

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 Na<sub>8</sub> 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 Na<sub>8</sub> by Means of Pseudopotential Calculations

**Key words:** Natrium-Cluster; Strukturbest. bis Na<sub>8</sub>; Pseudopotentialrechnung

Für Na-Cluster Na<sub>n</sub> (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 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>-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 Na<sub>2</sub> (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 Na<sub>3</sub> bis Na<sub>8</sub> liegen Strukturdaten aus Experimenten bisher nicht vor. Aus unseren Rechnungen ergibt sich (angegeben ist jeweils die energetisch günstigste Struktur): für Na<sub>3</sub> ein Dreieck mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie, Bindungswinkel 97° und 2 Seiten von 3,2 Å; für Na<sub>4</sub> eine Raute mit Seitenlänge 3,5 Å und einer (kurzen) Diagonalen von 3,0 Å; für Na<sub>5</sub> eine trigonale Bipyramide mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie und Kantenlängen von 3,0, 3,4 und 3,7 Å; für Na<sub>6</sub> eine quadratische Bipyramide mit einer Höhe von 3,0 Å und 8 Kanten der Länge 3,4 Å; für Na<sub>8</sub> 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 Na<sub>8</sub> 38% der Kohäsionsenergie des Metalls.

Bemerkenswerterweise scheinen bis Na<sub>8</sub> Strukturen, die vorwiegend einer – mehr oder weniger lockeren – T-förmigen Aneinanderlagerung von Na<sub>2</sub>-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

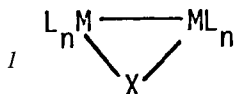
P. Hofmann

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<sub>n</sub> = CpCo(CO), CpRh(CO), CpMn(CO)<sub>2</sub>, Fe(CO)<sub>4</sub>...  
X = CH<sub>2</sub>, CHR, CR<sub>2</sub>

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 = CCH<sub>2</sub>), μ-Acetylenkomplexe (X = HCCH), μ-Carbinkomplexe (X = CR), μ-CO-Komplexe etc.

Aus den leicht ableitbaren Valenzorbitalen der in 1 auftretenden ML<sub>n</sub>-Fragmente [wie CpRh(CO) usw.] lassen sich mit Hilfe von MO-Berechnungen (EHT) die charakteristischen Orbitalstrukturen der dimeren Bindungspartner (ML<sub>n</sub>)<sub>2</sub> entwickeln, deren Wechselwirkung mit den organischen Ringgliedern zu einer dem Walsh-Modell des Cyclopropans 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 = CH<sub>2</sub> vs. X = CO) lassen sich ableiten.

Für μ-Alkinliganden zeigt sich, daß die beiden möglichen Strukturalternativen, der M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Tetraeder oder der M<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Vierring, 2 oder 3, direkt von der Anzahl der d-Elektronen



der ML<sub>n</sub>-Fragmente determiniert werden. So ist z. B. die Vierring-Geometrie für das Cp<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(HCCH) (d<sup>6</sup>) stabil, für d<sup>7</sup>-Konfiguration wie im (noch unbekanntem) System Cp<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(HCCH) wird sie im Sinne eines Jahn-Teller-