

MC 3.1.8 Theoretische Chemie/ Quantenchemie Computerübungen im Wintersemester 2019/2020

Übung 5: Ungewöhnliche Bindungsordnung

Übungstag: 6. November 2019

Versuchziele

- Verwendung von Core Potentials für schwerere Elemente
- Spin-Bahn-Kopplung
- Analyse von Metall-Metallbindungen

Hintergrundinformation

Im Jahre 2005 konnten Gagliardi und Roos mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen zeigen, dass das Uran-Dimer eine fünffach-Bindung aufweisen sollte [1]. Im gleichen Jahr konnte auch zum ersten Mal der synthetische Nachweis einer fünffach-Bindung eines Chrom-(I)-Dimers erbracht werden [2]. Die Chromatome wurden dabei durch sterisch anspruchsvolle Terphenylliganden stabilisiert. Seitdem sind viele weitere Verbindungen mit fünffach-Bindungen synthetisiert worden.

Im Prinzip könnte durch die zusätzlich verfügbare f -Schale der Lanthanoide und Aktinoide höhere Bindungsordnungen auftreten; jedoch sind die $4f$ -Orbitale für eine chemische Bindung zu kontrahiert, während die $5f$ -Orbitale diffuser sind.

Berechnung der Schweratomverbindung

Berechnungsniveau:RASSCF;

Berechnen Sie die Energien und stellen Sie die Molekülorbitale von MoU dar, dem "Molekül" mit der derzeit höchsten Bindungsordnung [3]. Setzen Sie als Bindungsabstand 2.02 \AA ein. Im Heterodimer ist die Bindung aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede nicht rein kovalent (Paulingskala: Uran: 1.38, Molybdän: 2.16); in diesen Systemen mischen verschiedene Konfigurationen stark, daher sollte eine (12,12) CASSCF Rechnung, idealerweise durch CASPT2 ergänzt, durchgeführt werden. Idealerweise sollte der aktive Raum (12,19) sein, was allerdings einen zu großen Rechenaufwand darstellt. Es werden daher die $5f$ -Orbitale aus dem aktiven Raum entfernt. Der Grundzustand des MoU ist $^1\Sigma^+$.

Verwenden Sie zur Berechnung *MOLCAS*, den Douglas-Kroll-Hess Hamiltonian für die skalaren relativistischen Effekte und die RASSI-S0 Methode für die Spin-Bahn-Kopplung. Verwenden Sie zur Berechnung C2-Symmetrie. Als Basissatz verwenden Sie bitte den atomic natural orbital relativistic correlation consistent basis set in DZ Qualität.

Stellen Sie unter Zuhilfenahme der Literatur (Ref. [3]) das MO-Schema des Molybdän-Uran-Dimers dar und benennen Sie die Zustände, die für den Grundzustand besonders wichtig sind.

Literatur

- [1] L. Gagliardi, B. O. Roos, *Nature* **2005**, 433, 848.
 - [2] T. Nguyen, A. D. Sutton, M. Brynda, J. C. Fettinger, G. J. Long, P. P. Power, *Science* **2005**, 310, 844.
 - [3] F. Ruipèrez, G. Merino, J. M. Ugalde, I. Infante, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2838.
-