

Abb. 1a–c. Elektronendichteverteilung der Verbindungen I–III

Strukturbestimmung und Berechnung

Determination of Structures and Calculation

Fresenius Z. Anal. Chem. 304, 261 (1980) – © by Springer-Verlag 1980

Wie zuverlässig sind theoretisch ermittelte r_e -Strukturen?

D. Cremer

Lehrstuhl f. Theoret. Chemie der Univ.,
Greinstr. 4, 5000 Köln 41

To what Extent are Theoretically Determined r_e -Structures Reliable?

Key words: Ermittlung von r_e -Strukturen; Zuverlässigkeit

Die überraschend gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment bei der Strukturanalyse von Kohlenwasserstoffen hat zu einer verfrühten Euphorie geführt, was die Aussagemöglichkeiten von Hartree-Fock(HF)-Rechnungen hinsichtlich der Molekülgeometrie anbelangt. Aus genaueren Untersuchungen geht hervor, daß die theoretischen Strukturparameter von dem verwendeten Basissatz abhängen, und zwar um so stärker, je größer die Elektronegativitätsunterschiede der im Molekül verbundenen Atome sind [1, 3].

Es zeigt sich, daß sehr große Basissätze, welche Molekülenergien nahe der HF-Grenzwertenergie ergeben, stets zu kleine Bindungsabstände bedingen. Diese Abweichungen von

der wahren r_e -Struktur erweisen sich als ein Artefakt des HF-Ansatzes. Bei Berücksichtigung der Elektronenkorrelation erhält man dagegen zu große Bindungsabstände (zu kleine Bindungswinkel), wenn der verwendete Basissatz zu klein ist. Zuverlässige r_e -Parameter werden erst mit korrelationskorrigierten Rechnungen unter Verwendung sehr großer Basissätze erhalten [1, 3].

Bei Kenntnis der methodischen wie auch der Basissatzbedingten Fehler lassen sich glückliche Fehlerkompensationen bei bestimmten „Primitivrechnungen“ voraussagen, wodurch eine Abschätzung experimenteller Strukturparameter auch relativ großer Moleküle auf theoretischem Wege möglich wird [2, 5]. Die Strukturbestimmung größerer Moleküle läßt sich in solchen Fällen durch ein Wechselspiel experimenteller und theoretischer Untersuchungen lösen [4].

Literatur

1. Cremer, D.: J. Chem. Phys. **69**, 4440 (1978)
2. Cremer, D.: J. Chem. Phys. **70**, 1898 (1979)
3. Cremer, D., Christen, D.: J. Mol. Spectrosc. **74**, 480 (1979)
4. Cremer, D., Dorofeeva, O., Mastryukov, V. S.: 8th Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure, Austin, USA 1980
5. Mazur, U., Kuczkowski, R. L.: J. Mol. Spectrosc. **65**, 89 (1977)

Fresenius Z. Anal. Chem. 304, 262 (1980) – © by Springer-Verlag 1980

Strukturbestimmung von Na-Clustern bis Na₈ mit Hilfe von Pseudopotentialrechnungen

J. Flad, H. Stoll und H. Preuß

Inst. f. Theoret. Chemie der Univ., Pfaffenwaldring 55, 7000 Stuttgart 80

Structure Determination of Na Clusters up to Na₈ by Means of Pseudopotential Calculations

Key words: Natrium-Cluster; Strukturbest. bis Na₈; Pseudopotentialrechnung

Für Na-Cluster Na_n (2 ≤ n ≤ 8) wurden bei verschiedenen Clustersymmetrien Geometrieoptimierungen durchgeführt.

In den Rechnungen wurde für das Valenzelektronensystem die ab-initio SCF-LCAO-Methode verwendet. Die chemisch inaktiven 1s²2s²2p⁶-Ionenrümpfe wurden durch ein Pseudopotential ersetzt, das an experimentellen spektroskopischen Daten für das freie Na-Atom gefittet wurde. Korrelationseffekte wurden über eine Dichtefunktionalnäherung erfaßt.

Wir erhalten damit bei Na₂ (experimentelle Werte in Klammern) 0,61 (0,73) eV für die Bindungsenergie, 3,03

(3,08) Å für die Bindungslänge und 5,01 (4,93) eV für das vertikale IP.

Für die Cluster Na₃ bis Na₈ liegen Strukturdaten aus Experimenten bisher nicht vor. Aus unseren Rechnungen ergibt sich (angegeben ist jeweils die energetisch günstigste Struktur): für Na₃ ein Dreieck mit C_{2v}-Symmetrie, Bindungswinkel 97° und 2 Seiten von 3,2 Å; für Na₄ eine Raute mit Seitenlänge 3,5 Å und einer (kurzen) Diagonalen von 3,0 Å; für Na₅ eine trigonale Bipyramide mit C_{2v}-Symmetrie und Kantenlängen von 3,0, 3,4 und 3,7 Å; für Na₆ eine quadratische Bipyramide mit einer Höhe von 3,0 Å und 8 Kanten der Länge 3,4 Å; für Na₈ ein Antiprisma mit Höhe 3,1 Å und Seitenlänge der Quadrate von 3,4 Å.

Die Bindungsenergie pro Atom (BE) ist bei den ungeradzahlig Clustern i.a. etwas kleiner als für die benachbarten geradzahlig, nimmt aber sonst mit steigender Atomzahl zu und erreicht bei Na₈ 38% der Kohäsionsenergie des Metalls.

Bemerkenswerterweise scheinen bis Na₈ Strukturen, die vorwiegend einer – mehr oder weniger lockeren – T-förmigen Aneinanderlagerung von Na₂-Molekülen entsprechen, mit den jeweils stabilsten Clustern energetisch konkurrenzfähig zu sein (Unterschiede Δ BE ≤ 0,5 kcal). Für diese Geometrien, die ebenfalls optimiert wurden, ergibt sich ein Gang der Ionisierungsenergien, der gut mit der kürzlich von Schumacher u. Mitarb. aus Ultraschall-Molekularstrahlexperimenten ermittelten Kurve übereinstimmt. Die maximale Abweichung beträgt 3%.

Fresenius Z. Anal. Chem. 304, 262–263 (1980) – © by Springer-Verlag 1980

Bindungs- und Struktur Aspekte in kleinen Übergangsmetall-Kohlenstoffringen

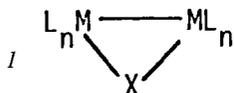
P. Hofmann

Inst. f. Org. Chemie I der Univ. Erlangen-Nürnberg, Henkestr. 42, 8520 Erlangen

Aspects of Bonding and Structure in Small Transition Metal-Carbon Rings

Key words: Übergangsmetall-Kohlenstoff-Ringe; Bindungs- und Struktur Aspekte

Den Strukturen und der Reaktivität von μ-Methylen-Übergangsmetallkomplexen wie 1 kommt in jüngster Zeit erhebliches experimentelles Interesse zu, nicht zuletzt im Zusammenhang mit der Chemie des Fischer-Tropsch-Prozesses.



ML_n = CpCo(CO), CpRh(CO), CpMn(CO)₂, Fe(CO)₄...
X = CH₂, CHR, CR₂

Aus diesem Grund ist eine theoretische Beschreibung der Elektronenstruktur solcher „Dimetallacyclopropane“ wün-

schenswert, die sich möglichst allgemein auch auf andere kleine Ringe ausdehnen läßt, in denen eine organische Baugruppe an zwei direkt aneinander gebundene Übergangsmetallzentren koordiniert ist. Als Beispiele derartiger Systeme seien genannt μ-Vinylidenkomplexe (1, X = CCH₂), μ-Acetylenkomplexe (X = HCCH), μ-Carbinkomplexe (X = CR), μ-CO-Komplexe etc.

Aus den leicht ableitbaren Valenzorbitalen der in 1 auftretenden ML_n-Fragmente [wie CpRh(CO) usw.] lassen sich mit Hilfe von MO-Berechnungen (EHT) die charakteristischen Orbitalstrukturen der dimeren Bindungspartner (ML_n)₂ entwickeln, deren Wechselwirkung mit den organischen Ringgliedern zu einer dem Walsh-Modell des Cyclopropan ähnlichen Beschreibung der μ-Methylenkomplexe führt. Auf der Störungstheorie gründende Aussagen über strukturelle Einflüsse unterschiedlicher Brückenliganden auf die M–M-Bindung (z. B. für X = CH₂ vs. X = CO) lassen sich ableiten.

Für μ-Alkinliganden zeigt sich, daß die beiden möglichen Strukturalternativen, der M₂C₂-Tetraeder oder der M₂C₂-Vierring, 2 oder 3, direkt von der Anzahl der d-Elektronen



der ML_n-Fragmente determiniert werden. So ist z. B. die Vierring-Geometrie für das Cp₂Rh₂(CO)₂(HCCH) (d⁶) stabil, für d⁷-Konfiguration wie im (noch unbekanntem) System Cp₂Ru₂(CO)₂(HCCH) wird sie im Sinne eines Jahn-Teller-