

Zum Redundanzproblem unsubstituierter Ringe

Von

Friedrich Höfler † und Karl Haßler

Abteilung für Spektrochemie, Institut für Anorganische Chemie,
Technische Universität in Graz, Österreich

(Eingegangen am 6. August 1976)

On the Redundancies of Unsubstituted Rings

Vibrational analysis of cyclic molecules is complicated by redundancy conditions. A method for the construction of redundancies in terms of symmetry coordinates is given, facilitating the expression and evaluation of *G V F F* force constants.

Einleitung

Bei der Berechnung von Molekülschwingungen finden Modellpotentiale Verwendung, die auf vollständigen Sätzen innerer Koordinaten (Δq) basieren. Man versteht darunter Auslenkungen einzelner Bindungen (ΔR), Winkel ($\Delta \alpha$) oder Torsionswinkel ($\Delta \tau$) des betrachteten Moleküls aus der Gleichgewichtskonfiguration. Bei mehratomigen Molekülen ist die Zahl der inneren Koordinaten häufig größer als jene der Schwingungsfreiheitsgrade, es liegen redundante (überzählige) Koordinaten vor. In diesen Fällen sind einzelne Auslenkungen nicht unabhängig von anderen durchführbar, es läßt sich eine Anzahl (r) linearer Redundanzbeziehungen (1) formulieren:

$$R_i = \sum_k a_k \Delta q_k = 0 \quad i = 1, \dots, r \quad (1)$$

In der nach der *Wilson*-Methode¹ aufgebauten **G**-Matrix existieren dann r lineare Abhängigkeiten zwischen einzelnen Zeilen und Spalten. Die **G**-Matrix wird singular, bei der Entwicklung der Säkulardeterminante (2)

$$| \mathbf{G} \cdot \mathbf{F} - E \cdot \lambda | = 0 \quad (2)$$

werden r Eigenwerte λ Null, die **F**-Matrix eines allgemeinen Valenzkraftfeldes ist unbestimmt. In weiterer Folge wird die Aussagekraft der zur Schwingungsbeschreibung verwendeten Potentialenergieverteilungen problematisch, auch sind z. B. Informationen über die Produktregel von

Teller—Redlich nicht zugänglich. Es ist daher wünschenswert, die Redundanzen zu erkennen und zu eliminieren.

Dies gilt naturgemäß auch für Moleküle mit Symmetrieeigenschaften. Die Bildung von Symmetriekoordinaten S aus gleichartigen inneren Koordinaten nach (3)

$$S_m^{(\gamma)} = \sum_n u_n^{(\gamma)} \Delta q_n \quad (3)$$

führt über die Abzählformeln zu einer Faktorisierung von (2) in Blocks, die den einzelnen Rassen γ entsprechen. Die Symmetrieklassifizierung erleichtert vor allem die Normalkoordinatenanalyse kleiner, hochsymmetrischer Moleküle beträchtlich, da sie eine übersichtliche Darstellung der Abhängigkeiten von Kraftkonstanten untereinander bzw. von experimentellen Zusatzdaten ermöglicht. Man hat nun nach Redundanzbeziehungen zwischen Symmetriekoordinaten zu suchen:

$$R_j^{(\gamma)} = \sum_m b_m s_m^{(\gamma)} = 0 \quad j = 1, \dots, r^{(\gamma)} \quad (4)$$

Die Eliminierung der Redundanzen wird nach *Wilson*¹ durch eine Erniedrigung der Dimension der jeweiligen \mathbf{G} -Matrix um r bzw. $r^{(\gamma)}$ vorgenommen. Die betroffenen Elemente der \mathbf{F} -Matrix erhalten eine geänderte Bedeutung, es resultieren Linearkombinationen von Kraftkonstanten, die nicht weiter aufgelöst werden können. Auf dieses Charakteristikum muß bei Übertragungen von Kraftfeldern innerhalb einer Serie verwandter Moleküle Rücksicht genommen werden.

Zur Auffindung von Redundanzbeziehungen können mehrere Verfahren herangezogen werden. Der von *Wilson*¹ beschriebene Weg über die Aufstellung der \mathbf{G} -Matrix in allgemeinen Ausdrücken ist nur in sehr einfachen Fällen brauchbar. Eine neuere, von *Günthard*² angegebene Methode läßt sich nicht für Symmetriekoordinaten adaptieren, was ihre praktische Anwendbarkeit einengt. Von besonderer Bedeutung, aber bisher kaum bearbeitet, ist das Redundanzproblem bei cyclischen Molekülen. Eine kürzlich erschienene Arbeit von *Pearce* und *Levin*³ über Dreiringe veranlaßt uns, unsere eigenen Untersuchungen über Ringe beliebiger Größe in kurzer Form mitzuteilen⁴.

Anzahl und Art der Redundanzen

Die Gesamtzahl k der notwendigen inneren Koordinaten eines n -gliedrigen Ringes setzt sich aus je n Valenz-, Deformations- und Torsionskoordinaten zusammen. Da in einem Dreiring keine nichtebenen Schwingungen auftreten können, ergibt sich k allgemein zu

$$k = 3n - 3\delta_{n3} \quad \text{mit} \quad \delta_{n3} = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq 3 \\ 1 & \text{für } n = 3 \end{cases} \quad (5)$$

Die Zahl der linear unabhängigen Redundanzbedingungen beträgt demgemäß $(6 - 3 \delta_{n3})$; sie spannen einen $(6 - 3 \delta_{n3})$ -dimensionalen Vektorraum auf. Wir halten jene Formulierungen für vorteilhaft, die möglichst wenige Arten innerer Koordinaten enthalten. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich die Verknüpfungen innerer Koordinaten in das Schema von Tab. 1 einordnen.

Tabelle 1. *Redundanzstrukturen unsubstituierter Ringsysteme*

Anzahl		ebene Ringe			nicht-ebene Ringe	
		2	1	3	3	3
Innere Koordinate	ΔR	+			+	
	$\Delta \alpha$	+	+		+	+
	$\Delta \tau$			+ *	+	+

* Entfällt beim Dreiring.

Jeder ebene Ring besitzt zwei Redundanzen zwischen ΔR und $\Delta \alpha$, die Konstanz der Winkelsumme im Ring führt auf eine Redundanz der Winkelkoordinaten $\Delta \alpha$, ab dem Vierring treten drei Torsions-Redundanzen auf. Bei nicht-ebenen Ringen kommen in drei Redundanzen alle Koordinatentypen und in weiteren drei nur Winkel- und Torsionskoordinaten vor.

Bei ebenen Ringen können die beiden Redundanzbeziehungen zwischen Bindungs- (ΔR) und Winkelkoordinaten ($\Delta \alpha$) über die Gesetze der ebenen Trigonometrie aufgefunden werden. Im Falle des Dreirings kann der Sinus- oder der Kosinussatz direkt verwendet werden, bei größeren Ringen muß eine Zerlegung in Teildreiecke erfolgen. Man bildet sodann die totalen Differentiale und ersetzt im Sinne der harmonischen Näherung die einzelnen Koordinatendifferentiale dq durch innere Koordinaten Δq . Bei mehr als dreigliedrigen Ringen müssen die als Diagonalen und Winkelteile eingeführten Hilfskoordinaten entweder vor oder nach der Differentiation eliminiert werden. Es ergibt sich schließlich eine Redundanzbedingung in inneren Koordinaten von der in Gl. (1) angegebenen Form. Weitere Redundanzen erhält man durch Permutation der inneren Koordinaten, insgesamt gibt es nach dem oben Gesagten nur zwei linear unabhängige Ausdrücke.

Eine Einbeziehung der Torsionskoordinaten und damit eine Verallgemeinerung auf gewellte Ringsysteme gelingt durch ein von *Billes*⁵ angegebene Verfahren. Es beruht auf Transformationseigenschaften speziell orientierter kartesischer Koordinatensysteme an jedem Ringatom. Dabei werden die Ringbindungen als lokale x -Achsen betrachtet;

die z -Achsen stehen auf eine durch drei aufeinanderfolgende Ringatome gebildete Ebene senkrecht; die y -Achsen werden über ein Vektorprodukt so definiert, daß ein Rechtssystem entsteht. Drei Redundanzbeziehungen ergeben sich nun aus der Forderung, daß die Summe der x -Vektoren Null ist, die drei verbleibenden aus der Bedingung, daß das Produkt aller Transformationsmatrizen zwischen je zwei benachbarten Koordinatensystemen der Einheitsmatrix entspricht*.

Nach Erhalt der Redundanzen R_i muß in einem nächsten Schritt ein Übergang zu den symmetrieadaptierten Redundanzen $R_j^{(\gamma)}$ gefunden werden. Zur Lösung dieses Problems, das in der Literatur bisher nicht bearbeitet worden ist, eignet sich ein Verfahren, das dem zur Konstruktion von Symmetriekoordinaten ähnelt:

$$R_j^{(\gamma)} = \sum_{SOP} \chi_{SOP}^{(\gamma)} (SOP R_i) \quad (6)$$

χ_{SOP} ist hierbei der Charakter einer Symmetrieoperation (SOP) in der irreduziblen Darstellung γ . Die Struktur der zu verwendenden Redundanz R_i ergibt sich aus Tab. 1. In entarteten Rassen ist auf die richtige Orientierung zu den Symmetriekoordinaten zu achten; gegebenenfalls hat man in R_i eine geeignete Linearkombination von Redundanzen zusammenzufassen. Geht man nach diesen Regeln vor, so erhält man für $R_j^{(\gamma)}$ die Form von Gl. (4); die Koeffizienten b_m sind in einfacheren Fällen unmittelbar zu erkennen. In Fällen, bei denen die Aufstellung der Symmetriekoordinaten die sogenannte K -Untergruppenmethode¹ erfordert, kann es von Vorteil sein, die inneren Koordinaten Δq über eine Inversion von Gl. (3) unter Berücksichtigung aller Rassen und ihrer Entartungsgrade durch Symmetriekoordinaten S auszudrücken und in Gl. (6) einzusetzen.

Die in Symmetriekoordinaten ausgedrückten Redundanzbeziehungen werden nach *Wilson*¹ über die Forderung nach Invarianz der potentiellen Energie eliminiert. Daraus ergibt sich auch die zu ändernde Interpretation der \mathbf{F} -Matrix.

Der von *Pearce* und *Levin*³ am Beispiel von Dreiringen vorgeschlagene Weg, die korrekte, symmetriegerechte Bedeutung der \mathbf{F} -Elemente ohne die Aufstellung der Redundanzen nach Gl. (4) zu ermitteln, ist auf größere Ringsysteme nicht übertragbar. Der Grund hierfür liegt in der erwähnten Ausnahmestellung des Dreirings, dessen drei Schwingungen auch durch die drei Bindungskordinaten ΔR allein beschrieben werden können. Bei größeren Ringen ($n > 3$) ergäben sich unvollständige Linearkombinationen von Kraftkonstanten; zur redundanzfreien Behandlung könnten nämlich von der Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade

* Gl. (5) in ⁵ enthält einen Vorzeichenfehler; a_{12} hat $-s\phi_r$, a_{21} $+s\phi_r$ zu lauten.

($3n - 6$) und der Zahl der inneren Koordinaten ($3n$) her keine vollständigen Sätze innerer Koordinaten berücksichtigt werden. Als Beispiel sei der ebene Vierring angeführt, dessen 6 Schwingungen ebensoviele innere Koordinaten erfordern. Unter diesen kann sich höchstens ein vollständiger Satz eines Koordinatentyps (ΔR , $\Delta \alpha$ oder $\Delta \tau$) befinden, so daß das *Wilson*-Verfahren nicht mehr zur Anwendung gelangen kann.

Eine ausführliche Darstellung unseres Verfahrens und seine Erweiterung auf substituierte Ringsysteme sind in Vorbereitung; ferner wird über einige Anwendungsbeispiele berichtet werden.

Die Autoren danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Wien) für die Unterstützung mit Personalmitteln im Rahmen des Projektes Nr. 2611.

Literatur

- ¹ *E. B. Wilson, J. C. Decius* und *P. C. Cross*, Molecular Vibration.—The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra. New York: McGraw-Hill. 1955.
- ² *P. Groner* und *Hs. H. Günthard*, J. mol. Spectr. **61**, 151 (1976).
- ³ *R. A. R. Pearce* und *I. W. Levin*, Spectrochim. Acta **32 A**, 1135 (1976).
- ⁴ *K. Haßler* und *F. Höfler*, Vortragsbericht in Österr. Chemie-Ztschr. **77**, 24 (1976).
- ⁵ *F. Billes*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **49**, 97 (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. K. Haßler
Institut für Anorganische Chemie
Abteilung für Spektrochemie
Technische Universität Graz
Stremayrgasse 16
A-8010 Graz
Österreich