

WELLENMECHANISCHE STRUKTURUNTERSUCHUNG AM Li_4 *

Von

R. JANOSCHEK

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PHYSIK UND ASTROPHYSIK, 8000 MÜNCHEN 23, BRD

(Eingegangen 20. II. 1969)

Das Atomsystem Li_4 wurde mit Hilfe des SCF-MO-LCGO-Verfahrens für verschiedene Kernkonfigurationen berechnet. Li_4 erweist sich als nicht stabil. Anhand der dargestellten Potentialflächen werden Anordnung und Eigenschaften des Lithium-Metallgitters diskutiert.

Einleitung

Das Atomsystem Li_4 , das bis jetzt experimentell nicht beobachtet wurde, lässt sich weder dem Molekülbegriff unterordnen noch kann es als Elementarbaustein des Metallgitters betrachtet werden. Seine Existenz ist jedoch entscheidend dafür, ob sich Lithium-Metall in der Gasphase bilden kann aus Li_2 . Auch im Falle der Instabilität des Li_4 -Gebildes lassen sich aus den Potentialflächen für die Reaktionen $2 \cdot \text{Li}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_4$ und $4 \cdot \text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}_4$ für tetraedrische oder quadratische Anordnung der vier Lithiumatome Tendenzen für das Metallgitter zeigen.

Methode

Die Berechnungen wurden mit dem SCF-MO-LCGO-Verfahren durchgeführt. Bei dem verwendeten Funktionensatz zur Beschreibung der Elektronendichte wurden jeweils vier Gaussfunktionen in jedes Atomzentrum gesetzt zur Darstellung der s-Funktionen [1]. Zur besseren Beschreibung der Elektronendichte zwischen den Atomen wurde bei rechteckiger Atomanordnung je eine Gaussfunktion in die Mitte zwischen zwei Li-Atome gesetzt. Die exponentiellen Parameter dieser Gaussfunktionen wurden für jede Kernkonfiguration erneut variiert. Bei der tetraedrischen Atomanordnung wurde je eine Gaussfunktion in die Verbindungslinie Tetraederzentrum — Atomzentrum gesetzt.

* Herrn Prof. Dr. P. GOMBÁS zum 60. Geburtstag gewidmet

Ergebnisse

Die Energieflächen für die Bildung von Li_4 aus $2 \cdot \text{Li}_2$ oder $4 \cdot \text{Li}$ sind qualitativ in Abb. 1 dargestellt. Das obere Feld gilt für die pyramidale Atom-anordnung, das untere Feld für die rechteckige Atomanordnung. Verfolgt man die Energie entlang der Winkelhalbierenden ($R_1 = R_2$), so erhält man die beiden Potentialkurven für den tetraedrischen (T) und quadratischen Fall (Q) in Abb. 2. Das relative Energieminimum für das quadratische Li_4 liegt bei einem Atomabstand von 5,484 at. E. (2,902 Å). Die Gesamtenergie beträgt $-29,63435$

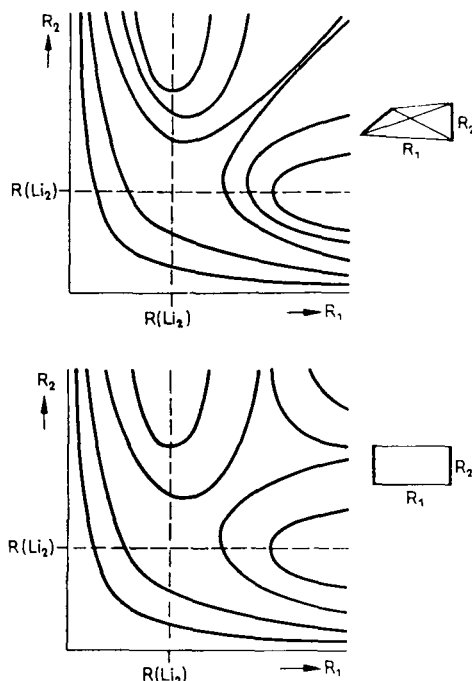


Abb. 1. Potentialflächen für Li_4

at. E. Diese Energie liegt um 0,79 eV höher als die von zwei getrennten Li_2 -Molekülen und um 0,52 eV tiefer als die von vier getrennten Li-Atomen.

Die errechneten Moleküldaten von Li_2 sind in Tabelle I aufgeführt, wobei die experimentellen Werte in Klammern stehen.

Tabelle I

Errechnete Moleküldaten von Li_2 ; (experimentelle Werte in Klammern)

Gleichgewichtsabstand	2,728 Å	(2,672)	[2]
Gesamtenergie	-14,83163 at. E.		
Ionisierungsenergie	4,51 eV	(4,96)	[3]
Schwingungsfrequenz	374 cm^{-1}	(351)	[4]
Dissoziationsenergie	0,65 eV	(1,1)	[4]

In Tabelle II ist die Abstossungskurve zweier ein Rechteck bildender Li_2 -Moleküle aufgeführt.

Tabelle II

Li₂—Li₂-Abstossungskurve

Li ₁ —Li ₂ -Abstand [at. E.]	Gesamtenergie [at. E.]
6,0	—29,64069
8,0	—29,65566
10,0	—29,65974
12,0	—29,66189
∞	—29,66326

Diskussion

Vergleicht man die beiden Potentialkurven der Abb. 2, so bemerkt man, dass die Gesamtenergie des quadratischen Li₄ geringer als die des tetraedrischen Li₄ ist. Darüber hinaus weist das quadratische Li₄ ein Energiemini-

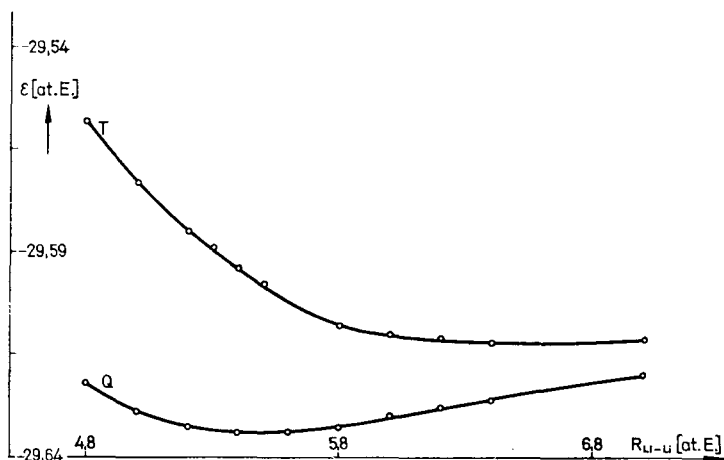


Abb. 2. Potentialkurven für Li₄, tetraedrische Anordnung (T), quadratische Anordnung (Q)

mum auf, das sich nach Abb. 1 zwar nur als Sattelpunkt herausstellt, aber deutlich die quadratische Struktur gegenüber der tetraedrischen energetisch bevorzugt.

Diese Tatsache könnte schon entscheidend sein bei der Anordnung des Metallgitters. Li₄ ist energetisch günstiger in einer Form mit zwei äquivalenten Nachbaratomen (Quadrat) als in einer Form mit drei äquivalenten Nachbaratomen (Tetraeder). Auf das Metallgitter übertragen kann man sagen, dass Lithium nicht in einer dichtesten Kugelpackung vorliegt sondern in einer kubischen mit geringerer Koordinationszahl. Die Ergebnisse des quadratischen Li₄

in Tabelle II zeigen, dass die Energiefläche des instabilen Atomsystems den Metallcharakter bereits andeutet, nämlich Erniedrigung der Ionisierungsenergie und Vergrößerung des Atomabstandes durch Delokalisierung der äusseren Elektronen.

Tabelle III

Atomabstand und Ionisierungsenergie von Li_n ; (experimentelle Werte in Klammern)

	Atomabstand [Å]	Ionisierungsenergie [eV]
Li	—	4,98 (5,39)
Li_2	2,73 (2,67)	4,51 (4,96)
Li_4	2,90	3,31
Li-Metall	(3,04)	(2,46)

Die numerischen Rechnungen wurden auf der Rechenmaschine G3 ausgeführt. Ich danke Frau I. FUNKE für die Programmierung des SCF-Verfahrens.

LITERATUR

1. H. PREUSS, Z. f. Naturforschg., **20a**, 1290, 1965.
2. Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions. The Chemical Society, London, 1965.
3. R. W. KISER, Tables of Ionization Potentials, United States Atomic Energy Commission, 1960.
4. Compendium of ab initio Calculations of Molecular Energies and Properties. U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington, 1967.

ВОЛНОВОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ Li_4

Р. ЯНОШЕК

Резюме

С помощью метода SCF-MO-LCGO вычисляется атомная система Li_4 для различных ядерных конфигураций. Результаты говорят о нестабильности Li_4 . На основе представленных потенциальных поверхностей дискутируются расположение и свойства металлической решетки лития.