

Zusammenfassung

Dissertation von Peter Scheurer: „Theoretische Beiträge zum Konzept der lokalisierten Orbitale mit Anwendungen an ungewöhnlichen Valenzzuständen“, Universität Siegen, 2000.

Nach einer Diskussion quantenchemischer Standardmethoden (Kapitel 1) und dem Konzept der lokalisierten Orbitale (erster Teil von Kapitel 2), behandelt der zweite Teil von Kapitel 2 einen neuen Algorithmus zur unitären Transformation eines Satzes von besetzten Molekülorbitalen in einen äquivalenten Satz von lokalisierten Molekülorbitalen (LMO's), welche einem Satz von vorgegebenen LMO's ("Guess LMO's") optimal ähneln. Dieser neue Algorithmus wird zur Untersuchung von Entartung unter LMO-Sätzen in höhersymmetrischen Molekülen angewendet. Es konnten mehrere Gegenbeispiele zu einem in der Literatur befindlichen LMO-Theorem gefunden werden. Die korrekten Symmetrie- und Besetzungs-Bedingungen für kontinuierliche LMO-Entartung werden in Kapitel 3 abgeleitet.

In Kapitel 4 werden metastabile Stickstoff-Cluster (N_{2n} -Systeme) analysiert, um einen Schritt in der Systematisierung der Bindungssituationen dieser Cluster voranzukommen. Ein physikalisches Verständnis der energetischen Stabilität und der Bindungssituation kann mit Hilfe von LMO's erreicht werden.

Im ersten Teil von Kapitel 5 wird unter Zuhilfenahme der LMO's die elektronische Struktur mehrerer Moleküle (XeF_2 , NF_5 , PF_5 , H_2CYN ($Y = N, P, As$)), die zur sogenannten Klasse der "hypervalenten" Verbindungen gehören, analysiert. Die Bindungen der untersuchten Moleküle weisen einen stark polaren Charakter auf. Es liegt daher weder eine nennenswerte Valenzaufweitung noch eine Verletzung der Oktettregel vor. Im zweiten Teil von Kapitel 5 wird die Bindungssituation der $[n]$ Phenylene und einiger trisannellierter Benzole (aromatisch oder olefinisch) unter Zuhilfenahme ihrer π -LMO's, der Bindungslängenalternanz, des NICS-Wertes und der Reaktivität dieser Verbindungen analysiert. Die Systeme zeigen unterschiedlich stark ausgeprägte Bindungslängenalternanzen im 6-Ring. Die Strukturen dieser Verbindungen werden anhand von Ringspannungs- und zyklischen π -Effekten diskutiert.