

## Eichinvariante Berechnung des Diamagnetismus und der chemischen Verschiebung

3. Mitteilung: Inkrementäre Berechnung der Suszeptibilitäts- und Abschirmtensoren von Protonen und  $^{13}\text{C}$ -Kernen mehratomiger Moleküle auf der Grundlage eines halb-klassischen Modells

Ulrich Sternberg<sup>a</sup>, Klaus Salzer<sup>b</sup>, Harry Pfeifer<sup>b</sup>  
und Werner Haberditzl<sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup> Sektion Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, Lehrstuhl für theoretische Chemie, Berlin, Deutsche Demokratische Republik

<sup>b</sup> Sektion Physik, Karl-Marx-Universität Leipzig, NMR-Labor, Leipzig, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 7. Oktober 1978. Angenommen 23. Oktober 1978)

*Gauge-invariant Calculation of Diamagnetism and Chemical Shift III.: Incrementary Calculation of the Susceptibility- and Shielding Tensors of Protons and  $^{13}\text{C}$ -Nuclei of Polyatomic Molecules Based on a Semiclassical Model*

The procedure derived in<sup>1-6</sup> was used to calculate the magnetic susceptibilities and the magnetic shielding of a series of diamagnetic molecules ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , and  $\text{HCN}$ ). The model requires only the knowledge of the unperturbed electron density. An incrementary treatment of the susceptibility- and shielding tensors is based on a partition of the electron density into localized parts.

The values obtained by this procedure are in good agreement with experimental results in the case of susceptibilities and magnetic proton-shieldings. The results for the  $^{13}\text{C}$ -shielding however are not satisfactory.

(*Keywords: Chemical shift, theoretical calculation; Diamagnetism; Gauge invariance*)

### 1. Problemstellung

Die zur Berechnung der magnetischen Eigenschaften von einfachen Systemen (wie z. B.  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ) mit Erfolg angewendete *Hartree-Fock*-Störungsrechnung erweist sich beim Übergang zu komplizierteren Molekülen als relativ aufwendig.

Es wurde daher in den vorhergehenden Mitteilungen<sup>3,10</sup> gezeigt, wie man auf einem einfacheren Weg zu realistischen Werten des Diamagnetismus und der chemischen Verschiebung zweiatomiger Moleküle gelangt und den Vorteil einer inkrementären Berechnung auf der Grundlage lokalisierter Orbitale ausnutzen kann. Da in die hier mitgeteilten Berechnungen stets lokalisierte Wellenfunktionen eingehen, war keine wesentliche Steigerung des Aufwands beim Übergang von zweiatomigen zu mehratomigen Molekülen zu erwarten.

In <sup>10</sup> ist bereits darauf hingewiesen worden, daß (wie in <sup>1</sup> und <sup>2</sup> gezeigt wird) die Ausgangsbeziehungen unserer Methode im Rahmen des klassischen Stromdichteformalismus erhalten werden können. Wir gehen in Abschnitt 2 auf diese Zusammenhänge noch etwas näher ein.

Es soll weiterhin gezeigt werden, daß die Anwendbarkeit und Genauigkeit der vorliegenden Methode von der Natur ( $\sigma$ - bzw.  $\pi$ -Orbitale) und dem Näherungscharakter der Wellenfunktion abhängen. Da das hier verwendete Verfahren keinerlei empirische Parameter enthält, ist eine detaillierte physikalische Interpretation der Ergebnisse im Rahmen des verwendeten Modells der Elektronendichteverteilung möglich.

## 2. Physikalisches Modell

Die Berechnungen der magnetischen Suszeptibilität und magnetischen Abschirmung von Kernen diamagnetischer Moleküle beruhen auf der Möglichkeit, beide Größen nur unter Benutzung der Elektronendichte  $e\rho(\vec{r})$  des Moleküls bei Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes  $\mu_0 \mathbf{H} = \mu_0 H \vec{n}$  ( $\vec{n}$  ist der Einheitsvektor in Feldrichtung und  $\mu_0$  die absolute Permeabilitätskonstante) zu ermitteln<sup>1-6</sup>. Die Grundgleichungen

$$\vec{\mathbf{V}} = \frac{e\mu_0}{2m} H (\vec{r} \times \vec{n} + \nabla U), \quad (1)$$

$$\vec{\mathbf{j}} = e\rho \vec{\mathbf{V}} \quad \text{und} \quad \text{div. } \vec{\mathbf{j}} = 0, \quad (2)$$

können sowohl im Rahmen der klassischen Elektrodynamik<sup>1,2</sup> als auch aus der Quantenmechanik<sup>1-6</sup> abgeleitet werden. ( $\vec{\mathbf{j}}$  ist die im Modell induzierte Stromdichte,  $m$  ist die Elektronenmasse,  $e$  die Ladung eines Elektrons und  $U$  ein Geschwindigkeitspotential). Wir setzen das Geschwindigkeitspotential als Potenzreihe an:

$$U = \sum_{ijk} C_{ijk} x^i y^j z^k \quad (3)$$

Die mathematische Behandlung wurde in <sup>3</sup> ausführlich dargestellt.

Aus der damit gewonnenen Stromdichte  $\vec{j}$  kann das am Kernort  $\vec{r}_0$  erzeugte Abschirmfeld  $\vec{H}'(\vec{r}_0)$  und damit der Tensor  $\vec{\sigma}$  der magnetischen Abschirmung des Kerns bestimmt werden:

$$\vec{H}'(\vec{r}_0) = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\vec{j} \times (\vec{r}_0 - \vec{r})}{|\vec{r}_0 - \vec{r}|^3} \cdot d\tau \quad (4)$$

$$\vec{H}'(\vec{r}_0) = -\vec{\sigma} \vec{H} \quad (5)$$

Der Tensor der magnetischen Suszeptibilität  $\vec{\chi}$  wird aus dem resultierenden magnetischen Moment  $\vec{m}$  berechnet:

$$\vec{m} = \frac{1}{4\pi} \int \vec{j} \times \vec{r} \, d\tau \quad (6)$$

$$\vec{m} = \vec{\chi} \vec{H} \quad (7)$$

Da wir die magnetische Suszeptibilität und magnetische Abschirmung der Kerne des Moleküls aus der Elektronendichte herleiten, müssen wir bei der inkrementären Behandlung eines Moleküls die Elektronendichte in einzelne Beträge aufteilen. Die Summe der Tensoren der Suszeptibilität und Abschirmung der einzelnen Beiträge soll dann den Tensor der Suszeptibilität und Abschirmung des ganzen Moleküls darstellen. Die Bedingungen für die Anwendbarkeit dieses Modellansatzes werden in <sup>2</sup> ausführlich diskutiert.

Bei der Aufteilung der Elektronendichten folgten wir dem von *Polak*<sup>7</sup> gezeigten Weg und somit den Vorstellungen einer Inkrementensystematik, wie sie von *Haberditzl*<sup>8</sup> u. a. vorgeschlagen wird. (Eine neuere Übersicht findet man z. B. in <sup>9</sup>.) Die Beiträge der Bindungen, inneren Schalen und einsamen Elektronenpaare zur magnetischen Suszeptibilität und magnetischen Abschirmung von Kernen diamagnetischer Moleküle werden einzeln aus den entsprechenden Dichteanteilen berechnet.

### 3. Verwendete Elektronendichten

Wir verwendeten für die Berechnungen die von *Polak*<sup>7</sup> angegebenen SLO's („strictly localized orbitals“) für CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> und HCN. Es ist jedoch im Rahmen des Verfahrens notwendig, eine Transformation der SLO's in das jeweilige Bindungskkoordinatensystem durchzuführen. Die Elektronendichten  $\rho_{AB}$  der SLO's haben im allgemeinen folgende Struktur:

$$\rho_{AB} = q^2 (\varphi^A + b \varphi^B)^2 \quad (8)$$

wobei  $\varphi^A$  und  $\varphi^B$  Hybridorbitale darstellen, die am Kern A bzw. am Kern B zentriert sind.  $q$  ist ein Normierungsfaktor und  $b$  ein Polaritätsparameter. Die Hybridorbitale sind Linearkombinationen von *Slater*-Orbitalen. Für den Orbitalexponenten des 1s-Orbitals des Wasserstoffatoms wurde ein von den *Slater*-Regeln leicht abweichender Wert von 1,2 verwendet. Die s-Orbitale wurden mittels des *Löwdin*schen Verfahrens orthogonalisiert. Es werden die SLO's verwendet, die aus optimierten Hybridorbitalen aufgebaut sind und die optimal an die Elektronendichte von ab initio SCF-Rechnungen mit Minimal-Basisatz angepaßt wurden.

Den in <sup>2</sup> gezogenen Schlußfolgerungen entsprechend wurden die Beiträge von Mehrfachbindungen zur magnetischen Suszeptibilität und magnetischen Abschirmung von Kernen aus den gemeinsamen Elektronendichten von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen berechnet.

In <sup>7</sup> werden die Parameter, die  $\pi$ -Orbitale beschreiben, nicht explizit angegeben. Deshalb haben wir hier klassische  $\pi$ -Orbitale verwendet (für das SLO der  $\pi$ -Bindung sind  $\varphi^A$  und  $\varphi^B$  die entsprechenden 2p-Orbitale). Für das  $\pi$ -Orbital des HCN wurde der gleiche Polaritätsparameter  $b$  wie für die CN- $\sigma$ -Bindung verwendet.

#### 4. Berechnung der magnetischen Suszeptibilität

Die Werte für die Suszeptibilität der SLO's sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie beziehen sich stets auf das Bindungskoordinatensystem ( $z$ -Achse in Richtung der Kernverbindungsline). Beim Übergang zum Molekülkoordinatensystem müssen entsprechende Transformationen vorgenommen werden (siehe z. B. <sup>10</sup>). Die SLO's der inneren Schale haben für eine Atomsorte einen vom Molekül unabhängigen charakteristischen Wert, da diese SLO's nur durch eine *Löwdin*-Orthogonalisierung der 1s- und 2s-*Slater*-Orbitale erhalten werden. Vergleicht man in Tab. 2 die berechneten mit den experimentellen Werten, so sieht man, daß die mittleren Suszeptibilitäten  $\bar{\chi}$  relativ gut mit dem Experiment übereinstimmen. Die  $\bar{\chi}$ -Werte für Methan und Ethan sind zu niedrig und die für die  $\pi$ -Systeme Ethen, Ethin und HCN zu hoch. Für die Anisotropien erhält man in allen Fällen zu niedrige Werte. In Tab. 2 sind weiterhin Ergebnisse aufgeführt, die *Ditchfield*, *Miller* und *Pople* mit der *Hartree-Fock*-Störungsrechnung erhielten. Während diese Methode bei zweiatomigen Molekülen gute Resultate liefert (siehe z. B. <sup>16</sup>), wird bei den vorliegenden Systemen eine viel zu große Suszeptibilität erhalten. Das Verfahren liefert zu geringe paramagnetische Beiträge (*Van Vleck*-Term), da die zur Beschreibung der gestörten Wellenfunktion verwendeten Basisätze offenbar zu klein sind. Geht man vom lokalisierten Bild der

Tabelle 1. Beiträge der SLO's zur Suszeptibilität von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$  und  $\text{HC}\equiv\text{N}$  ( $\chi$  in  $10^{-6}$  egs-Einheiten)

Molekül	SLO	$\chi_{\perp}$	$\chi_{\parallel}$
$\text{CH}_4$	iC <sup>a</sup>	−0,18	−0,18
	CH	−3,77	−3,42
$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	CH	−3,80	−3,41
	C—C	−3,58	−3,45
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	CH	−3,70	−3,48
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	CH	−3,63	−3,65
	C≡C	−16,24	−15,34
$\text{HC}\equiv\text{N}$	iN <sup>a</sup>	−0,13	−0,13
	CN	−3,62	−3,68
	C≡N	−13,90	−12,59
	1 $\sigma$ N <sup>b</sup>	−2,18	−2,88

  

		$\chi_{xx}$	$\chi_{yy}$	$\chi_{zz}$
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	C=C <sup>c</sup>	−8,35	−11,17	−8,31

<sup>a</sup> Beitrag der inneren Schale.

<sup>b</sup> Beitrag des einsamen Elektronenpaares.

<sup>c</sup>  $x$ -Achse senkrecht zur Molekülebene.

 Tabelle 2. Vergleich der berechneten Suszeptibilitäten mit experimentellen Werten und deren Berechnung in <sup>11</sup>.  $z$ -Achse in Richtung der C—C-Bindung,  $y$ -Achse

senkrecht zur Molekülebene;  $\Delta\chi = \chi_{zz} - \frac{1}{2}(\chi_{xx} + \chi_{yy})$ ,  $\bar{\chi} = \frac{1}{3}(\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz})$

Molekül	Komponente	Ber.	Lit. <sup>11</sup>	Exp.
$\text{CH}_4$	$\bar{\chi}$	14,78	24,4	$17,4 \pm 0,8^{12}$
	$\chi_{\perp}$	25,71		
$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	$\chi_{\parallel}$	26,27	58,6	$26,8 \pm 0,8^{12}$
	$\bar{\chi}$	25,89		
	$\Delta\chi$	+0,56		
	$\chi_{zz}$	23,27		
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\chi_{xx}$	25,69	40,4	$18,8 \pm 0,8^{12}$
	$\chi_{yy}$	23,51		
	$\chi_{zz}$	24,16		
	$\bar{\chi}$	24,16		
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\Delta\chi$	−1,33	34,7	$21,6^{15}$
	$\chi_{\perp}$	23,86		
	$\chi_{\parallel}$	23,00		
	$\bar{\chi}$	23,57		
$\text{HC}\equiv\text{N}$	$\Delta\chi$	−0,86	24,7	$14,4^{15}$
	$\chi_{\perp}$	20,01		
	$\chi_{\parallel}$	19,46		
	$\bar{\chi}$	19,83		
	$\Delta\chi$	−0,55		$+7,2^{15}$

Ladungsverteilung aus und wählt ein Molekülkoordinatensystem, so liefern weit vom Ursprung dieses Koordinatensystems lokalisierte Ladungsverteilungen große translatorische Beiträge zu  $\chi^P$  (siehe z. B. <sup>3, 10</sup>). Da in den Berechnungen von *Ditchfield* et al.<sup>11</sup> die Eichvarianz nicht berücksichtigt wurde, müssen translatorische  $\chi^P$ -Beiträge allein durch den Störungssatz erfaßt werden.

Von den hier untersuchten Molekülen wurde das Methan weitaus am häufigsten berechnet (eine Zusammenstellung der Werte findet sich z. B. in <sup>17</sup>). Mit Ausnahme der eichinvarianten Berechnungen von *Hamcka*<sup>18</sup> ( $\bar{\chi} = -13,7$ )\* liegen alle diese Werte dem Betrag nach über  $\bar{\chi} = -20$ . Mit einem lokalisierten Ansatz erreichten *Maestro* und *Moccia*<sup>19</sup> mit  $\bar{\chi} = -18,12$  einen sehr guten Wert. *Scharibdshanow* und *Rebane*<sup>20</sup> erhielten mit einer eichinvarianten Methode, die sich von der vorliegenden im wesentlichen durch einen Ansatz für die Eichfunktion  $f$  unterscheidet, für Methan den Wert  $\bar{\chi} = -16,4$  (*Slater*-Orbitale) und für Ethan  $\bar{\chi} = -27,95$  (*Slater*-Orbitale). Wir können somit den Schluß ziehen, daß zur Berechnung mehratomiger Moleküle eichinvariante Methoden unerlässlich sind. Bei der *HF*-Störungstheorie kann Eichinvarianz nur durch eine konsequente Verwendung von eichinvarianten Atomorbitalen erreicht werden.

Da die  $\text{CH}_4$ -Suszeptibilität häufig als Test für quantenchemische Modellansätze benutzt wird, ist allerdings eine experimentelle Neubestimmung wünschenswert.

## 5. Inkrementeneigenschaften der Suszeptibilitätsbeiträge von lokalisierten Orbitalen

Die Inkrementensysteme für den Diamagnetismus erlauben die Berechnung selbst großer organischer Moleküle innerhalb der experimentellen Toleranzen und übertreffen damit alle derzeitigen Möglichkeiten quantenchemischer Berechnung<sup>8, 17</sup>. Zum Vergleich unserer Berechnung mit Inkrementen ist das halbempirische Atom-Bindungsinkrementensystem von *Haberditzl*<sup>8, 17</sup> besonders geeignet, da die Aufteilung der Gesamtsuszeptibilität in Einzelbeiträge von Atomen und Bindungen dem lokalisierten Bild der Elektronenverteilung entspricht.

Die in Tab. 3 zusammengestellten Beiträge der inneren Schale machen deutlich, daß diese Werte charakteristisch für das betrachtete Atom und somit weitgehend unabhängig von dessen elektronischer Umgebung sind.

Vergleicht man die C—H-Beiträge in verschiedenen Molekülen, so

\* Alle Zahlenwerte für Suszeptibilitäten werden in  $-10^{-6}$  egs-Einheiten angegeben.

Tabelle 3. Beiträge der inneren Schalen zur Suszeptibilität

	$\text{Li}_2^{\text{a}}$	$\text{LiH}^{\text{a}}$	$\text{LiF}^{\text{a}}$
$i\text{Li}$	0,78	0,66	0,70
	$\text{CO}^{\text{a}}$	$\text{C}$	
$i\text{C}$	0,18	0,18	
	$\text{N}_2^{\text{a}}$	$\text{N}$	
$i\text{N}$	0,14	0,13	
	$\text{CO}^{\text{a}}$		
$i\text{O}$	0,11		
	$\text{F}_2^{\text{a}}$	$\text{HF}^{\text{a}}$	$\text{LiF}^{\text{a}}$
$i\text{F}$	0,084	0,083	0,088

<sup>a</sup> LMO-Berechnung entnommen aus <sup>10</sup>.

Tabelle 4. Berechnete Beiträge der CH-Bindung in verschiedenen Molekülen

Molekül	CH-Beitrag	CH-Inkrement nach <sup>8</sup>
$\text{CH}_4$	3,36	
$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	3,67	4,2
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	3,61	3,6
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	3,62	3,6
$\text{HC}\equiv\text{N}$	3,62	3,6

Tabelle 5. Transferabilität der SLO- und LMO-Bindungsbeiträge und Vergleich mit Inkrementen für die Suszeptibilität

Molekül	LMO bzw. SLO	Suszeptibilität	Inkrement nach <sup>8</sup>
$\text{CO}^{\text{a}}$	$i\text{O} + 2(1\sigma\text{O})^{\text{b}}$	3,75	3,6
$\text{HF}^{\text{a}}$	$i\text{F} + 3(1t\text{F})^{\text{b}}$	4,15	5,0
$\text{F}_2^{\text{a}}$	$i\text{F} + 3(1t\text{F})^{\text{b}}$	3,92	5,0
$\text{N}_2^{\text{a}}$	$i\text{N} + 1\sigma\text{N}^{\text{b}}$	2,48	2,4
$\text{HC}\equiv\text{N}$	$i\text{N} + 1\sigma\text{N}^{\text{b}}$	2,54	2,4
$\text{CH}_3\text{—CH}_3$	$\text{C—C}$	3,54	3,6
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{C=C}$	9,47	5,6
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	15,93	13,5 <sup>19</sup>
$\text{HC}\equiv\text{N}$	$\text{C}\equiv\text{N}$	13,46	9,2 <sup>19</sup>

<sup>a</sup> LMO-Berechnungen entnommen aus <sup>10</sup>.

<sup>b</sup> Bezeichnungen nach <sup>22</sup>.

erhält man einen nahezu konstanten Wert, und zwar unabhängig vom Hybridisierungszustand des C-Atoms. Bemerkenswert ist weiterhin, daß das einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms nahezu die gleiche Suszeptibilität in  $N_2$  sowie in HCN aufweist, obwohl im ersten Fall LMO's (lokalisierte Orbitale<sup>22</sup>) und im zweiten Fall SLO's zur Berechnung verwendet werden (siehe Tab. 5).

Betrachtet man Tab. 5, so stellt man fest, daß berechnete und halbempirische Inkremente durchaus vergleichbar sind. Deutliche Abweichungen zeigen sich, ähnlich wie bei den Gesamtsuszeptibilitäten in Tab. 2, bei den  $\pi$ -Bindungen.

Aus der Parallelität von theoretischen Werten und halbempirischen Inkrementen und der Übertragbarkeit der Werte zwischen verschiedenen Systemen kann geschlossen werden, daß es möglich ist, auf der Grundlage von lokalisierten Orbitalen ein wohldefiniertes Inkrementensystem auf theoretischer Grundlage aufzubauen.

## 6. Die magnetische Abschirmung von Protonen und $^{13}C$ -Kernen

Ergebnisse von Berechnungen der magnetischen Abschirmung von Protonen findet man in Tab. 6. In der zweiten Spalte ist der Beitrag der C—H-Bindung zum Tensor der magnetischen Abschirmung dargestellt. Spalte 3 enthält die Summe der *McConnel*-Beiträge<sup>23</sup>, wobei die dafür erforderlichen Tensoren der magnetischen Suszeptibilität aus Tab. 1 entnommen wurden. In Spalte 5 sind der Gesamttensor der magnetischen Abschirmung im Hauptachsensystem und die auf Methan bezogenen Mittelwerte für die einzelnen Moleküle dargestellt. Spalte 4 enthält die Elemente der Transformationsmatrix, die den Tensor der magnetischen Abschirmung aus dem Koordinatensystem der C—H-Bindung in das Hauptachsensystem transformiert. Die von *Ditchfield*<sup>25</sup> berechneten Werte für  $\bar{\sigma}$  sind in Spalte 6 dargestellt und die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse für die magnetische Abschirmung der Protonen in Spalte 7.

Alle berechneten Werte von  $\bar{\sigma}$  sind um etwa 4,5 ppm zu groß, die relativen auf  $CH_4$  bezogenen Werte spiegeln die Tendenz innerhalb der berechneten Reihe richtig wieder. Eine Ausnahme bildet dabei Ethen.

Ergebnisse von Berechnungen der magnetischen Abschirmung der  $^{13}C$ -Kerne sind in Tab. 7 zusammengestellt. Spalte 2 enthält die Inkremente der magnetischen Abschirmung in den Koordinatensystemen, die den Symmetrien der jeweiligen Elektronendichten entsprechen. Spalte 3 beinhaltet die Summe der *McConnel*-Beiträge, wobei die dafür erforderlichen Tensoren der magnetischen Suszeptibilität aus Tab. 1 entnommen wurden. In Spalte 4 steht die berechnete Gesamtabschirmung des Moleküls. Spalte 5 enthält die von *Ditchfield*<sup>25</sup> berechneten

Tabelle 6. Tensoren der magnetischen Abschirmung von Protonen ( $\sigma$  in ppm); z-Achse in Richtung der CH-Bindung, y-Achse senkrecht zur C-H- und C-C-Bindung;  $\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$ ,  $\Delta\sigma = \sigma_{zz} - \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$

	Inkrement der C-H- Bindung	Tensor der Summe der McConnell- Beiträge	Transformations- matrix der Haupt- achsen-Transfor- mation	Gesamttensor		Exp. <sup>24</sup>
				absolut	auf CH <sub>4</sub> bezogen	
CH <sub>4</sub>	$\sigma_{xx}$	-4,15	1,00	30,27		
	$\sigma_{yy}$	-4,15	1,00	30,27		
	$\sigma_{zz}$	+7,38	1,00	44,12	auf CH <sub>4</sub> bezogen	auf CH <sub>4</sub> bezogen
	$\bar{\sigma}$	34,99		34,89	0,00	30,3 ± 0,5
	$\Delta\sigma$	+2,62		-13,85		0,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\sigma_{xx}$	-3,01	0,992	30,80		
	$\sigma_{yy}$	-4,69	1,00	29,32		
	$\sigma_{zz}$	+7,47	0,121	44,29		
	$\bar{\sigma}$	34,88		34,80	-0,09	29,55
	$\Delta\sigma$	+2,61		14,23		-0,75
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$\sigma_{xx}$	-3,66	0,975	29,48		
	$\sigma_{yy}$	-6,48	1,00	27,54		
	$\sigma_{zz}$	+10,19	-0,218	47,87		
	$\bar{\sigma}$	34,95		34,97	+0,08	25,12
	$\Delta\sigma$	+2,79		19,37		-5,18
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	$\sigma_{xx}$	-6,34	1,00	45,41		
	$\sigma_{yy}$	-6,34	1,00	25,41		
	$\sigma_{zz}$	+12,04	1,00	47,23		
	$\bar{\sigma}$	32,90		32,68	-2,11	29,5
	$\Delta\sigma$	+3,44		21,83		-1,25
HCN	$\sigma_{xx}$	-5,48	1,00	25,36		
	$\sigma_{yy}$	-5,48	1,00	25,36		
	$\sigma_{zz}$	+10,15	1,00	44,69		
	$\bar{\sigma}$	32,08		31,81	-3,08	27,45
	$\Delta\sigma$	+3,70		19,33		-2,85

Tabelle 7. Tensoren der magnetischen Abschirmung von  $^{13}\text{C}$ -Kernen ( $\sigma$  in ppm);  $z$ -Achse in Richtung der C—C-Bindung,  $y$ -Achse senkrecht zur Molekülebene;  $\Delta\sigma = \sigma_{zz} - \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$ ,  $\bar{\sigma} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$

	Errechnete Inkremente	iC	H—C		Summe der <i>McConnell</i> Beiträge	Gesamt-tensor	Ditch-field <sup>25</sup>	Exp. <sup>26</sup>
			C—C	C≡C				
$\text{CH}_4$	$\sigma_{xx}$		6,46					
	$\sigma_{yy}$		6,46					
	$\sigma_{zz}$		13,53					
	$\bar{\sigma}$	206,02	8,81			241,26	193,9	196 ± 10
$\text{C}_2\text{H}_6$	$\Delta\sigma$	0,0	+ 7,07					
	$\sigma_{xx}$		3,65		-2,14	235,58	193,9	
	$\sigma_{yy}$		3,65		-2,14	235,58	193,9	
	$\sigma_{zz}$		13,44		4,20	246,60	204,5	
$\text{C}_2\text{H}_4$	$\bar{\sigma}$	206,02	6,92		-0,03	239,26	197,4	188 ± 10
	$\Delta\sigma$	0,0	+ 9,79		+ 6,34	11,0	10,6	
	$\sigma_{xx}$		23,29		-1,36	251,42	-66,0	
	$\sigma_{yy}$		18,47		-2,09	233,50	191,7	
$\text{C}_2\text{H}_2$	$\sigma_{zz}$		31,35		3,36	257,91	96,3	
	$\bar{\sigma}$	206,02	24,37		-0,01	247,61	74,0	70 ± 10
	$\Delta\sigma$	0,0	10,47		+ 5,09	15,45	34,0	
	$\sigma_{xx}$		39,52		-1,01	249,74	54,8	38,0
$\text{HCN}$	$\sigma_{yy}$		39,52		-1,01	249,74	54,8	38,0
	$\sigma_{zz}$		58,37		2,04	282,82	279,2	283,0
	$\bar{\sigma}$	206,02	45,80		0,01	260,71	129,6	120,0 ± 10
	$\Delta\sigma$	0,0	18,85		+ 3,05	33,08	214,4	245,0
$\text{C}_2\text{H}_2$	$\sigma_{xx}$		35,84		-1,19	244,89	-17,3	-18,0
	$\sigma_{yy}$		35,84		-1,19	244,89	-17,3	-18,0
	$\sigma_{zz}$		58,47		3,08	286,94	288,4	264,0
	$\bar{\sigma}$	206,02	43,38		0,20	258,90	81,3	76,0 ± 10
$\text{C}_2\text{H}_2$	$\Delta\sigma$	0,0	22,53		4,27	42,05	295,7	282 ± 20

Werte und Spalte 6 experimentelle Ergebnisse für die Tensoren der magnetischen Abschirmung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne.

Aus dem Vergleich der berechneten Werte mit dem Experiment kann man erkennen, daß die Abschirmtensoren von  $^{13}\text{C}$ -Kernen noch relativ gut wiedergegeben werden, wenn das Molekül nur  $\sigma$ -Bindungen enthält. Es treten jedoch sehr große Fehler auf, sobald eine  $\pi$ -Bindung vom  $^{13}\text{C}$ -Kern ausgeht. Dies ist ausschließlich auf die schlechte Beschreibung der paramagnetischen Abschirmung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne zurückzuführen, denn die  $\sigma_{zz}$ -Werte für  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{HCN}$  zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten<sup>26</sup> und den Berechnungen von *Ditchfield*<sup>25</sup>.

Zusammenfassend läßt sich zur magnetischen Abschirmung sagen: Wenn wir von der klassischen Interpretation der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  und der magnetischen Abschirmung  $\sigma$  ausgehen [Gleichungen (4) bis (7)], so erkennt man, daß die Suszeptibilität im wesentlichen durch den *Mittelwert* der im Molekül induzierten Elektronenströme bestimmt wird, während die magnetische Abschirmung eines Kerns vor allem von der Stromdichte in *Kernnähe* abhängt.

Aus dem Vergleich der berechneten mit den experimentellen Werten für  $\sigma$  und  $\chi$  ergibt sich deshalb, daß der verwendete Formalismus die in Kernnähe induzierten Ströme wesentlich schlechter beschreibt als die über den Gesamtbereich des Moleküls gemittelte Stromdichte. Diese Aussage wird auch dadurch gestützt, daß die Elektronendichte in der Nähe eines  $^{13}\text{C}$ -Kerns infolge der eingegangenen Bindungen sehr stark variieren kann, während die Elektronendichte in der Nähe eines Protons im wesentlichen durch das 1s-Orbital des Wasserstoffatoms bestimmt wird und nur im kernfernen Bereich variiert. Insbesondere erscheint der Verlauf der Knotenflächen von großer Bedeutung zu sein, wenn man die relativ guten Ergebnisse des Tensors der magnetischen Abschirmung von  $^{13}\text{C}$ -Kernen für  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  mit den schlechteren Ergebnissen für  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{HCN}$  vergleicht.

### Dank

Herrn Dr. sc. *Schmiedel* danken wir für anregende Diskussionen.

### Literatur

- <sup>1</sup> *H. Schmiedel*, Phys. Stat. Sol. (b) **67**, 1227 (1975).
- <sup>2</sup> *K. Salzer* und *H. Schmiedel*, Ann. d. Physik, im Druck.
- <sup>3</sup> *U. Sternberg* und *W. Haberditzl*, Mh. Chem. **106**, 701 (1975).
- <sup>4</sup> *T. K. Rebane*, Soviet Phys. **11**, 694 (1960).
- <sup>5</sup> *B. Ludwig*, Diamagnetismus kleiner Moleküle: Zur Berechnung der magnetischen Kernabschirmung und der Suszeptibilität. Dissertation, München, 1970.

- <sup>6</sup> *V. Staemmler*, Berechnung von diamagnetischen Suszeptibilitäten und chemischen Verschiebungen kleiner Moleküle mit Hilfe einer Umeichung des Vektorpotentials für das äußere Magnetfeld. Dissertation, Göttingen, 1969.
- <sup>7</sup> *R. Polak*, Internat. J. Quant. Chem. **IV**, 271 (1970).
- <sup>8</sup> *W. Haberditzl*, Magnetochemie, WTB-Reihe. Berlin: Akademie-Verlag. 1968.
- <sup>9</sup> *A. Weiss* und *H. Witte*, Magnetochemie — Grundlagen und Anwendung. Weinheim: Verlag Chemie. 1973.
- <sup>10</sup> *U. Sternberg* und *W. Haberditzl*, Mh. Chem. **109**, 735 (1978).
- <sup>11</sup> Entnommen aus<sup>26</sup>.
- <sup>12</sup> *C. Barter*, *R. G. Meisenheimer* und *D. P. Stephens*, J. Phys. Chem. **64**, 1312 (1960).
- <sup>13</sup> *W. T. Raynes*, Mol. Physics **20**, 321 (1971).
- <sup>14</sup> *J. W. Cederberg*, *C. H. Anderson* und *N. F. Ramsey*, Phys. Rev. **A 136**, 960 (1964).
- <sup>15</sup> *S. L. Hartford*, *W. C. Allen*, *L. L. Norris*, *E. F. Pearson* und *W. H. Flygare*, Chem. Phys. Lett. **18**, 153 (1973).
- <sup>16</sup> *W. N. Lipscomb*, Adv. Mag. Res. **2**, 137 (1966).
- <sup>17</sup> *W. Haberditzl*, Theory and Applications of Molecular Diamagnetism, S. 70. New York: J. Wiley. 1976.
- <sup>18</sup> *H. F. Hamerka*, Physica **25**, 626 (1959).
- <sup>19</sup> *M. Maestro* und *R. Moccia*, Mol. Physics **29**, 81 (1975).
- <sup>20</sup> *R. I. Scharibdshanow* und *T. K. Rebane*, Z. Struk. Chimii **6**, 956, 961 (1975).
- <sup>21</sup> *W. Haberditzl*, Über ein neues Diamagnetismus-Inkrementensystem, S. 56. Berlin: Akademie-Verlag. 1964.
- <sup>22</sup> *C. Edmiston* und *K. Ruedenberg*, J. Chem. Phys. **43**, 97 (1965).
- <sup>23</sup> *H. M. McConnell*, J. Chem. Phys. **27**, 226 (1957).
- <sup>24</sup> *R. Ditchfield*, *D. P. Miller* und *J. A. Pople*, Mol. Physics **27**, 789 (1974).
- <sup>25</sup> *R. Ditchfield*, *D. P. Miller* und *J. A. Pople*, J. Chem. Phys. **54**, 4186 (1971).
- <sup>26</sup> *B. R. Appleman* und *B. P. Dalley*, Adv. Mag. Res. **7**, 231 (1974).