &= \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}'_{\text{ext}}\end{aligned}$$

Diese externen Potentiale enthalten alle Terme, welche die Elektronen an ihre Umgebung koppeln, also zum Beispiel die Kern-Elektronenanziehung und externe elektrische oder magnetische Felder. Wie man leicht einsieht, müssen die beiden Hamiltonoperatoren  $\hat{H}$  und  $\hat{H}'$  zu verschiedenen Grundzustandswellenfunktionen  $\Psi$  und  $\Psi'$  gehören und deshalb auch verschiedene Grundzustandsenergien  $E_0$  und  $E'_0$  liefern. Nach dem Variationsprinzip muß gelten:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle$$

Da sich aber  $\hat{H}$  und  $\hat{H}'$  nur durch das jeweilige externe Potential unterscheiden, gilt:

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{V}_{\text{ext}} - \hat{V}'_{\text{ext}} | \Psi' \rangle.$$

Dieselbe Prozedur mit vertauschtem  $\hat{H}$  und  $\hat{H}'$  ergibt:

$$E'_0 < E_0 + \langle \Psi | \hat{V}'_{\text{ext}} - \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle,$$

was zum Widerspruch

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

führt.

Mit diesem ersten Hohenberg-Kohn-Theorem ist gezeigt, daß zwei verschiedene äußere Potentiale immer zu zwei verschiedenen Elektronendichten



führen. Da aber auch das Potential eindeutig durch die Elektronendichte definiert ist, besteht eine eindeutige Abhängigkeit zwischen der Dichte und dem Potential.

Die Frage, wie diese Dichte aufzufinden ist, beantwortet das zweite Theorem von Hohenberg und Kohn [31]. Da die Grundzustandsdichte per Definition die Dichte ist, welche zur niedrigsten Energie gehört, ist analog zum Variationstheorem für Wellenfunktionen jede Energie  $E[\rho]$ , welche zu einer Probedichte  $\tilde{\rho}$  gehört, eine obere Schranke für die wahre Grundzustandsenergie  $E_0$  des Systems.

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{\text{en}}[\tilde{\rho}] + V_{\text{ee}}[\tilde{\rho}]$$

Um die Grundzustandsdichte aufzufinden, wurde vorgeschlagen [32] eine doppelte Minimierung durchzuführen:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow V_{\text{ext}}} \left( \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle \right)$$

In der ersten (inneren) Minimierung wird die Wellenfunktion bestimmt, welche zu einer gegebenen Dichte  $\rho$  die niedrigste Energie liefert. Im zweiten Schritt wird aus allen Dichten, welche zu einem gegebenen externen Potential  $V_{\text{ext}}$  gehören, die mit der niedrigsten Energie ausgewählt.

Ein großer Schritt auf dem Weg zur tatsächlichen Energieberechnung mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie ist der Kohn-Sham-Ansatz [33]. In diesem Ansatz wird ein Referenzsystem aus nicht wechselwirkenden Teilchen, welches zur gleichen Dichte wie das reale, wechselwirkende System führt, betrachtet:

$$E_{\text{KS}}[\rho] = T[\rho] + E_{\text{en}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (8)$$

Dabei ist  $T[\rho]$  die kinetische Energie der nicht wechselwirkenden Elektronen und  $J[\rho]$  die Coulomb-Abstoßung derselben. Die Differenz zur wahren kinetischen Energie ist zusammen mit der Differenz zwischen  $J[\rho]$  und  $V_{\text{ee}}[\rho]$  im

Austausch- und Korrelationsfunktional  $E_{xc}[\rho]$  zusammengefaßt. Damit sind alle Funktionale außer dem Austausch- und Korrelationsfunktional  $E_{xc}[\rho]$  exakt berechenbar. Die vordringlichste Aufgabe der modernen Dichtefunktionaltheorie besteht in der näherungsweise Berechnung dieses Funktionals.

## 1.2 Methoden zur Näherung der Wellenfunktion

Um die Wellenfunktion in der Eielektronennäherung tatsächlich berechnen zu können, muß eine Darstellungsweise für die Orbitale gefunden werden. Meist werden die Orbitale  $\phi_i$  durch eine Linearkombination von *Basisfunktionen*  $\chi_j$  ausgedrückt:

$$\phi_i = \sum_{j=1}^M c_{ij} \chi_j$$

Obwohl die Orbitale prinzipiell in jeder beliebigen Basis  $\{\chi_j\}$  entwickelt werden können, haben sich einige Konzepte als besonders geeignet herausgestellt. Für Berechnungen von molekularen Systemen wird oft der *linear combination of atomic orbitals* (LCAO) [34, 35] Ansatz verwendet. Dabei werden die Orbitale  $\phi_i$  durch eine Linearkombination von Atomorbitalen (AO) zusammengesetzt. Da die Form der Orbitale des Wasserstoffatoms,

$$\chi_{nlm}^H(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{ml}(\theta, \varphi)$$

mit dem Radialteil  $R_{nl}(r)$ , der Kugelflächenfunktion  $Y_{ml}(\theta, \varphi)$  und den Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $m$ , sich nicht besonders gut zur Implementierung in Computerprogrammen eignet, werden normalerweise zwei Klassen von Funktionen verwendet, die mit Hilfe einfacher Exponentialfunktionen die Form der Wasserstofforbitale nachbilden. Die erste Klasse solcher Funktionen sind die *Slaterfunktionen* (STO)<sup>4</sup>. Sie sind von der Form

$$\chi_{nlm}^{\text{STO}}(r, \theta, \varphi) = N \cdot r^{-n} \cdot e^{-\zeta r} \cdot Y_{ml}(\theta, \varphi).$$

---

<sup>4</sup>Slater Type Orbital.

$N$  ist die Normierungskonstante und  $\zeta$  der *Orbitalexponent*. Die zweite Klasse, die *Gaußfunktionen* (GTO)<sup>5</sup>, sind durch

$$\chi_{ijk\zeta}^{\text{GTO}}(x, y, z) = N \cdot x^i y^j z^k \cdot e^{-\zeta r^2}$$

gegeben. Die Summe  $i + j + k = l$  ergibt die Nebenquantenzahl. Die einzelnen Orbitale werden auch nach dieser Kenngröße benannt. So werden z.B. GTOs mit  $i + j + k = l = 1$  s-Funktionen, GTOs mit  $l = 2$ , werden p-Funktionen genannt.

Da der Rechenaufwand mit der Anzahl der Elektronen schnell ansteigt, werden oft weitere Näherungen eingesetzt um auch größere Systeme noch berechnen zu können. Bei der einfachsten Näherung werden die Orbitale der untersten besetzten Elektronen zwar explizit berechnet, aber die Koeffizienten nicht optimiert. Man spricht dann von der *frozen core* Näherung [36]. Einen Schritt weiter geht man bei den *Pseudopotentialen* [37]. Hier wird ein ganzer Bereich kernnaher Elektronen durch ein elektrostatisches Potential ersetzt. Man geht davon aus, daß für die chemischen Eigenschaften eines Moleküls hauptsächlich die Valenzelektronen verantwortlich sind und die Vernachlässigung der expliziten Wechselwirkung der kernnahen Elektronen mit den Valenzelektronen zu keinem großen Fehler führt.

### 1.2.1 Die Hartree-Fock SCF Methode

Setzt man die durch eine Slaterdeterminante genäherte Wellenfunktion in die elektronische Schrödingergleichung (3) ein, gelangt man zu einem Satz gekoppelter Eielektronen-Schrödingergleichungen

$$\hat{F}\psi_i = \varepsilon\psi_i.$$

---

<sup>5</sup>*Gauss Type Orbital.*

Der Fock-Operator  $\hat{F}$  setzt sich als Summe aus einem Eielektronenteil und einem effektiven Zweielektronenteil zusammen:

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{v}_{\text{eff.}}$$

Dabei wird die Wechselwirkung der Elektronen untereinander nicht explizit berechnet. Die Elektronen bewegen sich im gemittelten Feld aller restlichen Elektronen  $v_{\text{eff.}}$ . Die Lösung der Hartree-Fock Gleichungen [38–41] erfolgt nach dem *self consistent field* (SCF) Verfahren. Die Koeffizienten der Entwicklung in Orbitalen ( $c_{ij}$ ) werden als Lagrange-Multiplikatoren benutzt um die Energie des Ausdrucks zu minimieren. Man gelangt so zu den Fock Gleichungen in Matrixdarstellung:

$$FC = SC\varepsilon.$$

Im Hartree-Fock Modell können die Orbitalenergien  $\varepsilon$  nach Koopmans-Theorem [42] mit den Ionisierungsenergien identifiziert werden.

### 1.2.2 Dichtefunktionale

Analog zur Hartree-Fock Theorie läßt sich auch aus Gleichung (8) ein Gesamthamiltonoperator als Summe von Eielektronenoperatoren aufstellen:

$$\hat{H} = \sum_i -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_i v_{\text{eff.}}(r_i)$$

Auch hier ist der Hamiltonoperator aus einer Summe von Eielektronenoperatoren und der Summe über ein effektives Potential zusammengesetzt. Aus der Herleitung der Hohenberg-Kohn Theoreme ist allerdings klar, daß in der Dichtefunktionaltheorie im Gegensatz zur Hartree-Fock Theorie die Elektronenkorrelation bereits enthalten ist.

Ändert sich die Elektronendichte in einem Molekül nur wenig, kann die *Local Density Approximation* (LDA) [43–45] oder, falls die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Spindichten sich unterscheiden, die *Local Spin Density Approximation* (LSDA), eingesetzt werden. Dann wird die Austausch- und Korrelationsenergie für ein homogenes Elektronengas nach der Diracformel berechnet. Vosko, Wilk und Nusair [46] haben die homogenen Elektronendichten mit genauen Monte-Carlo Methoden berechnet und ein Korrelationsfunktional<sup>6</sup> an die Ergebnisse angepaßt.

Um die Ergebnisse zu verbessern, muß ein inhomogenes Elektronengas in Betracht gezogen werden. Wenn man eine Abhängigkeit des Funktionals nicht nur von der Elektronendichte, sondern auch des Gradienten der Elektronendichte zuläßt, gelangt man zu den *gradientenkorrigierten* Funktionalen (GGA). In dieser Arbeit wurde ausschließlich das Becke 88 Austauschfunktional und das Perdew 86 Korrelationsfunktional benutzt. Diese Methode ist unter dem Kürzel BP86 bekannt.

Die Funktionalform des Austauschfunktionals ist durch

$$\begin{aligned}\epsilon_x^{\text{B88}} &= \epsilon_x^{\text{LDA}} + \Delta\epsilon_x^{\text{B88}} \\ \Delta\epsilon_x^{\text{B88}} &= -\beta\rho^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x} \\ x &= \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{\frac{4}{3}}}\end{aligned}$$

gegeben.

---

<sup>6</sup>Das VWN Funktional.

Das Korrelationsfunktional hat die folgende Form

$$\begin{aligned}\epsilon_c^{\text{P86}} &= \epsilon_c^{\text{LDA}} + \Delta\epsilon_c^{\text{P86}} \\ \Delta\epsilon_c^{\text{P86}} &= \frac{e^\Phi C(\rho) |\nabla\rho|^2}{f(\zeta)\rho^{\frac{7}{3}}} \\ f(\rho) &= \sqrt[3]{2} \cdot \sqrt{\left(\frac{1+\zeta}{2}\right)^{\frac{5}{3}} + \left(\frac{1-\zeta}{2}\right)^{\frac{5}{3}}} \\ \Phi &= \kappa \frac{C(\infty) |\nabla\rho|}{C(\rho)\rho^{\frac{7}{6}}} \\ C(\rho) &= \mathcal{C}_1 + \frac{\mathcal{C}_2 + \mathcal{C}_3 r_S + \mathcal{C}_4 r_S^2}{1 + \mathcal{C}_5 r_S + \mathcal{C}_6 r_S^2 + \mathcal{C}_7 r_S^3}\end{aligned}$$

Dabei sind  $\kappa$  und die  $\mathcal{C}_i$  numerische Konstanten.

### 1.2.3 Elektronenkorrelation

Die Berechnung, der im Hartree-Fock Ansatz fehlenden Elektronenkorrelation, ist die Aufgabe der sogenannten Post-Hartree-Fock Methoden in der ab-initio Theorie. Löwdin definierte die Korrelationsenergie als die Differenz der (restricted) Hartree-Fock Energie und der Energie der wahren Wellenfunktion<sup>7</sup>.

$$E_{\text{Corr.}} = E_{\text{wahr}} - E_{\text{RHF}}$$

Betrachtet man die Zweielektronenterme genauer, so stellt man fest, daß zwei Elektronen unterschiedlichen Spins zwar das Pauliverbot erfüllen, sich sonst aber völlig unkorreliert bewegen. Um die Begrifflichkeiten zu trennen, spricht man im Falle zweier Elektronen gleichen Spins von *Fermi-Korrelation* und im Falle zweier Elektronen ungleichen Spins vom *Coulomb-Korrelation*. Da im Hartree-Fock Bild die Elektronen zwar Fermi- aber nicht Coulomb-

---

<sup>7</sup>Für tatsächliche Berechnungen muß natürlich noch der verwendete Basissatz beachtet werden. Prinzipiell ist aber der Energieunterschied am Basissatzlimit, also bei unendlich großem Basissatz, gemeint.

korreliert sind wird der Begriff *Elektronenkorrelation* auch synonym für Coulomb-Korrelation gebraucht.

Die Hartree-Fock Methode liefert die bestmögliche Wellenfunktion, die in einer Determinante ausgedrückt werden kann. Als Ausgangspunkt zur Verbesserung der Wellenfunktion erscheint es also sinnvoll, die Hartree-Fock Wellenfunktion als Ausgangspunkt zu nehmen und weitere Determinanten in geeigneter Weise hinzuzumischen.

$$\Psi = a_0 \Phi_{\text{HF}} + \sum_i a_i \Phi_i$$

#### 1.2.4 Konfigurationenwechselwirkung

Die Wahl der weiteren Determinanten  $\Phi_i$  in der Reihenentwicklung fällt relativ leicht. Die Hartree-Fock Wellenfunktion nutzt zur Beschreibung der  $N$  Elektronen nur die  $N$  Orbitale mit den niedrigsten Eigenwerten. In einer Einteilchenbasis sind aber<sup>8</sup> immer  $M \geq N$  Orbitale gegeben. Diese  $M$  Orbitale beschreiben den von ihnen aufgespannten Einteilchen-Hilbertraum vollständig; durch Linearkombinationen mit den restlichen  $M - N$  unbesetzten oder virtuellen Orbitalen kann man also die exakte Wellenfunktion ausdrücken.

Bei der Konstruktion der  $\Phi_i$  unterscheidet man einige technische Aspekte. Da hier scheinbar Elektronen von einem besetzten Orbital in ein unbesetztes angeregt werden spricht man auch von einfach (zweifach, dreifach, ...) angeregten Determinanten oder von der Berücksichtigung der Einfach- (Zweifach-, Dreifach-, ...) Anregungen. Alle Slaterdeterminanten, in denen ein besetztes Orbital durch ein virtuelles ersetzt wurde, bezeichnet man als *single* (-excited). Um auszudrücken, welches besetzte Orbital durch welches Unbesetzte ersetzt wurde, gibt man die entsprechenden Indizes mit an. In

---

<sup>8</sup>Außer im Falle einer Minimalbasis.

der Determinante  $\Phi_i^r$  ist also das  $i$ -te besetzte Orbital durch das  $r$ -te unbesetzte Orbital ausgetauscht worden. In der Konsequenz werden dann die Determinanten, bei denen zwei besetzte Orbitale durch zwei virtuelle Orbitale ausgetauscht wurden, als *double* bezeichnet und mit  $\Phi_{i,j}^{r,s}$  gekennzeichnet. Entsprechendes gilt für die Determinanten mit mehr Vertauschungen (*triples*, *quadruples*, ... und  $\Phi_{i,j,k}^{r,s,t}$ ,  $\Phi_{i,j,k,l}^{r,s,t,u}$ , ...). Die dann erhaltene Reihenentwicklung,

$$\Psi_{\text{CI}} = a_0 \Phi_{\text{HF}} + \sum_{i,r} a_{i,r} \Phi_i^r + \sum_{i,j,r,s} a_{i,j,r,s} \Phi_{i,j}^{r,s} + \dots \quad ,$$

nennt man konsequenterweise auch *Konfigurationenwechselwirkung* (CI). Da nun der gesamte zur Verfügung stehende variationelle Raum, sowohl die besetzten als auch die unbesetzten Orbitale, ausgenutzt wird, ist die so erhaltene Wellenfunktion, bei gegebenem Basissatz, identisch mit der exakten Wellenfunktion.

Die Zahl der zu berechnenden Determinanten steigt mit der Größe des Systems sehr schnell an, deshalb ist das (full) CI Verfahren (FCI) nicht zur Berechnung von Systemen mit mehr als ca. 5 Atomen bzw. ca. 40 Elektronen geeignet. Allerdings kann die Reihenentwicklung auf einige wichtige Beiträge begrenzt werden, um das Verfahren dennoch einsetzen zu können. Üblicherweise wird dann ein bestimmtes Anregungsniveau gewählt und die Reihenentwicklung entsprechend abgebrochen. Üblich sind die Berücksichtigung der Doppelanregungen (CID = CI doubles) oder der Einfach- und Doppelanregungen (CISD = CI singles & doubles). Die ausschließliche Berücksichtigung der Einfachanregungen (CIS = CI singles) ist nach dem Brillouin-Theorem nicht sinnvoll, da alle Matrixelemente zwischen der Hartree-Fock Determinante und allen einfach angeregten Determinanten zu Null werden und so keinen Energiebeitrag liefern<sup>9</sup>.

---

<sup>9</sup>Der niedrigste Energieeigenwert (die Grundzustandsenergie) ist fast identisch mit der



Die Verwendung dieser *truncated CI* Verfahren hat allerdings einen entscheidenden Nachteil. Berechnet man die Dissoziationsenergie eines Moleküls  $A - B$  durch Differenzbildung der Energie  $E_{A-B}$  mit der Energie der Fragmente  $A$  und  $B$

$$E_{\text{Diss.}} = E_{A-B} - E_A - E_B$$

ist das Ergebnis nicht *Größenkonsistent*. Beispielsweise existieren in einer CID Rechnung des Moleküls  $A-B$  Determinanten, die einer Doppelanregung von Orbitalen von nur einem Fragment entsprechen, und Determinanten die Anregungen von je einem Orbital von  $A$  und einem Orbital von  $B$  entsprechen. Das Molekül und die Fragmente werden also mit unterschiedlicher Genauigkeit berechnet.

Diese Größeninkonsistenz hat dazu geführt, daß insbesondere bei der Berechnung von Reaktionspfaden oder Dissoziationen, die CI-Verfahren praktisch keine Rolle mehr spielen.

### 1.2.5 Multikonfigurations-SCF

Das *Multikonfigurations-SCF* (MCSCF) Verfahren ist sehr eng mit dem CI-Verfahren verwandt. Auch hier wird die Wellenfunktion durch eine Entwicklung gebildet. Anders als bei der CI Methode werden nicht nur die Koeffizienten  $a_x$  optimiert, sondern auch die Orbitalkoeffizienten in den Determinanten. Bei einer Entwicklung unter Berücksichtigung aller Anregungen ist dieses Verfahren äquivalent zum full CI Verfahren. Bei einer Beschränkung auf ein gewisses Anregungsniveau ist durch die zusätzliche variationelle Freiheit die MCSCF Energie etwas besser als die CI Energie. Allerdings eignet sich das MCSCF Verfahren nicht zur Berechnung der dynamischen Korrelationsenergie. Die höheren Eigenwerte sind allerdings eine gute erste Näherung der Energie von angeregten Zuständen.

tionsenergie, der zusätzliche Genauigkeitsgewinn rechtfertigt nicht den Aufwand zur Optimierung der Orbitalkoeffizienten. Es ist generell besser, weitere Determinanten hinzuzunehmen und die Orbitalkoeffizienten nicht zu optimieren [47–51].

Die Stärke des MCSCF Verfahrens liegt in der Berücksichtigung der *statischen Korrelation*. Dieser Teil der Korrelationsenergie ist in allen Systemen groß, die bereits qualitativ schlecht durch eine einzige Determinante beschrieben werden. Dies sind alle Systeme mit einem geringen Abstand zwischen HOMO und LUMO.

Eine Unterart des MCSCF Verfahrens ist das *complete active space* (CAS) Verfahren. Hierbei wird ein aktiver Raum gewählt, der sowohl besetzte als auch unbesetzte Orbitale enthält. Innerhalb dieses Raums werden dann alle angeregten Determinanten für die Entwicklung der Wellenfunktion berechnet. Dies entspricht einer full CI Rechnung in einem eingeschränkten Orbitalraum. Um nach der statischen Korrelation auch die *dynamische Korrelation* zu berücksichtigen, können mit der erhaltenen MCSCF (bzw. CAS) Wellenfunktion andere Korrelationsverfahren zum Einsatz kommen. Häufig wird die dynamische Korrelation durch eine CI Entwicklung der MCSCF Wellenfunktion berechnet. Man spricht dann vom *multi reference CI* (MRCI) Verfahren [51–54]. Eine weitere Möglichkeit ist die Abschätzung der dynamischen Korrelationseffekte durch die Störungstheorie<sup>10</sup>. Solche Methoden werden unter dem Stichwort *CAS perturbation theory n* (CASPT $n$ ) genannt [55, 56], dabei ist  $n$  die Ordnung der Störungstheorie.

---

<sup>10</sup>siehe folgendes Kapitel

### 1.2.6 Störungstheorie

Eine weitverbreitete Methode zur Abschätzung der Korrelationsenergie ist die *Störungstheorie*. Hierbei wird davon ausgegangen, daß die Hartree-Fock Wellenfunktion im Wesentlichen korrekt ist und Korrelationseffekte im Vergleich klein sind. Dann kann der Gesamthamiltonoperator  $\hat{H}$  als Summe eines Referenzhamiltonoperators  $\hat{H}_0$ , dessen Lösung bereits ermittelt wurde, und einer Störung  $\lambda\hat{H}'$  aufgefasst werden:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$$

Der *Störoperator*  $\hat{H}'$  definiert dabei die Art der Störung und die Variable  $\lambda$  die Stärke der Störung. Für  $\lambda = 0$  erhält man die bereits gelöste Schrödingergleichung, also das ungestörte System. Für  $\lambda \neq 0$  entwickelt man die Schrödingergleichung in einer Taylorreihe um die Stärke der Störung  $\lambda$ :

$$\Psi = \lambda^0\Psi^0 + \lambda^1\Psi^1 + \lambda^2\Psi^2 + \lambda^3\Psi^3 + \dots$$

Da die Energie  $E$  ein Eigenwert des Hamiltonoperators  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{H}'$  sein muß, gilt ebenfalls

$$E = \lambda^0 E^0 + \lambda^1 E^1 + \lambda^2 E^2 + \lambda^3 E^3 + \dots$$

Wird eine Summe von Fock Operatoren als ungestörter Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  angenommen, gelangt man zur *Møller-Plesset-Störungstheorie* [57]:

$$\hat{H}_0 = \sum \hat{F}_i$$

Bei der Betrachtung des Störoperators  $\hat{H}'$  stellt man fest, daß Møller-Plesset-Störungstheorie erster Ordnung genau die Hartree-Fock Energie liefert. Korrelationsenergie wird erst ab dem nächsten Term<sup>11</sup> erfasst.

---

<sup>11</sup>MP2. Man spricht von MP $n$  für Møller-Plesset-Störungstheorie  $n$ -ter Ordnung.

Störungstheorie wird oft als *Post-Hartree-Fock-Methode* eingesetzt, um die Korrelationsenergie zu berechnen. Außer diesem Møller-Plesset-Ansatz wird die Störungstheorie auch zur Abschätzung des Anteils der dynamischen Korrelation bei Mehrdeterminantenverfahren eingesetzt (siehe voriges Kapitel) und zur Abschätzung höherer Terme in der Coupled-Cluster-Methode (siehe nächstes Kapitel).

Im Gegensatz zu den Konfigurationenwechselwirkungsmethoden ist die Störungstheorie größenkonsistent, aber nicht variationell. Die fehlende Variationalität ist zusammen mit dem oft oszillierenden Verhalten der  $MP_n$  Methode die wichtigste Kritik an diesem Verfahren. Als genereller Trend kann festgehalten werden, daß die geraden Terme (MP2, MP4, etc.) die wahre Energie eher überschätzen, während die ungeraden Terme (MP3, MP5, etc.) die wahre Energie eher unterschätzen. Bei besonderen Systemen kann die Møller-Plesset-Theorie sogar divergieren [58–61]. Während organische Moleküle aus den Elementen der ersten drei Perioden mit sehr guter Genauigkeit berechnet werden, stellen Moleküle mit Übergangsmetallen, im besonderen Übergangsmetalle der vierten Periode, die Störungstheorie vor größere Probleme.

### 1.2.7 Coupled-Cluster-Methode

Im *Coupled-Cluster-Ansatz* [62,63] werden die zur Hartree-Fock-Determinante hinzukommenden Terme durch einen exponentiellen Clusteroperator  $e^{\hat{T}}$  erzeugt:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \frac{1}{6}\hat{T}^3 + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i!}\hat{T}^i$$

Der Anregungsoperator  $\hat{T}$  ist dabei durch

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N$$

gegeben. Jeder Operator  $\hat{T}_i$  erzeugt beim Anwenden auf eine Slaterdeterminante alle  $i$ -fach angeregten Determinanten. Die Coupled-Cluster Wellenfunktion hat also folgende Gestalt:

$$\Psi_{\text{CC}} = e^{\hat{T}} \Phi_{\text{HF}}.$$

Schreibt man den allgemeinen Cluster-Operator  $e^{\hat{T}}$  aus und ordnet die Terme nach den einzelnen Anregungen:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left( \hat{T}_3 + \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \dots$$

so sieht man hier verschiedene Arten von  $i$ -fach Anregungen. Es ist möglich, zum Beispiel eine Zweifachanregung direkt durch den  $\hat{T}_2$  Operator zu erhalten. Da hier beide Elektronen durch denselben Operator angeregt werden, spricht man von einem *connected* Typ. Eine andere Möglichkeit zu einer Zweifachanregung zu kommen, ist durch das Produkt von zwei Einfachanregungen  $\hat{T}_1 \hat{T}_1$ . Dies ist eine Zweifachanregung vom *disconnected* Typ. Wenn alle Anregungsoperatoren bis  $\hat{T}_N$  mitgenommen werden, ist der Ansatz zur Konfigurationenwechselwirkung äquivalent und hat insbesondere denselben Aufwand. Deshalb muß auch in der Coupled Cluster Theorie die Zahl der Anregungen begrenzt werden. Hier wird allerdings nicht die Reihenentwicklung des Clusteroperators abgebrochen, sondern das Niveau  $i$  der Anregungsoperatoren  $\hat{T}_i$  limitiert. So wird im CCSD Verfahren<sup>12</sup> der Anregungsoperator  $\hat{T}$  auf  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$  begrenzt. Der  $e^{\hat{T}}$  Operator ist wegen der Entwicklung in einer unendlichen Reihe ebenfalls unendlich und enthält somit auch alle (aus Einfach- und Zweifachanregungen) zusammengesetzten Anregungen:

$$e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_1 + \left( \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_1^2 \right) + \left( \hat{T}_1 \hat{T}_2 + \frac{1}{6} \hat{T}_1^3 \right) + \dots$$

---

<sup>12</sup>Coupled Cluster unter Berücksichtigung der Einfach- und Zweifachanregungen, oder CC *Singles Doubles*.

Die Einbeziehung aller Anregungen eines bestimmten Typs zusammen mit der exponentiellen Reihenentwicklung des Clusteroperators  $e^{\hat{T}}$  führt dazu, daß das Coupled-Cluster-Verfahren im Gegensatz zu den Konfigurationenwechselwirkungsverfahren in jeder Ordnung größenkonsistent ist. Dieser Vorteil hat trotz der fehlenden Variationalität dazu geführt, daß heute die Coupled-Cluster-Methode im Standardanwendungsbereich die Konfigurationenwechselwirkungsverfahren weitgehend verdrängt hat [64–67].

### 1.3 Methoden zur Berechnung von molekularen Eigenschaften

Nach der Berechnung der Energie ist es zum Abgleich der theoretisch erhaltenen Ergebnisse mit experimentellen Befunden und für die Voraussage unbekannter Eigenschaften notwendig, letztere auch berechnen zu können. Der Ausgangspunkt hierfür ist die aus der Energieberechnung erhaltene Wellenfunktion. Außer der bereits erwähnten Störungstheorie wird oft eine Reihenentwicklung der Energiehyperfläche zur Berechnung von molekularen Eigenschaften eingesetzt.

#### 1.3.1 Molekülgeometrien

Die Vorhersage der relativen Positionen der Atome eines Moleküls im Raum ist eine der wichtigsten Aufgaben für die Theoretische Chemie. Die räumliche Struktur einer chemischen Verbindung ist der Ausgangspunkt für die Diskussion der chemischen und spektroskopischen Eigenschaften. Viele heuristische oder semiempirische Erkenntnisse über den Zusammenhang der Eigenschaften einer Verbindung oder sogar einer Verbindungsklasse mit der geometrischen Anordnung der Atome haben dazu geführt, daß die räumliche Struktur heute mit Recht als die wichtigste Eigenschaft eines Moleküls

bezeichnet werden kann.

Vom theoretischen Standpunkt aus geht man über eine Reihenentwicklung der Energie in den Koordinaten der Kerne vor:

$$E(R) = E(R_0) + \frac{\partial E}{\partial R}(R - R_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial^2 R}(R - R_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 E}{\partial^3 R}(R - R_0)^3 + \dots \quad (9)$$

Dabei ist  $E(R_0)$  die Energie der Kernkonfiguration  $R_0$ , der nachfolgende Term der ersten Ableitung ist der molekulare Gradient usw. Um die Grundzustandsstruktur zu finden, muß die Energie minimiert werden. Diese Minimierung ist äquivalent mit einer Nullstellensuche für den molekularen Gradienten [68,69]. Im Allgemeinen ist zur Nullstellensuche, zum Beispiel mit dem *Newton-Raphson* Verfahren, die Kenntnis der ersten Ableitung der Funktion notwendig<sup>13</sup>. Da die Berechnung der ersten Ableitung des Gradienten (also der zweiten Ableitung der Energiefunktion<sup>14</sup>) äußerst aufwändig ist, wird die Ableitung oft geschätzt und dann in einem iterativen Verfahren verbessert. Die Konvergenz der Geometrieoptimierung hängt nicht nur vom verwendeten Verfahren ab, auch eine geschickte Wahl der internen Koordinaten und die numerische Genauigkeit der Energie- und Gradientenberechnungen spielen eine nicht zu unterschätzende Rolle [70–74].

#### 1.3.2 Schwingungsfrequenzen

Die Schwingungsfrequenzen sind die experimentell wahrscheinlich am einfachsten zu erhaltende Messgröße. Vor allem die Infrarotspektroskopie wird als schnelles und zuverlässiges Analyseverfahren sowohl in der chemischen Forschung als auch in der Qualitätskontrolle der chemischen Industrie eingesetzt.

---

<sup>13</sup>Außer bei den numerisch relativ aufwändigen *gradientenfreien Verfahren*.

<sup>14</sup>Der Hesse-Matrix.

In der Reihenentwicklung von Gleichung (9) folgen nach dem molekularen Gradienten noch Terme mit höheren Ableitungen. In der harmonischen Näherung können aus den Eigenwerten der Hesse-Matrix  $H$

$$H = \frac{\partial^2 E}{\partial^2 R}$$

die harmonischen Frequenzen berechnet werden. Sollen Anharmonizitäten berücksichtigt werden, so müssen weitere Terme dritter, vierter oder noch höherer Ordnung berechnet und ausgewertet werden. Da die Berechnung der zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten bereits äußerst aufwändig ist und anharmonische Effekte oft klein sind, wird meist auf die Berechnung verzichtet.

Zur Berechnung der Hesse-Matrix kommen verschiedene analytische und numerische Verfahren zum Einsatz. Oftmals ist eine analytische Berechnung der zweiten Ableitungen nicht möglich, da der technische Aufwand zu groß für die verfügbare Hardware ist. Dann müssen numerische Verfahren, welche die zweiten Ableitungen durch Gradientenberechnung an verschiedenen Kernkonfigurationen abschätzen, eingesetzt werden [75–77]

### 1.3.3 NMR-chemische Verschiebungen

Mit der Verfügbarkeit hochauflösender NMR-Spektrometer und schneller Routineanalytik ist die Kernresonanzspektroskopie der vielleicht am schnellsten wachsende Sektor der Routineverfahren für die strukturelle Charakterisierung chemischer Verbindungen.

Zur Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen ist die Berechnung gemischter Ableitungen erforderlich, da hier die Energieänderung nicht wie bei den Molekülschwingungen von den Änderungen der Geometrie alleine abhängt. Die chemischen Verschiebungen hängen zum einen von einem



äußeren magnetischen Feld  $B$ , zum anderen von einem inneren magnetischen Feld, dem Kernspin  $I$ , ab:

$$H = \frac{\partial^2 E}{\partial B \partial I}$$

Für die Elemente der ersten zwei Langperioden können Ergebnisse mit hoher Genauigkeit erhalten werden. Die chemischen Verschiebungen von Übergangsmetallen stellen gerade die gradientenkorrigierten Dichtefunktionale vor eine große Herausforderung. Eine gute Korrelation mit experimentellen Daten kann hier oft nur durch eine lineare Regression mit bekannten Verbindungen desselben Übergangsmetalls erhalten werden.

Generell ist die Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen technisch höchst anspruchsvoll, da sowohl sehr genaue Methoden als auch sehr große Basissätze verwendet werden müssen [78–82].

#### 1.3.4 Die Energiepartitionierungsanalyse

Schon seit den frühen Tagen der Quantentheorie sind verschiedene Methoden zur Analyse chemischer Bindungen eingesetzt worden. Eine besonders geeignete Methode ist die auf Zieglers und Rauks [83–85] ETS Verfahren sowie Morokumas [86–90] EDA Verfahren zurückgehende *energy partitioning analysis* (EPA) [91, 92]. Im Zentrum dieser Methode steht die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  zwischen den beiden Fragmenten  $A$  und  $B$  eines Moleküls  $A-B$  in der Geometrie und dem elektronischen Zustand, in welchem die beiden Fragmente im Molekül vorliegen. Zusammen mit der Präparationsenergie  $\Delta E_{\text{prep}}$  ergibt sich die Dissoziationsenergie  $D_e$  des Moleküls zu

$$D_e = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{prep}}.$$

Die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  kann in weitere Terme aufgespalten werden. Im ersten Schritt der EPA wird die elektrostatische Coulombwechsel-

wirkung  $\Delta E_{\text{elstat}}$  berechnet, die aus der Überlappung der beiden Ladungsdichten der Fragmente  $A$  und  $B$  erhalten wird. Diese Überlappung der beiden Ladungsdichten von  $A$  und  $B$  verletzt das Pauli-Prinzip, nach dem zwei Elektronen gleichen Spins niemals am gleichen Ort sein dürfen. Im zweiten Schritt werden die Ladungsdichten antisymmetrisiert und renormiert, um das Pauli-Prinzip zu erfüllen. Dies ergibt die Pauli-Abstoßungsenergie  $\Delta E_{\text{Pauli}}$ . Im letzten Schritt werden die Ladungsdichten relaxiert, so daß sie die optimale Form annehmen können. Dabei wird die Orbitalwechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{orb}}$  frei. In der Summe ergibt sich:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}}$$

Der Orbitalterm  $\Delta E_{\text{orb}}$  kann bei von  $C_1$  verschiedenen Symmetrien weiter in einzelne Beiträge von Orbitalen der irreduziblen Darstellungen der Punktgruppen der Fragmente  $A$  und  $B$  aufgespalten werden. Damit ist zum Beispiel bei Fragmenten mit einer Symmetrie, welche höher als  $C_n$  ist, eine Separation von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Beiträgen zur Bindung möglich.

## 1.4 Technische Details zu den verwendeten Verfahren

### 1.4.1 Verwendete Hardware

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Dichtefunktionalrechnungen wurden auf einem gruppeninternen Linuxcluster durchgeführt. Dieser Cluster besteht aus 44 Doppelprozessor-PC-Systemen und 10 Einfachprozessor-PC-Systemen. Als Betriebssystem kommt SuSE-Linux zum Einsatz.

Die in dieser Arbeit vorgestellten ab-initio Berechnungen wurden auf drei verschiedenen Großrechnern durchgeführt.

- Auf einem IBM SP3 *Regatta* Supercomputer des HHLR Darmstadt.

- Auf einem Fujitsu-Siemens SX5 Supercomputer des HLR Stuttgart.
- Auf einem IBM PC Cluster des CSC Frankfurt.

### 1.4.2 Verwendete Programme und Basissätze

Die in dieser Arbeit vorgestellten Dichtefunktionalrechnungen wurden mit dem ADF Programmpaket [36, 93–96] durchgeführt. Für alle Rechnungen wurde das gradientenkorrigierte BP86 [97, 98] Funktional verwendet. Dabei kamen zwei Basissätze zum Einsatz [99, 100]. Zum einen wurde ein Basissatz mit  $3\zeta$  (triple-zeta) Qualität verwendet, welcher um zwei Sätze von Polarisationsfunktionen erweitert wurde. Dieser Basissatz wird im Folgenden mit TZ2P bezeichnet. Für kleine Systeme wurde ein Basissatz mit  $4\zeta$  (quadruple-zeta) Qualität verwendet, welcher um vier Sätze von Polarisationsfunktionen erweitert wurde. Dieser Basissatz wird im folgenden mit QZ4P bezeichnet.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten ab-initio Rechnungen wurden mit dem MOLPRO Programmpaket [101–103] durchgeführt. Dabei kamen die korrelationskonsistenten Basissätze von Dunning zum Einsatz [104, 105]. Die Bezeichnung folgt dabei der von Dunning eingeführten Nomenklatur, cc-pVNZ bezeichnet einen Basissatz von  $N\zeta$  Qualität. aug-cc-PVNZ bezeichnet einen um diffuse Funktionen erweiterten Basissatz von  $N\zeta$  Qualität. Für die Rechnungen bei denen Pseudopotentiale zum Einsatz kamen, wurden die Stuttgart/Dresden ECP [106–108] verwendet. Für die Berechnung der in Kapitel 3.1.4 angegebenen NMR-chemischen Verschiebungen wurde das Gaussian-98 Programmpaket eingesetzt [109]. Das genaue theoretische Niveau ist in den jeweiligen Legenden der Tabellen und Abbildungen angegeben.

Die in dieser Arbeit gezeigten Orbitale wurden mit Molden [110] erstellt und mit Pov-RAY [111] ge-„rendert“.



---

## 2 Einleitung – Die chemische Bindung

*Every attempt to employ mathematical methods in the study of chemical questions must be considered profoundly irrational and contrary to the spirit of chemistry. If mathematical analysis should ever hold a prominent place in chemistry – an aberration which is happily almost impossible – it would occasion a rapid and widespread degeneration of that science.*

AUGUSTE COMTE, (1798-1857),  
'Cours de philosophie positive', 1830

### 2.1 Grundsätzliche Überlegungen – allgemeine Verfahren

Seit den Anfängen der modernen Chemie steht der Begriff der chemischen Bindung im Zentrum sowohl der Forschung als auch der Lehre. Obwohl erst mit der Möglichkeit der Strukturaufklärung mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse und den Beugungsmethoden in der Gasphase Gewissheit über die relativen Lagen der Atome in einem Molekül herrscht, wurden Bindungsmodi und chemische Strukturen schon lange vorher diskutiert und auch untersucht.

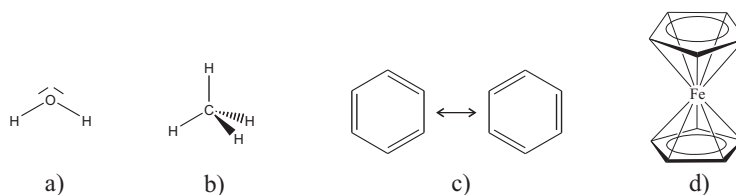


Abbildung 1: Beschreibung der Molekülstruktur mit Hilfe von Lewis-Formeln (a-c). a) Gewinkelte Struktur des Wassers. b) Tetraedrische Struktur des Methans in der Keilstrichschreibweise. c) Mesomere Grenzformeln des Benzols. d) (nicht-Lewis-) Struktur des Ferrocens.

Der erste große Schritt hin zu einer Kategorisierung und Klassifizierung der chemischen Bindung, welcher auch heute noch Anwendung findet, war die

Einführung der Lewis-Schreibweise [112,113] (siehe Abbildung 1), bei der bindende Elektronenpaare zwischen die Atomsymbole der beteiligten Bindungspartner geschrieben werden. In Kombination mit der Keilstrich-Schreibweise kann so beispielsweise in der Regel sowohl die räumliche als auch die elektronische Struktur eines Moleküls beschrieben werden. Die prominenten Ausnahmen werden sogar schon in der Schule gelehrt. Unter Zuhilfenahme von mesomeren Grenzstrukturen, zum Beispiel für Aromaten oder Ozon, können die meisten Moleküle innerhalb dieses einfachen Modells beschrieben werden. Auch wenn mit der Lewis-Schreibweise eine bequeme Möglichkeit besteht, in chemischen Formeln die elektronische Struktur und zu einem gewissen Teil auch die räumliche Anordnung der Atome im Raum zu beschreiben, so ist eine Lewis-Struktur letztlich nur die Beschreibung, nicht die Erklärung einer Bindungssituation oder Struktur. In einigen Fällen wird, wissentlich oder unwissentlich, sogar eine falsche Struktur suggeriert. Abbildung 1d) zeigt eine gebräuchliche Darstellung des Sandwichkomplexes Ferrocen. Obwohl diese Schreibweise intuitiv verständlich ist und viele Details der Struktur wiedergibt, handelt es sich nicht um eine korrekte Lewis Struktur, da hier von jedem Kohlenstoffatom eine Bindung zum zentralen Eisenatom gezeichnet wurde. Diese Darstellung impliziert 20 bindende Elektronen, also zwei Elektronen mehr, als dem 18-Elektronenkomplex Ferrocen zur Verfügung stehen. Für die Wiedergabe einer korrekten Lewis-Formel wäre eine Vielzahl von mesomeren Grenzstrukturen erforderlich. Aus diesem Grund werden oft vereinfachte Schreibweisen benutzt.

Vorhersagen für die Struktur eines Moleküls macht beispielsweise die *Valence Shell Electron Pair Repulsion* Methode [115] (VSEPR). Dieses Modell geht davon aus, daß die Struktur eines Moleküls alleine durch die Abstoßung der einzelnen Liganden oder Gruppen beziehungsweise der freien Elek-

## 2.1 Grundsätzliche Überlegungen – allgemeine Verfahren

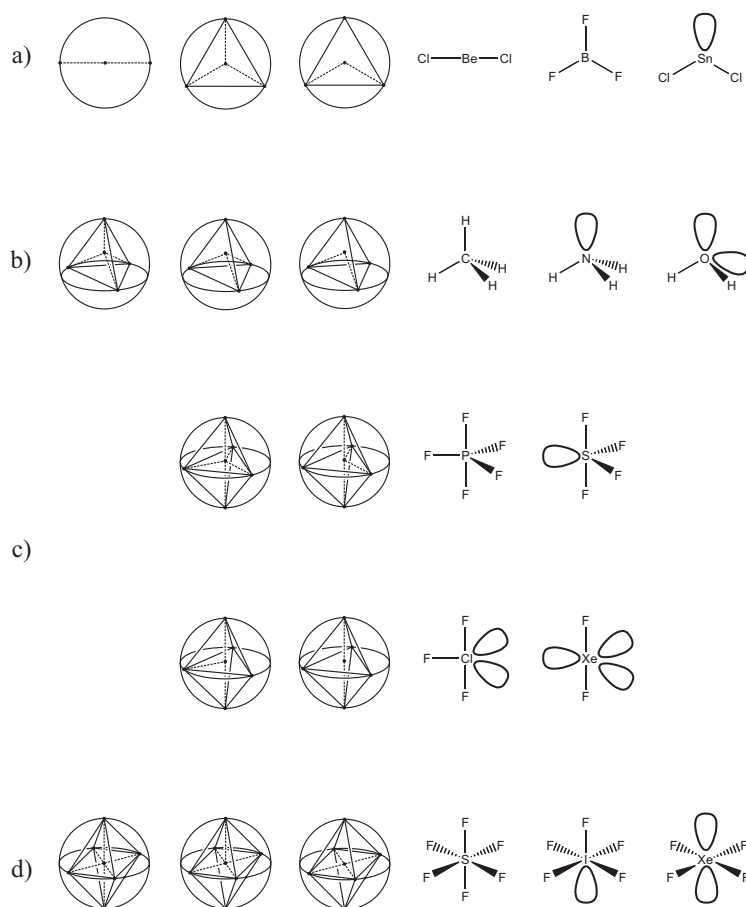


Abbildung 2: Vorhersagen der Struktur einiger Moleküle mit Hilfe des VSEPR Modells [114]. Vergleich der zugrundeliegenden geometrischen Körper mit Molekülen. a) Struktur einfacher dreiatomiger Moleküle. b) Struktur tetraedrischer und pseudo-tetraedrischer Moleküle. c) Struktur von Molekülen mit fünf Liganden. d) Struktur oktaedrischer und pseudo-oktaedrischer Moleküle.

tronenpaare untereinander bestimmt wird. Nach den Gillespie-Nyholm Regeln [116–119] zur Bestimmung der Molekülstruktur werden die Liganden und freien Elektronenpaare dabei so um ein Zentralatom angeordnet, daß sie einen möglichst großen Abstand zueinander haben. Die räumliche Struktur des Methans ist dann besonders gut zu verstehen. Die an das zentrale Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatome sind in einem tetraedrischen Methanmolekül am weitesten voneinander entfernt (siehe b) in Abbildung 2).

Im strukturell ähnlichen Wassermolekül nehmen die zwei freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms die Rolle zweier Wasserstoffatome im Methan ein (ebenfalls b) in Abbildung 2). Der im Vergleich mit dem H–C–H Winkel im Methan kleinere H–O–H Winkel im Wasser kann dann durch den größeren Raumbedarf der freien Elektronenpaare erklärt werden. Besonders gut eignet sich das VSEPR Modell zur Vorhersage der Struktur von anorganischen Komplexen. Oft kann eine Molekülstruktur auf einen platonischen Körper oder zumindest ein regelmäßiges Vieleck zurückgeführt werden. Die Abweichung von diesem idealen Körper kann dann oft durch die unterschiedliche Größe der einzelnen Liganden erklärt werden. Problematisch beim VSEPR Modell sind die starken Annahmen, die gemacht werden müssen, bevor man die Gillespie-Nyholm Regeln anwenden kann. So ist in vielen Fällen nicht klar, ob ein freies Elektronenpaar sterisch anspruchsvoll ist oder nicht. Der prominenteste Vertreter dieser schwierigen Fälle ist das  $\text{XeF}_6$  [120]. Nach der Kombination von sechs der Valenzelektronen des Xenons mit den ungepaarten Elektronen des Fluors bleibt ein Elektronenpaar am Xenonatom übrig. Geht man davon aus, daß das freie Elektronenpaar sterisch anspruchsvoll ist, gelangt man zum Schluß, daß die beste Möglichkeit darin besteht, die beiden Elektronen in eine Fläche des Oktaeders<sup>15</sup> zeigen zu lassen. Dies bedeutet eine Aufweitung zweier gegenüberliegender, von drei Fluoratomen begrenzten Flächen. Experimentell ist bekannt, daß das  $\text{XeF}_6$  eine leicht vom Oktaeder abweichende Struktur mit  $C_{3v}$  Symmetrie hat. Die Annahme vom sterisch anspruchsvollen freien Elektronenpaar ist also richtig. A priori bestand allerdings kein Grund zu dieser Annahme. Wenn man davon ausgeht, daß aus Symmetriegründen nur die  $5p$ -Orbitale des Xenons an den Bindungen zu den Fluoratomen beteiligt sind, bleiben zwei Elektronen im sphärisch symmetri-

---

<sup>15</sup>Und nicht etwa in eine Kante oder in eine Ecke.



## 2.1 Grundsätzliche Überlegungen – allgemeine Verfahren

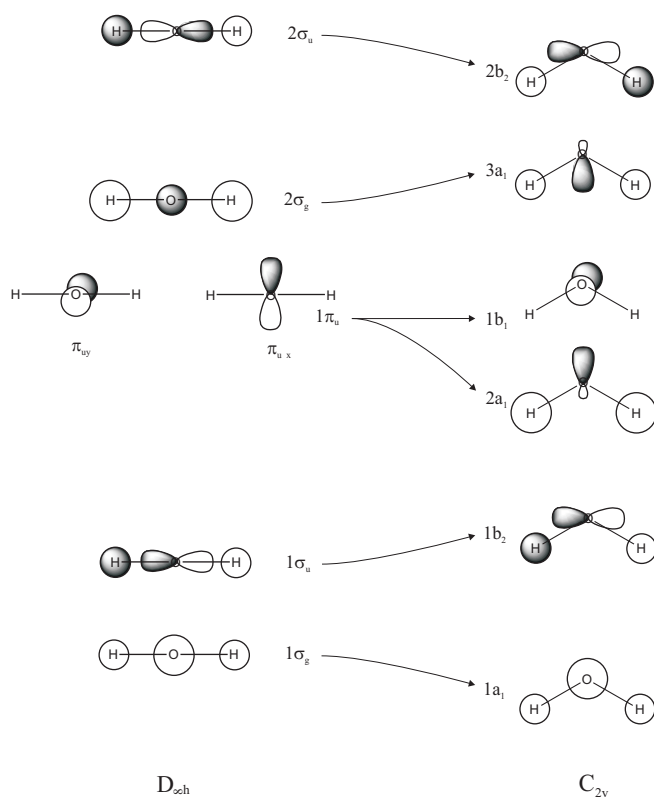


Abbildung 3: Walsh-Diagramm für lineares und gewinkeltes Wasser [121].

schen  $6s$ -Orbital zurück. Dieses Orbital sollte aus Symmetriegründen nicht sterisch aktiv sein.

Dieses und andere einfache Bindungsmodelle haben eine Schwäche, die schnell die Grenzen der Vorhersagbarkeit aufzeigt. Die in einem Molekül vorliegenden Bindungen werden beschrieben, aber im Wesentlichen nicht erklärt. Um zu erklären, warum eine Bindung zustande kommt, ist man immer auf ad-hoc Annahmen oder Analogieschlüsse angewiesen. Eine auf den physikalischen Grundlagen der Chemie basierende Berechnung würde diese Probleme ausräumen.

Ein Schritt in diese Richtung ist die Vorhersage von Molekülstrukturen mittels Molekülorbital-Diagrammen. Die qualitative MO-Struktur einfacher

Verbindungen ist aus Symmetrieüberlegungen leicht zu konstruieren. Geht man davon aus, daß für die Knüpfung einer chemischen Bindung hauptsächlich HOMO und LUMO der beiden Bindungspartner relevant sind, kann man durch Abschätzung der Änderung der MO-Energieniveaus bei einer Strukturänderung bestimmen, welche Struktur ein Molekül einnehmen wird. In Abbildung 3 ist ein solches Walsh-Diagramm [122] für lineares und gewinkeltes Wasser gezeigt. Die acht Valenzelektronen verteilen sich auf die vier energetisch tiefst liegenden Orbitale. Die Walsh-Regeln sagen die gewinkelte Struktur des Wassers korrekt voraus. Das oberste besetzte Orbital ( $1b_1$ ) ändert beim Abwinkeln seine Energie zwar nicht, dafür ist das HOMO–1 ( $2a_1$ ) energetisch abgesenkt und stabilisiert so die gewinkelte Struktur.

Seitdem quantenchemische Rechnungen durch die Verfügbarkeit von modernen Computern durchführbar geworden sind, wird versucht die Bindungsbildung und den Bindungsbruch durch elementare physikalische Vorgänge zu beschreiben. Eine Analyse der einzelnen am Gesamthamiltonoperator beteiligten Energieterme führt im Falle des Wasserstoffmolekülions  $H_2^+$  zu einem sehr detaillierten Verständnis des physikalischen Hintergrundes einer chemischen Bindung [123]. Eine solche detaillierte Analyse unter Berücksichtigung der Änderung der kinetischen und potentiellen Energie der Elektronen kann erfolgreich für zweiatomige Systeme durchgeführt werden. Für Moleküle mit mehr als zwei Atomen sind solche Untersuchungen äußerst aufwendig und nicht zur routinemäßigen Anwendung geeignet.

Viele der frühen Versuche, chemische Bindungen vor quantentheoretischem Hintergrund zu untersuchen, griffen direkt auf die Basisfunktionen zurück, in denen die Wellenfunktion entwickelt wurde. Die beiden prominentesten Vertreter dieser Art der Analyse sind die Mulliken- [124] und die Löwdin-Analyse [125]. Beide benutzen die Dichtematrix und die Überlappma-

trix um Elektronen einzelnen (atomzentrierten) Basisfunktionen und damit Atomen zuzuordnen. Die Nachteile einer basisfunktionenbasierten Methode liegen dabei auf der Hand: Je diffuser eine Basisfunktion ist, desto weiter kann die durch sie beschriebene Dichte von ihrem Atom entfernt sein. Die Zuordnung zu einem anderen Atom wäre dann naheliegender, ist aber in keinem der beiden Schemata vorgesehen. Generell gilt, je unausgewogener (und kleiner) ein Basissatz ist, desto weniger aussagekräftig sind Analysemethoden, welche alleine auf den Basisfunktionen beruhen. Aber auch eine systematische Verbesserung des Basissatzes kann zu schwer interpretierbaren Ergebnissen führen. Denn gerade große Basissätze verschärfen die oben erwähnte Problematik mit diffusen Funktionen. In Tabelle 1 ist die Mulliken-Atomladung

Basis	$q_{\text{Mulliken}}(\text{O})$	Basis	$q_{\text{Mulliken}}(\text{O})$
STO-3G	-0.357	cc-pVDZ	-0.265
3-21G	-0.651	cc-pVTZ	-0.440
6-31G	-0.706	cc-pVQZ	-0.497
6-31G(d)	-0.794	cc-pV5Z	-0.561
6-311G	-0.736	cc-pV6Z	-0.413
6-311G(d)	-0.790	aug-cc-pVDZ	-0.173
6-311G(d,p)	-0.475	aug-cc-pVTZ	-0.368
6-311++G(d,p)	-0.498	aug-cc-pVQZ	-0.596
6-311++G(2d,2p)	-0.470	aug-cc-pV5Z	-0.873
6-311++G(3d,3p)	-0.779	aug-cc-pV6Z	-0.705

Tabelle 1: Vergleich der Mulliken-Atomladung des Sauerstoffatoms in Wasser mit verschiedenen Basissätzen (B3LYP//6-31G(d)/B3LYP).

in Abhängigkeit vom Basissatz aufgetragen. Schon auf den ersten Blick erkennt man, wie stark sich die Absolutwerte der Ladungen beim Übergang von der STO-3G Minimalbasis über die (kleine) 3-21G Basis zur (größeren) 6-31G Basis ändern. Obwohl auffällt, daß beim Übergang auf die 6-311G triple- $\zeta$  Basis die Ladung leicht absinkt, scheint der Wert für die 6-311G(d) Basis fast konvergiert. Das Hinzufügen der Polarisationsfunktionen an den

Wasserstoffatomen in der 6-311G(d,p) Basis führt dann schließlich zur numerischen Katastrophe. Auch das schrittweise Vergrößern der Basis ändert dann nichts mehr an den konstant niedrigen Werten. Überraschend steigt der Wert dann bei der 6-311++G(3d,3p) Basis wieder fast auf denselben Wert, welcher für die nicht-polarisierte, nicht-diffuse 6-311G Basis erhalten wurde. Ein ähnliches Bild zeigen die Dunning-Basen. Hier steigt der Wert der Mulliken-Atomladung stetig bei Vergrößerung der Basis an. Da alle Dunning-Basen bereits Polarisationsfunktionen enthalten, gibt es keinen drastischen Sprung der Atomladung wie bei den Pople-Basen. Allerdings wird deutlich, daß bei zunehmender Größe der Basis ein immer größerer Teil der Gesamtelektronendichte durch die Basisfunktionen des Sauerstoffatoms beschrieben wird. Eine Konvergenz ist selbst bei den äußerst großen aug-cc-pVNZ Basen und der Verwendung einer hextuple- $\zeta$  Basis<sup>16</sup> nicht zu erkennen. Im Gegenteil – die Werte der beiden Rechnungen mit einer hextuple- $\zeta$  Basis lassen vermuten, daß auch hier der Wert der Atomladungen wieder zu sinken beginnt.

Neben der künstlichen Aufteilung der Elektronen zu den einzelnen Atomen sind weitere physikalische Probleme der Grund dafür, daß beide Analysen heute fast vollständig aus der aktuellen Literatur verschwunden sind. Zum einen wird die elektrische Multipolstruktur des Moleküls nicht erhalten, was bedeutet, daß das elektrische Feld, welches von den Mulliken- oder Löwdin-Atomladungen erzeugt wird, nicht dieselbe Multipolstruktur besitzt wie die Elektronendichte des Moleküls. Zum zweiten ist der Informationsgewinn durch das Zuweisen von Atomladungen eher begrenzt. Selbst die Interpretation der Polarität einer Bindung oder die Zuordnung einer Bindung zu den Kategorien ionisch oder kovalent fällt häufig schwer.

---

<sup>16</sup>Die aug-cc-pV6Z Basis beinhaltet für H<sub>2</sub>O 443 Basisfunktionen mit 698 primitiven Gaußfunktionen.

## 2.1 Grundsätzliche Überlegungen – allgemeine Verfahren

Ein sehr alter Ansatz, die Stärke chemischer Bindungen zu charakterisieren, ist die Abschätzung der Härte einer Bindung durch ihre Schwingungsfrequenz [126, 127]. Dabei geht man davon aus, daß je härter eine Bindung ist, desto größer ist die rückstellende Wirkung der Kraftkonstante. Da in quantenchemischen Rechnungen die Schwingungsfrequenzen zur Charakterisie-

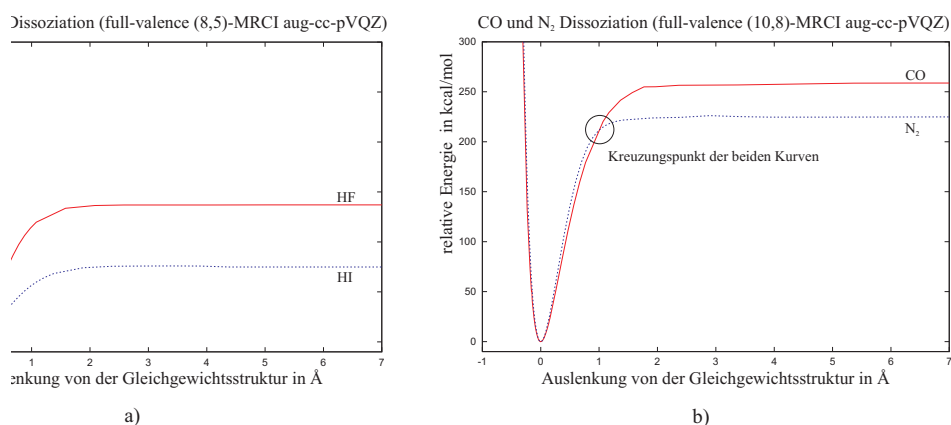


Abbildung 4: Abschätzung der Bindungsstärke durch molekulare Kraftkonstanten. a) Vergleich Dissoziationskurven von HF und HI. b) Vergleich der Dissoziationskurven von CO und N<sub>2</sub>. Beachtenswert ist die Kreuzung der beiden Kurven bei  $\sim 1$  Å.

rung des gefundenen stationären Punktes bestimmt werden, ist die gewünschte Information oft schon vorhanden. Allerdings nehmen im Regelfall alle Atome eines Moleküls an allen Molekülschwingungen teil. Oftmals sind nur qualitative Aussagen oder Symmetriezuordnungen der Schwingungen möglich. Will man eine Aussage über die Bindung zwischen zwei beliebigen Atomen in einem Molekül treffen, kann man die Matrix der Kraftkonstanten in einer Basis betrachten, welche die gewählte Bindung als eine Koordinate enthält. Obwohl in vielen Fällen die Bindungsstärke mit der Kraftkonstante korreliert, ist dies kein eindeutiger Zusammenhang. In einigen Fällen lassen sich über weite Klassen von Molekülen Analogieschlüsse ziehen [128], in anderen Fällen versagt diese Methode bereits beim Vergleich isoelektronischer Spezies. Dieses Versagen ist nicht Ausdruck einer ungenügend genauen Berechnung der

Kraftkonstanten, sondern physikalische Realität. Die Schwingungsfrequenzen und alle abgeleiteten Größen haben keine direkte Abhängigkeit von der Bindungsdissoziationsenergie eines Moleküls. So kann schon bei isoelektronischen Molekülen der Zusammenhang zusammenbrechen. Während für HF und HI (siehe a) in Abbildung 4) der Zusammenhang gilt, ist eine solche Abhängigkeit für (die ebenfalls isoelektronischen) Moleküle CO und N<sub>2</sub> nicht feststellbar (siehe b) in Abbildung 4). HF hat sowohl ein steileres Potential als auch eine höhere Dissoziationsenergie. CO hingegen hat ein flacheres Potential als N<sub>2</sub> aber eine höhere Dissoziationsenergie. Dies äußert sich auch in der Kreuzung der beiden Potentialkurven. Wann immer sich zwei Dissoziationskurven kreuzen, besteht für diese beiden Moleküle keine Korrelation zwischen den molekularen Kraftkonstanten und der Bindungsstärke. Da dies schon für isoelektronische Moleküle der Fall ist, kann bezweifelt werden, daß eine solche Methode auf eine große Anzahl von Problemen anwendbar ist.

Ein sehr eleganter Ansatz zur Diskussion chemischer Bindungen rein auf der Grundlage der elektronischen Dichte ist die QTAIM Methode von Bader [129, 130]. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, daß ausschließlich mit einer observablen Größe gearbeitet wird. So ist die Bader-Analyse prinzipiell nicht nur auf berechnete Elektronendichten, sondern auch auf experimentell gemessene Dichten anwendbar. Für die Analyse der Dichte werden in der Bader-Analyse im ersten Schritt die kritischen Punkte bestimmt. Dies sind alle Punkte, an denen die Ableitung der Dichte nach den Raumkoordinaten Null wird. Dies ist zum einen an den Kernpositionen der Fall. Es handelt sich dann um Dichtemaxima. An diesen Orten sind alle drei Eigenwerte der Matrix der zweiten Ableitungen negativ. Alle anderen kritischen Punkte haben eine besondere Bedeutung in Baders Theorie der chemischen Bindung. Kritische Punkte, an denen die Matrix der zweiten Ableitungen

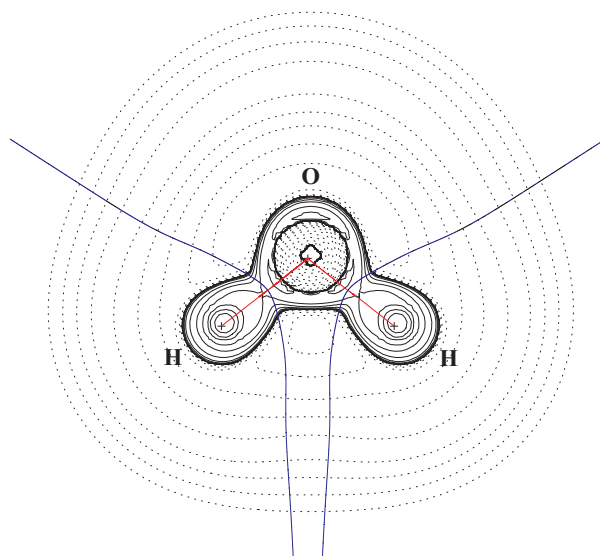


Abbildung 5: QTAIM Graph des Laplacians der Elektronendichte eines Wassermoleküls. Die Bindungspfade (rot) verbinden die Atome. Die Nullflußflächen (blau) teilen den Raum in atomare Basins. An den Schnittpunkten der Nullflußflächen und der Bindungspfade sind die bindungskritischen Punkte.

einen positiven Eigenwert hat, werden bindungskritische Punkte genannt. Die nuklearen Attraktoren – Atome – und die bindungskritischen Punkte werden durch den molekularen Gradienten verbunden. Diese Bindungspfade verkörpern die chemischen Bindungen in der QTAIM Theorie. In komplexeren Systemen kann man zwei weitere Arten von kritischen Punkten finden: In zyklischen Systemen können ringkritische Punkte auftauchen, Punkte an denen zwei Eigenwerte der Hessematrix der Elektronendichte positiv sind. In Käfigsystemen kann es außerdem noch zu käfigkritischen Punkten kommen, hier sind alle Eigenwerte der Hessematrix der Elektronendichte negativ. Eine besondere Stärke der Bader-Theorie ist die rigorose Aufteilung des Raumes in atomare Basins. An jedem Punkt zeigt der Gradient der Dichte in Richtung des stärksten lokalen Attraktors. Die Menge aller Punkte, deren Gradienten zu einem bestimmten Attraktor zeigen, formen ein atomares Basin, welches durch Nullflußflächen von anderen Basins getrennt ist. Atomare Ladungen

können nun durch Integration der Elektronendichte innerhalb dieser Basins berechnet werden.

Die wahrscheinlich am weitesten verbreitete Methode zur Analyse von chemischen Bindungen ist die maßgeblich von Weinhold entwickelte NBO Theorie [131]. Um die *natural bonding orbitals* zu erhalten, wird in einem ersten Schritt die Dichtematrix blockweise diagonalisiert. Dies führt zu den *pre natural atomic orbitals*, welche dann untereinander orthogonalisiert werden und so die *natural atomic orbitals* (NAO) liefern. Diese Prozedur, da von der Dichtematrix abgeleitet, garantiert, daß eine schrittweise Vergrößerung des Basissatzes zur Konvergenz der NAOs führt. Im zweiten Schritt wird die erhaltene Dichtematrix analysiert und gemäß der Nichtdiagonalelemente eingeteilt. Zuerst werden NAOs mit hohen Besetzungszahlen gesucht, diese werden dann als *core*- beziehungsweise *lone-pair*-Orbitale bezeichnet und aus der Dichtematrix entfernt. Danach wird die Dichtematrix für alle Paare von Atomen blockweise, jetzt in Blöcken aus je zwei Atomen, diagonalisiert, um die NBOs für die einzelnen Bindungen zu identifizieren. Falls Dreizentrenbindungen vorliegen, kann die Dichtematrix auch innerhalb der Dreierblöcke untersucht werden, um NBOs für diesen Bindungstyp zu finden. In Abbildung 6 sind die kanonischen Orbitale des Wassers im Vergleich zu den Natural Bonding Orbitals aufgetragen. Obwohl auch die kanonischen Orbitale die Bindungssituation klar wiedergeben – das core 1s Orbital des Sauerstoffs (**A**) ist nichtbindend, und es existieren zwei besetzte Orbitale, die bezüglich der beiden Sauerstoff-Wasserstoff Bindungen bindend sind (**B**) und (**C**) – ist die Form durch die delokalisierte räumliche Struktur wenig intuitiv. Auch bei den Natural Bonding Orbitals ist das core 1s Orbital des Sauerstoffs nichtbindend. Die beiden Sauerstoff-Wasserstoff Bindungen (**B**) und (**C**) sind jetzt hingegen lokalisiert und entsprechen damit dem üblichen,



## 2.1 Grundsätzliche Überlegungen – allgemeine Verfahren

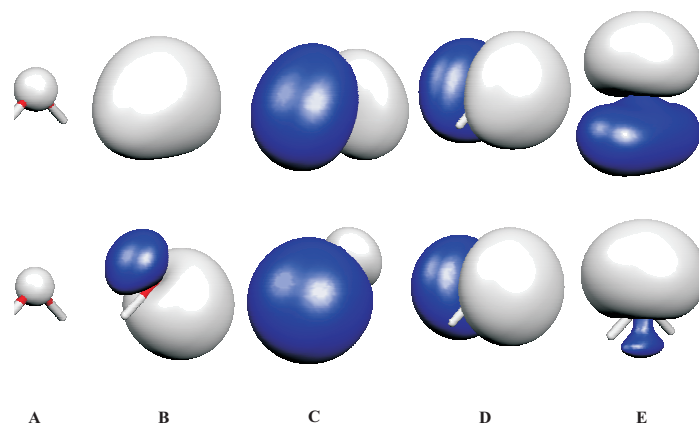


Abbildung 6: Gegenüberstellung der besetzten kanonischen Molekülorbitale a) und der besetzten Natural Bonding Orbitals b) des Wassers.

in der Lehre vermittelten Bild von  $sp^n$ -Hybridorbitalen. Die beiden lone-pair Orbitale (**D**) und (**E**) ändern ihre Form nur wenig. Die aus der Natural Po-

Basis	$q_{\text{NPA}}(\text{O})$	Basis	$q_{\text{NPA}}(\text{O})$
STO-3G	-0.386	cc-pVDZ	-0.889
3-21G	-0.827	cc-pVTZ	-0.902
6-31G	-0.923	cc-pVQZ	-0.918
6-31G(d)	-0.931	cc-pV5Z	-0.912
6-311G	-0.862	cc-pV6Z	-0.915
6-311G(d)	-0.865	aug-cc-pVDZ	-0.957
6-311G(d,p)	-0.877	aug-cc-pVTZ	-0.922
6-311++G(d,p)	-0.912	aug-cc-pVQZ	-0.925
6-311++G(2d,2p)	-0.920	aug-cc-pV5Z	-0.912
6-311++G(3d,3p)	-0.921	aug-cc-pV6Z	-0.913

Tabelle 2: Vergleich der Natural-Population-Analysis-Atomladung des Sauerstoffatoms in Wasser mit verschiedenen Basissätzen (B3LYP//6-31G(d)/B3LYP).

pulation Analysis berechneten atomaren Ladungen für das Sauerstoffatom in  $\text{H}_2\text{O}$  sind in Tabelle 2 gegeben. Mit Ausnahme der äußerst kleinen Minimalbasis STO-3G sind die Werte insgesamt sehr stabil gegen Veränderungen in der Basis. Während bei den Pople-Basen erst spät Konvergenz zu beobachten

## 2 EINLEITUNG – DIE CHEMISCHE BINDUNG

---

ist<sup>17</sup>, verändern sich die Werte bei Verwendung der korrelationskonsistenten Dunning-Basen ab quadruple- $\zeta$  Qualität nur noch wenig. Auch hier ist zu bemerken, daß diffuse Funktionen wie im Fall der aug-cc-pVNZ Basen die Konvergenz verlangsamen.

---

<sup>17</sup>Leider existieren keine Pople-Basissätze mit quadruple- $\zeta$  Qualität.

## 2.2 Die Energiepartitionierungsanalyse – EPA

Eine weitere Möglichkeit, eine chemische Bindung zu charakterisieren, ist die Analyse der einzelnen Energiebeiträge [83–85, 132, 133], die zur Bildung der Bindung führen. Diese Aufteilung kommt der intuitiven Vorstellung einer chemischen Bindung sehr nahe. Im Allgemeinen wird zwischen den Grenzfällen der kovalenten und der ionischen Bindung unterschieden.

Unter einer kovalenten Bindung wird allgemein eine chemische Bindung verstanden, welche aus der Mischung der Orbitale der an der Bindung beteiligten Atome oder Moleküle entsteht. Eine ionische Bindung wird hingegen meist als eine chemische Bindung verstanden, welche durch klassische elektrostatische Anziehung zwischen gegensätzlichen Punktladungen entsteht.

Obwohl diese einfache Sicht auf die Natur der chemischen Bindung weder im Experiment noch in der Theorie stringent entwickelt werden kann, ist es möglich, durch eine Aufteilung der Dissoziationsenergie in verschiedene Einzelbeiträge diesem Konzept sehr nahe zu kommen. Da keine reale chemische Bindung einem dieser beiden Extremfälle entspricht, müssen Kriterien entwickelt werden, welche es ermöglichen, einzelne chemische Bindungen in das traditionelle Konzept einzubetten, ohne sich auf stark vereinfachende ad-hoc Annahmen zu stützen.

Ziel der Energieanalyse ist es, den Prozess der Bindungsbildung in mehreren Schritten nachzubilden. Dazu wird, ausgehend von den Wellenfunktionen der noch getrennten Moleküle A und B, das System in einer Reihe von Transformationen zum Gesamtmolekül A–B aufgebaut.

Im Zentrum der hier verwendeten und in Abbildung 7 schematisch dargestellten EPA Methode [91, 92], welche sich auf die Arbeiten von Morokuma [86–90] und Ziegler [83–85] stützt, steht die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  zwischen zwei Fragmenten A und B. Addiert man zu dieser Wechsel-

wirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  die Präparationsenergie  $\Delta E_{\text{prep}}$ , welche notwendig ist, um die Fragmente A und B in die Geometrie (siehe Abbildung 7a – oben) und den elektronischen Zustand (siehe Abbildung 7a – unten), welchen die beiden Fragmente im Molekül A–B haben, zu bringen, gelangt man zur Dissoziationsenergie  $-D_e$ :

$$-D_e = \Delta E_{\text{int}} + \Delta E_{\text{prep}}$$

Die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  setzt sich aus drei Termen zusammen:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}}$$

Im ersten Schritt werden die Elektronendichten der beiden Fragmente A und B in der Geometrie des Moleküls A–B überlagert (siehe Abbildung 7b). Aus dieser quasiklassischen Dichte wird dann die quasiklassische Coulombwechselwirkung  $\Delta E_{\text{elstat}}$  berechnet. Die erhaltene Elektronendichte verletzt das Pauli-Verbot. Durch die direkte Superposition der Dichten ist nicht sichergestellt, daß nicht zwei Elektronen desselben Spins den gleichen Raumbereich belegen. Im folgenden Schritt werden deshalb die Orbitale antisymmetriert und renormiert (siehe Abbildung 7c). Die resultierende Energiedifferenz ist der  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  Term. Im letzten Schritt werden dann die Molekülorbitale in einem SCF-Verfahren relaxiert, dabei dürfen nun die Orbitale der beiden Fragmente mischen und ihre optimale Form annehmen (siehe Abbildung 7d.). Der energetische Unterschied ist der Term der Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$ . Dieser Orbitalterm kann weiter in seine Bestandteile aufgespalten werden. Die Separation der Beiträge der Orbitale aus den einzelnen irreduziblen Darstellungen des Moleküls erlaubt eine getrennte Diskussion der Orbitalwechselwirkung in beispielsweise  $\sigma$ -,  $\pi$ - oder  $\delta$ -Symmetrie.

Die beiden stabilisierenden Terme der elektrostatischen Wechselwirkung  $\Delta E_{\text{elstat}}$  und der Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  können dazu benutzt werden,

## 2.2 Die Energiepartitionierungsanalyse – EPA

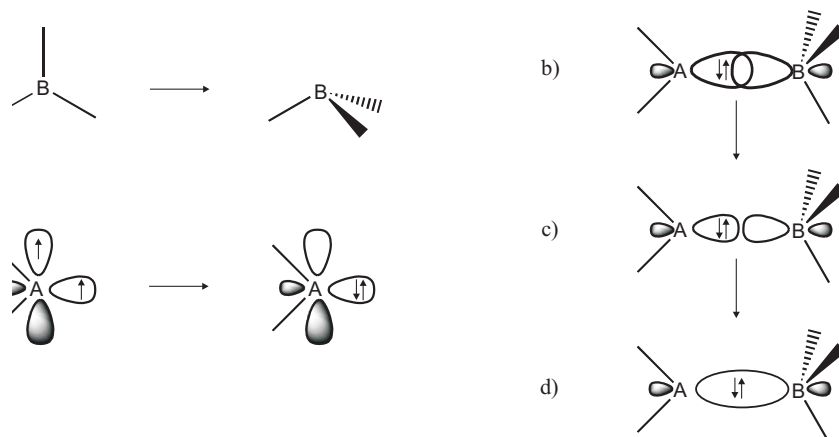


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Energiepartitionierungsanalyse.

Basis	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{Pauli}}$	$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	$\Delta E_{\text{orb}}^a$	$a_1^b$	$e_1^b$
SZ	-137.82	120.69	-89.34 (34.6%)	-169.17 (65.4%)	-164.46 (97.2%)	-4.71 (2.3%)
DZ	-114.92	214.04	-156.16 (47.5%)	-156.16 (52.5%)	-161.64 (93.5%)	-11.16 (6.5%)
DZP	-112.72	206.92	-129.80 (40.6%)	-189.84 (59.4%)	-176.28 (92.9%)	-13.56 (7.1%)
TZP	-114.73	202.43	-131.63 (41.5%)	-185.53 (58.5%)	-175.80 (94.8%)	-9.73 (5.2%)
TZ2P	-114.86	202.48	-131.40 (41.4%)	-185.95 (58.6%)	-175.87 (94.6%)	-10.07 (5.4%)
QZ4P	-114.88	203.16	-133.34 (41.9%)	-184.70 (58.1%)	-173.91 (94.2%)	-10.79 (5.8%)

Tabelle 3: Vergleich der Energiepartitionierungsanalyse von Ethan (gestaffelte Konformation; aus zwei  $\text{CH}_3$  Fragmenten) mit verschiedenen Basissätzen. (BP86//BP86/QZ4P), alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

<sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

die Bindung in kovalente ( $\Delta E_{\text{orb}}$ ) und elektrostatische Beiträge ( $\Delta E_{\text{elstat}}$ ) aufzuteilen. Da allerdings der  $\Delta E_{\text{elstat}}$  Term eine quasiklassische Wechselwirkung zwischen allen beteiligten Ladungsverteilungen darstellt und keine klassische ionische Wechselwirkung zwischen Punktladungen, muß in Kauf genommen werden, daß selbst Verbindungen, welche als rein kovalent betrachtet werden, einen großen Teil ihrer Bindungsenergie aus diesem Term schöpfen. In Tabelle 3 ist die EPA von Ethan in Abhängigkeit vom gewählten Basissatz gezeigt. Obwohl man formal bei der Wechselwirkung zweier  $\text{CH}_3$  Radikale von einer rein kovalenten Bindung ausgehen würde, ist der Anteil der quasiklassischen

## 2 EINLEITUNG – DIE CHEMISCHE BINDUNG

---

Basis	$\Delta E_{\text{err}}$	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{Pauli}}$	$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	$\Delta E_{\text{orb}}^a$
SZ	<0.01	-24.63	0.12	-5.98 (24.2%)	-18.77 (75.8%)
DZ	0.07	-20.20	2.15	-8.32 (37.2%)	-14.03 (62.8%)
DZP	0.07	-20.38	2.15	-8.32 (36.9%)	-14.21 (63.1%)
TZP	0.30	-20.55	1.99	-8.44 (37.4%)	-14.10 (62.6%)
TZ2P	0.30	-20.55	1.99	-8.44 (37.4%)	-14.10 (62.6%)
QZ4P	0.34	-20.53	2.08	-8.61 (38.1%)	-14.01 (61.9%)

Tabelle 4: Vergleich der Energiepartitionierungsanalyse von  $\text{Li}_2$  (aus zwei Fragmenten  $\text{Li}^\cdot$ ) mit verschiedenen Basissätzen. (BP86//BP86/QZ4P), alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Durch die Wahl der Fragmente ist der  $\Delta E_{\text{prep}}$  Term immer exakt null. <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

Elektrostatik mit 38.1% zu mehr als einem Drittel für die Bindungsbildung verantwortlich. Betrachtet man die Einzelbeiträge zum Orbitalterm, erkennt man, daß 94.2% der Wechselwirkung aus einer irreduziblen Darstellung kommen, welche zu einer  $\sigma$ -Symmetrie gehören. Man kann gut sehen, daß sich bereits ab dem TZP Niveau keine signifikanten Änderungen mehr ergeben. Das BP86 Funktional konvergiert mit größeren Basissätzen.

Eine weitere Komplikation betrifft die Implementierung der Energiepartitionierungsanalyse im ADF Programmpaket. Für den Fall eines oder mehrerer offenschaliger Fragmente ist die Verwendung der unrestricted Kohn-Sham Dichte mit dem gegenwärtig verfügbaren Programm nicht möglich. Es muß zuerst eine sphärisch symmetrische Dichte berechnet werden, welche dann für die Analyse in den korrekten Spinzustand gebracht wird [92, 134]. Dies bedeutet auch, daß der Referenzzustand des offenschaligen Fragments nicht selbstkonsistent und die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  fehlerhaft ist. Zur Illustration ist in Tabelle 4 eine Analyse der Bindung zweier  $\text{Li}^\cdot$  Fragmente im  $\text{Li}_2$  Molekül aufgeführt. Der Fehler ist im  $\Delta E_{\text{err}}$  Term angegeben. Er kann durch Differenzbildung aus der Dissoziationsenergie, der Wechselwirkungsenergie und der Präparationsenergie berechnet werden. Die wahre Präparationsenergie kann durch direkte Berechnung der Anregung erhalten werden. Da

## 2.2 Die Energiepartitionierungsanalyse – EPA

---

Term	Ethan	Ethen	Ethin
$\Delta E_{\text{int}}$	-114.7	-191.0	-280.5
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	203.1	284.5	256.4
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-133.0	-183.2	-148.0
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-184.8	-292.2	-388.9
$\Delta E_{\text{prep}}$	19.8	8.6	26.9
$\Delta E_{\text{err}}$	1.7	4.2	7.7
$\Delta E(= -D_e)$	-93.2	-178.2	-245.9
$\frac{\Delta E_{\text{err}}}{e^-}$	0.85	1.05	1.28

Tabelle 5: Vergleich der Energiepartitionierungsanalyse von Ethan, Ethen und Ethin (BP86//BP86/QZ4P). Alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. In der letzten Zeile ist der Fehler  $\Delta E_{\text{err}}$  pro ungepaartem Elektron der Fragmente angegeben.

weder eine Präparation in eine andere Geometrie noch einen anderen elektronischen Zustand erfolgt sind, ist der  $\Delta E_{\text{prep}}$  Term exakt null. Aus der Tabelle geht eindeutig hervor, daß der Fehler in der Beschreibung des Zustands des Lithiumradikals nur einen marginalen Effekt auf die Analyse der chemischen Bindung hat. Schon ab TZP Niveau ändern sich die einzelnen Energiebeiträge kaum noch. Insgesamt ist auch in diesem Fall eine gute Konvergenz bei Vergrößerung des Basissatzes zu beobachten. Der Beitrag des Fehlers ist mit maximal  $0.34 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , im Vergleich zur Gesamtwechselwirkungsenergie, sehr niedrig. Da der Fehler aber mit der Anzahl der ungepaarten Elektronen in der Analyse skaliert, können auch größere Werte erreicht werden. In Tabelle 5 ist die EPA für Ethan, Ethen und Ethin dargestellt. Bei der Zerlegung des Ethans in zwei  $\text{CH}_3$ -Radikale ist der Fehler mit  $1.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , beziehungsweise mit  $0.85 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  pro ungepaartem Elektron relativ klein. Im Fall des Ethans, für die Analyse in zwei Fragmente mit je zwei ungepaarten Elektronen aufgespalten, ist der Gesamtfehler mit  $4.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  etwas größer. Auch der Fehler pro ungepaartem Elektron ist jetzt auf  $1.05 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  gestiegen. Bei der Analyse des Ethins ist der Fehler wegen der

sechs ungepaarten Elektronen mit  $7.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  am größten. Pro ungepaartem Elektron beträgt der Fehler nun  $1.28 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Beachtenswert ist die Tatsache, daß nicht nur der Gesamtfehler mit der Zahl der ungepaarten Elektronen ansteigt, sondern auch der Fehler pro ungepaartem Elektron größer wird, wenn in einem System mehr ungepaarte Elektronen vorliegen.

Für die Analyse der einzelnen Energiebeiträge zu einer chemischen Bindung ist es von größter Wichtigkeit, daß das gewählte Niveau der Theorie den elektronischen Zustand der untersuchten Spezies korrekt beschreibt. Ebenso ist Vorsicht bei der Wahl der Fragmente geboten. Ein ausgewähltes Beispiel ist in Tabelle 6 gegeben. Die hier untersuchte Bindung zwischen  $\text{OH}^-$  und  $\text{H}^+$  in  $\text{H}_2\text{O}$  ist besonders problematisch. Zunächst ist zu bemerken, daß die Wahl der Fragmente zwar naheliegend, aber für die Beschreibung der Elektronendichte besonders schwierig ist. Das  $\text{H}^+$  Fragment hat selbst keine Elektronendichte. Dadurch ist zum einen der  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  Term in der Analyse immer exakt null. Zum anderen wird der Orbitalterm  $\Delta E_{\text{orb}}$  stark durch die Polarisation der Elektronendichte des  $\text{OH}^-$  Fragmentes hin zum  $\text{H}^+$  Fragment bestimmt. Es ist nicht möglich, diese Effekte der Polarisation von der Stabilisierung durch die Donierung des Elektronenpaares in das freie  $1s$  Orbital des  $\text{H}^+$  Fragmentes zu trennen. Problematisch ist ebenfalls die hier unausweichliche Reduktion des Problems auf die Punktgruppe  $C_s$ . Obwohl das Wassermolekül der Punktgruppe  $C_{2v}$  zuzuordnen ist, ergibt die Kombination des  $\text{OH}^-$  Fragmentes mit  $C_{\infty v}$  Symmetrie mit dem  $\text{H}^+$  Fragment mit  $R^3$  Symmetrie in der gewinkelten Struktur des Wassers eine Reduktion auf  $C_s$  Symmetrie. Das einzige gemeinsame Symmetrieelement, welches erhalten bleibt, ist die Spiegelebene, in der alle drei Atome liegen. In dieser Symmetrie ist keine Separation von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Beiträgen in der betrachteten Bindung möglich, da die  $\pi$ -Beiträge in der Ebene in der irreduziblen Darstellung  $a'$ , die  $\pi$ -Beiträge



## 2.2 Die Energiepartitionierungsanalyse – EPA

Basis	$\Delta E_{\text{int}}$	$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	$\Delta E_{\text{orb}}^a$	$a'^b$	$a''^b$
SZ	-575.49	-322.75 (56.1%)	-252.74 (43.9%)	-252.74 (100%)	0.0 (0%)
DZ	-406.52	-271.83 (66.9%)	-134.69 (33.1%)	-131.10 (97.3%)	-3.60 (2.7%)
DZP	-410.30	-249.47 (60.8%)	-160.83 (39.2%)	-148.37 (92.3%)	-12.46 (7.7%)
TZP	-402.27	-241.14 (59.9%)	-161.14 (40.1%)	-146.48 (90.9%)	-14.66 (9.1%)
TZ2P	-402.82	-239.18 (59.4%)	-163.64 (40.6%)	-148.69 (90.9%)	-14.95 (9.1%)
QZ4P	-396.84	-221.67 (55.9%)	-175.17 (44.1%)	-156.78 (89.5%)	-18.39 (10.5%)

Tabelle 6: Vergleich der Energiepartitionierungsanalyse von Wasser (aus den Fragmenten  $\text{H}^+$  und  $\text{OH}^-$ ) mit verschiedenen Basissätzen. (BP86//BP86/QZ4P), alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Durch die Wahl der Fragmente ist der  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  Term immer exakt null. <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

senkrecht zur Molekülebene aber in der irreduziblen Darstellung  $a''$  liegen. Obwohl in diesem Molekül kein  $\pi$ -Beitrag zu erwarten ist, zeigt die Größe des  $a''$  Beitrags in Tabelle 6 den hohen Anteil der Polarisierung an der Bindungsbildung. Ein ähnlich hoher Anteil ist in der irreduziblen Darstellung  $a'$  zu erwarten. In der irreduziblen Darstellung  $a'$  sind die  $\sigma$ -Beiträge zur Bindung mit den Beiträgen der Polarisierung vermischt. Zu der bereits erwähnten Problematik der Wahl der Fragmente kommt in diesem Fall hinzu, daß die Elektronendichte des sehr diffusen  $\text{OH}^-$  Anions vom gewählten Niveau der Theorie nur unzureichend beschrieben wird. Dies führt dazu, daß selbst im Falle der quadruple- $\zeta$  Basis noch keine Konvergenz zu erkennen ist.



---

## 3 Ergebnisse und Diskussion

*The fact is, there has been a split of chemistry into two schools since the intrusion of the Arrhenic faith, rather it should be said, the addition of a new class of worker into our profession—people without knowledge of the laboratory arts and with sufficient mathematics at their command to be led astray by curvilinear agreements; without the ability to criticise, still less of giving any chemical interpretation. The fact is, the physical chemists never use their eyes and are most lamentably lacking in chemical culture. It is essential to cast out from our midst, root and branch, this physical element and return to our laboratories.*

HENRY E. ARMSTRONG, (1848–1937), 1936

### 3.1 Die chemische Bindung zwischen Metall und Ligand

Die chemische Bindung zwischen einem oder mehreren zentralen Metallatomen und seinen Liganden ist schon seit langem Gegenstand der Forschung. Dabei stehen das Verständnis und die Interpretation der Bindungssituation im Vordergrund.

Eines der erfolgreichsten Konzepte der Chemie ist die Beschreibung der chemischen Bindung durch die Unterscheidung von kovalenten und ionischen Anteilen. In vielen Modellen zur Beschreibung von chemischen Bindungen wird diese Separation verwendet.

#### 3.1.1 Eisenbispentazol im Vergleich mit Ferrocen

Ferrocen (siehe Abbildung 8) ist der wahrscheinlich bekannteste Vertreter der sogenannten Sandwichkomplexe. Die beiden Cyclopentadienylringe ko-

ordinieren jeweils fünffach mit dem zentralen Eisenatom. Ersetzt man nun jede CH-Einheit der Cyclopentadienylringe durch eine (isobale) N-Einheit, gelangt man zum Eisenbispentazol in dem das zentrale Eisenatom durch zwei  $N_5$ -Ringe  $\eta^5$ -koordiniert wird. Obwohl das Eisenbispentazol energetisch wesentlich höher liegt als das erst kürzlich erstmals synthetisierte, zum Eisenpentacarbonyl  $Fe(CO)_5$  isoelektronische  $Fe(N_2)_5$  ist es durch starke Metall-Ligand Wechselwirkungen stabilisiert. Sowohl das 1H-Pentazol  $N_5H$  als auch das Pentazolanion  $N_5^-$  wurden schon früher mit quantenchemischen Rechnungen untersucht [135–143]. Sogar einige Metallkomplexe des  $N_5^-$  Liganden wie das  $Li(\eta^5 - N_5)$  [142] und Komplexe der Form  $TM(CO)_3(\eta^5 - N_5)$  (mit  $TM = Fe^+, Mn, Cr^-$ ) waren bereits Gegenstand früherer Berechnungen [143].

Abbildung 8 zeigt die optimierten Geometrien der in dieser Arbeit berechneten Moleküle. Im Gegensatz zu Ferrocen ist beim Eisenbispentazol die Konformation mit  $D_{5d}$  Symmetrie, also mit gestaffelt stehenden Pentazolringen, das Gleichgewichtskonformer. Das andere Konformer ist ein Übergangszustand ( $i=1$ ), welcher zwei identische Minima mit  $D_{5d}$  Symmetrie verbindet. Die Barriere für diese Drehung um die  $C_5$ -Achse beträgt weniger als  $0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Es liegt also freie Drehbarkeit vor. Die Fe–N Bindungslängen im  $Fe(\eta^5 - N_5)_2$  betragen  $2.019 \text{ \AA}$ . Im Vergleich dazu sind die Fe–N Bindungslängen im  $Fe(N_2)_5$  mit  $1.859 \text{ \AA}$  und  $1.840 \text{ \AA}$  wesentlich kürzer. Diese Tatsache sollte nicht zu der Schlußfolgerung verleiten, daß die Fe–N Wechselwirkungen im  $Fe(N_2)_5$  stärker seien als im  $Fe(\eta^5 - N_5)_2$ . Dies wird im Folgenden noch gezeigt.

Vergleicht man die N–N Abstände im freien  $N_5^-$  Molekül ( $1.334 \text{ \AA}$ ) mit den N–N Abständen der beiden Pentazolliganden im  $Fe(\eta^5 - N_5)_2$  ( $1.373 \text{ \AA}$ ), stellt man eine deutliche Verkürzung fest, die auf die starke Wechselwirkung der Liganden mit dem Metallzentrum im Komplex hindeutet.

### 3.1 Die chemische Bindung zwischen Metall und Ligand

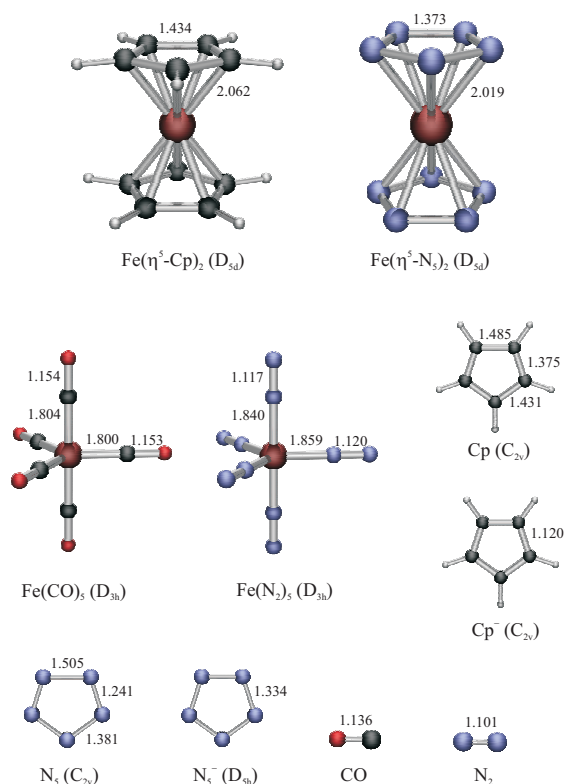


Abbildung 8: Struktur von  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und  $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$

Ebenfalls in Abbildung 8 zu sehen sind die optimierten Geometrien des Ferrocens und des Eisenpentacarbonyls, welche auch experimentell seit langem bekannt sind. Die berechnete Bindungslänge für die Fe–C Bindung im Ferrocen, sind mit  $2.059 \text{ \AA}$  in guter Übereinstimmung mit dem experimentell durch Gasphasen Elektronenbeugung ermittelten Wert von  $2.064 \text{ \AA}$  [144,145]. Ebenso sind die berechneten Bindungslängen für die C–C Bindung mit  $1.435 \text{ \AA}$  nur unwesentlich kürzer als die experimentell gemessenen  $1.440 \text{ \AA}$ . Die Rotationsbarriere für die Rotation um die  $\text{C}_5$ -Achse liegt mit  $1.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  genau im Bereich des experimentellen Wertes ( $0.9 \pm 0.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Daraus läßt sich schließen, daß auch die berechneten Geometriedaten für das  $\text{Fe}(\eta^5 - \text{N}_5)_2$  verläßlich sein sollten.

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

	Reaktion		CCSD(T)	Experiment
1	$\text{Fe}(3d^6 4s^2) ^5D + 2\text{N}_5 \longrightarrow \text{Fe}(\text{N}_5)_2$		-143.5	
2	$\text{Fe}(3d^6 4s^2) ^5D + 2\text{Cp} \longrightarrow \text{FeCp}_2$		-174.8	$-158 \pm 2$
3	$\text{Fe}^{2+}(3d^6) ^5D + 2\text{N}_5^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{N}_5)_2$		-452.0	
4	$\text{Fe}^{2+}(3d^6) ^5D + 2\text{Cp}^- \longrightarrow \text{FeCp}_2$		-633.7	$-635 \pm 15$
5	$\text{Fe}(3d^6 4s^2) ^5D + 5\text{CO} \longrightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5$		-139.9	-147.4
6	$\text{Fe}(3d^6 4s^2) ^5D + 5\text{N}_2 \longrightarrow \text{Fe}(\text{N}_2)_5$		-205.4	
7	$\text{Fe}(\text{N}_5)_2 \longrightarrow \text{Fe}(\text{N}_2)_5$		-218.3	
8	$\text{Fe}(\text{N}_5)_2 \longrightarrow \text{Fe}(3d^6 4s^2) ^5D + 5\text{N}_2$		-218.3	
9	$\text{Fe}(\text{N}_5)_2 + 5\text{CO} \longrightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5 + 5\text{N}_2$		-358.2	

Tabelle 7: Berechnete Reaktionsenergien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  zur Stabilität von  $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$  (CCSD(T)/cc-pVDZ,ECP10MDF, weitere Werte in [146]). Einzelne Testrechnungen mit dem aug-cc-pVTZ Basissatz führen zu sehr ähnlichen Werten.

Um die Stabilität des Eisenbispentazols abschätzen zu können, können die berechneten Dissoziationsenergien aus Tabelle 7 herangezogen werden. Die Reaktionen verlaufen in der gezeigten Richtung alle exotherm. Reaktion 1 zeigt die homolytische Bindungsspaltung von  $\text{Fe}(\eta^5 - \text{N}_5)_2$  in die neutralen Fragmente Fe und zwei  $\text{N}_5$  Ringe in ihrem jeweiligen elektronischen Grundzustand. Das im Grundzustand Jahn-Teller verzerrte  $\text{N}_5$  ist in Abbildung 8 gezeigt. Auf dem benutzten Niveau ergibt die Rechnung eine Bindungsenergie von  $143.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , also einer durchschnittlichen Bindungsenergie von  $71.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  pro gebundenem  $\text{N}_5$  Ring. Diese Bindungsenergie ist wesentlich höher als die Bindungen im  $\text{Fe}(\text{N}_2)_5$ . In diesem Molekül sind die einzelnen  $\text{N}_2$  Moleküle mit einer durchschnittlichen Bindungsenergie von  $43.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  wesentlich schwächer gebunden. Dies ist ein Hinweis darauf, daß, falls es gelingen sollte,  $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$  trotz des relativ hohen Energiegehalts zu synthetisieren, es stabiler als  $\text{Fe}(\text{N}_2)_5$  gegen Dissoziation sein könnte. Um die quantitative Genauigkeit der Methode abzuschätzen, wurde auch die Dissoziation von Ferrocen berechnet, da für dieses System experimentelle Daten verfügbar sind. Da dieses System von prinzipiellem Interesse sowohl für die

experimentelle als auch für die theoretische Chemie ist, liegt eine Fülle von theoretischen Vergleichswerten vor. Im Vergleich mit anderen Berechnungen ( $156 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  [147],  $158 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  [148]) bzw. dem experimentellen Wert ( $158 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ist unser Wert von  $174.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  zu hoch. Da die Bindungssituation im  $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$  von ähnlicher Natur ist, ist zu erwarten, daß die Bindungsenergie des  $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$  um denselben Betrag zu hoch berechnet wird (siehe zum Vergleich die DFT Werte in [146]). Auch berechnet wurden die Dissoziationsenergien für die heterolytischen Spaltungen der beiden Sandwichverbindungen (Reaktionen 3 und 4). Auch hier sind für das Ferrocensystem ein experimenteller Wert und mehrere theoretische Werte verfügbar. Im Vergleich mit den theoretischen Werten ( $628 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  [147],  $655 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  [149] bzw.  $663 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  [148]) und dem experimentellen Wert ( $635 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ist der hier berechnete Wert um einen minimalen Betrag zu niedrig. Derselbe Fehler von etwa  $2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  kann auch für das Bispentazolsystem erwartet werden. Ebenfalls berechnet wurden die Zerfallsreaktionen von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Fe}(\text{N}_2)_5$  (Reaktionen 5 und 6) sowie die direkte Umwandlung des Eisenbispentazols in das Isomere  $\text{Fe}(\text{N}_2)_5$  (Reaktion 7), der Zerfall des Eisenbispentazols in Eisen und Stickstoff (Reaktion 8) und die Reaktion des  $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$  mit Kohlenmonoxid (Reaktion 9). Im Vergleich mit dem experimentell erhaltenen Wert von  $147 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  [150, 151] liegt der berechnete Wert etwas zu niedrig. Der direkte Vergleich durch die Isomerisierungsreaktion (Reaktion 7) zeigt den höheren Energiegehalt des Eisenbispentazols. Allerdings stammt hier die gewonnene Energie aus der Formung der N–N Bindungen der Stickstoffmoleküle im  $\text{Fe}(\text{N}_2)_5$  und nicht aus der Fe-Ligand Wechselwirkung – diese ist im  $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$  größer. Dass es sich beim Eisenbispentazol um ein Hochenergie-Molekül handelt, kann man sehr gut an Reaktion 8 erkennen. Hier liefert der Zerfall des  $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$  in die stabilsten

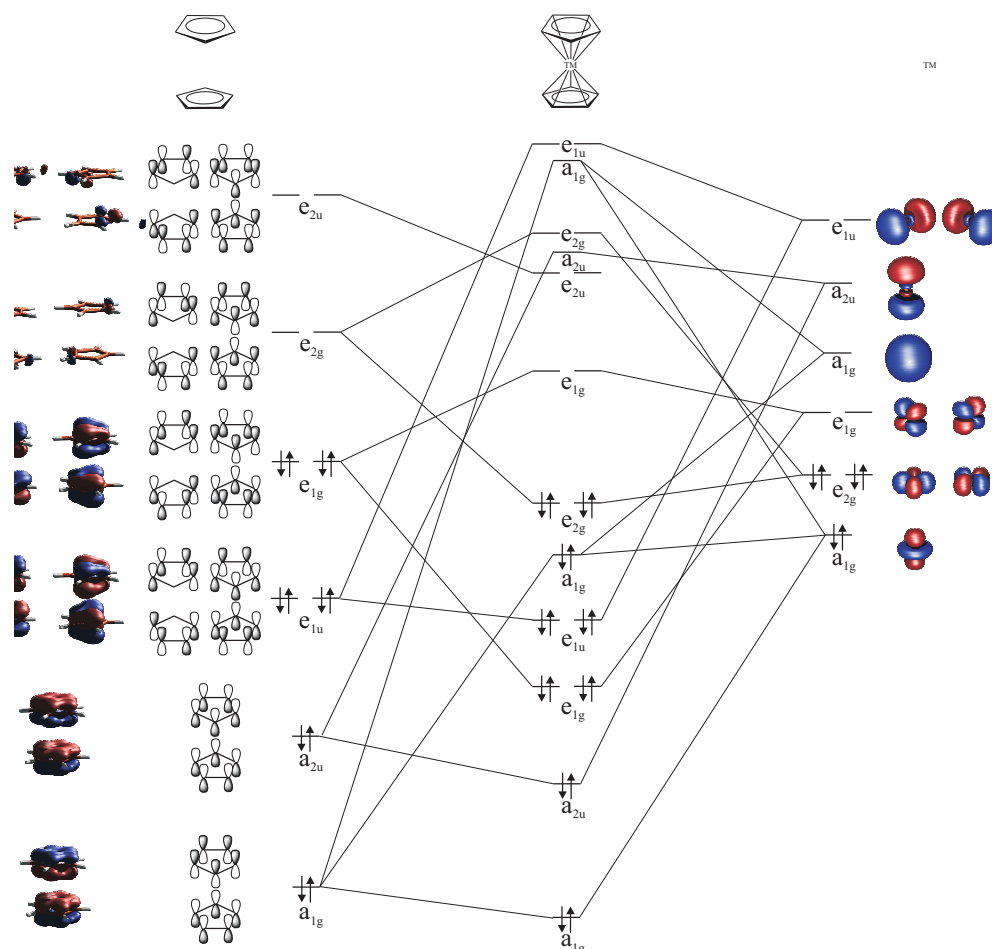


Abbildung 9: Orbitalkorrelation in Sandwichkomplexen mit den Fragmenten  $2 \cdot E_5^-$  und TM.

Produkte, Eisen und Stickstoff,  $218.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Auch eine Ligandenaustauschreaktion (Reaktion 9), in der die  $N_5$ -Liganden durch Kohlenmonoxid ausgetauscht werden und zu Stickstoff zerfallen, läuft stark exotherm ab und liefert  $358.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Um die Bindung im  $Fe(N_5)_2$  zu verstehen, wurde eine Energiepartitionierungsanalyse durchgeführt. In Abbildung 9 ist ein Orbitalkorrelationsdiagramm für Ferrocen dargestellt. Dargestellt wird die Wechselwirkung der einzelnen Orbitale der Fragmente  $Fe^{2+}$  und  $2Cp^-$ . Obwohl sowohl Ferrocen als



### 3.1 Die chemische Bindung zwischen Metall und Ligand

Term	FeCp <sub>2</sub>	Fe(N <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
$\Delta E_{\text{int}}$	-893.3	-706.7
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	272.2	244.0
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-598.0 (51.3%)	-492.6 (51.8%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-567.2 (48.7%)	-458.1 (48.2%)
$a_{1g}^b(\sigma)$	-48.5 (8.5%)	-40.6 (8.1%)
$a_{2g}^b$	0.0	0.0
$e_{1g}^b(\pi)$	-367.2 (64.7%)	-285.4 (65.5%)
$e_{2g}^b(\delta)$	-46.1 (8.1%)	-44.7 (8.0%)
$a_{1u}^b$	0.0	0.0
$a_{2u}^b$	-28.2 (5.0%)	-22.3 (4.8%)
$e_{1u}^b(\pi)$	-61.1 (10.8%)	-44.5 (10.6%)
$e_{2u}^b(\delta)$	-16.4 (2.9%)	-20.6 (2.9%)

Tabelle 8: EPA von FeCp<sub>2</sub> und Fe(N<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (BP86/TZ2P), alle Energien in kcal · mol<sup>-1</sup>. <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

auch Eisenbispentazol in neutrale Fragmente dissoziieren, ist eine Diskussion der Bindung anhand von geladenen Fragmenten vorzuziehen. Die Cyclopentadienylanionen haben im Grundzustand dieselbe Symmetrie wie die beiden Cp-Ringe im Ferrocen, die neutralen Cp-Ringe hingegen sind Jahn-Teller verzerrt und haben die fünfzählige Drehachse verloren.

Betrachtet man die Ergebnisse der Energiepartitionierungsanalyse (EPA, siehe Tabelle 8) zunächst für Ferrocen, so ist festzustellen, daß Fe<sup>2+</sup> und 2Cp<sup>-</sup> stark miteinander wechselwirken. Die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  beträgt -893 kcal · mol<sup>-1</sup>. Während die Pauliabstoßung  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  nur 272.2 kcal · mol<sup>-1</sup> beträgt, sind die anziehenden Beiträge  $\Delta E_{\text{elstat}} = -598.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta E_{\text{orb}} = -567.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  in der Summe wesentlich größer, so daß es zu einer Bindung kommt. Da  $\Delta E_{\text{elstat}}$  und  $\Delta E_{\text{orb}}$  mit 51.3 % und 48.7% der gesamten anziehenden Wechselwirkungsenergie fast gleich groß sind, kann man davon sprechen, daß die Bindung zwischen Fe<sup>2+</sup> und 2Cp<sup>-</sup> aus in etwa gleich großen elektrostatischen und kovalenten Anteilen besteht. Wie aus

der Literatur erwartet, ist der  $e_{1g}$  Term (die  $\pi$ -Donierung von  $\text{Cp}^-$  zu  $\text{Fe}^{2+}$ ) mit 64.7% der Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  am stärksten. Der zweitgrößte Beitrag kommt mit 10.8% aus der  $\pi$ -Donierung von  $\text{Cp}^-$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  in der irreduziblen Darstellung  $e_{1u}$ . Im Gegensatz zu dem vorher erwähnten  $\pi$ -Term stammen diese Beiträge aus der Donierung in die  $p(\pi)$ -Orbitale des Eisens. Auch die Donierung in die  $p(\pi)$ -Orbitale des Eisens, in der irreduziblen Darstellung  $a_{2u}$ , ist mit einem Anteil von 5.0% eher klein. Die d-Orbitale des Eisens sind also wichtigere Akzeptororbitale als die p-Orbitale.

Eine ganz ähnliche Bindungssituation zeigt sich für das Eisenbis-pentazol. Die Wechselwirkungsenergie ist mit  $-706.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , wie erwartet, geringer als in Ferrocen. Die Absolutwerte aller Einzelbeiträge sind zwar kleiner, jedoch stehen sie im gleichen Verhältnis wie im Falle des Ferrocens. Der Orbitalterm trägt zu 48.2% zu den attraktiven Wechselwirkungen bei. Auch hier stammt der größte Beitrag zur Orbitalwechselwirkung aus der Ligand  $\rightarrow$  Fe Donierung in der irreduziblen Darstellung  $e_{1g}$ .

Im Korrelationsdiagramm (siehe Abbildung 9) sieht man gut wie es zu diesen Wechselwirkungen kommt. Die vier Elektronen in der  $a_{1g}$ -Symmetrie werden nur durch Mischung mit dem leeren 4s Orbital des Eisens, welches kein wichtiges Akzeptororbital ist, stabilisiert. Die Stabilisierung in den irreduziblen Darstellungen  $a_{2u}$  und  $e_{1u}$  stammt aus der Wechselwirkung mit den energetisch hoch liegenden p-Orbitalen des Eisens. Auch die Rückdonierung in der  $e_{2g}$ -Symmetrie ist nicht besonders stark, da das Eisen formal eine stark positive Ladung besitzt. Damit bleibt nur der  $e_{1g}$ -Term übrig. Aus ihm stammt der größte Beitrag zur Bindungsbildung.

In Abbildung 10 ist ein Vergleich der Molekülorbitale des Ferrocens mit den Molekülorbitalen des Eisenbis-pentazols gezeigt. Das HOMO und LUMO beider Spezies gleichen sich in den meisten Details. Das gleiche gilt auch

### 3.1 Die chemische Bindung zwischen Metall und Ligand

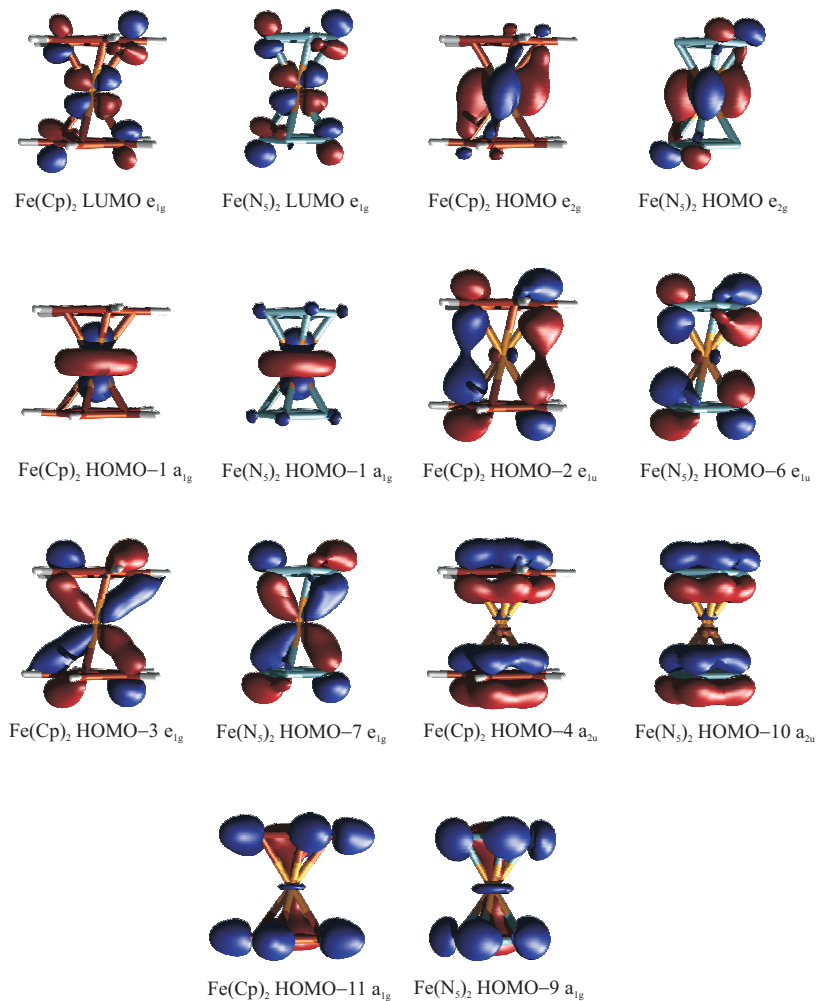


Abbildung 10: Vergleich der Form der Orbitale von Ferrocen und Eisenbis-pentazol.

für das HOMO-1. Wie aus dem Korrelationsdiagramm erwartet, zeigt es einen hohen Anteil des Eisen- $d_{z^2}$ -Orbitals. Das HOMO-2 des Ferrocens und das HOMO-6 des Eisenbis-pentazols zeigen sehr schön die erwartete Form des  $e_{1g}$ -Orbitals. Der kleine Anteil des  $p(\pi)$ -Akzeptororbitals korreliert gut mit der oben gemachten Beobachtung, daß die Donierung in die d-Orbitale wichtiger ist, als die Donierung in die p-Orbitale. HOMO-3 des Ferrocens und HOMO-7 des Eisenbis-pentazols sind die Orbitale, welche am meisten

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

zur Stabilisierung des Orbitalterms beitragen. Diese Orbitale haben große Koeffizienten am Eisen und die Bindung zu den Liganden ist gut erkennbar. Die beiden  $a_{2u}$  beziehungsweise  $a_{1g}$  Orbitale haben im Eisenbispentazol, im Vergleich mit Ferrocen, ihre energetische Reihenfolge vertauscht. Die nicht gezeigten Molekülorbitale des Eisenbispentazols (HOMO-2 bis HOMO-5 und HOMO-8) sind lone-pair Orbitale der Stickstoffatome. Diese Orbitale tragen nicht zur Metall-Ligandbindung bei.

### 3.1.2 $\pi$ -gebundene Sandwichverbindungen - $[\text{Fe}(\eta^5 - \text{E}_5)_2]$ und $[\text{Fe} - \text{Cp}(\eta^5 - \text{E}_5)]$ ( $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ )

Ausgehend von den Erkenntnissen des vorhergehenden Kapitels wurde der Fokus der Untersuchungen nun auf Verbindungen der Form  $[\text{Fe}(\eta^5 - \text{E}_5)_2]$  ( $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) ausgeweitet. Seit geraumer Zeit sind auch Übergangsmetall-Sandwichkomplexe mit  $\pi$ -heterozyklischen Liganden bekannt. Der erste Vertreter dieser neuen Verbindungsklasse, bei dem alle CH-Einheiten durch ein Gruppe-15-Element ersetzt wurden, war ein von Rheingold et.al. synthetisierter Tripledecker-Komplex mit einer  $\eta^4$ -gebundenen cyclo-As<sub>5</sub> Einheit [152]. Den ersten echten  $\eta^5$ -koordinierenden Tripledecker-Komplex konnte Scherer einige Jahre später darstellen [153]. Kurz darauf gelangen der gleichen Gruppe in kurzer Folge die ersten Synthesen der Sandwich-Komplexe  $\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5 - \text{P}_5)$  [154, 155] und  $\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5 - \text{As}_5)$  [156]. Der erste dieser beiden Sandwich Komplexe war bereits Gegenstand theoretischer Untersuchungen [157, 158]. Allerdings kam dabei lediglich ein einfaches semiempirisches Verfahren zum Einsatz.

Molekül	Symmetrie	Zustand	Fe – E	Fe – X <sup>a</sup>	E – E	i <sup>b</sup>	E <sub>rel</sub>
Fe(Cp) <sub>2</sub>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A' <sub>1</sub>	2.059	1.658	1.435	0	0.0
Fe(Cp) <sub>2</sub>	D <sub>5d</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	2.062	1.663	1.434	1	1.1
Fe(N <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A' <sub>1</sub>	2.011	1.636	1.375	1	0.0
Fe(N <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	D <sub>5d</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	2.019	1.647	1.373	0	-0.1
Fe(P <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A' <sub>1</sub>	2.490	1.688	2.153	0	0.0
Fe(P <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	D <sub>5d</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	2.513	1.726	2.148	1	3.5
Fe(As <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A' <sub>1</sub>	2.671	1.722	2.401	1	0.0
Fe(As <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	D <sub>5d</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	2.657	1.697	2.404	0	-0.1
Fe(Sb <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A' <sub>1</sub>	2.979	1.792	2.798	1	0.0
Fe(Sb <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	D <sub>5d</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	2.979	1.787	2.802	0	-4.1

Tabelle 9: Berechnete Bindungslängen (in Å) und relative Energien (in kcal·mol<sup>-1</sup>) der Komplexe Fe(E<sub>5</sub>)<sub>2</sub> mit E = CH, N, P, As, Sb (BP86/TZ2P). <sup>a</sup>X ist der Mittelpunkt des E<sub>5</sub>-Ringes. <sup>b</sup>i ist die Anzahl der imaginären Frequenzen.

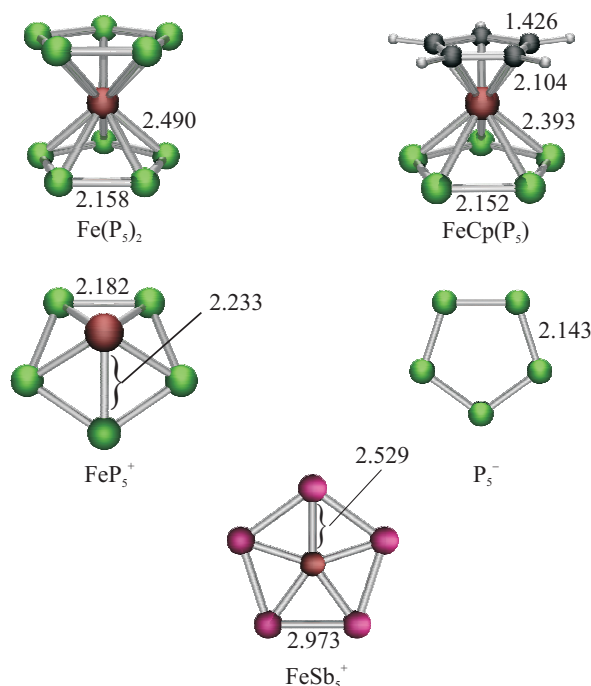


Abbildung 11: Berechnete Geometrien der Phosphorspezies  $\text{Fe}(\text{P}_5)_2$ ,  $\text{FeCp}(\text{P}_5)$ ,  $\text{Fe}(\text{P}_5)^+$ ,  $\text{P}_5^-$  sowie  $\text{Fe}(\text{Sb}_5)^+$  (TZ2P/BP86, Bindungslängen in Å).

In Tabelle 9 sind die wichtigsten geometrischen Daten der untersuchten Komplexe der Form  $\text{Fe}(\eta^5\text{-E}_5)_2$  ( $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) aufgeführt. Die wichtigsten Daten der Fragmente, in welche die untersuchten Komplexe zerfallen, sind in Tabelle 10 gegeben. Zur Illustration sind die untersuchten Phosphorspezies  $\text{Fe}(\text{P}_5)_2$ ,  $\text{FeCp}(\text{P}_5)$ ,  $\text{Fe}(\text{P}_5)^+$  und  $\text{P}_5^-$  sowie  $\text{Fe}(\text{Sb}_5)^+$  in Abbildung 11 dargestellt. Die Strukturen der Komplexe und Fragmente der anderen Gruppe-15-Elemente sind sehr ähnlich und wurden deshalb nicht gesondert abgebildet. Eine Ausnahme stellt das  $\text{Fe}(\text{Sb}_5)^+$  dar. Die Gleichgewichtsgeometrie aller Fragmente  $\text{Fe}(\eta^5\text{-E}_5)^+$  ( $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}$ ) ist pyramidal. Das  $\text{Fe}(\text{Sb}_5)^+$  hingegen hat eine planare Struktur mit  $\text{D}_{5h}$ -Symmetrie.

Für die Komplexe wurden Grundzustandsgeometrien mit unterschiedlicher Symmetrie erhalten. Die  $\text{E}_5$ -Liganden in den Komplexen  $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{As}_5)_2$

### 3.1 Die chemische Bindung zwischen Metall und Ligand

Molekül	Symmetrie	Zustand	Fe – E	Fe – X <sup>a</sup>	E – E	i <sup>b</sup>
Fe(Cp) <sup>+</sup>	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	1.997	1.578	1.439	0
Fe(N <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	1.885	1.458	1.404	0
Fe(P <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2.233	1.242	2.182	0
Fe(As <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2.357	1.084	2.461	0
Fe(Sb <sub>5</sub> ) <sup>+</sup>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	2.522	0	2.968	0
Cp <sup>-</sup>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> '			1.419	0
cyclo – N <sub>5</sub> <sup>-</sup>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> '			1.335	0
cyclo – P <sub>5</sub> <sup>-</sup>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> '			2.143	0
cyclo – As <sub>5</sub> <sup>-</sup>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> '			2.399	0
cyclo – Sb <sub>5</sub> <sup>-</sup>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> '			2.795	0

Tabelle 10: Berechnete Bindungslängen (in Å) der Fragmente Fe(E<sub>5</sub>)<sup>+</sup> und E<sub>5</sub><sup>-</sup> mit E = CH, N, P, As, Sb (BP86/TZ2P). <sup>a</sup>X ist der Mittelpunkt des E<sub>5</sub>-Ringes. <sup>b</sup>i ist die Anzahl der imaginären Frequenzen.

und Fe(Sb<sub>5</sub>)<sub>2</sub> haben eine gestaffelte Konformation. Im Ferrocen und im Fe(P<sub>5</sub>)<sub>2</sub> haben die Liganden eine ekliptische Konformation. Die Rotationsbarrieren für die Umwandlung der gestaffelten Isomere mit D<sub>5d</sub>-Symmetrie in die ekliptischen Isomere mit D<sub>5h</sub>-Symmetrie sind äußerst klein. Die beiden größten Barrieren wurden für Fe(P<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (3.5 kcal · mol<sup>-1</sup>) und für Fe(Sb<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (4.1 kcal · mol<sup>-1</sup>) gefunden.

Die berechneten Strukturdaten für die Komplexe FeCp(E<sub>5</sub>) sind in Tabelle 11 zusammengestellt. Alle Komplexe haben eine ekliptische Grundzustandsgeometrie mit C<sub>5v</sub>-Symmetrie. Im Vergleich mit den Komplexen der Form Fe(E<sub>5</sub>)<sub>2</sub> werden für E = P, As und Sb die Fe–C Bindungen länger und die Fe–E Bindungen kürzer. Für E = N ist das nicht der Fall. Dies läßt ver-

Molekül	Symmetrie	Zustand	Fe – C	Fe – E	Fe – X <sub>Cp</sub> <sup>a</sup>	Fe – X <sub>E<sub>5</sub></sub> <sup>b</sup>	E – E	C – C	i <sup>c</sup>
FeCp(N <sub>5</sub> )	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	2.056	2.021	1.657	1.648	1.376	1.431	0
FeCp(P <sub>5</sub> )	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	2.104	2.393	1.717	1.542	2.152	1.429	0
FeCp(As <sub>5</sub> )	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	2.093	2.578	1.704	1.568	2.406	1.429	0
FeCp(Sb <sub>5</sub> )	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub> '	2.089	2.847	1.699	1.571	2.792	1.429	0

Tabelle 11: Berechnete Bindungslängen (in Å) der Komplexe FeCp(E<sub>5</sub>) mit E = CH, N, P, As, Sb (BP86/TZ2P). <sup>a</sup>X<sub>Cp</sub> ist der Mittelpunkt des Cp-Ringes. <sup>b</sup>X<sub>E<sub>5</sub></sub> ist der Mittelpunkt des E<sub>5</sub>-Ringes. <sup>c</sup>i ist die Anzahl der imaginären Frequenzen.

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

muten, daß der Cp-Ligand die Fe–E<sub>5</sub> Bindung für E = P, As und Sb stärkt und für E = N schwächt.

Um die Stärke der Fe–E<sub>5</sub>-Bindung zu untersuchen wurden einige Modellreaktionen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 aufgeführt. Interessanterweise ist der Cp<sup>−</sup>-Ring im heteroleptischen Komplex FeCp(N<sub>5</sub>) stärker gebunden als im Ferrocen selbst. Die Stärke der Bindung läßt dann zwar schnell mit steigender Ordnungszahl des Gruppe-15-Elementes nach, bleibt aber immer größer als bei allen homoleptischen Komplexen (mit der Ausnahme von Ferrocen). Weiterhin ist bemerkenswert, daß das P<sub>5</sub><sup>−</sup>-Fragment ungewöhnlich stark an den FeCp<sup>+</sup>-Rest bindet. Abschließend kann noch bemerkt werden, daß die Bindungsenergie der homoleptischen Komplexe Fe(E<sub>5</sub>)<sub>2</sub> immer niedriger ist, als für die heteroleptischen Komplexe FeCp(E<sub>5</sub>). Die einzige Ausnahme sind die Stickstoffkomplexe Fe(N<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und FeCp(N<sub>5</sub>). Dies zeigt deutlich, daß der Austausch einer E<sub>5</sub>-Einheit durch einen Cp-Ring, die Fe–E<sub>5</sub>-Bindung für E = P, As, und Sb stärkt, aber für E = N schwächt. Dies ist in Übereinstimmung mit der weiter oben getroffenen Vermutung.

Um direkt die Eisen–Ligand-Bindung untersuchen zu können wurde, im Gegensatz zum vorigen Kapitel, ein anderes Analyseschema ausgewählt. Um Eisenbis-pentazol und Ferrocen vergleichen zu können war es ausreichend die Komplexe in das zentrale Eisenatom und die Liganden aufzuspalten. Um

	CH	N	P	As	Sb
Fe(E <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> + E <sub>5</sub> <sup>−</sup> → Fe(E <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	-234.8	-184.9	-171.5	-160.5	-118.8
	(-231.3)	(-183.6)	(-170.7)	(-160.2)	(-118.7)
Fe(E <sub>5</sub> ) <sup>+</sup> + Cp <sup>−</sup> → FeCp(E <sub>5</sub> )	„	-288.7	-220.4	-213.6	-190.7
		(-283.7)	(-216.4)	(-209.8)	(-181.1)
FeCp <sup>+</sup> + E <sub>5</sub> <sup>−</sup> → FeCp(E <sub>5</sub> )	„	-158.4	-209.4	-197.9	-182.2
		(-157.8)	(-207.6)	(-196.6)	(-181.1)

Tabelle 12: Berechnete Reaktionsenergien der Komplexe der Form Fe(E<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und FeCp(E<sub>5</sub>) mit E = CH, N, P, As, Sb (BP86/TZ2P, alle Energien in kcal · mol<sup>−1</sup>, ZPE-korrigierte Werte in Klammern).



### 3.1 Die chemische Bindung zwischen Metall und Ligand

Term	E=CH	E = N	E = P	E = As	E = Sb
$\Delta E_{\text{int}}$	-237.6	-198.0	-199.5	-183.8	-165.1
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	172.4	149.7	190.2	221.6	220.8
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-238.5 (58.2%)	-184.3 (53.0%)	-207.3 (53.2%)	-223.1 (55.0%)	-205.1 (53.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-171.5 (41.8%)	-163.4 (47.0%)	-182.5 (46.9%)	-182.3 (45.0%)	-180.9 (46.9%)
$a_1^b(\sigma)$	-25.0 (14.6%)	-22.4 (13.7%)	-28.1 (15.4%)	-29.1 (16.0%)	-35.7 (19.7%)
$a_2$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$e_1^b(\pi)$	-109.3 (63.8%)	-106.1 (65.0%)	-120.7 (66.1%)	-123.7 (67.8%)	-125.6 (69.4%)
$e_2^b(\delta)$	-37.1 (21.6%)	-34.9 (21.3%)	-33.7 (18.5%)	-29.6 (16.2%)	-19.6 (10.8%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	2.8	13.1	28.0	23.3	46.3
$\Delta E(= -D_e)$	-234.8	-184.9	-171.5	-160.5	-118.8

Tabelle 13: EPA von  $\text{Fe}(\text{E}_5)_2$  (mit den Fragmenten  $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$  und  $\text{E}_5^-$ , BP86/TZ2P), alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

<sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

jetzt Komplexe der Form  $\text{Fe}(\text{E}_5)_2$  mit Komplexen der Form  $\text{FeCp}(\text{E}_5)$  vergleichen zu können, wird jetzt ein einzelner Ligand abgespalten und mit dem verbleibenden Fragment  $\text{FeCp}^+$  beziehungsweise  $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$  verglichen. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der Analyse für die Komplexe  $\text{Fe}(\text{E}_5)_2$  aufgeführt. Man bemerkt sofort, daß die Wechselwirkungsenergie des Stickstoffkomplexes  $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$  und des Phosphorkomplexes  $\text{Fe}(\text{P}_5)_2$  fast identisch sind. Der eigentliche Unterschied in den Stabilitäten stammt von der Präparationsenergie. Sie ist für den Phosphorkomplex mehr als doppelt so hoch. Die attraktiven Wechselwirkungen stammen in allen Komplexen zu fast gleichen Teilen aus der quasiklassischen elektrostatischen Anziehung  $\Delta E_{\text{elstat}}$  und dem Orbitalterm  $\Delta E_{\text{orb}}$ . Letzterer Term ist dabei aber immer etwas größer. Im Ferrocen ist der Orbitalterm, mit einem Anteil von 58.2%, sogar klar dominierend. Der größte Anteil der Orbitalwechselwirkung stammt aus dem  $e_1$ -Term. Dies ist die  $\pi$ -Donierung vom  $\text{E}_5^-$ -Liganden in das  $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$ -Fragment. Die  $\delta$ -Rückbindung in der  $e_2$ -Symmetrie ist der zweitstärkste Faktor bei der Bindungsbildung. Im Gegensatz zur  $\pi$ -Hinbindung, welche bei allen betrachteten Komplexen gleich stark bleibt, fällt der Einfluß der  $\delta$ -Wechselwirkung stark ab.

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Term	E = N	E = P	E = As	E = Sb
$\Delta E_{\text{int}}$	-164.5	-214.7	-202.3	-186.3
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	151.1	195.3	152.0	128.3
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-177.2 (56.1%)	-223.3 (54.5%)	-196.6 (55.5%)	-165.2 (52.5%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-138.5 (43.0%)	-186.7 (45.5%)	-157.7 (44.5%)	-149.3 (47.5%)
$a_1^b(\sigma)$	-18.9 (13.7%)	-25.3 (13.6%)	-23.6 (15.0%)	-32.6 (21.8%)
$a_2$	0.0	0.0	0.0	0.0
$e_1^b(\pi)$	-72.5 (52.3%)	-98.4 (52.7%)	-89.2 (56.5%)	-88.8 (59.5%)
$e_2^b(\delta)$	-47.1 (34.0%)	-63.0 (33.7%)	-45.0 (28.5%)	-27.9 (18.7%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	6.2	5.3	4.4	4.1
$\Delta E(= -D_e)$	-158.3	-209.4	-197.9	-182.2

Tabelle 14: EPA von  $\text{FeCp}(\text{E}_5)$  (mit den Fragmenten  $\text{FeCp}^+$  und  $\text{E}_5^-$ , BP86/TZ2P), alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

Im  $\text{Fe}(\text{Sb}_5)_2$  macht dieser Term nur noch 10.8% des gesamten Orbitalterms aus.

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der Energiepartitionierungsanalyse für die Komplexe  $\text{FeCp}(\text{E}_5)$  mit den Fragmenten  $\text{FeCp}^+$  und  $\text{E}_5^-$  aufgeführt. Entsprechend sind in Tabelle 15 Die Ergebnisse der Energiepartitionierungsanalyse für die Komplexe  $\text{FeCp}(\text{E}_5)$  mit den Fragmenten  $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$  und  $\text{Cp}^-$  gegeben. Der Vergleich mit den homoleptischen Komplexen in Tabelle 13 zeigt die Unterschiede deutlich auf. Der Stickstoffring  $\text{E}_5^-$  ist im heteroleptischen Komplex  $\text{FeCp}(\text{N}_5)$  schwächer gebunden als im homoleptischen  $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$ . Für die anderen Gruppe-15 Elemente gilt dies nicht. Die  $\text{E}_5^-$  Liganden (mit  $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) sind in den Komplexen  $\text{FeCp}(\text{E}_5)$  durchweg stärker gebunden als in den homoleptischen Analoga  $\text{Fe}(\text{E}_5)_2$ . Der größte Teil der Stabilisierung fehlt in der  $e_1$ -Symmetrie. Von vormals  $-106.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  bleiben im heteroleptischen Komplex  $\text{FeCp}(\text{N}_5)$  noch  $-72.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  übrig. Der Grund für diesen Unterschied ist die niedrigere Elektronegativität des Stickstoffs im Vergleich mit einer CH-Gruppe. Dies führt zu einer schwächeren Donierung aus den  $e_1$ -Orbitalen des  $\text{N}_5^-$ -Fragmentes in die symmetrieäquivalenten Orbitale des

### 3.1 Die chemische Bindung zwischen Metall und Ligand

Term	E = N	E = P	E = As	E = Sb
$\Delta E_{\text{int}}$	-298.6	-232.3	-228.1	-223.1
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	179.5	222.0	241.4	267.8
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-257.8 (53.0%)	-255.7 (56.3%)	-265.3 (56.5%)	-278.3 (56.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-220.3 (46.1%)	-198.6 (43.7%)	-204.1 (43.5%)	-212.6 (43.3%)
$a_1^b(\sigma)$	-28.9 (13.1%)	-30.4 (15.3%)	-33.0 (16.2%)	-35.3 (16.6%)
$a_2$	0.0	0.0	0.0	0.0
$e_1^b(\pi)$	-159.2 (72.3%)	-144.9 (73.0%)	-144.6 (70.8%)	-150.2 (70.6%)
$e_2^b(\delta)$	-32.2 (14.6%)	-23.3 (11.7%)	-26.5 (13.0%)	-27.2 (12.8%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	9.9	11.9	14.5	32.5
$\Delta E(= -D_e)$	-288.8	-220.4	-213.6	-190.6

Tabelle 15: EPA von  $\text{FeCp}(\text{E}_5)$  (mit den Fragmenten  $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$  und  $\text{Cp}^-$ , BP86/TZ2P), alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

$\text{FeCp}^+$  (im Vergleich mit  $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$ ).

Der Vergleich von Tabelle 14 mit Tabelle 15 zeigt nur geringe Unterschiede zwischen der Bindung der  $\text{E}_5^-$ -Fragmente an  $\text{FeCp}^+$  und der Bindung des  $\text{Cp}^-$ -Fragments an  $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$ . Die  $\text{Cp}^-$ -Fragmente sind durchweg stärker an den  $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$ -Rest gebunden als die entsprechenden  $\text{E}_5^-$  Fragmente an die  $\text{FeCp}^+$ -Reste. Ebenso ist der Anteil der  $\pi$ -Wechselwirkung in der  $e_1$ -Symmetrie an der Bindung der  $\text{E}_5^-$ -Fragmente an den  $\text{FeCp}^+$ -Rest wesentlich kleiner als bei der Bindung des  $\text{Cp}^-$  an die  $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$ -Reste:  $-98.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (52.7%) für  $\text{P}_5^-$  an  $\text{FeCp}^+$  beziehungsweise  $-144.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (73.0%) für  $\text{Cp}^-$  an  $\text{Fe}(\text{P}_5)^+$ . Im Gegenzug ist die  $\delta$ -Rückbindung in der  $e_2$ -Symmetrie dann kleiner:  $-63.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (33.7%) für  $\text{P}_5^-$  an  $\text{FeCp}^+$  beziehungsweise  $-23.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (11.7%) für  $\text{Cp}^-$  an  $\text{Fe}(\text{P}_5)^+$ . Auch diese Trends korrelieren gut mit den Elektronegativitäten der Gruppe-15-Elemente.

### 3.1.3 $\delta$ -gebundene Sandwichverbindungen - $[\text{Ti}(\eta^5\text{-E}_5)_2]^{2-}$ ( $\text{E} = \text{CH, N, P, As, Sb}$ )

Analog zu den bereits diskutierten Verbindungen des Typs  $\text{Fe}(\text{E}_5)_2$  mit  $\text{E} = \text{CH, N, P, As}$  und  $\text{Sb}$  sind auch hierzu isoelektronische Komplexe der Form  $[\text{Ti}(\text{E}_5)_2]^{2-}$  (ebenfalls mit  $\text{E} = \text{CH, N, P, As}$  und  $\text{Sb}$ ) vorstellbar. Obwohl Übergangsmetallkomplexe mit einem einzigen  $\eta^5$ -gebundenen cyclo- $\text{E}_5$  Liganden (mit  $\text{E} = \text{P}$  und  $\text{As}$ ) seit längerem bekannt sind, ist erst kürzlich der erste homoleptische Komplex der Form  $[\text{Ti}(\text{P}_5)_2]^{2-}$  durch eine Kristallstrukturanalyse nachgewiesen worden [159]. In der Arbeit von [159] wurden auch Berechnungen der elektronischen Struktur des  $[\text{Ti}(\text{P}_5)_2]^{2-}$  berichtet und der Versuch einer Deutung der Bindungsverhältnisse unternommen. An dieser Stelle sollen die Bindungsverhältnisse der Komplexe der Form  $[\text{Ti}(\text{E}_5)_2]^{2-}$  noch einmal mit einer quantitativen Methode beleuchtet werden.

Die Geometrien der Komplexe  $[\text{Ti}(\text{E}_5)_2]^{2-}$  (mit  $\text{E} = \text{CH, N, P, As}$  und  $\text{Sb}$ ) wurden sowohl für die ekliptischen Isomere mit  $D_{5h}$  Symmetrie als auch für die gestaffelten Isomere mit  $D_{5d}$  Symmetrie, jeweils im Singulett- als auch im Triplett-Zustand optimiert. In Tabelle 16 sind die erhaltenen Bindungsabstände und relativen Energien aufgeführt. In Abbildung 12 sind die

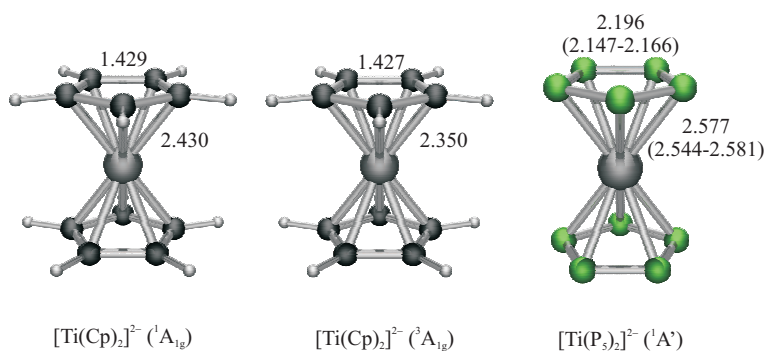


Abbildung 12: Berechnete Geometrien des niedrigsten Singulett- und Triplett-Zustands des  $[\text{Ti}(\text{Cp})_2]^{2-}$  sowie des Singulett-Grundzustands des  $[\text{Ti}(\text{P}_5)_2]^{2-}$  (TZ2P/BP86, Bindungslängen in Å).

### 3.1 Die chemische Bindung zwischen Metall und Ligand

Molekül	Symmetrie	Zustand	Ti – E	Ti – X <sup>a</sup>	E – E	i <sup>b</sup>	E <sub>rel</sub>
[Ti(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A' <sub>1</sub>	2.280	1.912	1.460	0	0.0
[Ti(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	D <sub>5d</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	2.287	1.921	1.459	1	1.9
[Ti(Cp) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	D <sub>5d</sub>	<sup>3</sup> A <sub>1g</sub>	2.350	2.018	1.427	1	-27.0
[Ti(N <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A' <sub>1</sub>	2.145	1.781	1.405	0	0.0
[Ti(N <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	D <sub>5d</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	2.150	1.788	1.404	1	0.9
[Ti(N <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	C <sub>2v</sub>	<sup>3</sup> A <sub>1</sub>	2.225		1.365	0	24.9
			2.279		1.393		
			2.313		1.418		
[Ti(P <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A' <sub>1</sub>	2.577	1.775	2.196	0	0.0
[Ti(P <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	D <sub>5d</sub>	<sup>1</sup> A' <sub>1</sub>	2.620	1.847	2.185	1	5.2
[Ti(P <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	C <sub>2v</sub>	<sup>3</sup> A' <sub>1</sub>	2.720		2.168	0	46.8
			2.641		2.197		
			2.773		2.217		
[Ti(As <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A' <sub>1</sub>	2.802	1.878	2.445	0	0.0
[Ti(As <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	D <sub>5d</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	2.774	1.834	2.447	1	7.6
[Ti(Sb <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	D <sub>5h</sub>	<sup>1</sup> A' <sub>1</sub>	3.089	1.929	2.837	0	0.0
[Ti(Sb <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	D <sub>5d</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1g</sub>	3.087	1.926	2.837	1	9.0
[Ti(Cp)] <sup>-</sup>	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2.333	1.991	1.429	0	
[Ti(N <sub>5</sub> )] <sup>-</sup>	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2.004	1.894	1.376	0	
[Ti(P <sub>5</sub> )] <sup>-</sup>	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2.386	1.414	2.259	0	
[Ti(As <sub>5</sub> )] <sup>-</sup>	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2.524	1.316	2.532	0	
[Ti(Sb <sub>5</sub> )] <sup>-</sup>	C <sub>5v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2.765	1.185	2.937	0	

Tabelle 16: Berechnete Bindungslängen (in Å) und relative Energien (in kcal · mol<sup>-1</sup>) der Komplexe [Ti(E<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (BP86/TZ2P)

Geometrien der zwei niedrigst-liegenden Zustände des [Ti(Cp)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> und des Grundzustandes von [Ti(P<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> dargestellt. Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen der einzelnen Moleküle hat ergeben, daß die ekliptischen Strukturen mit D<sub>5h</sub> Symmetrie Energieminima auf der Potentialhyperfläche sind, während die gestaffelten Isomere mit D<sub>5d</sub> Symmetrie Übergangszustände sind. Dies ist in Übereinstimmung mit der in [159] berichteten Kristallstruktur (Im Vergleich dazu sind die in den vorherigen Kapiteln behandelten Fe(E<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Komplexe meist von gestaffelter Form). Die in Abbildung 12 gezeigten Bindungslängen des [Ti(P<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Parametern. Der Energieunterschied zwischen

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Term	E=CH	E = N	E = P	E = As	E = Sb
$\Delta E_{\text{int}}$	-238.7	-255.4	-359.7	-349.5	-341.3
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	204.9	257.0	334.7	240.8	194.7
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-141.9 (32.0%)	-112.2 (21.9%)	-272.8 (39.3%)	-227.7 (38.6%)	-204.3 (38.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-301.6 (68.0%)	-400.1 (78.1%)	-421.6 (60.7%)	-362.7 (61.4%)	-331.7 (61.3%)
$a_1^b(\sigma)$	-10.2 (3.4%)	-17.7 (4.4%)	-10.1 (2.4%)	-8.7 (%)	-14.9 (%)
$a_2'$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$e_1^b(\pi)$	-4.7 (1.6%)	-4.8 (1.2%)	-3.7 (0.9%)	-3.6 (1.0%)	-5.2 (1.6%)
$e_2^b(\delta)$	-231.7 (76.8%)	-315.0 (78.7%)	-358.1 (84.9%)	-320.2 (88.3%)	-286.9 (86.5%)
$a_1''(\sigma)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$a_2''$	-3.1 (1.0%)	-3.6 (0.9%)	-3.0 (0.7%)	-3.2 (0.9%)	-6.2 (1.9%)
$e_1''(\pi)$	-50.6 (16.8%)	-56.1 (14.0%)	-45.1 (10.7%)	-25.9 (7.1%)	-18.1 (5.5%)
$e_2''(\delta)$	-1.4 (0.5%)	-2.9 (0.7%)	-1.6 (0.4%)	-1.1 (0.3%)	-0.4 (0.1%)
$\sigma^c$	-13.3 (4.4%)	-21.3 (5.3%)	-13.1 (3.1%)	-11.9 (3.3%)	-21.1 (6.4%)
$\pi^c$	-55.1 (18.4%)	-60.9 (15.2%)	-48.8 (11.6%)	-29.5 (8.1%)	-23.3 (7.1%)
$\delta^c$	-233.1 (77.3%)	-317.9 (79.4%)	-359.7 (85.3%)	-321.3 (88.6%)	-287.3 (86.6%)

Tabelle 17: EPA von  $[\text{Ti}(\text{E}_5)_2]^{2-}$  (mit den Fragmenten Ti und  $[(\text{cyc}-\text{E}_5)_2]^{2-}$ , BP86/TZ2P), alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an. <sup>c</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an den einzelnen adaptierten Symmetrierassen der Bindung an.

der ekliptischen Grundzustandsgeometrie und dem gestaffelten Übergangszustand steigt an, wenn das Ligandenheteroatom E schwerer wird.

Im Unterschied zu den in den vorhergehenden Kapiteln behandelten 18-Elektronenkomplexen  $\text{Fe}(\text{E}_5)_2$  haben die  $[\text{Ti}(\text{E}_5)_2]^{2-}$  Komplexe nur 16 Valenzelektronen. Dies hat zur Folge, daß das (z.B. in Abbildung 9) gezeigte  $d_{z^2}$ - ( $a_{1g}$ ) -Orbital unbesetzt ist. Schon in [159] wurde spekuliert, daß infolge der energetischen Absenkung der  $\pi$ -Orbitale der cyclo- $\text{P}_5$  Ringe sich die Stärke der Wechselwirkung verlagert. Durch die Absenkung der  $\pi$ -Orbitale wird die  $e_{1g}$  Wechselwirkung schwächer, und im Vergleich dazu gewinnt die  $e_2$  Wechselwirkung an Bedeutung. Da die  $e_{2g}$  Orbitale eine  $\delta$ -Bindung vermitteln, würde dies bedeuten, daß  $[\text{Ti}(\text{P}_5)_2]^{2-}$  im Gegensatz zu  $\text{Fe}(\text{Cp})_2$  nicht  $\pi$ -, sondern  $\delta$ -gebunden wäre.

Die Ergebnisse der EPA sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Zunächst

wurde die Wechselwirkung eines Ti Atoms mit einem  $[(\text{cyc}-\text{E}_5)_2]^{2-}$  Fragment untersucht. Die Wechselwirkungsenergien  $\Delta E_{\text{int}}$  aller untersuchten Systeme haben große Werte mit negativem Vorzeichen, was auf eine starke bindende Wechselwirkung hinweist. Interessant ist die Tatsache, daß das experimentell bekannte System  $[\text{Ti}(\text{P}_5)_2]^{2-}$  die stärkste Wechselwirkung aufweist. Das dem Ferrocen ähnliche System  $[\text{Ti}(\text{Cp})_2]^{2-}$  und der Pentazolkomplex  $[\text{Ti}(\text{N}_5)_2]^{2-}$  hingegen haben die geringsten anziehenden Wechselwirkungen aller untersuchten Moleküle. Das Verhältnis der  $\Delta E_{\text{orb}}$  und  $\Delta E_{\text{elstat}}$  Terme weist mit 60.7% (E = P) bis 78.1% (E = N) für die Orbitalwechselwirkung auf einen hohen kovalenten Charakter der Metall-Ligand-Bindung hin. Betrachtet man den elektrostatischen Term  $\Delta E_{\text{int}}$  wird klar, daß die schwache Wechselwirkung im  $[\text{Ti}(\text{N}_5)_2]^{2-}$  durch die schwache elektrostatische Anziehung von  $-112.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  verursacht wird, der kovalente Term  $\Delta E_{\text{orb}}$  ist mit  $-400.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  sogar größer als in den insgesamt stärker gebundenen Komplexen  $[\text{Ti}(\text{As}_5)_2]^{2-}$  ( $\Delta E_{\text{orb}} = -362.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und  $[\text{Ti}(\text{Sb}_5)_2]^{2-}$  ( $\Delta E_{\text{orb}} = -331.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Betrachtet man den Orbitalterm  $\Delta E_{\text{orb}}$  im einzelnen, d.h. die einzelnen irreduziblen Darstellungen, die zu  $\Delta E_{\text{orb}}$  beitragen, erkennt man, daß die Einschätzung in [159] über das Verhältnis von  $\pi$ - und  $\delta$ -Bindungsbeiträgen richtig war. In allen untersuchten Komplexen ist der stärkste Beitrag zur Orbitalwechselwirkung die  $\text{Ti} \rightarrow [\text{E}_5]^{2-}$  Rückbindung in den  $e'_2$  Orbitalen. Die  $\pi$ -Wechselwirkung in den  $e''_1$  Orbitalen, welche in den  $\text{Fe}(\text{E}_5)_2$  Systemen den wichtigsten Beitrag zur Bindung lieferte, ist hier mit zwischen 10.6% (E = P) und 16.8% (E = CH) deutlich weniger stark. Damit ist klar gezeigt, daß die  $[\text{Ti}(\text{E}_5)_2]^{2-}$ -Komplexe, anders als die  $\text{Fe}(\text{E}_5)_2$ -Komplexe, eindeutig  $\delta$ -gebunden sind.

Allerdings gilt diese Schlußfolgerung auch für das  $[\text{Ti}(\text{Cp})_2]^{2-}$ . Nach der

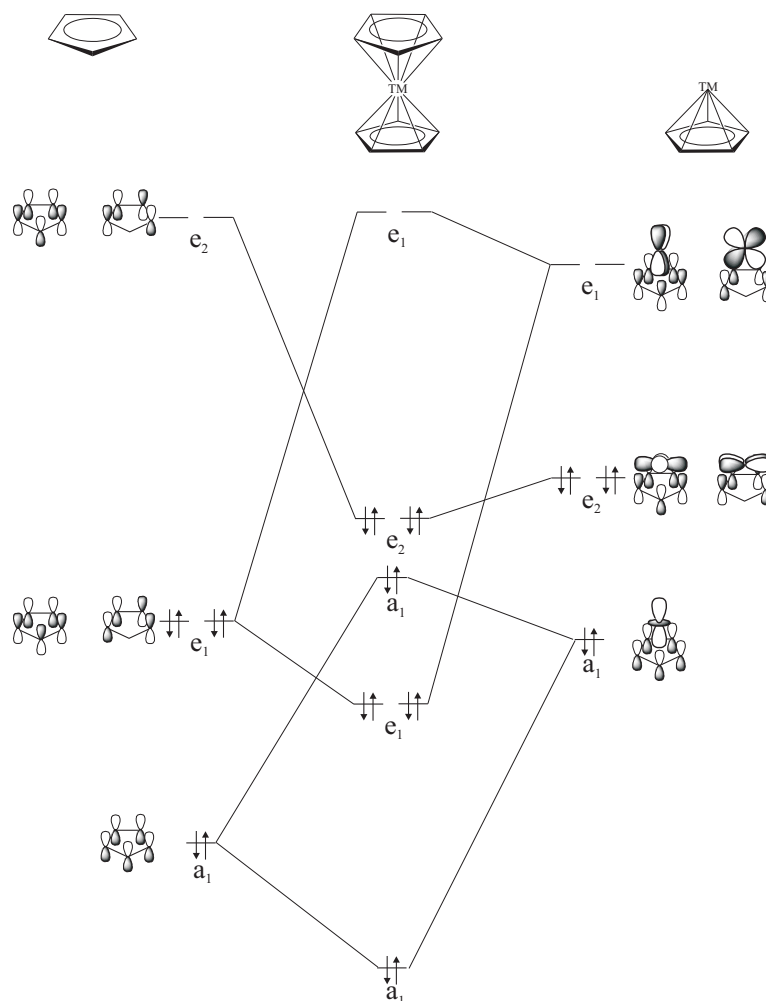


Abbildung 13: Orbitalkorrelation in Sandwichkomplexen mit den Fragmenten  $\text{cyc-E}_5^-$  und  $\text{TM}(\eta^5\text{-E}_5)^+$ .

Argumentation aus [159] sollte der unterschiedliche Bindungsmodus auf die unterschiedliche Energie der  $\pi$ -Orbitale im Liganden zurückzuführen sein. Nachdem aber alle betrachteten Komplexe  $\delta$ -gebunden sind, liegt die Vermutung nahe, daß vielmehr das Metall oder die Ladung der Komplexe der Grund für das andere Bindungsverhalten sind. Um diese Hypothese zu untersuchen, kann man sich die Bindungssituation anhand eines qualitativen Orbitalwechselwirkungsdiagramms (siehe Abbildung 13) klarmachen. Betracht-



### 3.1 Die chemische Bindung zwischen Metall und Ligand

Term	E=CH	E = N	E = P	E = As	E = Sb
$\Delta E_{\text{int}}$	-30.5	-27.5	-39.5	-33.3	-29.4
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	116.7	132.7	178.5	198.2	195.1
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-22.4 (15.2%)	-3.7 (2.3%)	-63.0 (28.9%)	-84.5 (36.5%)	-87.4 (38.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-124.8 (84.8%)	-156.5 (97.7%)	-154.9 (71.1%)	-147.0 (63.5%)	137.2 (61.1%)
$a_1^b(\sigma)$	-8.5 (6.8%)	-12.7 (8.1%)	-16.5 (10.7%)	-18.9 (12.9%)	-25.5 (18.6%)
$a_2$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$e_1^b(\pi)$	-30.6 (24.5%)	-34.8 (22.3%)	-48.8 (31.5%)	-49.6 (33.7%)	-52.0 (37.9%)
$e_2^b(\delta)$	-85.7 (68.7%)	-109.0 (69.6%)	-89.6 (57.8%)	-78.5 (53.4%)	-59.6 (43.5%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	83.0	44.4	27.4	27.5	30.5
$\Delta E(-D_e)$	52.5	16.9	-12.1	-5.8	1.1

Tabelle 18: EPA von  $[\text{Ti}(\text{E}_5)_2]^{2-}$  (mit den Fragmenten  $[\text{Ti}(\text{E}_5)]^-$  und  $\text{E}_5^-$ , BP86/TZ2P), alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

<sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

tet man die Wechselwirkung eines einzelnen cyclo- $\text{E}_5^-$  Fragments mit dem restlichen  $\text{TM}(\text{cyc} - \text{E}_5)$  Fragment, so erkennt man, daß die Bindung aus Orbitalen mit  $a_1$ ,  $e_1$  und  $e_2$  Symmetrie gebildet wird. Da das System unsymmetrisch aufgespalten wurde, reduziert sich die Punktgruppe des Komplexes auf  $\text{C}_{5v}$ . Die  $\sigma$ -Wechselwirkung in der  $a_1$  Symmetrie trägt offensichtlich nicht entscheidend zur Bindung bei, beide Orbitale mit  $a_1$  Symmetrie sind besetzt. Die Bindung wird also hauptsächlich durch die  $e_1$  Hin- und die  $e_2$  Rückbindung ausgemacht. Die  $\pi$ -Wechselwirkung in der  $e_1$ -Symmetrie sollte immer dann dominant sein, wenn die Orbitale des  $\text{TM}(\text{cyc} - \text{E}_5)$  Fragments tief liegen und sich so energetisch den  $e_1$  Orbitalen des cyclo- $\text{E}_5^-$  Fragments annähern. Liegen die Orbitale des  $\text{TM}(\text{cyc} - \text{E}_5)$  Fragments dagegen energetisch besonders hoch, ist die Stabilisierung der  $e_2$  Wechselwirkung stark, und die  $\delta$ -Bindung gewinnt an Bedeutung. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der EPA mit den eben diskutierten Fragmenten abgebildet. Das qualitative Argument der unterschiedlichen Stabilisierung der  $\pi$ - und  $\delta$ -Bindung kann in den Orbitalwechselwirkungen  $\Delta E_{\text{orb}}$  wiedergefunden werden. In den Analysen der  $\text{Fe}(\text{E}_5)_2$  Komplexe mit den positiv geladenen Fragmenten  $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$ ,

deren Orbitale energetisch tief liegen, ist die Orbitalwechselwirkung in der  $e_1$  Symmetrie am größten. Der Einfluß des Ligandenatoms E ist hierbei von untergeordneter Bedeutung, die Werte variieren nur in einem schmalen Bereich zwischen  $63.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $E = \text{CH}$  und  $69.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $E = \text{Sb}$ . In diesen Komplexen ist die elektrostatische Wechselwirkung leicht höher als der kovalente Anteil. Die Werte reichen von  $\Delta E_{\text{elstat}} = 53.0\%$  für  $E = \text{N}$  bis  $\Delta E_{\text{elstat}} = 58.2\%$  für  $E = \text{CH}$ . Die EPA für die Titankomplexe  $[\text{Ti}(\text{E}_5)_2]^{2-}$  unterscheiden sich hiervon in weiten Teilen. So ist hier der kovalente Anteil mit  $\Delta E_{\text{orb}} = 61.1\%$  für  $E = \text{Sb}$  bis  $\Delta E_{\text{orb}} = 97.7\%$  für  $E = \text{N}$  wesentlich größer als der elektrostatische Anteil an der Wechselwirkung. Besonderes Augenmerk verdient allerdings die Tatsache, daß jetzt, wie erwartet, der Beitrag aus der  $e_2$  Symmetrie zum Orbitalterm größer geworden ist. Die  $\delta$ -Bindung ist stärker geworden.

### 3.1.4 Struktur und Bindung der planaren aromatischen Moleküle

#### $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$ und $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$

Wie bereits in einem vorigen Kapitel erwähnt, wurde bei der Berechnung der Grundzustandsgeometrie des als pyramidal angenommenen  $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$  eine planare Geometrie erhalten. Dabei bilden die fünf Antimonatome ein regelmäßiges Fünfeck in dessen Schwerpunkt sich das Eisenatom befindet. Der Komplex hat also  $D_{5h}$  Symmetrie. Das nächstschwerere Analogon –  $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ , wurde ebenfalls berechnet und ist ebenfalls planar. Beide Komplexe sind Minima auf der Potentialhyperfläche.

Planare Verbindungen, welche ein weiteres Atom in ihrem Zentrum haben, sind bereits früher beschrieben worden [160]. Die ungewöhnliche Bindungssituation eines Zentralatoms in einem aromatischen Ring wurde bereits diskutiert und prinzipiell auch durch Orbitalkorrelationsdiagramme erklärt. Auch  $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$  und  $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$  sind  $6\pi$ -aromatisch und damit die ersten Vertreter dieser Substanzklasse mit einem Metall als Zentralatom.

Vergleicht man die Bindungsabstände in  $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$  und  $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$  (siehe Abbildung 14) mit den Sandwichverbindungen  $\text{Fe}(\text{Sb}_5)_2$  und  $\text{Fe}(\text{Bi}_5)_2$ , aus denen sie abgeleitet sind, so sieht man, daß die Bindungsabstände Fe–E mit 2.529 Å für E = Sb und 2.626 Å für E = Bi ungewöhnlich kurz sind. Allerdings sind die E–E Abstände sehr lang. Der kurze Abstand der Ringatome zum zentralen Eisenatom sind ein starkes Indiz für eine starke Wechselwirkung zwischen Fe und  $[\text{E}_5]^+$ . Ein erster Blick auf die Molekülorbitale des  $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$  in Abbildung 15 kann einen Eindruck dieser Wechselwirkung vermitteln. Die obersten zwei besetzten Orbitale, das HOMO ( $a'_1$ ) und das HOMO–1 ( $e'_2$ ), sind die nicht mit dem  $[\text{E}_5]^+$ -Ring wechselwirkenden  $3d_{z^2}$ ,  $3d_{xy}$  bzw.  $d_{x^2-y^2}$  Orbitale des Eisenatoms. Die HOMO–2 ( $e'_1$ ), HOMO–7 ( $e'_2$ ) und HOMO–8 ( $e'_1$ ) Orbitale vermitteln die Sb–Sb Bindungen und ha-

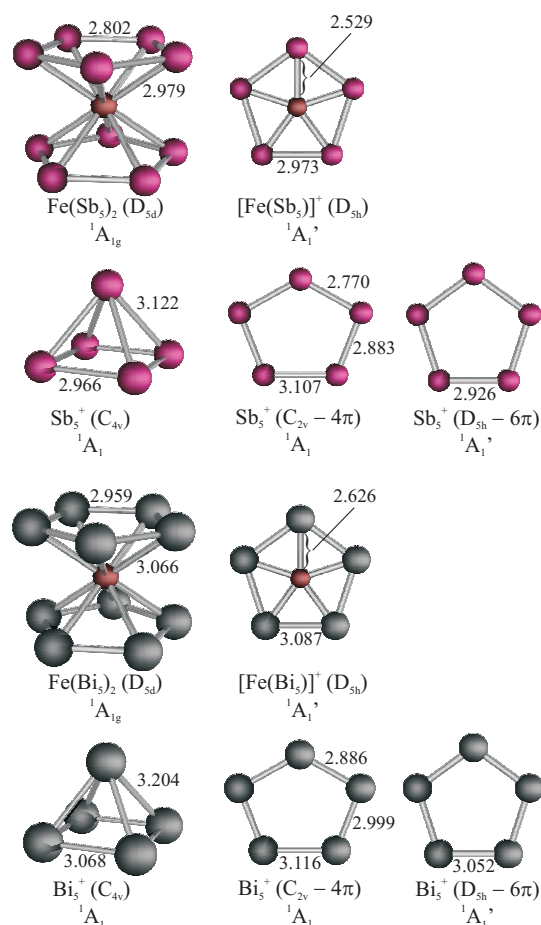


Abbildung 14: Struktur der Moleküle  $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$  und  $\text{Fe}(\text{Bi}_5)^+$  sowie einiger Isomere des  $\text{E}_5^+$  ( $\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ; BP86/TZ2P; Alle Abstände in Å).

ben nur kleine Beiträge der Orbitale des Eisenatoms. Die HOMO-5 ( $e'_2$ ), HOMO-6 ( $a'_1$ ) und HOMO-9 ( $a'_1$ ) Orbitale sind  $\sigma$ -Bindungen zwischen dem Eisenatom und dem Ring aus Antimonatomen. Die beiden interessantesten Orbitale sind das HOMO-3 ( $e''_1$ ) und das HOMO-4 ( $a''_2$ ), denn hier zeigt sich das typische Bindungsmuster eines zyklischen Arens. Da das zentrale Eisenatom allerdings noch zusätzlich symmetrisch passende Orbitale besitzt, kann es an der  $\pi$ -Wechselwirkung im HOMO-3 ( $e''_1$ ) teilnehmen. Die Orbitale des  $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$  zeigen keine prinzipiellen Unterschiede zu den Orbitalen

### 3.1 Die chemische Bindung zwischen Metall und Ligand

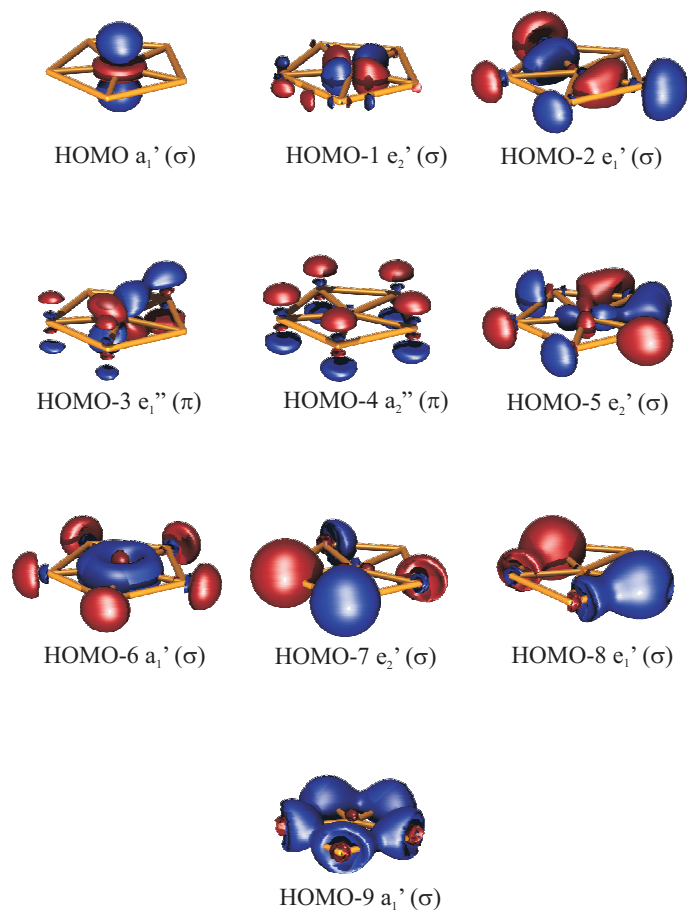


Abbildung 15: Valenzorbitale des  $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$

des  $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$  und sind daher weggelassen worden.

Die EPA von  $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$  und  $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$  sind in Tabelle 19 aufgeführt. Hierbei wurde die Wechselwirkung des Eisenatoms Fe ( $(4s)^2(3d_{z^2})^2(3d_{xy})^2(3d_{x^2-y^2})^2$ ) mit dem Ring  $[\text{E}_5]^+$  (mit  $6\pi$  Elektronen) berechnet. Insgesamt ergibt sich eine hohe Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  von  $-297.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  im Falle von  $E = \text{Sb}$  und  $-286.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $E = \text{Bi}$ . Das Verhältnis zwischen elektrostatischer Wechselwirkung  $\Delta E_{\text{elstat}}$  und Orbitalwechselwirkung

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

Term	[Fe(Sb <sub>5</sub> )] <sup>+</sup>	[Fe(Bi <sub>5</sub> )] <sup>+</sup>
$\Delta E_{\text{int}}$	-297.6	-286.9
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	493.8	413.9
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-353.6 (44.7%)	-335.8 (47.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-437.8 (55.3%)	-365.1 (52.1%)
$a_1'^b$	-170.1 (38.9%)	-139.4 (47.9%)
$a_2'$	0.0	0.0
$e_1'^b$	-23.0 (5.3%)	-15.8 (4.3%)
$e_2'^b$	-61.4 (14.0%)	-55.6 (15.2%)
$a_1''$	0.0	0.0
$a_2''^b$	-13.2 (3.0%)	-6.2 (1.7%)
$e_1''^b$	-170.1 (38.9%)	-148.1 (40.6%)
$e_2''$	0.0	0.0
$\sigma^b$	-254.5 (58.1%)	-210.8 (57.7%)
$\pi^b$	-183.3 (41.9%)	-154.3 (42.3%)

Tabelle 19: EPA von [Fe(Sb<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> und [Fe(Bi<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> (mit den Fragmenten Fe ((3s<sup>2</sup>)(3d<sup>6</sup>)) und [E<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (6 $\pi$ ), BP86/TZ2P), alle Energien in kcal · mol<sup>-1</sup>. <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

$\Delta E_{\text{orb}}$  liegt sowohl beim [Fe(Sb<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> als auch [Fe(Bi<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> mit jeweils 55.3% (für E = Sb) und 52.1% (für E = Bi) leicht auf der Seite von  $\Delta E_{\text{orb}}$ . Die Bindung ist also etwas stärker kovalent als elektrostatisch. Ganz wie nach der qualitativen Diskussion erwartet, ist der  $\pi$ -Anteil der Wechselwirkung, der hauptsächlich aus der  $e_1''$  Symmetrie stammt, mit 170.1 kcal · mol<sup>-1</sup> (für E = Sb) und 148.1 kcal · mol<sup>-1</sup>, jeweils der stärkste Beitrag zum Orbitalterm. Insgesamt sind die Moleküle etwas stärker  $\sigma$  gebunden, 58.1% (für E = Sb) und 57.7% (für E = Bi). Die Beiträge zur  $\sigma$ -Bindung stammen hauptsächlich aus der  $a_1'$  Symmetrie. Die Aufspaltung der Komplexe in ein neutrales Eisenatom und einen positiv geladenen Ring wird durch die Hirshfeld-Partialladungen gerechtfertigt. Die Ladungen betragen für Eisen (in Einheiten der Elementarladung) -0.31 (für E = Sb) und -0.29 (für E = Bi), während jedes einzelne Atom E eine Partialladung von 0.26 (für E = Sb, Bi) trägt.

### 3.1 Die chemische Bindung zwischen Metall und Ligand

Reaktion	$[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$	$[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$
1 $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+ + 5 \text{ CO} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{E}_5^+ (6\pi, D_{5h})$	-37.5 (-24.4)	-47.5 (-34.5)
2 $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+ + 5 \text{ CO} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{E}_5^+ (4\pi, D_{2v})$	-111.8 (-99.4)	-123.1 (-110.6)
3 $[\text{Fe}(\text{E}_5)]^+ + 5 \text{ CO} \longrightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{E}_5^+ (C_{4v})$	-146.5 (-133.8)	-167.9 (-155.1)

Tabelle 20: Berechnete Reaktionsenergien der Komplexe  $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$  und  $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ . (BP86/TZ2P, alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ZPE-korrigierte Werte in Klammern).

Um die thermodynamische Stabilität der beiden betrachteten Komplexe zu untersuchen wurden mehrere Zerfallsreaktionen berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 dargestellt. Die Reaktionen 1 bis 3 zeigen die Reaktion der beiden Komplexe mit fünf Äquivalenten Kohlenmonoxid. Dabei entsteht Eisenpentacarbonyl und ein Molekül  $\text{E}_5^+$ . In Reaktion 1 ist die Reaktion zum planaren  $\text{E}_5^+$ , in  $D_{5h}$  Symmetrie mit 6  $\pi$  Elektronen, dargestellt. Diese Spezies, welche der Struktur der Hauptgruppenatome im Komplex entspricht, stellt allerdings kein Minimum auf der Potentialhyperfläche dar. In Reaktion 2 wurde der Zerfall zum planaren Energieminimum, mit  $C_{2v}$  Symmetrie und 4  $\pi$  Elektronen, berechnet. Reaktion 3 zeigt schließlich den Zerfall zum globalen Energieminimum des  $\text{E}_5^+$ . Da die experimentell ermittelte Bindungsenergie aller CO-Liganden des Eisenpentacarbonyls  $D_0 = 150.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  beträgt [150, 151], ergibt sich für die Bindungsenergien eines Eisenatoms mit den elektronisch angeregten Liganden  $\text{E}_5^+$ ,  $125.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{E} = \text{Sb}$  und  $115.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{E} = \text{Bi}$ . Für die wahre Zerfallsreaktion muß allerdings der elektronische Grundzustand zugrunde gelegt werden. Die globalen Energieminima sind quadratisch-pyramidale Strukturen mit  $C_{4v}$ -Symmetrie (siehe Abbildung 14). Die zu diesen Spezies führende Reaktion 3 ist mit  $-133.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{E} = \text{Sb}$  und mit  $-155.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  exotherm. Der Vergleich mit der Bindungsenergie des Eisenpentacarbonyls zeigt, daß  $[\text{Fe}(\text{Sb})_5]^+$  thermodynamisch  $16.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  stabiler ist, als seine Fragmente im Grundzustand. Das  $[\text{Fe}(\text{Bi})_5]^+$  ist  $-5.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  instabiler als seine Fragmente

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

	BP86/TZ2P/GIAO		B3LYP/TZP/GIAO		exp
	$\sigma$	$\delta$	$\sigma$	$\delta$	$\delta$
[Fe(Sb) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	-17487	15642	-19091	16479	
[Fe(Bi) <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	-20692	18847	n.k.		
[Fe(Cp) <sub>2</sub> ]	-2711	866	-4324	1613	1532
[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	-1845	0	-2612	0	0

Tabelle 21: Berechnete NMR-chemische Verschiebungen der Komplexe Fe(E<sub>5</sub>)<sup>+</sup> (E = Sb, Bi). (BP86/QZ4P/GIAO, B3LYP/TZP/GIAO, n.k. = nicht konvergiert.).

in der energetisch günstigsten Form. Die kinetische Stabilität wurde nicht untersucht. Es läßt sich allerdings vermuten, daß durch die bei einer Zerfallsreaktion notwendige Umlagerung des Liganden, die Barriere eine signifikante Höhe haben dürfte.

Durch seine zentrale Position im Zentrum eines aromatischen Ringsystems ist davon auszugehen, daß das Eisenatom in den betrachteten Komplexen, wegen des Ringstromes, eine ungewöhnliche NMR-chemische Verschiebung haben sollte. Schon das NMR-Signal des Eisenatoms im Ferrocen ist stark paramagnetisch verschoben. Es ist möglich, daß aufgrund der starken  $\pi$ -Bindung, das Zentralatom im [Fe(Sb)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> (beziehungsweise im [Fe(Bi)<sub>5</sub>]<sup>+</sup>) noch stärker entschirmt ist. In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der berechneten Werte für die <sup>57</sup>Fe-NMR-chemischen Verschiebungen angegeben. Es ist lange bekannt, daß berechnete NMR-chemische Verschiebungen gut mit experimentell erhaltenen Werten korrelieren [161, 161]. Allerdings hängt die Korrelation der Regressionsgeraden zwischen den experimentellen und theoretischen Werten stark von der verwendeten Methode ab [162]. Reine gradientenkorierte Funktionale wie BP86 sind dafür bekannt, die Fe-Kerne in Eisenkomplexen als zu stark entschirmt zu berechnen [162]. Eine wesentliche Verbesserung stellen Hybridfunktionale wie B3LYP dar. Die erhaltenen Werte zeigen deutlich, daß die <sup>57</sup>Fe-NMR-chemischen Verschiebungen von [Fe(Sb)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> und [Fe(Bi)<sub>5</sub>]<sup>+</sup> zu drastisch hohen  $\delta$ -Werten verschoben sind.



Das  $^{57}\text{Fe}$ -Signal wäre im  $[\text{Fe}(\text{Sb})_5]^+$ , bei  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  als Standard, zu  $\delta$ -Werten von 16000 bis 19000 zu erwarten. Sollte die Synthese einer dieser Komplexe tatsächlich gelingen, so stellt die NMR-chemische Verschiebung des Eisenkerns eine verlässliche Probe dar.

Die Berechnung der Triplett-Zustände von  $[\text{Fe}(\text{Sb})_5]^+$  und  $[\text{Fe}(\text{Bi})_5]^+$  haben gezeigt, daß diese um  $0.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  beziehungsweise um  $3.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  niedriger liegen als der Singulett-Zustand. Allerdings sind die erhaltenen high-spin Spezies keine Minima auf der Potentialhyperfläche sondern Übergangszustände. Eine Geometrieoptimierung der Triplett-Strukturen liefert in beiden Fällen leicht pyramidale Strukturen, welche dann  $4.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (für  $[\text{Fe}(\text{Sb})_5]^+$ ) beziehungsweise  $6.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (für  $[\text{Fe}(\text{Bi})_5]^+$ ) energetisch niedriger liegen als die jeweilige Singulett-Struktur. Es ist bekannt, daß Dichtefunktionalrechnungen die Stabilität von high-spin Zuständen oftmals um mehrere  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  überschätzen [163]. Um eine endgültige Aussage treffen zu können ob die beiden betrachteten Komplexe einen Singulett- oder Triplett-Grundzustand besitzen, wären aufwändige Multireferenzrechnungen erforderlich. Dies ist für Systeme mit einer hohen Anzahl von Elektronen, wie im vorliegenden Fall, nicht mit einer genügend hohen Genauigkeit durchführbar.

## 3.2 Die chemische Bindung zwischen zwei Metallatomen

### 3.2.1 Struktur und Bindung des $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$

Seit der erstmaligen Synthese des  $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  durch Cotton und Harris [164] war das  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Anion, vor allem wegen seiner auffallend kurzen Re–Re-Bindungslänge, Gegenstand der chemischen Forschung. Schon direkt bei der Entdeckung wurde aufgrund eines einfachen Molekülorbitalbildes die Existenz einer Re–Re-Vierfachbindung postuliert [165]. Im  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Anion sind zwei ekliptisch stehende  $\text{ReCl}_4^-$ -Fragmente über eine Re–Re-Bindung verknüpft. Die  $d_{z^2}$ -Orbitale der Rheniumatome formen eine Re–Re  $\sigma$ -Bindung. Entsprechend bilden die  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale der Rheniumatome zwei Re–Re  $\pi$ -Bindungen aus. Die  $d_{xy}$ -Orbitale der Rheniumatome formen schließlich die vierte Bindung; eine Re–Re- $\delta$ -Bindung. In jedem  $\text{ReCl}_4^-$ -Fragment stehen formal vier d-Elektronen zur Verfügung um die Re–Re-Bindungen zu knüpfen. Mit diesen insgesamt acht Elektronen können alle bindenden Kombinationen der oben erwähnten Orbitale besetzt werden. Nach diesen einfachen Symmetrieüberlegungen liegt also eine Valenzkonfiguration von  $\sigma^2\pi^4\delta^2$  vor. Einige theoretische Arbeiten haben allerdings gezeigt, daß nicht nur die bindenden Kombinationen der Orbitale [166–168], sondern auch die jeweiligen antibindenden Kombinationen zu einem nicht vernachlässigbaren Teil besetzt sind. Um die Bindungssituation zu beleuchten, wurde die Struktur des  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie optimiert. Wie bei allen Rechnungen der vorliegenden Arbeit wurden dabei die skalar-relativistischen Effekte durch die ZORA Näherung berücksichtigt. Für dieses System ist, wie generell bei Rechnungen mit Elementen der sechsten Periode, die Einbeziehung relativistischer Effekte besonders wichtig [169]. Die berechnete Re–Re Bin-

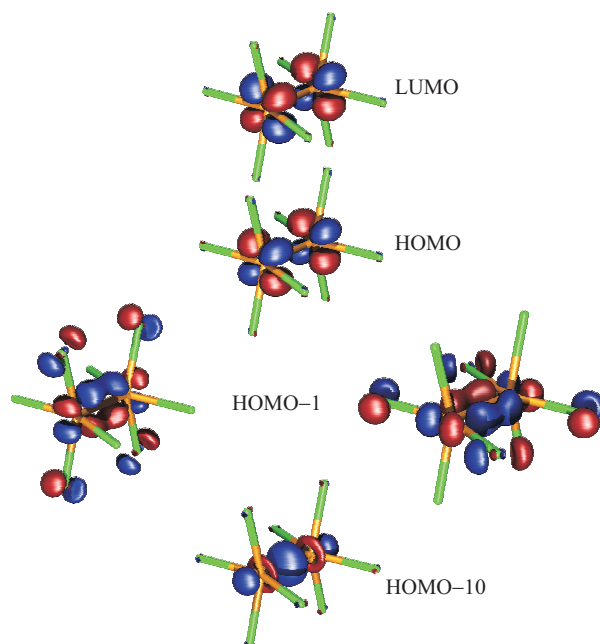


Abbildung 16: Die Orbitale der Re-Re Bindung im  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$

bindungslänge gibt mit 2.23 Å den experimentellen Wert [164] von 2.24 Å sehr gut wieder. Der Re–Cl Abstand wird mit 2.36 Å dem experimentellen Wert von 2,29 Å nicht ganz gerecht, liegt aber in einem akzeptablen Rahmen. Der berechnete Re–Re–Cl Winkel gibt mit 104.6° gut den experimentellen Wert von 103.7° wieder.

Um einen ersten Eindruck zu gewinnen wurden die an der Bindung beteiligten Orbitale, sowie das  $\delta$ -antibindende Orbital, graphisch in Abbildung 16 dargestellt. Die Beiträge der einzelnen Atomorbitale des Rheniums sind gut zu erkennen. Die Beiträge von an den Chloratomen zentrierten Atomorbitalen sind gering. Signifikante Beiträge finden sich nur in den Orbitalen der  $\pi$ -Bindung. Hier tragen die in der Ebene der jeweiligen  $\pi$ -Bindung gelegenen  $3p_z$  Orbitale zur Bindung bei. Es ist bekannt, daß bei Systemen mit Metall-Metallbindungen die Besetzung der bindenden Orbitale nicht immer

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

CAS	$\delta$	$\delta^*$	$\pi$	$\pi^*$	$\sigma$	$\sigma^*$	BO	$\Delta E$
(2,2)	1.27	0.73					3.27	-0.101
(6,6)	1.47	0.53	1.84	0.16			3.15	-0.109
(8,8)	1.51	0.49	1.87	0.13	1.91	0.09	3.16	-0.066
(16,16)	1.53	0.47	1.87	0.13	1.91	0.09	3.18	-0.034

Tabelle 22: Besetzung der natürlichen Orbitale des  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  (MCSCF/cc-pVDZ,ECP60MWB). In der ersten Spalte ist die Größe des aktiven Raumes der CAS Rechnung angegeben.  $(n, m)$  steht für  $n$  Elektronen in  $m$  Orbitalen. In der vorletzten Spalte ist die resultierende Bindungsordnung angegeben. Die Bindungsordnung errechnet sich aus  $\text{BO} = \frac{i}{2} - \frac{j}{2}$  ( $i$  ist die Anzahl der Elektronen in bindenden Orbitalen,  $j$  ist die Anzahl der Elektronen in antibindenden Orbitalen.). In der letzten Spalte ist die Energiedifferenz (in a.u.) relativ zum vorhergehenden Niveau angegeben. Der erste Wert bezieht sich dabei auf die HF-Energie.

vollständig ist. Die Wellenfunktion hat also Multireferenzcharakter. Deshalb wurde eine Serie von MCSCF Rechnungen mit einem kleinen Basissatz durchgeführt, um zu bestimmen wie groß der Einfluß der antibindenden Orbitale auf die Bindungsordnung ist. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 22 aufgeführt.

Da die Besetzung des  $\delta^*$ -Orbitals naturgemäß den größten Effekt auf die Bindungsordnung haben sollte, wurde zuerst eine (2,2)-CAS Rechnung mit 2 Elektronen in den beiden Orbitalen mit  $\delta$ -Symmetrie durchgeführt. Wie man sieht, sinkt die Bindungsordnung von 4.0 auf 3.27. Das vormalig unbesetzte antibindende Orbital ist jetzt mit 0.73 Elektronen besetzt. Durch weiteres systematisches Vergrößern des aktiven Raumes kann die Genauigkeit weiter gesteigert werden. Das Hinzufügen der Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie nimmt den Effekt teilweise wieder zurück. Da der variationelle Raum jetzt größer ist, kann die Wellenfunktion Dichte in andere Orbitale verschieben. Mit dem in der (6,6)-CAS nochmals vergrößerten aktiven Raum ist es nun günstiger, Dichte teilweise in die  $\pi^*$ -Orbitale zu verschieben als nur in das  $\delta^*$ -Orbital. Eine weitere Vergrößerung des aktiven Raums, auf alle an der Vierfachbindung beteiligten Orbitale und deren antibindende Kombinationen, hat nur noch einen kleinen Einfluß auf die Größe der Bindungsordnung.

Sowohl der Elektronenfluß in das  $\delta^*$ -Orbital als auch in die  $\pi^*$ -Orbitale gehen leicht zurück. Das  $\sigma^*$ -Orbital hat nur eine kleine Besetzungszahl. Die Bindungsordnung der  $\sigma$ -Bindung beträgt 0.91. Die  $\pi$ -Bindung ist mit einer Bindungsordnung von 1.74 (0.87 pro Bindung) etwas schwächer ausgeprägt. Bei der letzten (16,16)-CAS Rechnung wurde je ein weiterer Satz Orbitale aus den entsprechenden  $\sigma$ -,  $\pi$ - und  $\delta$ -Symmetrien zum aktiven Raum hinzugefügt um die Zahl der variationellen Freiheitsgrade noch weiter zu erhöhen. Die natürlichen Besetzungszahlen der  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitale ändern sich dann nicht mehr. Der Elektronenfluß in den in der Tabelle nicht aufgelisteten, zusätzlich hinzugefügten Orbitale, beträgt zwischen 0.002 und 0.005 Elektronen. Auch die Änderung in der Besetzung der  $\delta$ -Orbitale ist kleiner als beim vorigen Schritt. Insgesamt kommt man nun auf eine Bindungsordnung von 3.18. Man kann also, legt man die Besetzung der natürlichen Orbitale zugrunde, beim  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  nicht von einer Vierfachbindung sprechen. Allerdings kommen nicht alle Beiträge aus den  $\delta$ -Orbitalen. Die Netto-Bindungsordnung der  $\delta$ -Bindung alleine beträgt 0.53. Wie auch in schon [169] angemerkt wurde, ist es eine Frage der Nomenklatur, ob man von einer „halben Bindung“ oder einer „schwachen Bindung“ spricht.

Um zu ermitteln welchen Einfluß die Orbitale mit  $\delta$ -Symmetrie auf die Bindungsenergie haben, wurde eine Energieanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 dargestellt. Wie man sieht, ist die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  relativ klein. Die beiden anziehenden Terme  $\Delta E_{\text{elstat}}$  und  $\Delta E_{\text{orb}}$  werden fast vollständig durch die Pauli-Abstoßung  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  kompensiert. Auch die beiden attraktiven Wechselwirkungen halten sich die Waage. Die quasiklassische Coulomb-Anziehung  $\Delta E_{\text{elstat}}$  ist mit 53.2% etwas stärker als der Orbitalterm  $\Delta E_{\text{orb}}$  mit 46.8%. Auch hier zeigt sich, daß trotz gleich geladener Fragmente, die Summe der elektrostatischen Wechselwirkungen

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

Term	$\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*0}$	$\text{Re}_2\text{Cl}_8$ $\sigma^2\pi^4\delta^0\delta^{*0}$
$\Delta E_{\text{int}}$	-54.1	-117.8
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	405.2	340.3
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-244.3 (53.2%)	-222.2 (48.5%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-215.0 (46.8%)	-236.0 (51.5%)
$a_1^b(\sigma)$	-84.4 (39.3%)	-97.7 (41.4%)
$a_2$	-0.1 (<0.1%)	>-0.1 (<0.1%)
$b_1^b$	-1.5 (0.7%)	-2.6 (1.1%)
$b_2^b(\delta)$	-0.5 (0.2%)	-3.8 (1.6%)
$e^b(\pi)$	-128.5 (59.8%)	-131.7 (55.8%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	27.2	40.4
$\Delta E_{\text{err}}$	9.1	-5.3
$\Delta E(= -D_e)$	-17.8	-82.8

Tabelle 23: EPA von  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  (mit zwei Fragmenten  $\text{ReCl}_4^-$  im Quintett-Zustand, BP86/TZ2P) und  $\text{Re}_2\text{Cl}_8$  (mit zwei Fragmenten  $\text{ReCl}_4$  im Quartett-Zustand, BP86/TZ2P), alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

<sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

keinesfalls abstoßend sein muß, wie dies zwei gleichnamige Punktladungen wären.

Wegen der hohen Symmetrie der Fragmente können im Orbitalterm alle einzelnen Beiträge zur Bindung separiert werden. Die  $\sigma$ -Beiträge sind in der irreduziblen Darstellung  $a_1$ . Dementsprechend finden sich die  $\pi$ - und  $\delta$ -Beiträge in den irreduziblen Darstellungen  $e$  beziehungsweise  $b_2$ . Betrachtet man die Einzelbeiträge genauer, so stellt man fest, daß der größte Beitrag zur Bildung der Re–Re Bindung aus der  $\sigma$ -Bindung stammt. 39.3% der Orbitalwechselwirkung stammen aus der  $a_1$ -Symmetrie. Die  $\pi$ -Bindungen tragen mit jeweils  $-64.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , also 29.9% zu  $\Delta E_{\text{orb}}$  bei. Erstaunlicherweise ist der Beitrag der Orbitale mit  $\delta$ -Symmetrie verschwindend klein. Nur  $-0.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  oder 0.2% des Orbitalterms stammen aus dieser irreduziblen Darstellung. Die schwache Stabilisierung durch die  $\delta$ -Orbitale wird noch deutlicher, wenn man die Energieanalyse des  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  mit der neutralen Spezies

$\text{Re}_2\text{Cl}_8$  vergleicht. Durch das Entfernen der beiden Elektronen im bindenden  $\delta$ -Orbital sollte zum einen die Wechselwirkung in der irreduziblen Darstellung  $b_2$  schwächer werden. Andererseits sollte der Effekt der nun fehlenden Ladung im  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  und im  $\Delta E_{\text{elstat}}$  Term zu bemerken sein. Die entsprechende Analyse ist in Tabelle 23 in der zweiten Spalte angegeben.

Die deutliche Steigerung der Wechselwirkungsenergie hat ihren Ursprung in der Reduktion der Pauli-Abstoßung. Der Orbitalterm wird um  $16.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  stabiler während der  $\Delta E_{\text{elstat}}$  Term um  $22.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  weniger stabilisierend wirkt. Dadurch verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen diesen beiden stabilisierenden Termen leicht. Die Orbitalwechselwirkung ist jetzt etwas stärker als die quasiklassische Coulomb-Wechselwirkung. Die größte Änderung betrifft die Pauli-Abstoßung, sie fällt um fast  $65 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Zusammensetzung des Orbitalterms ändert sich ebenfalls. Sowohl die Wechselwirkung in den Orbitalen mit  $\sigma$ - und  $\pi$ - als auch in den Orbitalen mit  $\delta$ -Symmetrie steigt an. Das Entfernen der beiden Elektronen aus dem HOMO bewirkt also eine Stabilisierung der Wechselwirkung in dieser Symmetrie.

Dies führt zur Schlußfolgerung, daß es sich bei dem HOMO des  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  nicht um ein bindendes Orbital handelt. Man kann eher von einem nichtbindenden Orbital sprechen. Es trägt nicht zur Stabilisierung des Moleküls durch Bildung einer Re–Re  $\delta$ -Bindung bei. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den vorher aus der Analyse der Besetzung der natürlichen Orbitale gezogenen Schlußfolgerungen.

### 3.2.2 Struktur und Bindung von $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -analogen Verbindungen

Um zu untersuchen, ob die für das  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  gefundenen Ergebnisse auch auf andere Systeme anwendbar sind, wurde ein isoelektronischer Übergangsmetallkomplex mit einer Metall-Metallbindung untersucht. Die Wechselwirkungsenergien  $\Delta E_{\text{int}}$  sind in Tabelle 24 im Vergleich mit den Analysedaten des vorigen Kapitels dargestellt. Im Gegensatz zu  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  ist  $\text{Os}_2\text{Cl}_8$  unge-

Term	$\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*0$	$\text{Re}_2\text{Cl}_8$ $\sigma^2\pi^4\delta^0\delta^*0$	$\text{Os}_2\text{Cl}_8$ $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*0$	$\text{Os}_2\text{Cl}_8^{2+}$ $\sigma^2\pi^4\delta^0\delta^*0$
$\Delta E_{\text{int}}$	-54.1	-117.8	-92.8	-14.4
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	405.2	340.3	256.8	225.5
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-244.3 (53.2%)	-222.2 (48.5%)	-151.8 (43.4%)	-15.8 (6.6%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-215.0 (46.8%)	-236.0 (51.5%)	-197.8 (56.6%)	-224.1 (93.4%)
$a_1^b(\sigma)$	-84.4 (39.3%)	-97.7 (41.4%)	-97.6 (49.3%)	-112.8 (50.3%)
$a_2$	-0.1 (<0.1%)	<-0.1 (<0.1%)	-0.1 (<0.1%)	-0.3 (0.1%)
$b_1^b$	-1.5 (0.7%)	-2.6 (1.1%)	-2.9 (1.5%)	-4.9 (2.2%)
$b_2^b(\delta)$	-0.5 (0.2%)	-3.8 (1.6%)	0.9	-5.9 (2.6%)
$e^b(\pi)$	-128.5 (59.8%)	-131.7 (55.8%)	-98.2 (49.6%)	-100.3 (44.8%)

Tabelle 24: EPA von  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  und  $\text{Os}_2\text{Cl}_8$  (mit den Fragmenten  $\text{ReCl}_4^-$  bzw.  $\text{OsCl}_4$  jeweils im Quintett-Zustand, BP86/TZ2P), alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

laden. Die wesentlich kompaktere Elektronendichte führt zu einer geringeren Pauli-Abstoßung. Der  $\Delta E_{\text{elstat}}$  und der  $\Delta E_{\text{orb}}$  Term sind ähnlich ausbalanciert wie beim  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ . Allerdings ist der Orbitalterm, mit einem Anteil von 56.6% an der gesamten anziehenden Wechselwirkung, dominierend. Betrachtet man die Einzelbeiträge zur Orbitalwechselwirkung, so fällt auf, daß die Orbitale der  $\sigma$ -Symmetrie deutlich an Gewicht gewinnen. Fast 50% des Orbitalterms stammen aus der irreduziblen Darstellung  $a_1$ . Nahezu die gesamte restliche stabilisierende Wechselwirkung kommt von den Orbitalen mit  $\pi$ -Symmetrie. Unter der Annahme das die Beiträge in den jeweiligen irreduziblen Darstellungen hauptsächlich durch die Orbitale des Valenzbereiches



dominiert werden, kann man also feststellen, daß jede einzelne  $\pi$ -Bindung etwas halb so stark ist wie die eine  $\sigma$ -Bindung des Komplexes. Erstaunlich ist, daß die Beiträge aus den Orbitalen mit  $\delta$ -Symmetrie sogar abstoßend sind.

Aufbauend auf die Ergebnisse des vorigen Kapitels drängt sich nun die Frage auf, ob eine Entfernung der beiden Elektronen aus dem obersten Orbital mit  $\delta$ -Symmetrie stabilisierend auf den Komplex wirkt. Die Ergebnisse der entsprechenden Analyse der Energiebeiträge zur chemischen Bindung sind in der letzten Spalte von Tabelle 24 zu finden. Im Gegensatz zur  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  senkt hier das Entfernen der Elektronen die Wechselwirkungsenergie. Der Hauptunterschied der beiden Systeme liegt allerdings nicht in der Struktur der einzelnen Orbitale, sondern in der Elektronendichte als Ganzes. Während beim  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  die zwei negativen Ladungen über einen weiten Raumbereich delokalisiert sind und die Abstoßung der beiden einzelnen Fragmente minimiert, ist die Elektronendichte des  $\text{Os}_2\text{Cl}_8^{2+}$  Dikations wesentlich kompakter. Die nun auftretende Coulomb-Abstoßung ist deutlich am Einbruch des  $\Delta E_{\text{elstat}}$  Terms sichtbar. Auch der Anstieg der Orbitalwechselwirkung um  $26.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  und die durch die kompaktere Elektronendichte ebenfalls um  $31.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  geringere Pauli-Abstoßung können die fehlenden  $136.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  der quasiklassischen Coulomb-Wechselwirkung nicht kompensieren. Diese scheinbaren Differenzen zum  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  können aber nicht verbergen, daß die Einzelbeiträge zur Orbitalwechselwirkung sich im  $\text{Os}_2\text{Cl}_8$  im gleichen Sinne verändern wie im  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ . Die Wechselwirkung in der irreduziblen Darstellung  $a_1$  steigt an. Ebenso wird der stabilisierende Beitrag der Orbitale mit  $\pi$ -Symmetrie, in der irreduziblen Darstellung  $e$ , größer. Der Zuwachs an stabilisierenden Beiträgen der Orbitale mit  $\delta$ -Symmetrie in der irreduziblen Darstellung  $b_2$  ist sogar noch größer als im  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ . Im  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  hat das Entfernen der beiden Elektronen aus dem obersten besetzten Orbital mit

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

$\delta$ -Symmetrie einen Energiegewinn von  $3.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  ergeben. Beim  $\text{Os}_2\text{Cl}_8$  sind es sogar  $6.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Trotz der großen Unterschiede der einzelnen Energieterme zwischen anionischen, kationischen und neutralen Komplexen, bleiben die wesentlichen Eigenschaften der vermeintlichen Vierfachbindung erhalten.

### 3.3 Die chemische Bindung zwischen Hauptgruppenelementen

#### 3.3.1 Struktur der Potentialhyperfläche des $\text{Si}_2\text{H}_2$

Anders als beim Kohlenstoff ist beim Silizium die lineare Struktur H–Si–Si–H nicht das energetisch günstigste Isomer. Die gesamte Potentialhyperfläche ist wesentlich komplizierter und zeigt einige unerwartete Spezies, welche nur schwer mit traditionellen Bindungsmodellen erklärt werden können [170–174]. Experimentell sind vor allem die substituierten Derivate interessant [175–177]. Abbildung 17 zeigt die gefundenen Singulett- und Triplettsgeometrien des  $\text{Si}_2\text{H}_2$ . Um die komplexe elektronische Struktur einiger Isomere genauer zu untersuchen und zu bestimmen, inwieweit die Dichtefunktionalrechnungen diese Strukturen reproduzieren können, wurde eine Kalibrierung mit Hilfe von MRCI-Rechnungen durchgeführt. Dazu wurde die Energie der aus den Dichtefunktionalrechnungen erhaltenen Strukturen mit einer MRCI-Rechnung auf der Grundlage einer (10,10)-*full-valence*-CAS berechnet und mit den DFT-Ergebnissen verglichen. Dabei zeigt sich, daß bei allen berechneten Strukturen ein gewisser Multireferenzcharakter vorhanden ist. Der Anteil der Hartree-Fock Determinante an der CAS-Wellenfunktion beträgt bei den Singulettstrukturen zwischen 82% und 91%. Lediglich für Struktur **4b** wurde ein mit 60% sehr niedriger Wert gefunden. Dieser stark ausgeprägte Multireferenzcharakter könnte auch die hohe Energiedifferenz zwischen dem Ergebnis der DFT- und der MRCI-Rechnung ( $10.13 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) erklären. Bei den Triplettsstrukturen liegt der Anteil der Hartree-Fock Determinante an der CAS-Wellenfunktion zwischen 80% und 92%. Insgesamt werden drei der betrachteten Strukturen nicht mit hinreichender Genauigkeit durch die Dichtefunktionaltheorie beschrieben. Dies sind die Triplettsstrukturen **1'**, **5'**

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

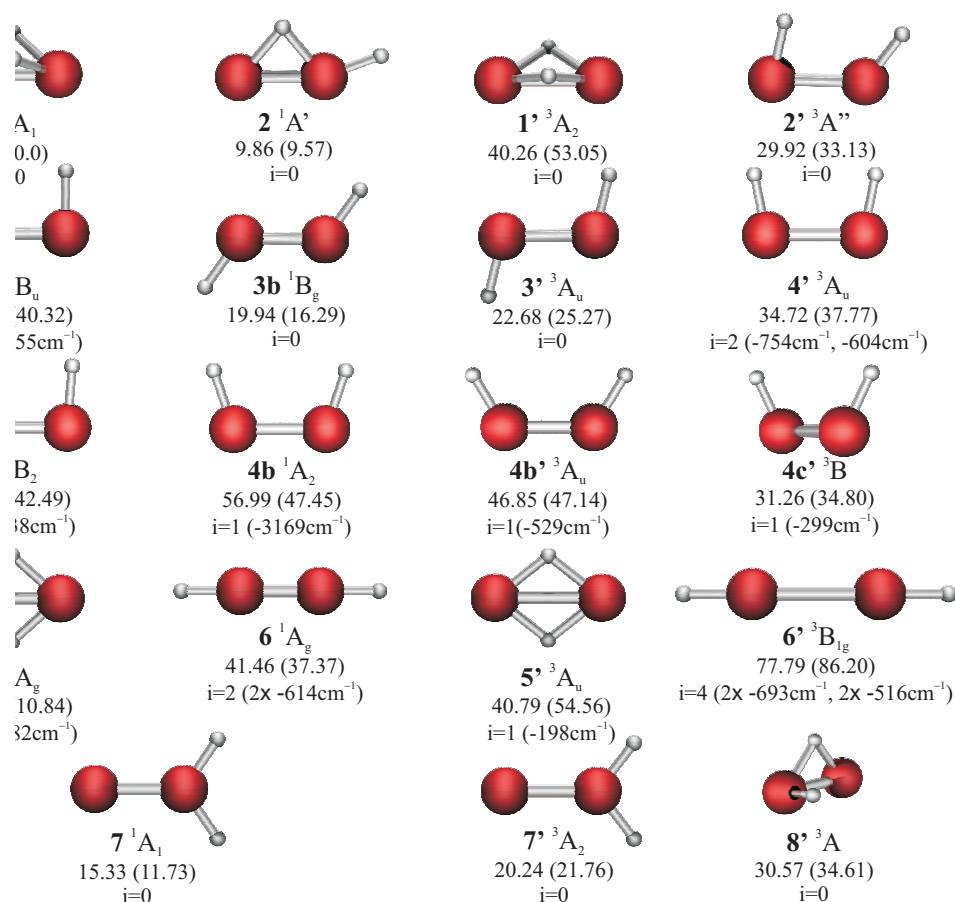


Abbildung 17: Die möglichen Minimumsstrukturen und Übergangszustände des  $\text{Si}_2\text{H}_2$  und deren relative Energien (alle Energien in  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , BP86/QZ4P (MRCI/aug-cc-pVQZ in Klammern)) sowie die Anzahl der imaginären Schwingungsmoden  $i$  (Frequenzen in Klammern). Die Strukturen **6** und **6'** wurden in  $D_{2h}$  Symmetrie berechnet.

und **6'**. Bei allen diesen Strukturen ist die Differenz der relativen Energien wesentlich größer als  $5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Übergangszustände **3** und **4b** sind Grenzfälle. Die Abweichung der relativen Energie ist mit  $5.28 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , beziehungsweise  $5.19 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ , zwar nicht gering, aber noch in einem vertretbaren Rahmen. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 25, am Ende dieses Kapitels, zu finden.

Während die schlechte Beschreibung der elektronischen Struktur von **4b**

### 3.3 Die chemische Bindung zwischen Hauptgruppenelementen

durch den hohen Multireferenzcharakter gut erklärt werden kann, kommt bei den Triplettstrukturen ein weiteres Problem hinzu. In der Dichtefunktionaltheorie werden high-spin Zustände oft zu stabil beschrieben [163]. Die relativen Energien sind, auch bei den vorliegenden Rechnungen, auf DFT-Niveau alle niedriger als die MRCI-Energien. Ein Teil des relativ großen Fehlers in der relativen Energie der Strukturen **1'**, **5'** und **6'** ist mit Sicherheit auf diesen Effekt zurückzuführen.

Um sicherzustellen, daß die MRCI-Ergebnisse eine gute Beschreibung der elektronischen Struktur bieten, wurde für die Strukturen **3** und **3b** eine Basisatzextrapolation [178–180] durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung

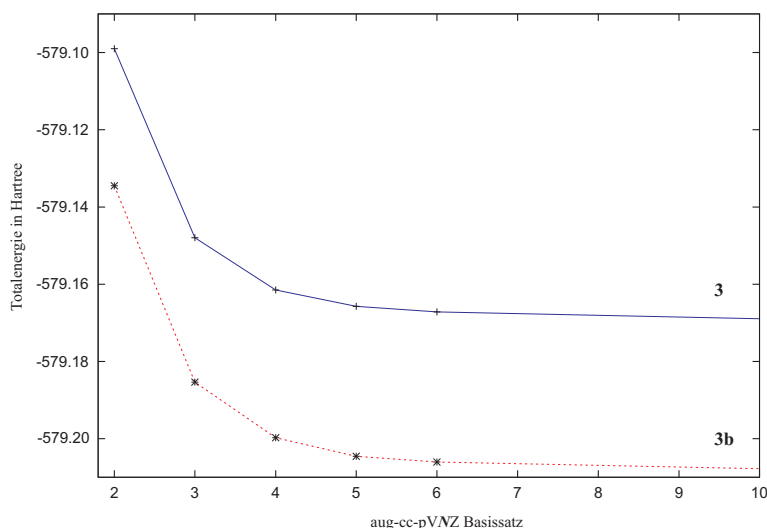


Abbildung 18: Basissatzextrapolation für  $\text{Si}_2\text{H}_2$  **3** (blau) und **3b** (rot), (10,10)-MRCI/aug-cc-pVNZ (für  $N = 2, 3, 4, 5$  und  $6$  – der extrapolierte Wert (für  $N = \infty$ ) ist rechts im Bild auf  $N = 10$  abgebildet.).

18 dargestellt. Es ist gut zu erkennen, daß bereits bei der Verwendung einer quadruple- $\zeta$  Basis die Totalenergie beider Moleküle weitgehend konvergiert ist. Die Verbesserung des Basissatzes auf pentuple- oder hextuple- $\zeta$ -Qualität hat nur noch eine geringe Verbesserung der Totalenergie zur Folge. In beiden Fällen liegt der, für eine unendlich große Basis, extrapolierte Wert nur wenig

unterhalb des Wertes für die hextuple- $\zeta$  Basis. Die Differenz zwischen dem extrapolierten Wert und dem Wert für die hextuple- $\zeta$  Basis ist sowohl für **3** als auch für **3b** in etwa so groß wie die Differenz zwischen dem pentuple- $\zeta$  und dem hextuple- $\zeta$  Wert. Man kann also davon ausgehen, daß die MRCI-Rechnungen die elektronische Struktur der Isomere des  $\text{Si}_2\text{H}_2$  korrekt wiedergeben.

Um die möglichen Umwandlungen der Isomere untereinander zu untersuchen, wurden für die Isomere der Singulett-Hyperfläche DFT *intrinsic-reaction-coordinate* (IRC) Rechnungen durchgeführt. Der energetisch sehr hoch liegende Übergangszustand **4b** führt zunächst in den Übergangszustand **4**. Von **4** aus führt der IRC direkt zur Minimumsstruktur **1**. Die beiden entarteten Moden des Isomers **6** führen in das Minimum **3b**. Struktur **5** ist der Übergangszustand zwischen zwei identischen Minima von **1**. Der IRC von **1** über **5** zu **1** entspricht dem Umklappen der beiden Wasserstoffatome von der Oberseite des Moleküls auf die Unterseite.

### 3.3 Die chemische Bindung zwischen Hauptgruppenelementen

Molekül	Symmetrie	Zustand	Si-Si	Si-H	$\angle$ Si-Si-H	$\angle$ Si-H-Si	$\angle$ Si-Si-H
<b>1</b>	C <sub>2v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2.229	1.681	48.5	83.1	
<b>3</b>	C <sub>2h</sub>	<sup>1</sup> B <sub>u</sub>	2.581	1.539	91.3		
<b>3b</b>	C <sub>2h</sub>	<sup>1</sup> B <sub>g</sub>	2.108	1.503	124.4		
<b>4</b>	C <sub>2v</sub>	<sup>1</sup> B <sub>1</sub>	2.611	1.536	94.9		
<b>4b</b>	C <sub>2v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>2</sub>	2.299	1.531	108.7		
<b>5</b>	C <sub>2v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>2</sub>	2.398	1.608		96.5	83.5
<b>6</b>	D <sub>2h</sub>	<sup>1</sup> A <sub>g</sub>	1.980	1.470			
<b>7</b>	C <sub>2v</sub>	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	2.212	1.495	124.1		
<b>1'</b>	C <sub>2v</sub>	<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	2.496	1.699	42.8	94.5	
<b>3'</b>	C <sub>2h</sub>	<sup>3</sup> A <sub>u</sub>	2.296	1.523	104.4		
<b>4'</b>	C <sub>2h</sub>	<sup>3</sup> A <sub>u</sub>	2.413	1.534	101.4		
<b>4b'</b>	C <sub>2v</sub>	<sup>3</sup> A <sub>u</sub>	2.213	1.513	121.3		
<b>5'</b>	C <sub>2v</sub>	<sup>3</sup> A <sub>u</sub>	2.652	1.689		103.5	76.5
<b>6'</b>	D <sub>2h</sub>	<sup>3</sup> B <sub>1g</sub>	2.206	1.573			
<b>7'</b>	C <sub>2v</sub>	<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	2.295	1.503	127.3		

---

Molekül	Symmetrie	Zustand	Si-Si	Si-H	$\angle$ Si-Si-H	$\angle$ H-Si-Si-H
<b>4c'</b>	C <sub>2</sub>	<sup>3</sup> B	2.300	1.528	102.7	44.6

---

Molekül	Symmetrie	Zustand	Si-Si	$\mu$ -Si-H	Si-H	$\angle$ Si-Si- $\mu$ -H	$\angle$ Si-Si-H	$\angle$ Si- $\mu$ -H-Si
<b>2</b>	C <sub>s</sub>	<sup>1</sup> A'	2.125	1.722/1.645	1.503	49.3	159.0	78.2
<b>2'</b>	C <sub>s</sub>	<sup>3</sup> A''	2.336	1.548	1.521	78.8	122.9	
<b>8'</b>	C <sub>1</sub>	<sup>3</sup> A	2.312	1.692/1.738	1.534		106.1	84.8

Tabelle 25: Berechnete Geometrien der Isomere des Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (BP86/QZ4P, alle Bindungslängen in Å).

### 3.3.2 Struktur und Bindung der Minimumstrukturen des $\text{Si}_2\text{H}_2$

Die strukturelle Vielfalt der gefundenen Isomere des  $\text{Si}_2\text{H}_2$  ist, verglichen mit der weniger extensiven Hyperfläche des  $\text{C}_2\text{H}_2$ , auf den ersten Blick erstaunlich. Besonders befremdlich scheint die Tatsache, daß das lineare Isomer **6** noch nicht einmal ein Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt. Außer den Strukturen **7** und **7'**<sup>18</sup> sind alle Isomere aus zwei SiH-Einheiten zusammengesetzt. Allerdings bietet sich jetzt, anders als beim analogen Kohlenstoffsystem, nicht der angeregte  $^4\Sigma^-$ -Zustand an, um die Bindungsbildung zu diskutieren, sondern der  $^2\Pi$ -Grundzustand. Der angeregte  $^4\Sigma^-$  Zustand eignet sich mit den jeweils einfach besetzten p-Orbitalen des C-Atoms gut, um die Dreifachbindung im Acetylen zu erklären. Die Bildung der Dreifachbindung im Acetylen liefert genügend Energie, um die elektronische Anregungsenergie zu kompensieren. In den schwereren Homologen steigt diese Anregungsenergie schnell an (siehe Abbildung 19) und die Energie, welche

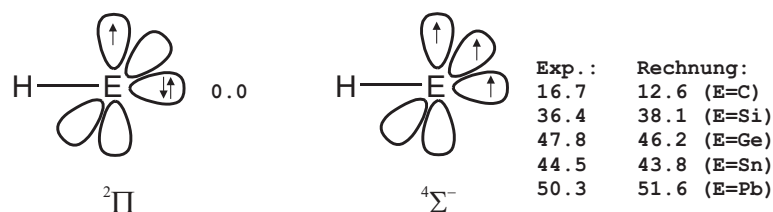


Abbildung 19: Experimentelle und berechnete Anregungsenergien für EH (BP86/QZ4P).

notwendig ist, um zwei EH-Fragmente aus dem  $^2\Pi$ -Grundzustand in den  $^4\Sigma^-$ -Zustand anzuregen, ist größer als die stabilisierende Wechselwirkungsenergie. Für  $\text{Si}_2\text{H}_2$  (und alle noch schwereren Systeme) liegt es deshalb nahe, die Bindungsbildung direkt aus dem Grundzustand heraus zu betrachten. Abbildung 20 zeigt ein qualitatives MO-Modell, mit dessen Hilfe die Mini-

<sup>18</sup>Die besser durch die Wechselwirkung von Si und  $\text{SiH}_2$  beschrieben werden.



### 3.3 Die chemische Bindung zwischen Hauptgruppenelementen

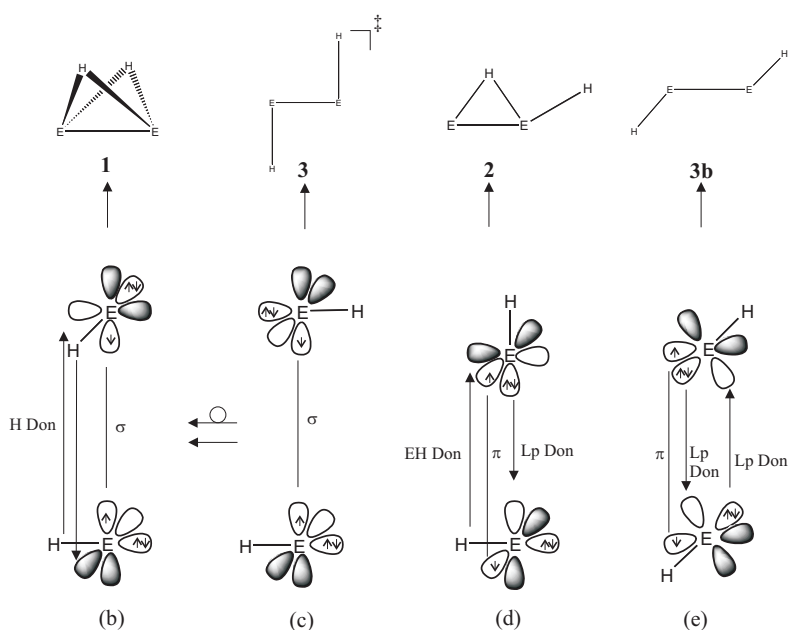


Abbildung 20: MO-Modell für die Bindung in  $\text{Si}_2\text{H}_2$ .

mumsstrukturen **1**, **2** und **3b** sowie die Übergangszustände **3** und **4** leicht konstruiert werden können.

Die ersten drei Teile in Abbildung 20 (a-c) zeigen mögliche Orientierungen der EH-Fragmente die zu  $\sigma$ -Bindungen führen. Das ekliptische Zusammensetzen der beiden Fragmente in 20a) führt zu Struktur **4**. Diese Struktur ist energetisch ungünstig, da hier lediglich eine einzige Bindung geknüpft wird und die freien Elektronenpaare zusätzlich ekliptisch stehen. In 20b) sind die beiden Fragmente ein wenig gegeneinander verdreht. Dies führt zur Bildung des globalen Energieminimums **1**. Hier kommt es neben einer  $\sigma$ -Bindung zu einer zusätzlichen Stabilisierung, da die Si-H Bindungen direkt in Richtung der leeren  $p(\pi)$  Orbitale des anderen Fragmentes zeigen. Diese starke hyperkonjugative Wechselwirkung führt zur hohen Stabilität dieses Isomers gegenüber der anderen Strukturen. Dreht man die beiden SiH-Einheiten weiter um die Si-Si Achse, so gelangt man zu Isomer **3**. Wie in Abbildung 20c)

zu sehen ist, müßte **3** ähnlich instabil wie Isomer **4** sein. Auch hier kommt es lediglich zur Ausbildung einer einzelnen  $\sigma$ -Bindung. Im Gegensatz zu **4** sind jetzt die freien Elektronenpaare in der etwas günstigeren gestaffelten Anordnung.

Die beiden letzten Spalten der Abbildung 20 (d & e) zeigen die möglichen Orientierungen, welche zur Ausbildung einer  $\pi$ -Bindung führen. Die in 20d) gezeigte Anordnung führt zu Isomer **2**. Außer der  $\pi$ -Bindung kommt es auch hier zur hyperkonjugativen Stabilisierung durch die Ausrichtung der SiH-Bindung auf das leere p( $\pi$ )-Orbital des gegenüberliegenden SiH-Fragmentes. Desweiteren kommt es zur Ausbildung einer Donor-Akzeptor-Bindung entlang der Si-Si Achse. Aufgrund dieser zahlreichen stabilisierenden Wechselwirkungen liegt dieses Isomer nur  $9.86 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  höher in der Energie als das globale Minimum. Zu einer anderen Art der Wechselwirkung gelangt man, wenn man die überbrückende SiH-Einheit um die Si-Si Achse weiterdreht. Im resultierenden Isomer **3b** sind ebenfalls drei Komponenten an der Bindung beteiligt. Neben der  $\pi$ -Bindung der ungepaarten Elektronen in den out-of-plane p( $\pi$ ) Orbitalen, kommt es zu zwei Donor-Akzeptor Bindungen der in-plane p-Orbitale.

Mit Hilfe der Energiepartitionierungsanalyse läßt sich nun überprüfen, ob das gewählte Modell mit der Wechselwirkung der beiden SiH-Fragmente in den einzelnen Isomeren übereinstimmt. Dazu wurden Analysen für die zuvor in Abbildung 20 diskutierten Isomere, sowie für Isomer **6** durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 aufgeführt. Die Reihenfolge der Isomere entspricht der Reihenfolge in Abbildung 20. Da in der Analyse nur gemeinsame Symmetrieelemente erhalten bleiben, sind die Strukturen **2**, **3**, **3b** und **4** nur in  $C_s$ -Symmetrie berechenbar. Wegen der gegeneinander verkippten Orientierung der beiden SiH-Fragmente in **1** bleibt kein gemeinsames Sym-

### 3.3 Die chemische Bindung zwischen Hauptgruppenelementen

Term	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>3b</b>	<b>6</b>
$\Delta E_{\text{int}}$	-40.0	-92.5	-42.1	-81.4	-67.2	-125.0
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	97.7	286.6	101.4	229.6	162.1	109.9
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-64.8	-128.9	-68.6	-118.2	-82.3	-61.5
	(47.1%)	(34.0%)	(47.9%)	(38.0%)	(35.9%)	(26.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-72.8	-250.2	-74.8	-192.9	-147.0	-173.4
	(52.9%)	(66.0%)	(52.1%)	(62.0%)	(64.1%)	(73.8%)
$a'^b$	-72.8	-250.2 <sup>c</sup>	-74.8	-149.2	-105.3	-96.9 <sup>d</sup>
	(>99.9%)	(100%)	(>99.9%)	(77.3%)	(71.6%)	(55.9%)
$a''^b$	<-0.1		<-0.1	-43.7	-41.7	-76.5 <sup>d</sup>
	(<0.1%)		(<0.1%)	(22.7%)	(28.3%)	(44.1%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	<0.1	4.9	<0.1	4.1	0.5	76.7
$\Delta E_{\text{err}}$	-1.1	-1.2	-1.0	-1.1	-1.1	-3.4
$\Delta E(= -D_e)$	-41.1	-88.8	-43.1	-78.4	-67.8	-44.9

Tabelle 26: EPA von  $\text{Si}_2\text{H}_2$  (mit zwei Fragmenten SiH im Doublett-Zustand – für **6** im Quadruplett-Zustand, BP86/QZ4P), alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an. <sup>c</sup>Die Symmetrie von **1** in der Analyse ist  $C_1$ . <sup>d</sup>Die Symmetrie von **6** in der Analyse ist  $C_{\infty v}$ .

metrieelement erhalten. Somit reduziert sich die Orbitalwechselwirkung auf den Term mit a-Symmetrie. Im Fall des Isomers **6** bleiben alle Symmetrieelemente bis auf das Inversionszentrum erhalten. Die in der Tabelle für die Orbitalwechselwirkung angegebenen Beiträge sind also der  $\sigma$ - und der  $\pi$ -Anteil. Hier aus Gründen der Übersichtlichkeit in den Zeilen für die Beiträge mit a'- und a''-Symmetrie aufgetragen.

Die Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{\text{int}}$  folgt dem vorhergesagten Trend der relativen Stabilitäten. Die Wechselwirkungsenergie ist zwar im Fall des Isomers **6** am größten, es werden zwei  $\pi$ -Bindungen und eine  $\sigma$ -Bindung geküpft, allerdings fällt hier auch die höchste Präparationsenergie an. Die Präparationsenergie ist in den anderen Fällen vergleichbar klein. Sie wird wesentlich durch die Präparation der jeweils leicht unterschiedlichen Geometrien der SiH-Fragmente bestimmt, elektronische Effekte spielen keine Rolle. Bei den nichtlinearen Isomeren hat **1** mit  $-92.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  die größte Wechselwir-

kungsenergie. Durch die Neigung der beiden SiH-Einheiten zur jeweils anderen hin, durchdringen sich die Elektronendichten sehr stark. Dies führt zu der mit  $286.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  vergleichsweise hohen Pauli-Abstoßung in **1**. Auch die einfach überbrückte Struktur **2** zeigt einen relativ hohen Pauli-Term. In den Strukturen **4**, **3** und bis zu einem gewissen Grad auch in Struktur **3b**, ist die Pauli-Abstoßung kleiner. Die SiH-Einheiten sind hier voneinander weg orientiert.

Bei Struktur **6** dominiert der Orbital-Term mit einem Anteil von mehr als zwei Dritteln an den stabilisierenden Wechselwirkungen. Nur 26.2% der attraktiven Beiträge zur Bindung stammen aus der quasiklassischen Coulomb-Anziehung. Wie bei einer Dreifachbindung zu erwarten, ist der  $\pi$ -Anteil an der Orbitalwechselwirkung mit 44.1% wesentlich höher als in allen anderen Strukturen. Bei den beiden fast rechtwinklig zusammengesetzten Strukturen **4** und **3** stammen je etwa 47% der attraktiven Wechselwirkung aus dem  $\Delta E_{\text{elstat}}$  Term. Entsprechend trägt der Orbitalterm zu etwa 53% der anziehenden Wechselwirkung bei. Wie aus dem qualitativen MO-Diagramm in Abbildung 20 zu erwarten, ist für die Orbitalwechselwirkung beider Strukturen nur  $\sigma$ -Charakter zu beobachten. Die out-of-plane Komponente einer denkbaren  $\pi$ -Wechselwirkung wäre in der  $a''$ -Symmetrie zu sehen. Sowohl in Struktur **4** als auch in Struktur **3** ist der Beitrag dieser irreduziblen Darstellung verschwindend klein. In den Strukturen **1**, **2** und **3b** steigt der relative Beitrag des Orbitalterms auf 62% bis 66% an. Dies ist im Einklang mit dem in Abbildung 20 postulierten Bindungsmodell, da in den Isomeren **1**, **2** und **3b** mehr als nur eine  $\sigma$ -Wechselwirkung zu erwarten ist. In diesen Strukturen liegt eine chemische Bindung mit jeweils drei Komponenten vor. Der  $\pi$ -Charakter dieser Bindung ist, wie erwartet, höher als in **4** beziehungsweise **3**. Auch hier ist nur die out-of-plane Komponente der  $\pi$ -Wechselwirkung

in der  $a''$ -Symmetrie separierbar. Da die beiden SiH-Einheiten in **1** kein gemeinsames Symmetrieelement haben, kann der Orbitalterm nicht weiter in einzelne Beiträge aufgespalten werden. Vergleicht man die Strukturen **2** und **3b** mit dem linearen Isomer **6**, so kann man eine grobe Abschätzung für den Energiegewinn bei Bildung einer kovalenten  $\pi$ -Bindung in  $\text{Si}_2\text{H}_2$  treffen. Jede  $\pi$ -Bindung in **6** trägt mit etwa  $38 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  zum Orbitalterm bei. In **2** liefert die  $\pi$ -Bindung<sup>19</sup>  $44 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , in **3b**  $42 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Obwohl die Bindungssituation in den drei Strukturen **2**, **3b** und **6** äußerst unterschiedlich ist, liegen die Energiebeiträge der  $\pi$ -Bindungen in einem engen Bereich von  $5\text{--}6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Eine ähnliche Abschätzung läßt sich für den Energiebeitrag der  $\sigma$ -Bindung in **4** und **3** machen. Auch bei diesen Isomeren, welche sich nur durch Rotation um die Si–Si Bindung unterscheiden, ist die Spannweite der Beiträge mit  $73 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (in **4**) beziehungsweise  $75 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (in **3**) sehr klein. Man kann davon ausgehen, daß die Bindungssituation in **1** sich deutlich von der Situation in den anderen Isomeren unterscheidet. Durch die Neigung der beiden SiH-Fragmente zueinander hin wird, zusammen mit der Verdrehung der SiH-Fragmente gegeneinander, die Abstoßung der lone-pairs und der sich sehr nahe kommenden Wasserstoffatome minimiert. Diese stabilisierenden Beiträge sind für **1** in der Orbitalwechselwirkung enthalten. Der Energiegewinn für die Bildung einer Einfachbindung in **1** müßte also höher liegen als in **4** oder **3**. Da der  $\Delta E_{\text{orb}}$  Term nicht weiter in einzelne Beiträge aufgespalten werden kann, ist der genaue Wert, sowie der Einfluß der hyperkonjugativen Wechselwirkungen, in **1** nicht zugänglich.

---

<sup>19</sup>out-of-plane, alle anderen Wechselwirkungen liegen in der Molekülebene – siehe Abbildung 20

### 3.3.3 Struktur und Bindung der Minimumstrukturen des $E_2H_2$ ( $E = Ge, Sn, Pb$ )

Ausgehend von den Ergebnissen des vorigen Kapitels soll nun erörtert werden, welchen Einfluß das Hauptgruppenelement  $E$  auf die chemische Bindung im  $E_2H_2$  hat. In Tabelle 27 sind die Ergebnisse der Energieanalyse der Minimumsstruktur **1** für die schwereren Elemente der 14. Gruppe aufgeführt. Wie man sieht, folgen in allen Fällen die Wechselwirkungsenergien  $\Delta E_{\text{int}}$

Term	1-Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1-Ge <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1-Sn <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1-Pb <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
$\Delta E_{\text{int}}$	-92.5	-82.0	-69.4	-64.3
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	286.6	268.9	224.2	209.1
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-128.9 (34.0%)	-137.5 (39.2%)	-127.1 (43.3%)	-129.0 (47.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-250.2 (66.0%)	-213.3 (60.8%)	-166.5 (56.7%)	-144.5 (52.8%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	4.9	5.8	5.2	5.8
$\Delta E_{\text{err}}$	-1.1	-0.4	2.4	0.2
$\Delta E(= -D_e)$	-88.8	-76.6	-61.8	-58.3

Tabelle 27: EPA von **1**- $E_2H_2$  ( $E = Si, Ge, Sn, Pb$ ; mit zwei Fragmenten  $EH$  im Doublett-Zustand. BP86/QZ4P), alle Energien in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an.

dem Trend der Dissoziationsenergien  $\Delta E(= -D_e)$ . Der Anteil der Präparationsenergie ist klein. Vergleicht man die Präparationsenergien untereinander, ist keine eindeutige Abhängigkeit vom Hauptgruppenelement  $E$  feststellbar. Die Werte liegen alle zwischen 4.9 bis 5.8  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Pauli-Abstoßung nimmt ab, je schwerer das Element  $E$  im  $E_2H_2$  wird. Dies korreliert mit der Zunahme der Bindungslängen vom Silizium zum Blei. Gleichzeitig fällt der Anteil des Orbitalterms an der gesamten attraktiven Wechselwirkung von 66% für  $E = Si$  auf knapp 53% für  $E = Pb$ . Obwohl auch im Falle des  $Pb_2H_2$  noch der größte Anteil der anziehenden Wechselwirkung aus dem  $\Delta E_{\text{orb}}$  Term stammt, sind die schwereren Homologen des  $Si_2H_2$  wesentlich weniger durch die Relaxation der Orbitale stabilisiert. Die quasiklassische

### 3.3 Die chemische Bindung zwischen Hauptgruppenelementen

Coulomb-Anziehung ( $\Delta E_{\text{elstat}}$ ) wird wichtiger. Vergleicht man die Änderun-

Term	<b>2-Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	<b>2-Ge<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	<b>2-Sn<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	<b>2-Pb<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>
$\Delta E_{\text{int}}$	-81.4	-69.7	-54.4	-44.2
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	229.6	217.9	174.9	138.1
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-118.2 (38.0%)	-127.8 (44.5%)	-111.9 (48.8%)	-94.1 (51.6%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-192.9 (62.0%)	-159.8 (55.5%)	-117.5 (51.2%)	-88.1 (48.4%)
$a'{}^b$	-149.1 (77.3%)	-122.0 (76.3%)	-89.0 (75.7%)	-63.9 (72.5%)
$a''{}^b$	-43.7 (22.7%)	-37.8 (23.7%)	-28.55 (24.3%)	-24.3 (27.5%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	4.1	4.5	3.6	2.7
$\Delta E_{\text{err}}$	-1.1	-0.4	1.6	0.2
$\Delta E(= -D_e)$	-78.4	-65.6	-49.2	-41.3

Tabelle 28: EPA von **2-E<sub>2</sub>H<sub>2</sub>** (E = Si, Ge, Sn, Pb; mit zwei Fragmenten EH im Doublett-Zustand. BP86/QZ4P), alle Energien in kcal · mol<sup>-1</sup>. <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

gen beim Übergang von Silizium über Germanium und Zinn zu Blei bei **1** mit denselben Änderungen bei **2**, so stellt man fest, daß auch hier die Pauli-Abstoßung geringer wird und sich das Verhältnis von elektrostatischer Wechselwirkung und Orbitalwechselwirkung verschiebt. Die Verringerung des Orbitalterms  $\Delta E_{\text{orb}}$  ist in **2** allerdings ausgeprägter als in **1**. In **2-Pb<sub>2</sub>H<sub>2</sub>** hat sich die Gewichtung umgekehrt und der quasiklassische Term  $\Delta E_{\text{elstat}}$  ist mit 52% der gesamten anziehenden Wechselwirkungen etwas wichtiger als die Relaxation der Orbitale. Auch die relativen Beiträge der einzelnen Symmetrien zur Orbitalwechselwirkung verschieben sich leicht. Die Wechselwirkung in der  $a''$  irreduziblen Darstellung trägt im **2-Pb<sub>2</sub>H<sub>2</sub>** zu 27.5% des Orbitalterms bei. Im **2-Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>** sind es lediglich 22.7%. Obwohl also der  $a''$ -Anteil steigt, kann man nicht davon sprechen, daß sich die Natur der Wechselwirkung in einem großen Ausmaß ändert. In diesem Fall werden die an der Bindung beteiligten Orbitale an E diffuser, wenn man zu den schwereren Elemente übergeht. Durch die diffuseren Orbitale steigt die  $\pi$ -Wechselwirkung dann schneller an, als die  $\sigma$ -Wechselwirkung. Die geringere Überlappung durch die größeren Bin-

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Term	<b>3b</b> -Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	<b>3b</b> -Ge <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	<b>3b</b> -Sn <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	<b>3b</b> -Pb <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
$\Delta E_{\text{int}}$	-67.2	-54.6	-40.1	-27.8
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	162.1	146.3	113.6	77.4
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-82.3 (35.9%)	-82.5 (41.1%)	-68.7 (44.7%)	-45.7 (43.5%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-147.0 (64.1%)	-118.4 (58.9%)	-85.0 (55.3%)	-59.5 (56.5%)
$a'^b$	-105.3 (71.6%)	-81.7 (69.0%)	-57.5 (67.6%)	-36.2 (60.9%)
$a''^b$	-41.7 (28.3%)	-36.7 (31.0%)	-27.6 (32.4%)	-23.2 (39.1%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	0.5	0.8	0.7	0.3
$\Delta E_{\text{err}}$	-1.1	-0.4	1.0	0.2
$\Delta E(= -D_e)$	-67.8	-54.2	-38.4	-27.3

Tabelle 29: EPA von **3b**-E<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (E = Si, Ge, Sn, Pb; mit zwei Fragmenten EH im Doublett-Zustand. BP86/QZ4P), alle Energien in kcal · mol<sup>-1</sup>. <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

lungslängen können dies, in diesem Fall, nicht kompensieren. Bei Isomer **3b** (siehe Tabelle 29) ist die Situation sehr ähnlich. Neben der Verringerung der Pauli-Abstoßung und der Verschiebung der attraktiven Wechselwirkung vom Orbitalterm zum  $\Delta E_{\text{elstat}}$ -Term steigt auch in diesem Isomeren der Anteil der  $a''$ -Symmetrie am Orbitalterm an. Wegen der günstigeren Orientierung der Orbitale, welche für die Bildung der  $\pi$ -Bindung verantwortlich sind, ist hier der Anstieg der Wechselwirkung in der  $a''$ -Symmetrie noch stärker als in den **2**-E<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Isomeren. Im **3b**-Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> beträgt der Anteil der  $a''$ -Symmetrie am  $\Delta E_{\text{orb}}$  Term 28.3%, im **3b**-Pb<sub>2</sub>H<sub>2</sub> sind es dann bereits 39.1%.

Bei den Übergangszuständen **4**-E<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, **3**-E<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und **6**-E<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ist die Änderung der Bindungssituation ähnlich. Die im wesentlichen rechtwinklig zusammengesetzten Isomere **4** (siehe Tabelle 30) und **3** (siehe Tabelle 31) zeigen die gleichen Trends wie die restlichen Isomere. Neben der Verringerung der Pauli-Abstoßung ist auch hier wiederum eine Verschiebung von der Orbitalwechselwirkung zur quasiklassischen Coulomb-Wechselwirkung zu beobachten. Wegen der insgesamt kleinen Absolutwerte der Wechselwirkung gewinnt der Beitrag der  $a''$ -Symmetrie scheinbar leicht an Bedeutung. Bei genauerem



### 3.3 Die chemische Bindung zwischen Hauptgruppenelementen

Term	4-Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4-Ge <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4-Sn <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4-Pb <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
$\Delta E_{\text{int}}$	-40.0	-37.0	-33.0	-30.5
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	97.7	88.6	77.9	71.1
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-64.8 (47.1%)	-64.3 (51.2%)	-60.5 (54.6%)	-58.1 (57.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-72.8 (52.9%)	-61.3 (48.8%)	-50.4 (45.4%)	-43.5 (42.8%)
$a'^b$	-72.8 (>99.9%)	-61.2 (99.9%)	-50.2 (99.8%)	-43.4 (99.7%)
$a''^b$	<0.1 (<0.1%)	-0.1 (0.1%)	-0.1 (0.2%)	-0.1 (0.3%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
$\Delta E_{\text{err}}$	-1.1	-0.4	0.8	0.1
$\Delta E(= -D_e)$	-41.1	-37.4	-32.2	-30.4

Tabelle 30: EPA von **4**-E<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (E = Si, Ge, Sn, Pb; mit zwei Fragmenten EH im Doublett-Zustand. BP86/QZ4P), alle Energien in kcal · mol<sup>-1</sup>. <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

Hinsehen wird schnell klar, daß die Polarisierungseffekte, welche zu einem Energiebeitrag in dieser irreduziblen Darstellung führen, immer von dersel-

Term	3-Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3-Ge <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3-Sn <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3-Pb <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
$\Delta E_{\text{int}}$	-42.1	-38.6	-34.4	-32.0
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	101.4	92.2	81.1	74.8
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-68.6 (47.9%)	-67.8 (51.8%)	-63.8 (55.3%)	-61.8 (57.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-74.8 (52.1%)	-63.0 (48.2%)	-51.6 (44.7%)	-45.0 (42.1%)
$a'^b$	-74.8 (<99.9%)	-62.9 (99.8%)	-51.5 (99.7%)	-44.8 (99.7%)
$a''^b$	<0.1 (>0.1%)	-0.1 (0.2%)	-0.1 (0.3%)	-0.1 (0.3%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
$\Delta E_{\text{err}}$	-1.0	-0.4	0.8	0.2
$\Delta E(= -D_e)$	-43.1	-39.0	-33.6	-31.8

Tabelle 31: EPA von **3**-E<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (E = Si, Ge, Sn, Pb; mit zwei Fragmenten EH im Doublett-Zustand. BP86/QZ4P), alle Energien in kcal · mol<sup>-1</sup>. <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

ben Größenordnung sind. Wegen der geringeren Größe des Orbitalterms ist der relative  $a''$ -Beitrag dann allerdings größer. Der Vergleich der Strukturen **6**-E<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ist in Tabelle 32 dargestellt. Ein Isomer mit E = Pb konnte nicht gefunden werden. Bei den **6**-E<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Isomeren fällt auf, daß es zu keiner

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

Term	<b>6</b> -Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	<b>6</b> -Ge <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	<b>6</b> -Sn <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
$\Delta E_{\text{int}}$	-125.0	-118.6	-95.5
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	109.9	135.9	115.0
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-61.5 (26.2%)	-85.5 (33.6%)	-79.5 (37.8%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-173.4 (73.8%)	-167.0 (66.4%)	-131.0 (62.2%)
$\sigma^b$	-96.9 (55.9%)	-96.4 (57.0%)	-76.6 (58.5%)
$\pi^b$	-76.5 (44.1%)	-72.7 (43.0%)	-54.5 (41.5%)
$\Delta E_{\text{prep}}$	76.7	95.3	90.5
$\Delta E_{\text{err}}$	-3.4	2.5	3.3
$\Delta E(= -D_e)$	-44.9	-20.8	-1.7

Tabelle 32: EPA von **6**-E<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (E = Si, Ge, Sn; mit zwei Fragmenten EH im Quadruplett-Zustand. BP86/QZ4P), alle Energien in kcal · mol<sup>-1</sup>. <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

Absenkung der Pauli-Abstoßung kommt. Beim Übergang von Silizium zu Germanium steigt der  $\Delta E_{\text{Pauli}}$ -Term sogar an. Obwohl die Pauli-Abstoßung dann wieder sinkt, ist sie auch im **6**-Sn<sub>2</sub>H<sub>2</sub> größer als im **6**-Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Insgesamt unterscheiden sich die betrachteten linearen Moleküle kaum. Der Einfluß des Elektrostatik-Terms  $\Delta E_{\text{elstat}}$  steigt leicht an. Ebenso wird die Orbitalwechselwirkung in der  $\sigma$ -Symmetrie wichtiger. Bei der Geometrieoptimierung des entsprechenden **6**-Pb<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Isomers wurde immer Struktur **3b** erhalten. Eine Einschränkung der Freiheitsgrade in der Optimierung um die Linearität zu erhalten, führte zur Triplett-Struktur **6'**-Pb<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Die Potentialhyperfläche ist in diesem Bereich sehr flach, dies macht die Lokalisierung des gesuchten Isomers besonders schwierig. Dennoch legt die hohe Zahl der unternommenen Versuche die Vermutung nahe, daß ein entsprechendes Isomer **6**-Pb<sub>2</sub>H<sub>2</sub> nicht existiert. Das Wechseln der theoretischen Methode könnte aber in diesem Fall trotzdem zum Erfolg führen, da die Krümmung der Potentialhyperfläche, mit beispielsweise einem anderen Dichtefunktional, anders sein könnte.

Abschließend kann man bemerken, daß die schwereren Homologen des Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> keinen prinzipiell anderen Bindungsmodus haben. Der direkte Ver-

### 3.3 Die chemische Bindung zwischen Hauptgruppenelementen

---

gleich zeigt, daß außer den zu erwartenden Trends beim Ersetzen eines leichteren durch ein schwereres Atom, keine wesentliche Änderung der Wechselwirkung geschieht.

### 3.3.4 Die chemische Bindung in SF<sub>6</sub> und XeF<sub>6</sub>

Vor der erstmaligen Synthese einer Edelgasverbindung [181, 182] galt es als unwahrscheinlich, ein solches Ziel jemals erreichen zu können. Das vollständige Elektronenoktett macht die Elemente dieser Hauptgruppe extrem reaktionsträge. So sind auch bis heute ausschließlich solche Verbindungen bekannt, die durch einen starken Elektronenzug die chemisch inerten Edelgasatome soweit polarisieren, daß eine ausreichende Ladungsverschiebung stattfindet und so eine Bindung eingegangen werden kann. Die wahrscheinlich bekanntesten Vertreter der Edelgasverbindungen sind die Xenonfluoride XeF<sub>n</sub> (mit n = 2, 4, 6) bzw. die Xenonoxide XeO<sub>n</sub> (mit n = 3, 4, 6) und die Xenonoxifluoride XeO<sub>n</sub>F<sub>m</sub> (mit n/m = 1/2, 2/2, 1/4), deren räumliche Struktur sich gut durch das VSEPR-Modell erklären läßt.

Das XeF<sub>6</sub> hat durch seinen speziellen Bindungsmodus besondere Aufmerksamkeit erfahren [183–188]. Anders als von der reinen Summenformel zu erwarten wäre, sind die Fluoratomen nicht oktaedrisch um das zentrale Xenonatom angeordnet [189]. Ein siebtes, nichtbindendes, Elektronenpaar beansprucht Platz im F<sub>6</sub> Käfig und zwingt diesen zu einer leichten Verzerrung, welche mit einem Verlust der Oktaedersymmetrie einhergeht. Wegen des geringen Energieunterschiedes der C<sub>3v</sub> und der O<sub>h</sub> Isomere des XeF<sub>6</sub> und der höheren Symmetrie der oktaedrischen Form war letztere vielfach Gegenstand der Diskussion um die Natur der Bindung in Edelgasverbindungen [185]. In Abbildung 21 ist das generelle Orbitalschema für ein Zentralatom in einem oktaedrischen Käfig dargestellt. Da davon ausgegangen werden kann, daß zwischen dem zentralen Xenonatom und den einzelnen Fluoratomen nur  $\sigma$ -Bindungen bestehen, sind nur die  $\sigma$ -Anteile dargestellt. 4 der 14 Valenzelektronen des Moleküls sind in zwei Orbitalen mit a<sub>1g</sub> Symmetrie zu finden, in jeweils der bindenden und antibindenden Kombination derselben

### 3.3 Die chemische Bindung zwischen Hauptgruppenelementen

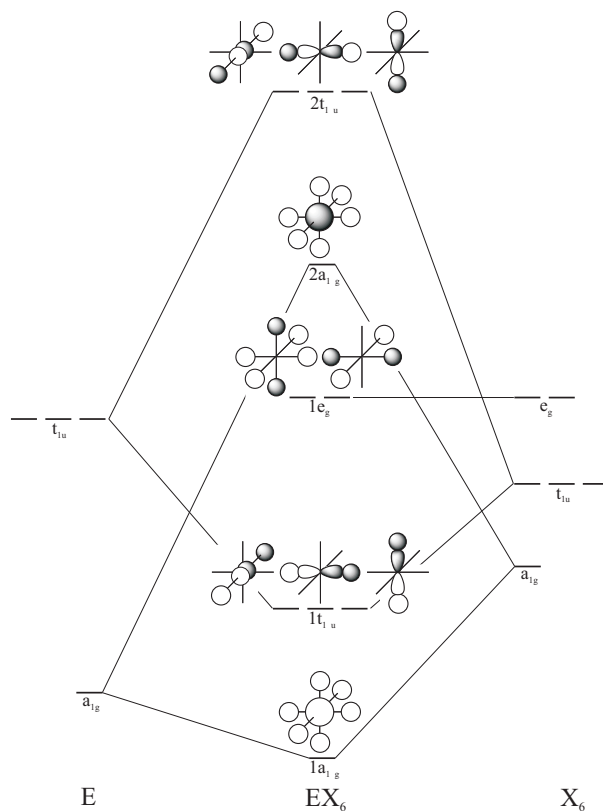


Abbildung 21: Orbitalkorrelationsdiagramm für die Wechselwirkung eines zentralen Hauptgruppenelementes E, welches sich  $\sigma$  gebunden in einem sechsgliedrigen  $X_6$ -Käfig befindet.

Fragmentorbitale. Des weiteren existiert ein entartetes Orbital mit  $e_g$  Symmetrie, mit 4 Elektronen besetzt, welches ausschließlich aus Orbitalen des  $F_6$ -Käfigs besteht und somit nicht zur Bindung des Xenons an den  $F_6$ -Käfig beiträgt. Die restlichen 6 Valenzelektronen sind in der bindenden Kombination eines Orbitals mit  $t_{1u}$  Symmetrie zu finden. Aus diesen bindenden Orbitalen sollte demnach der größte Beitrag zur Bindung stammen.

Eine ähnliche Situation findet man im  $SF_6$ . Auch hier gilt das prinzipielle Schema aus Abbildung 21. Durch die zwei im Vergleich mit Xenon fehlenden Valenzelektronen am Schwefelatom ist das im  $XeF_6$  noch besetzte antibindende  $a_{1g}$ -Orbital unbesetzt. Dadurch müßte diese Symmetrierasse an

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

Bedeutung für die S–F<sub>6</sub> Bindung gewinnen.

Die EPA von EF<sub>5</sub><sup>+</sup> + F<sup>-</sup> und EF<sub>5</sub> + F (E = S, Xe) ist in Tabelle 33 dargestellt und zeigt, daß die Annahme, die Fluoratome seien hauptsächlich  $\sigma$ -gebunden, gerechtfertigt war. Die Punktgruppe der Analyse reduziert sich von O<sub>h</sub> auf C<sub>4v</sub>, der Punktgruppe des EF<sub>5</sub><sup>0/+</sup>-Fragmentes.

Term	SF <sub>5</sub> <sup>+</sup> + F <sup>-</sup>	SF <sub>5</sub> + F	XeF <sub>5</sub> <sup>+</sup> + F <sup>-</sup>	XeF <sub>5</sub> + F
$\Delta E_{\text{int}}$	-283.0	-97.9	-237.6	-73.6
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	343.0	263.9	235.5	158.7
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-375.6 (60.0%)	-101.2 (28.0%)	-307.8 (65.1%)	-60.0 (25.8%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-250.2 (40.0%)	-260.5 (72.0%)	-165.2 (34.9%)	-172.2 (74.2%)
a <sub>1</sub> <sup>b</sup>	-201.5 (80.5%)	-233.4 (89.6%)	-127.6 (77.2%)	-152.6 (88.6%)
a <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-0.35 (0.1%)	0.0 (0.0%)	-0.2 (0.1%)	0.0 (0.0%)
b <sub>1</sub> <sup>b</sup>	-1.1 (0.4%)	-0.3 (0.1%)	-0.5 (1.8%)	-0.1 (>0.1%)
b <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-0.5 (0.2%)	-0.1 (>0.1%)	-0.2 (0.1%)	>0.1 (>0.1%)
e <sup>b</sup>	-46.8 (18.7%)	-26.7 (10.2%)	-36.8 (22.3%)	-19.6 (11.4%)

Tabelle 33: EPA von EF<sub>6</sub> (E = S, Xe; BP86/QZ4P), alle Energien in kcal·mol<sup>-1</sup>. <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an.

Betrachtet man zunächst die Wechselwirkung der ungeladenen Spezies, so erkennt man, daß SF<sub>5</sub> um etwa 25 kcal·mol<sup>-1</sup> stärker an das einzelne Fluoratom bindet als XeF<sub>5</sub>. In beiden Molekülen ist die kovalente Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  mit 72.0% (für SF<sub>6</sub>) beziehungsweise 74.2% (für XeF<sub>6</sub>) wesentlich stärker als der elektrostatische Term  $\Delta E_{\text{elstat}}$ . Die Aufspaltung des Orbitalterms in die Beiträge der einzelnen Symmetrierassen zeigt deutlich, daß sowohl im Falle des SF<sub>6</sub>, als auch im Falle des XeF<sub>6</sub> die  $\sigma$ -Wechselwirkung zwischen den einzelnen Fluoratomen und dem restlichen System überwiegt. Der a<sub>1</sub> Term ist mit 89.6% für SF<sub>6</sub> und mit 88.6% für XeF<sub>6</sub> absolut bestimmend für die Bindung der beiden Teilsysteme. Nennenswerte Beiträge aus anderen irreduziblen Darstellungen finden sich nur mit 10.2% für SF<sub>6</sub> und 11.4% für XeF<sub>6</sub> in der e<sub>1</sub> Symmetrie, welche die  $\pi$ -Wechselwirkung vermit-

telt. Die Wechselwirkung der geladenen Fragmente ( $\text{SF}_5^+$  und  $\text{XeF}_5^+$  jeweils mit  $\text{F}^-$ ) liefert qualitativ das gleiche Bild. Durch die diffusere Ladungsverteilung des  $\text{F}^-$  Anions steigt in beiden Analysen die Pauli-Abstoßung  $\Delta E_{\text{Pauli}}$  ( $\Delta\Delta E_{\text{Pauli}} = 79.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{SF}_6$ ,  $\Delta\Delta E_{\text{Pauli}} = 76.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{XeF}_6$ ). Durch die starke Anziehung der beiden geladenen Fragmente  $\text{EF}_5^+$  und  $\text{F}^-$  wird dieser Effekt jedoch bei weitem überkompensiert. Die elektrostatischen Beiträge  $\Delta E_{\text{elstat}}$  steigen in beiden Fällen stark an ( $\Delta\Delta E_{\text{elstat}} = -274.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{SF}_6$ ,  $\Delta\Delta E_{\text{elstat}} = -247.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{XeF}_6$ ). Die Orbitalwechselwirkung ändert sich hingegen kaum, die Energiebeiträge sinken in beiden Fällen leicht ( $\Delta\Delta E_{\text{orb}} = 10.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{SF}_6$ ,  $\Delta\Delta E_{\text{orb}} = 7.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{XeF}_6$ ). Die  $\sigma$ -Wechselwirkung in der  $a_1$  Symmetrie sinkt jeweils am stärksten ( $31.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{SF}_6$  und  $25.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{XeF}_6$ ). Dies ist vor allem dadurch zu erklären, daß nun keine kovalente Bindung zwischen dem vormalig einfach besetzten  $p_z$ -Orbital des Fluors und dem  $\text{EF}_5$  Fragment mehr zustande kommt. Diese Wechselwirkung ist nun zu einer Donor-Akzeptor Wechselwirkung geworden. Die  $\pi$ -Beiträge zur Bindung in der  $e_1$ -Symmetrie steigen zwar leicht an, aber der Effekt ist jeweils um ein Drittel kleiner als die Veränderung der  $\sigma$ -Bindung.

Wendet man sich jetzt der Analyse der Bindung zwischen dem Zentralatom und dem Ligandenkäfig in Tabelle 34 zu, fallen zuerst die hohen abstoßenden Energiebeiträge auf. Diese hohen Zahlenwerte ( $\Delta E_{\text{Pauli}} = 3172.50 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{SF}_6$  und  $\Delta E_{\text{Pauli}} = 1383.78 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{XeF}_6$ ) rühren von der kompakten Ligandensphäre der Fluoratome um das zentrale Schwefel- bzw. Xenonatom her. Diese großen abstoßenden Kräfte werden durch die nicht minder großen anziehenden Beiträge des Orbitalterms  $\Delta E_{\text{orb}}$  kompensiert. Es ist die hohe Coulombanziehung ( $\Delta E_{\text{elstat}} = -820.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{SF}_6$  und  $\Delta E_{\text{elstat}} = -523.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  für  $\text{XeF}_6$ ), die zur Bildung der Bindung

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

Term	S + F <sub>6</sub>	Xe + F <sub>6</sub>
$\Delta E_{\text{int}}$	-670.6	-323.80
$\Delta E_{\text{Pauli}}$	3172.5	1383.8
$\Delta E_{\text{elstat}}^a$	-820.2 (21.3%)	-523.4 (30.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^a$	-3022.8 (78.7%)	-1184.2 (69.3%)
$a_{1g}^b$	-197.2 (6.5%)	-7.8 (0.7%)
$e_g^b$	-95.7 (3.2%)	-46.6 (3.9%)
$t_{1g}^b$	-6.8 (0.2%)	-7.0 (0.6%)
$t_{1u}^b$	-2640.8 (87.4%)	-1070.0 (90.4%)
$t_{2g}^b$	-67.1 (2.2%)	-35.5 (3.0%)
$t_{2u}^b$	-15.2 (0.5%)	-17.3 (1.5%)

Tabelle 34: EPA von EF<sub>6</sub> (E = S, Xe; BP86/QZ4P), alle Energien in kcal·mol<sup>-1</sup>. <sup>a</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten attraktiven Wechselwirkung an. <sup>b</sup>Die Werte in Klammern geben den Anteil an der gesamten Orbitalwechselwirkung  $\Delta E_{\text{orb}}$  an. Symmetrierassen in denen keine Wechselwirkung stattfindet ( $a_{1u}$ ,  $a_{2g}$ ,  $a_{2u}$ ,  $e_u$ ), wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

führt. Im Verhältnis zwischen elektrostatischer- und Orbitalwechselwirkung hat der  $\Delta E_{\text{orb}}$  Term mit 78.7% (für SF<sub>6</sub>) beziehungsweise 69.3% (für XeF<sub>6</sub>) der gesamten anziehenden Wechselwirkung das größte Gewicht. In diesem Ligandenfeld können die Orbitale des Zentralatoms durch Relaxation eine besonders hohe Stabilisierung erreichen. Im Einzelnen stammt diese Stabilisierung, wie erwartet, vor allem aus den Orbitalen mit  $t_{1u}$ -Symmetrie. Im Falle des SF<sub>6</sub> sind 87.4% der Orbitalwechselwirkung in dieser irreduziblen Darstellung zu finden. Für das XeF<sub>6</sub> sind es sogar 90.4%. Der Beitrag der  $e_g$ -Orbitale ist für beide Moleküle ähnlich. Obwohl der relative Beitrag der  $e_g$ -Orbitale im XeF<sub>6</sub> sogar größer als der Beitrag der  $a_{1g}$ -Orbitale ist, haben diese Orbitale keinen großen Einfluß auf die Bindungsbildung. Auch der Effekt der im SF<sub>6</sub> „fehlenden“ zwei Valenzelektronen ist klar zu erkennen. Die Orbitalwechselwirkung in der  $a_{1g}$ -Symmetrie steigt von 0.7% (-7.8 kcal·mol<sup>-1</sup>) im Falle des XeF<sub>6</sub> auf 6.5% (-197.2 kcal·mol<sup>-1</sup>) des gesamten  $\Delta E_{\text{orb}}$ -Terms an. Es ist zu erwarten, daß bei Entfernung zweier Elektronen aus einem antibindenden Orbital die Orbitalwechselwirkung ansteigt. Dies ist hier der



Fall. Im  $\text{XeF}_6$  trägt der Orbitalterm zu 69.3% der gesamten anziehenden Wechselwirkungen bei. Im  $\text{SF}_6$  steigt dieser Beitrag auf 78.7% der gesamten anziehenden Wechselwirkung an.

Damit ist gezeigt, daß der Bindungsmodus in beiden Molekülen sehr ähnlich ist. Wie erwartet, sind in beiden Fällen die Fluoratome hauptsächlich  $\sigma$ -gebunden. Die häufig angewendete Reduktion der Diskussion auf das  $\sigma$ -Gerüst des  $F_6$ -Käfigs ist also gerechtfertigt. Der größte Beitrag zur Bindung stammt von den dreifach entarteten  $t_{1u}$ -Orbitalen. Die  $e_g$ -Orbitale des  $F_6$ -Käfigs tragen kaum zur Bindung bei, da ihnen ein Symmetrieäquivalent auf der Seite des Zentralatoms fehlt. Der relative Beitrag der  $a_{1g}$ -Orbitale steigt im Falle des  $\text{SF}_6$  etwa um den Faktor 9 an, da die beiden Elektronen in der antibindenden Kombination eines  $a_{1g}$ -Orbitales fehlen.

### 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

---

---

## 4 Zusammenfassung

*Prediction is very difficult... especially about the future.*

NIELS BOHR

In dieser Arbeit wurde die chemische Bindung von einigen grundsätzlich verschiedenen Systemen untersucht. Es ist möglich, mit der Energiepartitionierungsanalyse die physikalischen Hintergründe von Donor-Akzeptor Bindungen zwischen Metallatomen und Liganden zu beleuchten. Ebenso können die Wechselwirkung zwischen zwei Metallatomen oder kovalente Bindungen von Hauptgruppenelementen in einen Gesamtkontext eingeordnet werden.

Das Eisenbis-pentazol  $\text{Fe}(\eta^5 - \text{N}_5)_2$  wurde als stabiles Molekül vorhergesagt. Die Bindungsdissoziationsenergie ist nur um etwa  $30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  kleiner als beim isoelektronischen Ferrocen. Die Analyse der Bindung zeigt, daß die Wechselwirkung zu gleichen Teilen aus der quasiklassischen Coulombwechselwirkung und der Orbitalwechselwirkung stammt. Der größte Teil des Orbitalterms stammt aus der  $\pi$ -Donierung von den  $\text{N}_5$ -Liganden zum zentralen Eisenatom. Neuere Untersuchungen zeigen, daß weitere high-spin Zustände existieren, welche energetisch tiefer liegen [190]. In diesen Quintett-Spezies sind die beiden  $\text{N}_5$ -Ringe nicht mehr  $\eta^5$ -, sondern  $\eta^1$ -gebunden. Weiter wurde in [190] berichtet, daß das Singulett  $\text{Fe}(\eta^5 - \text{N}_5)_2$  nur für die Methodenkombination B3LYP/II ein Minimum auf der Potentialhyperfläche darstellt. Dies ist nicht korrekt. Auch für die in der vorliegenden Arbeit verwendete Methode BP86/TZ2P stellt  $\text{Fe}(\eta^5 - \text{N}_5)_2$  eine stabile Spezies dar. Die Frage nach einem Syntheszugang zum Eisenbis-pentazol wird durch die Ergebnisse in [190] allerdings zusätzlich kompliziert. Die Existenz stabilerer Isomere des  $\text{Fe}(\eta^5 - \text{N}_5)_2$  dürften eine Synthese zu einer äußerst komplizierten Aufgabe für Synthesechemiker machen.

Führt man die für das  $\text{Fe}(\eta^5\text{-N}_5)_2$  gewonnenen Ergebnisse weiter, gelangt man zu den Komplexen  $\text{Fe}(\eta^5\text{-E}_5)_2$  und  $\text{FeCp}(\eta^5\text{-E}_5)$  (mit  $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ). Einzelne Beispiele für Sandwich-Komplexe, bei denen ein Cp-Ring durch einen  $\text{As}_5$ - oder einen  $\text{P}_5$ -Ring ersetzt wurde, waren schon länger bekannt [152–156]. Auch die Bindung zwischen  $\text{CpFe-P}_5$  und  $\text{P}_5\text{Fe-P}_5$  wurde schon, auf semiempirischem Niveau untersucht [157, 158]. In der vorliegenden Arbeit sind, unter allen untersuchten Spezies, diese beiden Komplexe am stabilsten. Die Bindungsdissoziationsenergie des  $\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)_2$  ist fast genauso groß wie für Ferrocen. Auch alle anderen untersuchten Komplexe sind Minima auf der Potentialhyperfläche, haben aber kleinere Bindungsdissoziationsenergien. Generell ist die Bindung in den gemischten Komplexen  $\text{FeCp}(\eta^5\text{-E}_5)$  stärker, als in den rein homoleptischen Komplexen  $\text{Fe}(\eta^5\text{-E}_5)_2$ . In allen Fällen dominiert der  $\pi$ -Bindungscharakter den Orbitalterm.

Sandwich-Übergangsmetallkomplexe bei denen eine Cp-Einheit durch einen  $\text{E}_5$ -Ring ( $\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) ersetzt wurde, sind seit längerer Zeit bekannt [152–156]. Erst kürzlich gelangt aber die Synthese und eine Kristallstrukturbestimmung eines reinen homoleptischen Komplexes  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)_2]^{2-}$  [159]. Auch in den vorhergehenden Untersuchungen an Eisenkomplexen waren die phosphorsubstituierten Systeme energetisch am stabilsten. Im Gegensatz zu den Eisenkomplexen  $\text{Fe}(\eta^5\text{-E}_5)_2$ , welche durch die  $\pi$ -Hinbindung stabilisiert werden, sind die Titankomplexe  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-E}_5)_2]^{2-}$   $\delta$ -gebunden. Die wichtigste Wechselwirkung stammt hier aus der Titan-Ligand Rückbindung. Während die Liganden in den Eisenkomplexen als Elektronendonoren fungieren, sind die gleichen Liganden in den Titankomplexen Elektronenakzeptoren. Dennoch ist der unterschiedliche Bindungsmodus kein Ligandeneffekt. Der Unterschied wird durch die zweifach negative Ladung der Titankomplexe, welche die Orbitalenergien verschiebt, erklärt. Vernachlässigt man den Einfluß des

---

Gegenions auf die Stabilität der Komplexe, kann man sehen, daß wahrscheinlich nur die Komplexe  $[\text{Ti}(\eta^5 - \text{P}_5)_2]^{2-}$  und  $[\text{Ti}(\eta^5 - \text{As}_5)_2]^{2-}$  stabile Spezies sind.

Die Untersuchung der Titankomplexe  $[\text{Ti}(\eta^5 - \text{E}_5)_2]^{2-}$  führte zur zufälligen Entdeckung der planaren Moleküle  $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$  und  $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ . Eine Betrachtung der Molekülorbitale zeigt, daß es sich um 6- $\pi$ -aromatische Moleküle handelt. Nach  $[\text{CB}_6]^{2-}$  [160] sind dies die ersten 6 $\pi$ -Arene mit einem Atom im Zentrum des Rings. Anders als im  $[\text{CB}_6]^{2-}$ , ist das Zentralatom in  $[\text{Fe}(\text{Sb}_5)]^+$  und  $[\text{Fe}(\text{Bi}_5)]^+$ ,  $\pi$ -gebunden. Da davon auszugehen ist, daß die NMR chemische Verschiebung des Eisenatoms im Zentrum des Ringes stark von der Aromatizität des Ringes abhängt, wurden  $^{57}\text{Fe}$  chemische Verschiebungen berechnet. Es zeigt sich, daß das der Eisenkern stark entschirmt ist und in experimentellen Untersuchungen als Sonde dienen könnte.

Weitere Ergebnisse zur chemischen Bindung in Donor-Akzeptor-Komplexen wurden in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt [191].

Metall-Metall Mehrfachbindungen werden seit langem in der chemischen Forschung diskutiert. Das  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  ist ein Prototyp für eine Re-Re Vierfachbindung [164, 165]. Ausgehend von der Erkenntnis, daß die antibindenden Orbitale der Vierfachbindung teilweise besetzt sind [166, 168, 169], wurde eine Energiepartitionierungsanalyse durchgeführt. Es zeigt sich, daß weder der elektrostatische- noch der Orbitalterm die attraktive Wechselwirkung dominiert. Die weitere Analyse des Orbitalterms zeigt, daß die Orbitale mit  $\delta$ -Symmetrie keinen nennenswerten Einfluß auf die Bildung der chemischen Bindung haben. Entfernt man die beiden Elektronen aus dem formal bindenden  $\delta$ -Orbital steigt die Stabilisierung in dieser irreduziblen Darstellung sogar an. Ein ähnliches Bild liefert der isoelektronische Komplex  $\text{Os}_2\text{Cl}_8$ . Auch hier liefern die Orbitale mit  $\delta$ -Symmetrie nur einen geringen Beitrag

zur Bindung, und die Entfernung der formal  $\delta$ -bindenden Elektronen führt zu einem Energiegewinn. Obwohl die einzelnen Energieterme auf den ersten Blick eine andere Art der Wechselwirkung vermuten lassen, zeigt sich, daß  $\text{Os}_2\text{Cl}_8$  und  $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$  eine sehr ähnliche elektronische Struktur besitzen.

Die Potentialhyperfläche des  $\text{Si}_2\text{H}_2$  wurde untersucht. Dazu wurde eine systematische Suche nach allen Isomeren mit einem Singulett- oder Triplett-Zustand durchgeführt. Um die Genauigkeit der Ergebnisse zu testen, wurden die Dichtefunktionalrechnungen mit hochgenauen ab-initio Verfahren überprüft. Es konnte gezeigt werden, daß für die Beschreibung der nicht-linearen Isomere des  $\text{Si}_2\text{H}_2$  eine Diskussion der Bindung, ausgehend vom Doublett-Grundzustand ein kohärentes Bild liefert. Die Stabilität der Minimumstrukturen, sowie einiger ausgewählter Übergangszustände, kann mit Hilfe eines „Steckkastensystems“ mit guter Genauigkeit abgeschätzt werden. Eine Energiepartitionierungsanalyse zeigt, daß für die betrachteten Isomere des  $\text{Si}_2\text{H}_2$ , der Orbitalterm bei den attraktiven Wechselwirkungen dominiert. Wegen der reduzierten Symmetrie ist die Zuordnung aller Bindungen zu einzelnen irreduziblen Darstellung nicht möglich. Der Beitrag der out-of-plane  $\pi$ -Wechselwirkung folgt allerdings dem postulierten Trend. Eine Untersuchung der Isomere der schwereren Analoga des Siliziums (Ge, Sn und Pb) zeigt, daß die jeweiligen Minima beziehungsweise Übergangszustände der Potentialhyperfläche dem gleichen Schema wie das  $\text{Si}_2\text{H}_2$  folgen. Lediglich der lineare Übergangszustand **6**- $\text{Pb}_2\text{H}_2$  konnte nicht gefunden werden. Der Trend der Stabilitäten läßt jedoch vermuten, daß dieses Isomer nicht stabil wäre.

Abschließend wurde das oktaedrische  $\text{XeF}_6$  mit  $\text{SF}_6$  verglichen. Als einer der wenigen bekannten Edelgasverbindungen hat das  $\text{XeF}_6$  besondere Aufmerksamkeit erfahren [183–188]. Eine Energiepartitionierungsanalyse zeigt, daß der Bindungsmodus beider Spezies sehr ähnlich ist. Ein qualitatives MO-

---

Schema läßt vermuten, daß die dreifach entarteten  $t_{1g}$ -Orbitale den Hauptbeitrag zur Bindungsbildung liefern. Im Falle des  $SF_6$  sollte außerdem der Beitrag der  $a_{1g}$ -Orbitale größer sein als im  $XeF_6$ , da zwei Elektronen in einem antibindenden  $a_{1g}$ -Orbital fehlen. Eine Analyse der einzelnen Beiträge zum Orbitalterm der Energiepartitionierungsanalyse bestätigt diese Annahmen. Ebenfalls untersucht wurde die häufig gemachte Annahme, daß die einzelnen Fluoratome des  $F_6$ -Käfigs hauptsächlich  $\sigma$ -gebunden seien. Eine Energiepartitionierungsanalyse bestätigt dies.

## 4 ZUSAMMENFASSUNG

---



---

## A Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångstrom (1 Å = 100 pm)
ADF	Amsterdam Density Functional
AO	Atomorbital
B88	Die Gradientenkorrektur zum Austauschfunktional von Becke 1988
BO	Bond order
CAS	Complete Active Space
CASPT $n$	CAS Perturbation Theory $n$ -ter Ordnung
CC	Coupled Cluster
CCD	CC Doubles
CCSD(T)	Coupled Cluster unter Berücksichtigung der Einfach- und Doppelanregungen und störungstheoretischer Abschätzung der Dreifachanregungen
CI	Configuration Interaction
CID	CI Doubles
CIS	CI Singles
CISD	CI Singles/Doubles
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ECP	Effective Core Potential
EDA	Energy Decomposition Analysis
EPA	Energy Partitioning Analysis
ETS	Extended Transition State
FCI	Full CI
GIAO	Gauge invariant atomic orbitals
GTO	Gauss-type Orbital
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied MO

kcal · mol <sup>-1</sup>	Energieeinheit (1 kcal · mol <sup>-1</sup> = 4.184 kJ · mol <sup>-1</sup> )
KS	Kohn-Sham
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied MO
MCSCF	Multi Configuration SCF
MP	Mass polarization
MP <sub><i>n</i></sub>	Møller-Plesset Störungstheorie <i>n</i> -ter Ordnung
MO	Molecular Orbital
MRCI	Multi Reference CI
NAO	Natural Atomic Orbitals
NBO	Natural Bonding Orbitals
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
P86	Die Gradientenkorrektur zum Korrelationsfunktional von Perdew 1986
QTAIM	Quantum Theory of Atoms in Molecules
RHF	Restricted Hartree-Fock
ROHF	Restricted Open-Shell Hartree-Fock
SCF	Self Consistent Field
STO	Slater Type Orbital
TM	Transition Metal
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
VSEPR	Valence Shell Electron Pair Repulsion
VWN	Vosko-Wilk-Nusair
XC	Exchange & Correlation
ZORA	Zero Order Regular Approximation

## B Abbildungsverzeichnis

1	Moleküldarstellungen mit Hilfe von Lewis-Formeln. . . . .	29
2	Strukturbestimmung mit Hilfe des VSEPR Modells. . . . .	31
3	Walsh-Diagramm für lineares und gewinkelt Wasser. . . . .	33
4	Abschätzung der Bindungsstärke über Kraftkonstanten. . . . .	37
5	Bader Graph des Wassermoleküls. . . . .	39
6	Kanonische MOs und NBOs von $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	41
7	Schematische Darstellung der Energiepartitionierungsanalyse. . . . .	45
8	Struktur von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$ . . . . .	53
9	Orbitalkorrelation in Sandwichkomplexen mit den Fragmenten $2\cdot\text{E}_5^-$ und TM. . . . .	56
10	Vergleich der Form der Orbitale von $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$ . . . . .	59
11	Strukturen von $\text{Fe}(\text{P}_5)_2$ , $\text{FeCp}(\text{P}_5)$ , $\text{Fe}(\text{P}_5)^+$ , $\text{P}_5^-$ und $\text{Fe}(\text{Sb}_5)^+$ . . . . .	62
12	Berechnete Geometrien der Komplexe $\text{Ti}(\text{Cp})_2^{2-}$ und $\text{Ti}(\text{P}_5)_2^{2-}$ . . . . .	68
13	Orbitalkorrelation in Sandwichkomplexen mit den Fragmenten $\text{cyc-E}_5^-$ und $\text{TM}(\eta^5\text{-E}_5)^+$ . . . . .	72
14	Struktur der Moleküle $\text{Fe}(\text{Sb}_5)^+$ und $\text{Fe}(\text{Bi}_5)^+$ . . . . .	76
15	Valenzorbitale des $\text{Fe}(\text{Sb}_5)^+$ . . . . .	77
16	Die Orbitale der Re-Re Bindung im $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ . . . . .	83
17	Minimumsstrukturen und Übergangszustände des $\text{Si}_2\text{H}_2$ . . . . .	92
18	Basissatzextrapolation für $\text{Si}_2\text{H}_2$ <b>3</b> und <b>3b</b> . . . . .	93
19	Anregungsenergien für EH. . . . .	96
20	MO-Modell für die Bindung in $\text{Si}_2\text{H}_2$ . . . . .	97
21	Orbitalkorrelationsdiagramm für $\text{EX}_6$ . . . . .	109

## C Tabellenverzeichnis

1	Vergleich der Mulliken-Atomladung des Sauerstoffatoms in Wasser mit verschiedenen Basissätzen. . . . .	35
2	Vergleich der Natural-Population-Analysis-Atomladung des Sauerstoffatoms in Wasser mit verschiedenen Basissätzen. . . . .	41
3	Vergleich der EPA von Ethan mit verschiedenen Basissätzen. . . . .	45
4	Vergleich der EPA von $\text{Li}_2$ mit verschiedenen Basissätzen. . . . .	46
5	Vergleich der EPA von Ethan, Ethen und Ethin. . . . .	47
6	Vergleich der EPA von Wasser mit verschiedenen Basissätzen. . . . .	49
7	Berechnete Reaktionsenergien zur Stabilität von $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$ . . . . .	54
8	EPA von $\text{FeCp}_2$ und $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$ . . . . .	57
9	Berechnete Geometrien der Komplexe der Form $\text{Fe}(\text{E}_5)_2$ mit $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ . . . . .	61
10	Berechnete Geometrien der Fragmente $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$ und $\text{E}_5^-$ mit $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ . . . . .	63
11	Berechnete Geometrien der Komplexe der Form $\text{FeCp}(\text{E}_5)$ mit $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ . . . . .	63
12	Berechnete Reaktionsenergien der Komplexe der Form $\text{Fe}(\text{E}_5)_2$ und $\text{FeCp}(\text{E}_5)$ mit $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ . . . . .	64
13	EPA von $\text{Fe}(\text{E}_5)_2$ mit den Fragmenten $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$ und $\text{E}_5^-$ ( $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ). . . . .	65
14	EPA von $\text{FeCp}(\text{E}_5)$ mit den Fragmenten $\text{FeCp}^+$ und $\text{E}_5^-$ ( $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ). . . . .	66
15	EPA von $\text{FeCp}(\text{E}_5)$ mit den Fragmenten $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$ und $\text{Cp}^-$ ( $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ). . . . .	67
16	Berechnete Geometrien der Komplexe $\text{Ti}(\text{E}_5)_2^{2-}$ (mit $\text{E} = \text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ). . . . .	69

17	EPA von $\text{Ti}(\text{E}_5)_2^{2-}$ mit den Fragmenten Ti und $(\text{cyc} - \text{E}_5)_2^{2-}$ (mit E = CH, N, P, As, Sb). . . . .	70
18	EPA von $\text{Ti}(\text{E}_5)_2^{2-}$ mit den Fragmenten $\text{Ti}(\text{E}_5)^-$ und $\text{E}_5^-$ (mit E = CH, N, P, As, Sb). . . . .	73
19	EPA von $\text{Fe}(\text{Sb}_5)^+$ und $\text{Fe}(\text{Bi}_5)^+$ mit den Fragmenten Fe ( $(3s^2)$ - $(3d\sigma^6)$ ) und $\text{E}_5^+$ ( $6\pi$ . . . . .	78
20	Berechnete Reaktionsenergien der Komplexe $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$ (E = Sb, Bi) . . . . .	79
21	Berechnete NMR-chemische Verschiebungen der Komplexe $\text{Fe}(\text{E}_5)^+$ (E = Sb, Bi) . . . . .	80
22	Besetzung der natürlichen Orbitale des $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ . . . . .	84
23	EPA von $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ und $\text{Re}_2\text{Cl}_8$ . . . . .	86
24	EPA von $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ und $\text{Os}_2\text{Cl}_8$ mit den Fragmenten $\text{ReCl}_4^-$ bzw. $\text{OsCl}_4$ jeweils im Quintett-Zustand . . . . .	88
25	Geometrien der Isomere des $\text{Si}_2\text{H}_2$ . . . . .	95
26	EPA der Minimumstrukturen des $\text{Si}_2\text{H}_2$ . . . . .	99
27	EPA von <b>1</b> - $\text{E}_2\text{H}_2$ (E = Si, Ge, Sn, Pb) . . . . .	102
28	EPA von <b>2</b> - $\text{E}_2\text{H}_2$ (E = Si, Ge, Sn, Pb) . . . . .	103
29	EPA von <b>3b</b> - $\text{E}_2\text{H}_2$ (E = Si, Ge, Sn, Pb). . . . .	104
30	EPA von <b>4</b> - $\text{E}_2\text{H}_2$ (E = Si, Ge, Sn, Pb) . . . . .	105
31	EPA von <b>3</b> - $\text{E}_2\text{H}_2$ (E = Si, Ge, Sn, Pb) . . . . .	105
32	EPA von <b>6</b> - $\text{E}_2\text{H}_2$ (E = Si, Ge, Sn) . . . . .	106
33	EPA von $\text{EF}_6$ (E = S, Xe, Fragmente F + $\text{EF}_5$ bzw. $\text{F}^- + \text{EF}_5^+$ ).110	
34	EPA von $\text{EF}_6$ (E = S, Xe, Fragmente E + $\text{F}_6$ ). . . . .	112

## D Publikationsverzeichnis

Die Ergebnisse der vorliegenden Dissertation sind bereits ganz oder teilweise in einigen der folgenden Arbeiten veröffentlicht.

- A. S. Lahamer, S. M. Mahurin, R. N. Compton, D. House, J. K. Lærdahl, M. Lein, P. Schwerdtfeger *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*(21), 4470–4473.
- M. Lein, J. Frunzke, A. Timoshkin, G. Frenking *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*(19), 4155–4163.
- J. Frunzke, M. Lein, G. Frenking *Organometallics* **2002**, *21*, 3351–3359.
- G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayón *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *238*(239), 55–82.
- M. Lein, J. Frunzke, G. Frenking *Chem. unserer Zeit* **2002**, *36*(2), 128–130.
- M. Lein, J. Frunzke, G. Frenking *Inorg. Chem.* **2003**, *42*(8), 2504–2511.
- M. Lein, J. Frunzke, G. Frenking *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*(11), 1303–1306.
- K. K. Pandey, M. Lein, G. Frenking *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1660–1668.
- P. Spuhler, M. Lein, G. Frenking *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*(5), 803–815.
- M. Lein, A. Szabó, A. Kovács, G. Frenking *Faraday Discuss.* **2003**, *124*(21), 365–378.

- M. Lein, J. Frunzke, G. Frenking *Structure and Bonding* **2004**, *106*, 181–191.
- K. K. Pandey, M. Lein, G. Frenking *Organometallics* **2004**, *23*, 2944–2948.

## E Literaturverzeichnis

- [1] W. Kutzelnigg *Einführung in die theoretische Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 10. verbesserte ed., 1994.
- [2] A. Szabó, N. S. Ostlund *Modern Quantum Chemistry*; Dover: USA, 2. ed., 1996.
- [3] H. Primas, U. Müller-Herold *Elementare Quantenchemie*; Teubner Studienbücher: Tübingen, 2. durchgesehene ed., 1990.
- [4] I. N. Levine *Quantum Chemistry*; Prentice Hall: England, fourth ed., 1991.
- [5] W. Koch, M. C. Holthausen *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: Weinheim, second ed., 2001.
- [6] F. Jensen *Introduction to Computational Chemistry*; Wiley-VCH: Chichester, England, 1999.
- [7] E. Schrödinger *Ann. Phys.* **1926**, *79*, 361.
- [8] M. Born, J. R. Oppenheimer *Ann. Phys.* **1927**, *84*, 457.
- [9] J.K.L. MacDonald *Phys. Rev.* **1930**, *43*, 830.
- [10] J.K.L. MacDonald *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 828.

- [11] W. Pauli *Z. Physik* **1925**, *31*, 765.
- [12] J. C. Slater *Phys. Rev.* **1929**, *34*(10), 1293.
- [13] J. C. Slater *Phys. Rev.* **1951**, *81*(3), 385.
- [14] A. Einstein *Ann. Phys.* **1905**, *17*, 891.
- [15] P. Pyykkö *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- [16] G. Süßmann *Z. Naturforsch.* **1969**, *24a*, 495.
- [17] P. A. M. Dirac *Roy. Soc. Proc. A* **1928**, *117*, 616.
- [18] P. A. M. Dirac *Roy. Soc. Proc. A* **1928**, *118*, 351.
- [19] P. A. M. Dirac *Roy. Soc. Proc. A* **1929**, *123*, 714.
- [20] P. A. M. Dirac *Roy. Soc. Proc. A* **1932**, *136*, 453.
- [21] W. Kutzelnigg *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *103*, 182.
- [22] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- [23] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*(11), 9783.
- [24] E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943.
- [25] E. van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*(15), 6505.
- [26] E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E. J. Baerends, J. G. Snijders *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, 281.



- [27] C. Chang, M. Pelissier, Ph. Durand *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394.
- [28] J.-L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundquist, A.-M. Martensson-Pendrill *J. Phys. B* **1986**, *19*, 2799.
- [29] J. G. Snijders, A. H. Sadlej *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *252*, 51.
- [30] L. H. Thomas *Proc. Camb. Philos. Soc.* **1927**, *23*, 542.
- [31] P. Hohenberg, W. Kohn *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.
- [32] M. Levy *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, *76*, 6062.
- [33] W. Kohn, L. J. Sham *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- [34] C. C. Roothaan *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [35] G. G. Hall *Proc. R. Soc. A* **1951**, *205*, 541.
- [36] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.
- [37] J. C. Phillips, L. Kleinman *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 287.
- [38] D. R. Hartree *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, *24*, 89.
- [39] V. Fock *Z. Physik* **1930**, *61*, 126.
- [40] J. A. Pople, R. K. Nesbet *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571.
- [41] S. M. Blinder *Am. J. Phys.* **1965**, *33*(6), 431.
- [42] T. Koopmans *Physica* **1933**, *1*, 104.
- [43] F. Bloch *Z. Physik* **1929**, *57*, 545.
- [44] P. A. M. Dirac *Proc. Camb. Phil. Soc.* **1930**, *26*, 376.

- [45] D. M. Ceperley, B. J. Alder *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 566.
- [46] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [47] H.-J. Werner, P. J. Knowles *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5053.
- [48] P. J. Knowles, H.-J. Werner *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115*, 259.
- [49] H.-J. Werner, W. Meyer *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2342.
- [50] H.-J. Werner, W. Meyer *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5794.
- [51] H.-J. Werner *Adv. Chem. Phys.* **1987**, *LXIX*, 1.
- [52] H.-J. Werner, P. J. Knowles *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5803.
- [53] P. J. Knowles, H.-J. Werner *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 514.
- [54] H.-J. Werner, E. A. Reinsch *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3144.
- [55] H.-J. Werner *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 645.
- [56] P. Celani, H.-J. Werner *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5546.
- [57] C. Møller, M. S. Plesset *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [58] J. Olsen, O. Christiansen, H. Kock, P. Jørgensen *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 5082.
- [59] T. H. Dunning Jr., K. A. Peterson *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4761.
- [60] P. J. Knowles, K. Somasundram, N. C. Handy, K. Hirao *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *113*, 8.
- [61] N. C. Handy, P. J. Knowles, K. Somasundram *Theor. Chim. Acta.* **1985**, *68*, 87.

- 
- [62] R. J. Bartlett *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697.
- [63] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479.
- [64] C. Hampel, K. Peterson, H.-J. Werner *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 1.
- [65] M. J. O. Deegan, P. J. Knowles *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *227*, 321.
- [66] P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5219.
- [67] P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner *J. Chem. Phys.* **1994**, *112*, 3106.
- [68] T. Schlick *Rev. Comput. Chem.* **1992**, *3*, 1.
- [69] M. L. McKee, M. Page *Rev. Comput. Chem.* **1993**, *4*, 35.
- [70] R. P. Feynman *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 340.
- [71] L. Versluis, T. Ziegler *J. Chem. Phys.* **1988**, *322*, 88.
- [72] L. Fan, T. Ziegler *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10890.
- [73] L. Deng, T. Ziegler *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3823.
- [74] L. Deng, T. Ziegler *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *52*, 731.
- [75] L. Fan, T. Ziegler *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 9005.
- [76] L. Fan, T. Ziegler *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6937.
- [77] G. Rauhut, A. El Azhary, F. Eckert, U. Schumann, H.-J. Werner *Spectrochimica Acta* **1999**, *55*, 651.

- [78] G. Schreckenbach, T. Ziegler *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 606.
- [79] G. Schreckenbach, T. Ziegler *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *60*, 753.
- [80] G. Schreckenbach, T. Ziegler *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *61*, 899.
- [81] S. K. Wolff, T. Ziegler *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 895.
- [82] S. K. Wolff, T. Ziegler, E. van Lenthe, E. J. Baerends *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7689.
- [83] T. Ziegler, A. Rauk *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1558.
- [84] T. Ziegler, A. Rauk *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1755.
- [85] T. Ziegler, A. Rauk *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
- [86] K. J. Morokuma *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
- [87] K. Kitaura, K. Morokuma *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325.
- [88] K. Morokuma *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
- [89] K. Morokuma, H. Umeyama *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *49*, 333.
- [90] K. Morokuma *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1316.
- [91] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 15; Eds. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Wiley-VCH, 2000.
- [92] F. M. Bickelhaupt, N. M. M. Nibbering, E. M. van Wezenbeek, E. J. Baerends *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4864.

- [93] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. J. A. van Gisbergen, C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [94] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.
- [95] E. J. Baerends, J. A. Autschbach, A. Berces, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. A. Groeneveld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, F. E. Harris, P. van den Hoek, H. Jacobsen, G. van Kessel, F. Kootstra, E. van Lenthe, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. G. Snijders, M. Sola, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, O. Visser, E. Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. K. Wolff, T. K. Woo, T. Ziegler *ADF 2003-01*,; Scientific Computing & Modelling NV: Amsterdam, The Netherlands (<http://www.scm.com/>), 2003.
- [96] J. Krijn, E. J. Baerends *Fit Functions in the HFS-Method, Internal Report (in Dutch)*; Vrije Universiteit Amsterdam: Amsterdam, the Netherlands, 1984.
- [97] A. D. Becke *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [98] J. P. Perdew *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [99] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooijs *A. Data Nucl. Data Tables* **1982**, *26*, 483.
- [100] E. van Lenthe, E. J. Baerends *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*(9), 1142.
-

- [101] R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, P. J. Knowles, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, U. Schumann, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, H.-J. Werner *MOLPRO, a package of ab-initio programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, version 2002.1*; Universität Stuttgart and Cardiff University, 2002.
- [102] R. Lindh, U. Ryu, B. Liu *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5889.
- [103] M. Schütz, R. Lindh, H.-J. Werner *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 719.
- [104] T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys* **1989**, *90*, 1007.
- [105] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr. *J. Chem. Phys* **1993**, *98*, 1358.
- [106] W. Kuechle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1245.
- [107] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [108] M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll, H. Preuss *J. Chem. Phys* **1987**, *86*, 866.
- [109] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W.

- 
- Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople *Gaussian 98 Rev. A7.*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, United States of America, 1998.
- [110] G. Schaftenaar, J. H. Noordik *J. Comput.-Aided Mol. Design* **2000**, *14*, 123.
- [111] POV-Team *Persistence of Vision Raytracer*; Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd.: Hallam Oaks, Williamstown, Australia, 3.5 ed., 2003.
- [112] G. N. Lewis *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*; Dover Publications: New York, 1. ed., 1923.
- [113] G. N. Lewis *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762.
- [114] R. J. Gillespie, P. L. A. Popelier *Chemical Bonding and Molecular Geometry*; Oxford University Press: Oxford, 1. ed., 2001, Seite 95.
- [115] R. J. Gillespie and I. Hargittai *The VSEPR Model of Molecular Geometry*; Allyn & Bacon: Boston, 1. ed., 1991.
- [116] R. J. Gillespie and R. S. Nyholm *Quarterly Reviews* **1957**, *11*, 339.
- [117] R. J. Gillespie *Can. J. Chem.* **1960**, *38*, 818.
- [118] R. J. Gillespie *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5978.
- [119] R. J. Gillespie *Can. J. Chem.* **1961**, *39*, 318.
- [120] M. Kaupp, Ch. van Wüllen, R. Franke, F. Schmitz, W. Kutzelnigg *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11939.
- [121] B. M. Gimarc *Molecular Structure and Bonding*; Academic Press: New York, 1. ed., 1979, Seite 34.
-

- [122] A. D. Walsh *J. Chem. Soc.* **1953**, Seiten 2260, 2266, 2288, 2296, 2301, 2306.
- [123] W. Kutzelnigg, Z. B. Masic (Ed.) *The Physical Origin of the Chemical Bond*; Springer: Berlin/Heidelberg, 1. ed., 1990, Seite 1.
- [124] R. S. Mulliken *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3428.
- [125] P.-O. Löwdin *Adv. Quantum Chem.* **1970**, *5*, 185.
- [126] J. C. Decius *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*(1), 241.
- [127] J. Grunenberg and N. Goldberg *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6045.
- [128] J. Grunenberg *Angew. Chem.* **2001**, *113*(21), 4150.
- [129] R. F. W. Bader *Atoms in Molecules*; Clarendon Press: Oxford, 1. ed., 1990.
- [130] R. F. W. Bader *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- [131] A. E. Reed and L. A. Curtiss and F. Weinhold *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [132] Y. Mo, J. Gao, S. Peyerimhoff *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*(13), 5530.
- [133] I. Mayer *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *382*(3-4), 265.
- [134] P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, E. J. Baerends *Theor. Chem. Acc* **1998**, *99*, 329.
- [135] K. F. Ferris, R. J. Bartlett *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8302.
- [136] X. Wang, H.-R. Hu, A. Tian, N. B. Wong, S.-H. Chien, W.-K. Li *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *329*, 483.



- 
- [137] M. N. Glukhovtsev, J. Jiao, P. v. R. Schleyer *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7124.
- [138] M. N. Glukhovtsev, A. Dransfeld *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13447.
- [139] G. P. Bean *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2497.
- [140] A. R. Katritzky, M. Karelson, S. Sild, T. M. Krygowski *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5228.
- [141] S. Inagaki, N. Goto *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3234.
- [142] M. N. Glukhovtsev, P. v. R. Schleyer *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8200.
- [143] M. T. Nguyen, M. A. McGinn, A. F. Hegarty, J. Elguéro *Polyhedron* **1985**, *4*, 1721.
- [144] A. Haaland, J. E. Nilsson *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 2653.
- [145] A. Haaland *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 415.
- [146] M. Lein, J. Frunzke, A. Timoshkin, G. Frenking *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*(19), 4155.
- [147] K. Pierlot, B. J. Persson, B. O. Roos *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3465.
- [148] M. J. Mayor-López, J. Weber *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 226.
- [149] W. Klopper, H. P. Lüthi *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 546.
- [150] K. Norwood, A. Ali, G. D. Flesch, C. Y. Ng *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *114*, 7502.
- [151] L. A. Barnes, M. Rosi, C. W. Bauschlicher *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2031.

- [152] A. L. Rheingold, M. L. Foley, P. J. Sullivan *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4727.
- [153] O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Gross *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 346.
- [154] O. J. Scherer, T. Brück *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59.
- [155] O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 935.
- [156] O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, C21.
- [157] M. C. Kerins, N. J. Fitzpatrick, M. T. Nguyen *Polyhedron* **1989**, *8*, 1135.
- [158] J. A. Chamizo, M. Ruiz-Mazon, R. Saldeco, R. A. Toscano *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 879.
- [159] E. Urnézius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. v. R. Schleyer *Science* **2002**, *295*, 832.
- [160] K. Exner, P. v. R. Schleyer *Science* **2000**, *290*, 1937.
- [161] M. Bühl, O. L. Malkina, V. G. Malkin *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 741.
- [162] M. Kaupp, V. G. Malkin, O. L. Malkina *Encyclopedia of Computational Chemistry* **1998**, *3*, 1857.
- [163] T. Ziegler, J. Li *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 743.
- [164] F. A. Cotton, C. B. Harris *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 330.
- [165] F. A. Cotton *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 334.

- 
- [166] P. J. Hay *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7007.
- [167] J.-P. Blaudeau, R. B. Ross, R. M. Pitzer, P. Mougenot, M. Bénard *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 7123.
- [168] A. R. Chakravarty, F. A. Cotton, A. R. Cutler, R. A. Walton *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3619.
- [169] L. Gagliardi, B. O. Roos *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1599.
- [170] M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes *J. Chem. Phys.* **1992**, *99*, 7984.
- [171] G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Meudt, H. Egenolf *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1043.
- [172] X. Wang, L. Andrews, G. P. Kushto *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5809.
- [173] X. Wang, L. Andrews, G. V. Chertihin, P. F. Souter *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 6302.
- [174] X. Wang, L. Andrews *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6581.
- [175] L. Pu, B. Twamley, P. P. Power *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3524.
- [176] A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5930.
- [177] M. Stendere, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1863.
- [178] D. E. Woon, T. H. Dunning *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1914.
- [179] K. A. Peterson, R. A. Kendall, T. H. Dunning *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1930.

- [180] K. A. Peterson, R. A. Kendall, T. H. Dunning *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9790.
- [181] N. Bartlett *Proc. Chem. Soc.* **1962**, *218*, 1.
- [182] H. H. Hyman, Ed. *Noble Gas Compounds*; University of Chicago: Chicago, IL, 1967.
- [183] T. D. Crawford, K. W. Springer, H. F. Schaefer III *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*(8), 3307.
- [184] J. Styszynski, X. Cao, G. L. Malli, L. Visscher *J. Comput. Chem.* **1997**, *18*(5), 601.
- [185] M. Kaupp, Ch. van Wüllen, R. Franke, F. Schmitz, W. Kutzelnigg *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11939.
- [186] M-S. Liao, Q-E. Zhang *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10647.
- [187] D. Yu, Z. Chen *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2001**, *540*, 29.
- [188] C. Buth, R. Santra, L. S. Cederbaum *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*(15), 7763.
- [189] K.O. Christe, W.W. Wilson, R.V. Chirakal, J.C.P. Sanders, G.J. Schrobilgen *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 350.
- [190] L. A. Burke, P. J. Fazen *Chem. Commun.* **2004**, *04*(9), 1082.
- [191] G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, C. Loschen, M. Lein, J. Frunzke, V. M. Rayón *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *238*(239), 55.

## **F Geometrien und Energien aller berechneten Moleküle**

Auf dieser DVD befinden sich die Geometrien und Energien aller berechneten Moleküle in digitaler Form. Ebenfalls enthalten sind die Quelldateien dieser Dissertation und des Disputationsvortrages.