

Friedrich-Schiller-Universität
Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät

Peter Hallpap
(Hrsg.)

Geschichte der Chemie in Jena im 20. Jh.

*Materialien III:
Die Dritte Hochschulreform*

(Materialien aus dem gleichnamigen Seminar im Wintersemester 2004/2005)

Inhalt

	<i>Peter Hallpap</i>	<i>Vorbemerkung</i>	S. 5 - 7
1.	Tobias Kaiser	Anmerkungen zur so genannten „Dritten Hochschulreform“ an der Universität Jena	S. 7 - 18
2.	Peter Hallpap	Die 3. Hochschulreform in der Chemie an der Universität Jena	S. 19 - 44
3.	Dietmar Linke	Anfänge und Entwicklung der anorganischen Festkörperchemie an der Universität Jena	S. 45 - 61
4.	Lutz Dieter Künne	Der Wissenschaftsbereich Quantenchemie	S. 63 - 72
5.	Klaus Danzer	Entwicklung der Analytischen Chemie an der Universität Jena von 1945 bis zur Wende	S. 73 - 83

Jena 2006

Lutz Dieter Künne

Der Wissenschaftsbereich Quantenchemie

1. Einleitendes

Mit der Gründung der Sektion Chemie wurde der Wissenschaftsbereich Quantenchemie (WBQ) gebildet. Mit voller Berechtigung wurde immer wieder Heinz Dunken als der Initiator dieser Bereichsgründung genannt.

Es gab aber andere Vorläufer quantenchemischer Forschung in Jena. In der Theoretischen Physik war es seit den frühen 60er Jahren GERHARD WEBER, der sich für Fragen der Quantenchemie interessierte. GERHARD WEBER wurde auch als möglicher Wissenschaftsbereichsleiter des WBQ gehandelt.

Zur gleichen Zeit bestand in der Organischen Chemie eine kleine Arbeitsgruppe um GERHARD RASCH, die sich mit quantenchemischen Untersuchungen organischer Verbindungen beschäftigte. Zu dieser Gruppe bin ich nach meiner Diplomarbeit bei GERHARD WEBER gestoßen. Nach dem Weggang von G. RASCH aus Jena habe ich bei LUBOS VALENTA, der zu dieser Zeit Gastprofessor in Jena war, weiter gearbeitet.

2. Personelles zum WB Quantenchemie

1968 wurden die Gruppe aus der Physikalischen Chemie und LUBOS VALENTA zum Fachbereich Theoretische Chemie, dem späteren WB Quantenchemie, unter Leitung von L. VALENTA zusammengeführt. Mit dessen Rückkehr nach Prag übernahm HANS MÜLLER die Leitung, die er bis zu seiner Emeritierung 1998 innehatte. Die ständigen Mitarbeiter waren PETER KADURA, HANS-GERHARD FRITSCHKE, CHRISTIAN OPITZ und LUTZ DIETER KÜNNE.

Gemeinsam mit den anderen quantenchemischen Gruppen der DDR haben wir in regelmäßigen Abständen Arbeitstagen Quantenchemie durchgeführt, bei denen wir in der Anfangszeit durch die österreichische Gruppe um POLANSKI und die tschechischen Kollegen J. KOUTECKY und ZARADNIK unterstützt wurden und später dann immer einige Gäste aus dem „kapitalistischen Ausland“ eingeladen haben. Die 15. Tagung fand 1989 in Kühlungsborn statt. Über die Entwicklung der Quantenchemie in der DDR bis zum Jahre 1974 hat HANS MÜLLER in der Zeitschrift für Chemie 14 (1974) 427-433 ausführlich berichtet.

Mit der quantenchemischen Gruppe am Institut für Chemische Physik der Karls-Universität Prag (L. VALENTA, L. SKALA, O. BILEK) haben wir von Beginn an fruchtbare Kooperationsbeziehungen gehabt. Später wurden diese Beziehungen durch die Zusammenarbeit mit den Quantenchemikern der Universität Lodz (L. WOITCZAK, S. ROMANOWSKI, P. MLUNARSKI) erweitert. Es gab trilaterale Verträge. Die Arbeitsergebnisse wurden auf gemeinsamen Arbeitstagen in Prag, Jena und Lodz diskutiert.

3. Aufgaben der Quantenchemie - Was ist und was kann die Quantenchemie?

3.1. Die Schrödinger-Gleichung

Die Grundgleichung der Quantenchemie ist die Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H}(1, \dots, \mathbf{N}) \Psi(1, \dots, \mathbf{N}) = \mathbf{E}(\mathbf{e}) \Psi(1, \dots, \mathbf{N})$$

Der Hamilton-Operator \mathbf{H} charakterisiert das chemische System (Atom, Molekül, Festkörper). Er beinhaltet neben dem kinetischen Anteil die Wechselwirkungen der Elektronen des Systems mit allen Kernen und die Wechselwirkungen der Elektronen untereinander.

Die Lösungen dieser Schrödinger-Gleichung sind diskrete Elektronenenergien E_n (Grundzustand, angeregte Zustände), die das chemische System annehmen kann und die dazugehörigen komplexen Wellenfunktionen $\Psi(1, \dots, \mathbf{N})$ bei vorgegebenen Abständen der Atomkerne untereinander. Um zur Gesamtenergie des Systems zu gelangen, muss noch die klassisch berechnete Wechselwirkung der Kerne untereinander $\mathbf{E}(\mathbf{R})$ addiert werden.

$\Psi^* \Psi$ gibt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Ladungsverteilung) der N Elektronen für die Energie E_n . Die Integration über Molekülbereiche liefert Aussagen über die Bindungsverhältnisse zwischen Atomen oder Atomgruppen (starke Bindung, schwache Bindung, Nichtbindung).

Löst man die Schrödinger-Gleichung für verschiedene Abstände der Kerne untereinander, so kann man aus der Änderung der Gesamtenergie und der Ladungsverteilung Aussagen über das Reaktionsverhalten des chemischen Systems treffen.

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung liefert also wesentliche, den Chemiker interessierende Aussagen. Das Problem ist, sie ist exakt nur für das Wasserstoffatom lösbar. Somit ist es Aufgabe der Quantenchemie, Näherungslösungen zu finden, welche die interessierenden Eigenschaften (Energie des Systems, Bindungsverhältnisse, Geometrie, Reaktionsverhalten) mit genügender Genauigkeit beschreiben.

Man berechnet dazu die Elektronenenergie als Funktion der Wellenfunktion

$$\mathbf{E}(\mathbf{e}) = \int \dots \int \Psi^*(1, \dots, \mathbf{N}) \mathbf{H}(1, \dots, \mathbf{N}) \Psi(1, \dots, \mathbf{N}) \, d r_1 \dots d r_N.$$

Da die Teile des Hamilton-Operators nur auf ein oder zwei Elektronen wirken, kann man die restlichen Integrationen ausführen:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{e}) = & \int \Psi^*(1, \dots, \mathbf{N}) \mathbf{T}(1, \dots, \mathbf{N}) \Psi(1, \dots, \mathbf{N}) \, d r_1 \dots d r_N \\ & + \int v(\mathbf{1}) \rho(\mathbf{1}) \, d r_1 \\ & + \frac{1}{2} \iint P(\mathbf{1}, \mathbf{2}) / r_{12} \, d r_1 \, d r_2. \end{aligned}$$

Der erste Term ist die kinetische Energie. Im zweiten sind die Integrationen über die Elektronen 2 bis N ausgeführt. $v(\mathbf{1})$ ist das innere Potential, die Wechselwirkung eines Elektrons mit allen Atomkernen. $\rho(\mathbf{1})$ ist die Elektronendichte. Der dritte Summand enthält als Integrand die Paardichte $P(\mathbf{1}, \mathbf{2})$. Er beschreibt die Wechselwirkung von zwei Elektronendichten.

3.2. Die Näherungslösungen der Schrödingergleichung

Weil die Wellenfunktionen $\Psi^*(1,\dots,N)$ nicht bekannt sind (außer beim Wasserstoffatom), benutzt man zur Berechnung der Energie bei den üblichen Näherungsverfahren Ansätze. Der mathematische Hintergrund dabei ist die Tatsache, dass man jede Funktion nach einem vollständigen Satz von Funktionen entwickeln kann. In der Quantenchemie sind das in der Regel die bekannten Wasserstofffunktionen (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d,). Man bildet mit diesen Basisfunktionen eine Anzahl von Konfigurationen, aus welchen die Gesamtwellenfunktion durch Linearkombination erzeugt wird.

$$\underline{\Psi}(1,\dots,N) = \sum C(i) \phi(1,\dots,N)$$

Die Entwicklungskoeffizienten $C(i)$ werden durch ein Variationsverfahren bestimmt. Man kann zeigen, dass die mit dieser Hilfsfunktion berechnete Elektronenenergie stets größer als die exakte ist:

$$\underline{E}(e) \geq E(e)$$

Je mehr Konfigurationen man in der obigen Summe berücksichtigt, umso mehr nähert sich die berechnete Elektronenenergie der wirklichen. Da mit der Zahl der berücksichtigten Konfigurationen die Anzahl der Integrale und die Rechenzeit stark anwächst, ist man (auch bei der derzeitigen Rechentechnik) gezwungen, sich bei einer konkreten Rechnung auf die für die chemische Verbindung wesentlichen Konfigurationen zu beschränken. Bei der Auswahl der Konfigurationen und der benutzten Basisfunktionen ist chemische Erfahrung und Intuition gefragt. Hier setzt in der Quantenchemie die Arbeit des Chemikers ein.

3.3. Die quantenchemischen Näherungsverfahren und ihre Aussagekraft

Bei den einfachen Methoden vernachlässigt man die Wechselwirkung der Elektronen und die entsprechenden Mehrelektronen-Integrale bei der Berechnung der Energie. Es wird vorausgesetzt, dass die Elektronen nicht miteinander wechselwirken.

Die einfachste Methode ist die von ERNST HÜCKEL entwickelte **HMO-Methode**, die in der Festkörperphysik **Tight Binding Approximation (TBA)** genannt wird. Bei dieser Näherung werden nur das Coulombintegral für die einzelnen Atome α und das Resonanzintegral zwischen benachbarten Atomen β berücksichtigt. Diese Einelektronen-Integrale werden nicht berechnet, sondern als Parameter behandelt.

Die HMO-Näherung ergibt qualitativ verwertbare Ergebnisse für Systeme mit gleichen Atomen, wobei jedes Atom möglichst durch eine Atomfunktion beschrieben wird. In diesem Fall gibt es einen Parameter α , der den Nullpunkt der Energieskala festlegt, und einen Parameter β , welcher durch experimentelle Daten festgelegt werden kann. ERNST HÜCKEL hat diese Näherung für das π -Elektronensystem von Kohlenwasserstoffen entwickelt. In der Festkörperchemie wird sie zur Berechnung der Elektronenstruktur des Festkörpers benutzt. Wir haben diese Näherung bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Eigenschaften dünner Filme von der Filmdicke und der Metallatomcluster von ihrer Größe benutzt. Da bei dieser Methode die Nachbarschaftsbeziehungen der Atome eine große Rolle spielen, hat PETER KADURA durch seine Symmetriebetrachtungen einen wesentlichen Anteil an diesen Arbeiten.

Eine Verfeinerung dieser Methode, welche mehrere Atomfunktionen für die einzelnen Atome der Verbindung berücksichtigt, ist die von ROALD HOFMANN entwickelte **Extended-Hückel-Methode (EHT)**. Hier werden die verschiedenen Coulombintegrale durch die entsprechenden Ionisationspotentiale festgelegt und die Resonanzintegrale durch die mit dem Überlappungsintegral multiplizierte Summe der Ionisationspotentiale der beiden - auch nicht benachbarten - Atome bestimmt. Neben den experimentellen Ionisationspotentialen werden abstandsabhängige Überlappungsintegrale berechnet. Damit ist diese Methode grundsätzlich auch für abstandsabhängige Rechnungen anwendbar. Allerdings haben die Ergebnisse wegen der Nichtberücksichtigung der Mehrelektronen-Integrale nur qualitativen Charakter. CHRISTIAN OPITZ hat das ursprüngliche Rechenprogramm von R. HOFMANN für uns in Jena programmiert und für die Berechnung von Integralen zwischen f-Funktionen weiterentwickelt.

Wenn man alle Integrale, speziell auch die Mehrelektronen-Integrale berücksichtigt, und (unter Verwendung der Basisfunktionen) berechnet, so gelangt man bei Berücksichtigung einer einzigen Konfiguration zur **Hartree-Fock-Näherung (HF)** und bei Berücksichtigung mehrerer Konfigurationen zur **Konfigurationswechselwirkung (CI)**. Diese beiden Methoden sind wegen der vielen Integrale bei der Berechnung größerer chemischer Systeme sehr rechenintensiv. HF vernachlässigt die Korrelationsenergie, welche bei der CI berücksichtigt wird. Beide Ergebnisse liefern quantitativ verwertbare Ergebnisse. Bei der HF-Methode gibt es einige Näherungsmethoden (z. B. CNDO, INDO), bei denen man gewisse Integrale nicht berücksichtigt.

Eine Methode, die sich seit Mitte der 80er Jahre für die Quantenchemie als sehr fruchtbar erwiesen hat, ist die von WALTER KOHN et al. entwickelte **Dichtefunktionaltheorie (DFT)**. Bei dieser Methode wird der Zweielektronenterm der Elektronenenergie nicht wie bei der HF-Methode durch Berechnung der Zweielektronen-Integrale bestimmt, sondern die Integration über das zweite Elektron wird formal ausgeführt:

$$\int \rho(\mathbf{1}, \mathbf{2}) / r_{12} \, d\mathbf{r}_2 = \mathbf{e}(\mathbf{1}) = \mathbf{e}(\rho(\mathbf{1})).$$

Es wird postuliert, dass die entstehende Größe $\mathbf{e}(\mathbf{1})$ nur von der Ladungsdichte ρ und nicht explizit von den verwendeten Funktionen selber abhängt. Die Paardichte wird hier ersetzt durch ein Dichtefunktional. Als zu variierende Größe tritt die Elektronendichte auf. Für $\mathbf{e}(\rho)$ gibt es einige empirische Ansätze, die alle sehr gute Ergebnisse liefern. Der Rechenaufwand ist vergleichbar der einer HF-Rechnung, die Genauigkeit entspricht einer guten CI-Rechnung.

Mit einem Vorläufer dieser Methode, dem Streuwellenformalismus, hat HANS-GERHARD FRITSCHKE Untersuchungen an Metallatomclustern durchgeführt. In Zusammenarbeit mit unserem Kooperationspartner PIOTR MLUNARSKI aus Lodz wurden das Dichtefunktionalverfahren diskutiert und Rechnungen an Clustern durchgeführt.

4. Aus- und Weiterbildung im WB Quantenchemie

Der ursprüngliche Name des Bereiches „Fachbereich Theoretische Chemie“ beinhaltete einen klaren Lehrauftrag, nämlich die Durchführung eines Spezialstudienganges „Theoretische Chemie“ für eine kleine Anzahl interessierter Studenten. Jährlich waren es einige Studenten, welche nach dem dritten Studienjahr die Vorlesungen und Seminare im Bereich durchliefen. Neben der Quantenchemie

wurden einige Grundlagen der Theoretischen Physik, die für die Chemie von Bedeutung sind, besprochen (z. B. Klassische Mechanik, Thermodynamik). Die mathematischen Grundlagen der Quantenchemie und die Näherungsverfahren zur Lösung der Schrödinger-Gleichung bildeten das Gerüst der Ausbildung. Außerdem war der Bereich für die Mathematikausbildung aller Chemiestudenten verantwortlich. In den späten 80er Jahren und verstärkt nach der Wende wurden vom WB fakultative Vorlesungen angeboten, z. B.

- Grundlagen der Quantenchemie,
- Näherungsverfahren der Quantenchemie,
- Theoretische Festkörperchemie,
- Mathematik für Chemiker,
- Computerchemie

Von den Studenten, die nach dem Fachstudium in anderen Bereichen ihre Diplomarbeit angefertigt und dann auch promoviert haben, möchte ich CHRISTIAN KAPS nennen.

Eine große Anzahl hat nach dem Fachstudium die Diplomarbeit im WB angefertigt. Hier möchte ich drei stellvertretend nennen:

- MANFRED RUDOLPH hat in der Anorganischen Chemie promoviert.
- WOLFGANG GÜNTHER ist in den Bereich Fotochemie gegangen, hat promoviert und arbeitet jetzt im Institut für Organische und Makromolekulare Chemie.
- Auch ROLAND COLDITZ hat in der Fotochemie promoviert. Er musste nach der Wende die FSU verlassen.

Sechs Studenten haben nach der Diplomarbeit auch am WB promoviert. Dazu kommen die Promotionen der eigenen Mitarbeiter und die der drei ausländischen Kollegen (s. Tabelle 1).

Tabelle 1:

Promotionen A und B am WB Quantenchemie

Datum Promovend	Thema	Gutachter
28.04.1971 Künne, Lutz Dieter	Versuch der Behandlung der Chemisorption von Wasserstoff auf alkaliähnlichen Kristalloberflächen im Rahmen der Tight-Binding-Approximation	Lubos Valenta (Prag) Gerhard Weber Hans Müller
26.06.1973 Dr. Gustav, Klaus	Beitrag zur CNDO-approximierten Molekülorbitaltheorie und Elektronenstruktur einiger Koordinationsverbindungen	Hans Müller Roland Paetzold Taube (Merseburg)
03.11.1976 Hüller, Georg	Beiträge zur Theorie der Chemisorption im Rahmen der CI-Methode	Hans Müller Klaus Gustav Haberditzl (Berlin)
28.02.1979 Bohl, Martin	Erprobung und Anwendung des CNDO-Verfahrens zur Beschreibung von Elementarprozessen der Chemisorption	Hans Müller Klaus Gustav Haberditzl (Berlin)

15.03.1983 Dr. Kadura, Peter	Bedeutung und Nutzung der Symmetrie bei der quantenchemischen Beschreibung von Chemisorptionsphänomenen	Hans Müller Gerhard Weber Lutz Zülicke (Berlin)
15.06.1983 Fricke, Dieter K.	Quantenchemische Beiträge zur Modellierung der heterogenen Teilschritte beim reaktiven Plasmaätzen im System Fluor/Silizium – Der erweiterte Balloneffekt	Hans Müller Hans-Jürgen Tiller Gerhard Rasch (Merseburg)
04.01.1984 Dübler, Friedrich	Quantenchemische Untersuchungen an sechskernigen Übergangsmetallcluster- verbindungen im Rahmen der SW- $X\alpha$ -SCF-Methode. Beziehungen zwischen anorganischer Chemie und Oberflächenchemie	Hans Müller Egon Uhlig Gerhard Rasch (Merseburg)
20.11.1984 Dr. Fritsche, Hans-Gerhard	Quantenchemische Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasserstoff und Kohlenstoff mit Übergangsmetallen an deren Oberflächen, im Kristallinneren sowie in Kernen von Metallatom-Clusterverbindungen im Rahmen der Methode gestreuter Elektronen mit genähertem Austauschpotential	Hans Müller Lutz Zülicke (Berlin) Gerhard Rasch (Leipzig)
15.09.1987 Dr. Künne, Lutz Dieter	Quantenchemische Untersuchung der elektronischen Eigenschaften dünner Filme in Abhängigkeit von der Filmdicke und der Chemisorption an solchen Filmen	Hans Müller Gerhard Weber Lutz Zülicke (Berlin)
15.09.1989 Böer, Jürgen Peter	Quantenchemische Beiträge zum Verständnis der Elementarreaktionen des Plasmaätzens der Metalle	Hans Müller Hans-Jürgen Tiller Gerhard Rasch (Leipzig)
28.01.1991 Pineda de Castro, Luis Felipe	Quantenchemische Untersuchung ausgewählter Eigenschaften von Übergangsmetall-Clusterverbindungen	Hans Müller Egon Uhlig J. Reinhold (Leipzig)
06.09.1990 Kodlaa, Adnan	Quantenchemische Untersuchungen der Elementarschritte heterogener chemischer Reaktionen zwischen einfachen Gasen und Festkörpern	Hans Müller Hans-Jürgen Tiller J. Reinhold (Leipzig)
15.11.1990 Almasri, Zaki	Ein Beitrag zur Quantenchemie von Metallclustern und Metallatomclusterverbindungen	Hans Müller Egon Uhlig J. Reinhold (Leipzig)
18.12.1996 Knöll, Thomas Stephan	Molekulardynamische Untersuchungen an LiN: Struktur, Stabilität, Phasenübergänge	Hans Müller G. Seifert (Dresden) V. Bonacic-Koutecky (Berlin)

5. Forschung im WB Quantenchemie

Es gab zwei Ausgangspunkte für die Forschung des Wissenschaftsbereiches. Zum einen war es die Bindung von Molekülen an Festkörperoberflächen. Quantenchemische Untersuchungen zur Chemisorption wurden das Hauptthema des Wissenschaftsbereiches. Der andere Ausgangspunkt waren die Spinwellenuntersuchungen von L. VALENTA an dünnen Filmen. Der hier entwickelte Formalismus konnte leicht auf die Untersuchung der Elektronenstruktur des Reaktionspartners Festkörper übertragen werden. Einige Ergebnisse möchte ich kurz vorstellen.

5.1. Modellierung des Reaktionspartners Festkörper

Bei Chemisorptionsuntersuchungen muss man als erstes das Problem der Beschreibung des Reaktionspartners Festkörper lösen. Wir haben den Festkörper einmal als dünnen Film mit idealer Oberfläche und zum anderen als in allen Richtungen endlichen Oberflächenausschnitt modelliert.

Tight-Binding-Filmmodell

(L. KÜNNE, Promotion 1987)

Im Rahmen der TBA kann die Schrödinger-Gleichung für dünne Filme gelöst werden. Das führt zum Analytischen Filmmodell. Bindungsenergie und Bindungsordnungen (d. h. die Stärke einzelner Bindungen) können in Abhängigkeit von der Filmdicke angegeben werden. Es wurde untersucht, wie sich die Eigenschaften mit der Filmdicke N ändern und bei welchem N sie gegen den Grenzwert (unendlicher Festkörper) konvergieren. Um eine vernünftige Konvergenz zu erreichen, muss der Film etwa 10^2 Atomebenen besitzen.

Tight-Binding-Clustermodell

(P. KADURA, L. KÜNNE, phys. stat. sol. (b) 88 (1978) 537)

Dieselben Untersuchungen wurden für in allen drei Richtungen endliche Ausschnitte des Festkörpers durchgeführt. Auch im Fall der Cluster ergeben sich analytische Ausdrücke für die untersuchten Eigenschaften. Im Fall von fcc-Clustern ist hier die Bindungsenergie und das Fermi-Niveau (höchster besetzter Energiezustand) für drei verschiedene Clustersequenzen angegeben. Zur Konvergenz der berechneten Eigenschaften sind pro Richtung wieder etwa 10^2 Atome notwendig.

Quantenchemisches Analytisches Clustermodell

(H. MÜLLER, Ch. OPITZ, Z. Phys. Chem. 209 (1990) 103)

Die TBA ist die Methode mit der geringsten Aussagekraft. Bei anderen quantenchemischen Verfahren ist es nicht möglich, analytische Ausdrücke für die Bindungseigenschaften zu erhalten. Es wurden deshalb Interpolationsformeln entwickelt, die als Parameter die experimentellen Werte für Atome und Dimere auf der einen Seite und die Werte des Festkörpers auf der anderen Seite benutzen. Die theoretische Kurve für das Ionisierungspotential von Kalium-Clustern gibt die bis zu einer Clustergröße von 100 Atomen gemessene Abhängigkeit qualitativ gut wieder. Der Grenzwert, die Austrittsarbeit, ist bei dieser Clustergröße noch längst nicht erreicht.

5.2. Der Ballon-Effekt

(H. MÜLLER, Ch. OPITZ, Wiss. Z. FSU, MNR 31 (1982) 885)

Die Untersuchung der Wechselwirkung einfacher Moleküle mit der so modellierten Festkörperoberfläche führte zu Aussagen über die Chemisorptionsenergie und die Bindungsverhältnisse an der Festkörperoberfläche.

Auf der Grundlage von EHT-Ergebnissen wurde ein Modell für die heterogene Gas-Festkörper-Reaktion entwickelt, welches als „Ballon-Effekt“ in die Literatur einging. Er soll hier am Beispiel der Wechselwirkung von CO mit einer Ni(100)-Oberfläche erläutert werden. Die Reaktion läuft in drei Schritten ab:

- **Chemisorption:**
Herausbildung einer Bindung zum Oberflächenatom, an welches das CO angreift (Bindungsenergie = -97 kJ/mol).
- **Bildung eines Oberflächenkomplexes:**
Lockerung der Ni-Ni-Bindungen zu den nächsten Nachbarn im Gitter um 80%. Die weiteren Ni-Ni-Bindungen bleiben intakt, sie verstärken sich sogar geringfügig. Der auf diese Weise entstandene Oberflächenkomplex NiCO hat sich weitgehend von der Ni-Oberfläche abgeschnürt und kann leicht desorbieren.
- **Demetallisierung:**
Der Oberflächenkomplex kann sehr leicht die Oberfläche verlassen. Seine Desorptionsenergie bzw. Demetallisierungsenergie beträgt nur 2 kJ/mol. Er desorbiert genähert spontan.

5.3. Metallatom-Clusterverbindungen

Beim Übergang von den Atomen und Molekülen zum Festkörper gelangt man in die Größenordnung der Cluster und Clusterverbindungen. Folgerichtig haben wir uns im WB auch mit den sechskernigen Übergangsmetallatom-Clusterverbindungen beschäftigt. Interessiert hat besonders der Einbau von Interstitialatomen in solche Cluster.

Die H-Interstitial-Clusterverbindung $[\text{HNb}_6\text{I}_8]_{16/2}$

(F. DÜBLER, H. MÜLLER, Ch. OPITZ, Chem. Phys. Lett. 88 (1982) 467)

Bei der von SIMON 1967 gefundenen H-Interstitial-Clusterverbindung $[\text{HNb}_6\text{I}_8]_{16/2}$ wurden bei vorgegebener Struktur des Niob-Iodid-Clusters EHT-Untersuchungen zur Einbaureaktion des H-Atoms durchgeführt. In Abhängigkeit vom Reaktionsweg ergaben sich kleine Aktivierungsenergien von 0,1 eV bis 0,5 eV. Das H-Atom nimmt beim Einbau in den Cluster mehr als 0,5 e auf (Elektronenakzeptor).

Einfluss der Liganden und des Interstitialatoms auf die Eigenschaften des Clusters

$\text{FeZr}_6\text{Cs}_{0,63}\text{I}_{14}$

(L. KÜNNE, Z. ALMASRI, H.-G. FRITSCHKE, Monatsh. f. Chemie 122 (1991) 626)

Bei dieser EHT-Rechnung wurden die drei Abstände Zr-Zr, Zr-I_i und Zr-I_a optimiert und der Einfluss des Interstitialatoms und der Liganden auf die Zr-Zr-Bindung untersucht. Der Zr-Zr-Abstand wird sowohl durch den Einbau des Fe-Atoms als auch durch die Ligandenhülle größer. Die EHT-Näherung gibt zu große Abstände. Die Ladung der Zr-Atome wächst auf Kosten des Interstitialatoms und der Ligandenhülle, während die Zr-Zr-Bindung geschwächt wird. Im vollen Cluster existieren nur Fe-Zr-Bindungen und Zr-I-Bindungen.

Die quantitativen Ergebnisse bei EHT-Rechnungen hängen von den benutzten Parametern der Methode ab. In der Regel sind bei dieser Methode nur die qualitativen Aussagen von Bedeutung.

5.4. DFT-Untersuchung von Li-Clustern

(L. KÜNNE, P. MLUNARSKI, Z. f. Phys. Chem. 209 (1990) 103)

Zum Schluß möchte ich Ihnen noch die Ergebnisse der Strukturuntersuchungen von Li-Clustern mit Hilfe der DFT vorstellen. Bei dieser Methode kann man genauso wie bei HF und CI den quantitativen Aussagen vertrauen.

Die Rechnungen, bei denen alle Li-Li-Abstände optimiert wurden, konnten bis zu einer Clustergröße von 8 Atomen durchgeführt werden. Bevor ich Ihnen die Ergebnisse zeige, möchte ich fragen:

- Welche Struktur hat ein Li_4 -Cluster? Ist es ein Tetraeder?
- Welche Struktur hat ein Li_6 -Cluster? Ist es eine vierzählige Doppelpyramide?

Die Rechnungen ergaben:

- Die 4 Atome im Li_4 -Cluster bilden einen Rhombus. Die Bindung zwischen den beiden Atomen 1 und 4 ist größer als die anderen Bindungen.
- Li_6 besitzt eine unerwartete Struktur. Es besteht aus einem Li_4 -Butterfly und einem Li_2 . Zwischen den beiden existiert nur eine sehr kleine Bindungsordnung. Es hat den Anschein, dass die Wechselwirkung zwischen Li_4 und Li_2 ionischen Charakter hat. Li_2 nimmt 0,28 e auf.
- Die Li-Cluster mit mehr als 6 Atomen besitzen eine Schalenstruktur wie die Fullerene. Die Bindungen liegen alle auf der Oberfläche. Bindungen durch das Clusterinnere existieren nicht.

5.5. Wertung der Ergebnisse

Zusammenfassend möchte ich noch einmal sagen, dass unsere Untersuchungen mit HMO und EHT qualitativer Natur waren. Es wurden Modelle für den Reaktionspartner Festkörper und für das Bindungsverhalten bei der Chemisorption und bei den Metallatomclusterverbindungen entwickelt. In einigen DFT-Untersuchungen kleiner Cluster wurden verlässliche quantitative Ergebnisse erzielt. Als ein letztes Resultat möchte ich noch das von HANS MÜLLER angedachte *Periodensystem der Cluster* erwähnen.

6. Ausklang

An jedem Jahresanfang fanden wir Mitarbeiter des WBQ auf unserem Schreibtisch einen Gruß unseres Chefs mit einer von seiner Frau gestalteten Kohlezeichnung vor. Im Januar 1998 war es ein Abschiedsbild. Prof. MÜLLER nahm seinen Mantel von einem Ψ -Kleiderständer mit der Bemerkung: „Alles Gute für 1998 und - ... Tschüss“. 1998 war das Jahr seiner Emeritierung. Einige von Ihnen werden sich noch an das Festkolloquium mit einem tiefbewegten HANS MÜLLER erinnern.

Mit dem Ausscheiden von HANS MÜLLER wurde auch die Gruppe Quantenchemie aufgelöst. Wir drei Mitarbeiter wurden in das Institut für Physikalische Chemie integriert. Die Hochschullehrerstelle wurde später mit Herrn POPP besetzt.

HANS-GERHARD FRITSCHKE leitet seitdem das Prüfungsamt der Fakultät. CHRISTIAN OPITZ hat sich um die Rechentechnik der Physikalischen Chemie gekümmert und ist 2003 aus gesundheitlichen Gründen ausgeschieden. Ich selber habe mich im Mai 1998 voll für die Arbeit im Personalrat der Kernuniversität freistellen lassen und bin seit Anfang des Jahres 2004 auch Rentner.

Ich danke für die Möglichkeit, das relativ kurze Leben der quantenchemischen Gruppe in Jena vorstellen zu können. Ich habe gerne in dieser Gruppe mitgearbeitet.