

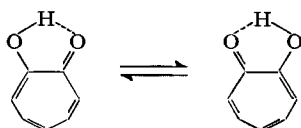
## 58. Der eindimensionale Oszillator 6<sup>ter</sup> Potenz als Basis für ein symmetrisches Doppelminimum-Problem<sup>1)</sup>

von F. Gerson

(18. I. 61)

In einer Anzahl physikalisch-chemischer Probleme wird als Modell für das Potential, welches die eindimensionale Bewegung eines Teilchens bestimmt, eine Kurve mit einem symmetrischen Doppelminimum angenommen. Es sei hier beispielsweise auf zwei Probleme hingewiesen, in denen die Deutung der spektroskopischen und thermodynamischen Eigenschaften zu einer solchen Modellvorstellung führt.

1. *Intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen zwei äquivalenten Sauerstoff- oder Stickstoff-Atomen.* Als Beispiele seien Tropolon und Formazane erwähnt<sup>2)</sup>. Die Äquivalenz der beiden Sauerstoffatome des Tropolons kommt in den beiden folgenden tautomeren Formeln zum Ausdruck:



Wie KOCH<sup>3)</sup> auf Grund des IR.-Absorptionsspektrums gezeigt hat, kann die O–H-Bindung im Tropolon auf höchstens 1,1 Å aufgeweitet sein, so dass der Abstand des Protons vom Carbonyl-Sauerstoff noch 1,5...2,0 Å beträgt. Diese Tatsache schliesst die Möglichkeit eines einzigen, breiten, symmetrischen Potentialminimums aus und spricht für die Annahme eines Potentials mit zwei gleichwertigen Energieminima, die um 0,5...1,0 Å voneinander getrennt sind.

2. *Inversion des Ammoniaks.* Das Durchschwingen des Stickstoffatoms durch die Ebene der drei Wasserstoffatome führt zu zwei energetisch äquivalenten Atomanordnungen. Das Potential für die Oszillation des Stickstoffatoms wird durch eine Kurve mit zwei zu dieser Ebene symmetrisch gelegenen Energieminima dargestellt, die den beiden stabilen Anordnungen der Molekel entsprechen<sup>4)</sup>. Die Dubletts, in welche sich die IR.-Banden der N–H-Schwingung aufspalten, sind durch das Vorliegen eines solchen Doppelminimums bedingt. Für die Paare der Energie-niveaus nimmt die Aufspaltung mit wachsender Schwingungsquantenzahl zu. Aus den beobachteten Dublett-Aufspaltungen lässt sich die Höhe der Potentialschwelle und der Abstand der beiden Energieminima der Potentialkurve berechnen. (5,9 kcal/Mol bzw. 0,74 Å nach MANNING<sup>5)</sup>).

Wie am Schluss der 3. Mitteilung<sup>1)</sup> erwähnt und an einem Beispiel gezeigt wurde, kann der eindimensionale Oszillator 6<sup>ter</sup> Potenz als Basis für ein symmetrisches Doppelminimum-Problem dienen. Das Potential für einen solchen Oszillator ist im einfachsten Fall durch den Ansatz

$$V(\xi) = \xi^6 - v_2 \xi^2 \quad (1)$$

<sup>1)</sup> 4. Mitteilung über Linearkombinationen HERMITE'scher Orthogonalfunktionen. 1. Mitt.: E. HEILBRONNER, Hs. H. GÜNTARD & R. GERDIL, *Helv.* **39**, 1171 (1956); 2. Mitt.: E. HEILBRONNER, H. RUTISHAUSER & F. GERSON, *Helv.* **42**, 2285 (1959); 3. Mitt.: E. HEILBRONNER, H. RUTISHAUSER & F. GERSON, *Helv.* **42**, 2304 (1959).

<sup>2)</sup> H. A. STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1959, S. 693.

<sup>3)</sup> H. P. KOCH, *J. chem. Soc.* **1957**, 512.

<sup>4)</sup> G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Verlag D. van Nostrand Co., Inc., 4. Aufl., S. 221.

<sup>5)</sup> M. F. MANNING, *J. chem. Physics* **3**, 136 (1935).

definiert, worin der Betrag von  $v_2$  die Höhe der Potentialschwelle zwischen den beiden symmetrisch zur Ordinate  $\xi = 0$  liegenden Minima bestimmt. In der Fig. 1 sind die Potentialkurven für  $v_2 = 0, 5, 10, 15$  und  $20$  dargestellt<sup>6)</sup>.

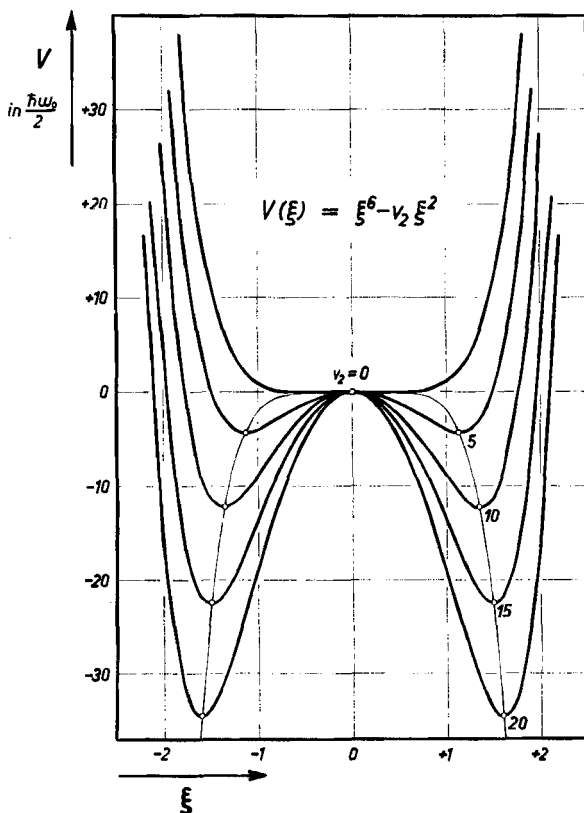


Fig. 1. Potentialkurven  $V(\xi) = \xi^6 - v_2 \xi^2$ ;  $v_2 = 0, 5, 10, 15$  und  $20$   
Potentialeinheit ist  $\hbar\omega_0/2$

Die Funktion (1) ist ein Sonderfall des Potentialansatzes

$$V(\xi) = \sum_{l=1}^k v_l \xi^{2l} \quad (2)$$

Die Lösungen  $\Psi(\xi)$  der SCHRÖDINGER'schen Gleichung, die diesem Potential  $V(\xi)$  entsprechen, lassen sich durch eine Linearkombination  $\Phi(\xi)$  der HERMITE'schen Funktionen  $u_n(\xi)$  annähern.

$$\Phi(\xi) = \sum_{n=0}^{N-1} c_n u_n(\xi) \quad (3)$$

Der Variationsansatz (3) führt zu einer Säkulardeterminante, deren Matrixelemente  $\mathbf{H}_{nm}$  infolge der Rekursionseigenschaften der HERMITE'schen Polynome als exakt angebbare algebraische Funktionen von  $n$  und  $m$  erhalten werden (vgl. 1. Mitteilung<sup>1)</sup>).

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass die Matrix ( $\mathbf{H}_{nm}$ ) zum Typus der Bandmatrizen gehört und für ein symmetrisches Potential (2) (alle  $l$  gerade) in zwei Bandmatrizen faktorisiert. Die automatische Berechnung der Eigenwerte einer Bandmatrix kann zweckmässig

<sup>6)</sup> In der folgenden Zusammenfassung sind nur die wesentlichen Relationen aus den früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> erwähnt. Für exaktere Beschreibung sei auf diese Arbeiten verwiesen.

Tabelle I.  $\xi_{min}$ - und  $V_{min}$ -Werte für den Potentialansatz  $V(\xi) = \xi^6 - v_2 \xi^3$  Eigenwerte  $E_j$  der Näherung  $N = 120$ .  
(Die Energieeinheit der  $V_{min}$ - und  $E_j$ -Werte ist  $\hbar \omega_0/4$ )

$v_2$	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0
$\xi_{min}$	0,00000	$\pm 0,95544$	$\pm 1,13622$	$\pm 1,25743$	$\pm 1,35120$	$\pm 1,42872$	$\pm 1,49535$	$\pm 1,55410$	$\pm 1,60685$
$V_{min}$	0,00000	-3,40290	-8,60662	-15,81138	-24,34322	-34,02066	-44,72136	-56,35534	-68,85300
$E_j$									
$j = 0$	2,28960	0,45818	-2,30708	-6,68924	-12,99854	-20,93358	-30,15502	-40,46107	-51,74668
1	8,67720	4,74803	0,00000	-5,77586	-12,72017	-20,86025	-30,13712	-40,15502	-51,74574
2	18,1462	13,5293	8,95607	4,90243	1,39900	-2,29005	-7,11863	-13,6787	-21,8755
3	29,8703	24,4628	18,9111	13,2563	7,44615	1,29458	-5,46626	-13,0812	-21,6920
4	43,428	37,324	31,078	24,751	18,4582	12,4488	7,1186	2,5804	-1,7908
5	58,599	51,872	45,008	38,045	31,032	24,025	17,034	10,081	2,9503
6	75,23	67,93	60,50	52,97	45,36	37,74	30,15	22,72	15,667
7	93,19	85,36	77,41	69,35	61,22	53,04	44,84	36,69	28,62

Tabelle II. Übergangintegrale  $Q_{ij}$  für die Energieneans  $E_i \rightarrow E_j$  mit  $i, j = 0, 1, \dots, 7$

$i \rightarrow j$	$v_2$	0,0	5,0	10,0	15,0	20,0
0 $\rightarrow$ 1		0,5535	0,8195	1,1675	1,3721	1,5113
0 $\rightarrow$ 3		0,0386	0,1415	0,2683	0,2664	0,2460
0 $\rightarrow$ 5		0,0056	0,0228	0,0561	0,0640	0,0533
0 $\rightarrow$ 7		0,0008	0,0038	0,0113	0,0162	0,0162
1 $\rightarrow$ 2		0,6400	0,6049	0,3596	0,2640	0,2453
1 $\rightarrow$ 4		0,0467	0,0912	0,1278	0,0981	0,0542
1 $\rightarrow$ 6		0,0067	0,0150	0,0268	0,0328	0,0275
2 $\rightarrow$ 3		0,7016	0,7105	0,7346	0,9920	1,2601
2 $\rightarrow$ 5		0,0506	0,0814	0,1332	0,2724	0,3514
2 $\rightarrow$ 7		0,0072	0,0131	0,0241	0,0574	0,0886
3 $\rightarrow$ 4		0,7524	0,7678	0,7450	0,5910	0,3833
3 $\rightarrow$ 6		0,0539	0,0797	0,1159	0,1592	0,1667
4 $\rightarrow$ 5		0,7950	0,8098	0,8070	0,7740	0,8499
4 $\rightarrow$ 7		0,0562	0,0784	0,1066	0,1406	0,2216
5 $\rightarrow$ 6		0,8331	0,8459	0,8490	0,8342	0,7605
6 $\rightarrow$ 7		0,8948	0,8799	0,8825	0,8767	0,8479

durch eine LR-Transformation<sup>7)</sup> erfolgen, wobei sich im Falle der Matrix ( $\mathbf{H}_{nm}$ ) das ganze Problem so programmieren lässt, dass ausser den Koeffizienten  $v_l$  des Potentialansatzes (2) nur der Grad  $N$  der Linearkombination (3) dem Automaten vorgegeben werden muss. Eine Modifizierung und Erweiterung dieses Programms erlaubt es, auch die Koeffizienten  $c_{jn}$  der den Eigenwerten  $E_j$  entsprechenden Linearkombinationen  $\Phi_j(\xi)$  (Ansatz(3)) zu bestimmen. Aus den  $c_{jn}$ -

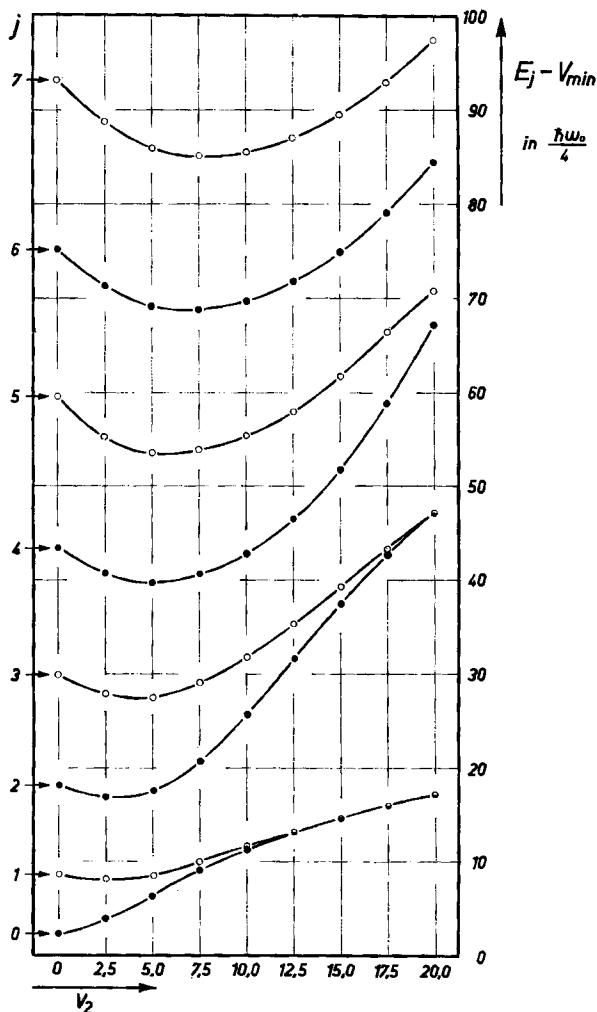


Fig. 2. Differenzen  $E_j - V_{min}$  als Funktion von  $v_2$   
Energieeinheit ist  $\hbar\omega_0/4$

Werten kann man als Annäherung für die Übergangintegrale  $Q_{ij}$  (vom Energieniveau  $E_i$  zum Niveau  $E_j$ ) die Grössen  $Q_{ij}'$  berechnen, für welche sich wegen der Eigenschaften der Funktionen  $u_n(\xi)$  die folgende einfache Beziehung ergibt (vgl. 2. Mitteilung):

$$Q_{ij}' = \sum_{n=0}^{N-2} \sqrt{\frac{n+1}{2}} c_{in} c_{jn+1} + \sum_{n=1}^{N-1} \sqrt{\frac{n}{2}} c_{in} c_{jn-1}. \quad (4)$$

<sup>7)</sup> H. RUTISHAUSER, Solution of Eigenvalue Problems with the LR-Transformation. Nat. Bur. Standards, Appl. Math. Series, 49, 47 (1958).

Die Genauigkeit der Näherungen  $Q'_{ij}$  wird, wie im Falle der Eigenwerte  $E_j$  (als Näherung für die wahren Werte  $\epsilon_j$ , die zu  $\Psi_j(\xi)$  gehören), einzig durch den Grad  $N$  der Linearkombination  $\Phi_j(\xi)$  bestimmt; die Integrale  $Q'_{ij}$  lassen sich somit mit beliebiger Präzision berechnen.

\*) *Anmerkung:* a) Die unabhängige Variable  $\xi$  ist die transformierte Lagekoordinate  $x$ . Der Umrechnungsfaktor ist  $\xi/x = (m\omega_0/\hbar)^{1/2}$ , worin  $m$  die Masse des Teilchens und  $\omega_0$  die klassische Frequenz jenes harmonischen Oszillators bedeutet, deren Eigenfunktionen  $u_n(x)$  im Ansatz (3) Verwendung finden. – b) Die Koeffizienten  $v_i$  in (1) und (2) sind so definiert, dass die Werte des Potentials  $V(\xi)$  in der Einheit  $\hbar\omega_0/2$  erhalten werden.

Mittels des in der 2. Mitteilung<sup>1)</sup> beschriebenen Verfahrens wurden auf dem Rechenautomaten ERMETH<sup>8)</sup> für 9 äquidistante Beträge von  $v_2$  ( $0 \leq v_2 \leq 20$ ) die Eigenwerte  $E_j$  der 8 untersten Energieniveaus ( $j = 0, 1, 2, \dots, 7$ ) mit der Näherung  $N = 120$  berechnet. In der Tab. I finden sich diese  $E_j$ -Werte neben den Koordinaten  $\xi_{min}$  und  $V_{min}$  der Energieminima für die entsprechende Potentialansätze (1) angegeben. Das mit der Erhöhung der Potentialschwelle zunehmende Zusammenfallen zweier aufeinanderfolgender Energieniveaus ist aus der Fig. 2 ersichtlich, wo die Differenzen  $E_j - V_{min}$  in Abhängigkeit von  $v_2$  aufgetragen sind.

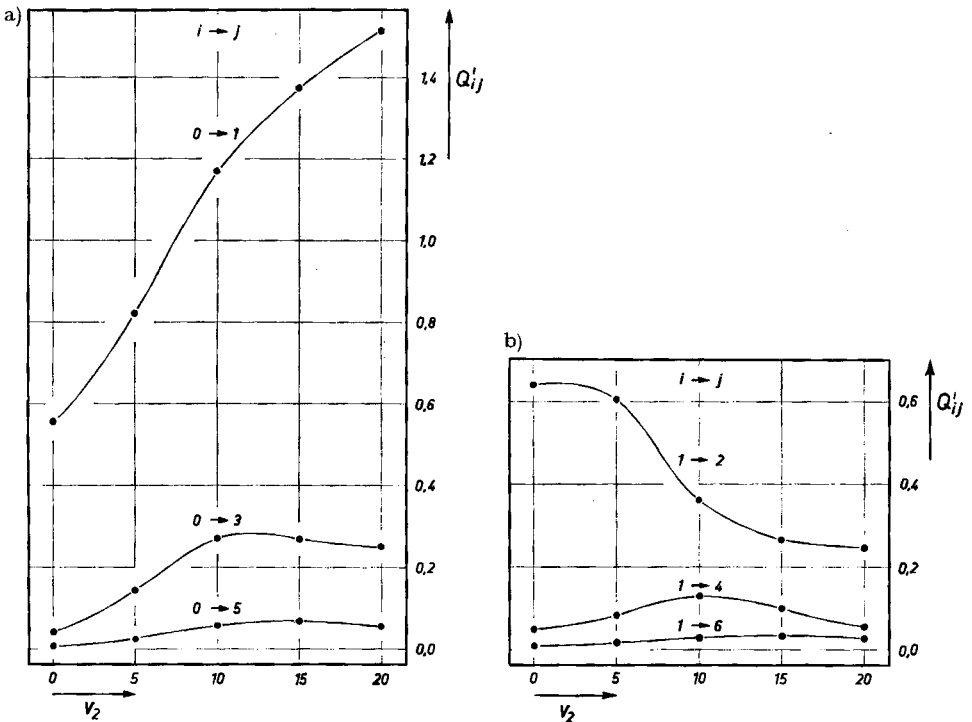


Fig. 3a und 3b. Übergangintegrale  $Q'_{ij}$  in Abhängigkeit von  $v_2$

- 3a)  $i = 0, \quad j = 1, 3 \text{ und } 5$
- 3b)  $i = 1, \quad j = 2, 4 \text{ und } 6$

<sup>8)</sup> Elektronische Rechenmaschine der Eidg. Technischen Hochschule, Institut für Angewandte Mathematik, Leitung Prof. Dr. E. STIEFEL.

In 5 Fällen ( $v_2 = 0, 5, 10, 15$  und  $20$ ) wurden ausserdem mit Hilfe des modifizierten und erweiterten Programms<sup>9)</sup> die zu den Eigenwerten  $E_j$  gehörigen Linearkombinationen

$$\Phi_j(\xi) = \sum_{n=0}^{119} c_{jn} u_n(\xi)$$

bestimmt, auf deren Angabe jedoch aus Platzgründen verzichtet werden muss. Hingegen sind die aus den Koeffizienten  $c_{jn}$  nach der Formel (4) berechneten Übergangintegrale  $Q'_{ij}$  für die 8 Energieniveaus ( $i, j = 0, 1 \dots 7$ ) in der Tab. II angeführt. Diese Werte für  $v_2 = 0$  und  $i, j = 0, 1 \dots 5$  stimmen bis auf die Beträge von  $10^{-5}$  mit den Integralen  $Q_{ij}$  überein, die früher aus den Eigenfunktionen  $\Psi_j(\xi)$  gefunden wurden (vgl. Tab. VI der 3. Mitteilung<sup>1)</sup>). In den Fig. 3a und 3b ist die Abhängigkeit der Integrale  $Q'_{ij}$  von  $v_2$  für Übergänge veranschaulicht, die von den zwei untersten Niveaus ( $i = 0$  oder  $1$ ) aus erfolgen.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 1918) unterstützt.

#### SUMMARY

Potential functions of the form  $V(\xi) = \xi^6 - v_2 \xi^2$  can be useful in problems involving two symmetrical energy minima. Eigenvalues, eigenvectors (linear combinations) and transition integrals of such one-dimensional sixth power oscillators have been calculated for a set of equidistant values of the parameter  $v_2$ .

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

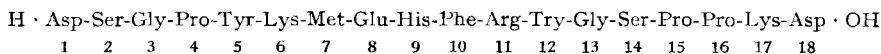
<sup>9)</sup> Das Programm ist mir von Prof. Dr. H. RUTISHAUSER zur Verfügung gestellt worden, dem ich an dieser Stelle bestens danken möchte.

## 59. Synthese von L-Glutaminyl-L-histidyl-L-phenylalanyl-L-arginyl-L-tryptophyl-glycin

von H. Kappeler

(18. I. 61)

Für Versuche zur Synthese des geschützten Octadecapeptides mit der Aminosäuresequenz des  $\beta$ -Melanophoren-stimulierenden Hormons ( $\beta$ -MSH) des Rindes, benötigten wir als Mittelstück das Peptid 8-13<sup>1)</sup>, wobei anstelle der Glutaminsäure vorerst Glutamin eingebaut wurde:



$\beta$ -MSH<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> R. SCHWYZER, H. KAPPELER, B. ISELIN, W. RITTEL & H. ZUBER, *Helv.* **42**, 1702 (1959).

<sup>2)</sup> I. I. GESCHWIND, C. H. LI & L. BARNAFI, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 1003, 6394 (1957).