

# *Ab initio*-Behandlung der IR- und Ramanaktivität der Wasserstoffbrücke (ClHCl)<sup>-</sup> unter Berücksichtigung der Umgebung

R. Janoschek

Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart

Eingegangen am 16. Oktober 1972

## *Ab initio Investigation of the IR- and Raman Activity of the Hydrogen Bond (ClHCl)<sup>-</sup> with Different Environments*

In order to get an explanation for the IR continuous absorption of solutions in which symmetric hydrogen bonds occur the systems HCl, (ClHCl)<sup>-</sup> as well as the model structures (HClHClH)<sup>+</sup> and (HClHClH)<sup>-</sup> have been investigated by means of an *ab initio* treatment (SCF-MO-LCGO-method). The Cl...Cl-distances as well as the position of the proton of the hydrogen bonds have been varied. For all these hydrogen bonds the energy levels, the frequencies, the corresponding transition intensities and the polarizability for the nuclear motion were calculated. The temperature dependency of the IR-activity is discussed. The influence of an electrical field due to the ions in respect to the hydrogen bonds is taken into account by means of an external electrical field in the Hamiltonian of the nuclear motion. The high polarizability – caused by the proton of the hydrogen bond – in the system (HClHClH)<sup>-</sup> effects a continuous IR-absorption in the range 1600–2700 cm<sup>-1</sup> in a good agreement with measurements. For the Cl...Cl vibration an extremely intensive Raman activity is predicted.

Zur Deutung des IR-Kontinuums für Lösungen, in denen symmetrische Wasserstoffbrücken auftreten, werden mit Hilfe von *ab initio*-Rechnungen (SCF-MO-LCGO-Methode) die Systeme HCl, (ClHCl)<sup>-</sup>, sowie die Modellstrukturen (HClHClH)<sup>+</sup> und (HClHClH)<sup>-</sup> berechnet, wobei stets sowohl die Cl...Cl-Abstände als auch die Lagen des Brückenprotons variiert werden. Für diese H-Brückensysteme werden jeweils die Energietermschemata, die Übergangsfrequenzen und die zugehörigen Übergangsintensitäten, sowie die Polarisierbarkeiten für die Kernbewegung berechnet, wobei auch die Temperaturabhängigkeit diskutiert wird. Der Einfluß der Ionenfelder auf die Brückensysteme wird durch elektrische Felder im Hamiltonoperator für die Kernbewegung berücksichtigt und diskutiert. Auf Grund der hohen Polarisierbarkeit, die durch das Brückenproton entsteht, tritt für das System (HClHClH)<sup>-</sup> ein IR-Kontinuum im Bereich 1600–2700 cm<sup>-1</sup> auf, in guter Übereinstimmung mit Messungen. Für die Cl...Cl-Schwingung wird eine extrem intensive Ramanaktivität berechnet.

### 1. Einführung

Das IR-Spektrum von wäßriger Imidazolösung in Abhängigkeit von der Protonierung zeigt eine kontinuierliche Absorption, deren Intensität mit steigender Protonierung zunächst steigt [1, 2]. Diese Absorption erstreckt sich von etwa 3000 cm<sup>-1</sup> bis zu den kleinsten noch beobachtbaren Frequenzen. Wenn die Protonierung stärker als 50% wird, so sinkt die Intensität der kontinuierlichen Absorption zunächst wieder (Figs. 1, 2)<sup>1</sup>. Bringt man die Ursache der kontinuierlichen Absorption mit dem Entstehen von symmetrischen N...H<sup>+</sup>...N-

<sup>1</sup> Fig. 1 ist in [2] auf S. 547 zu finden.

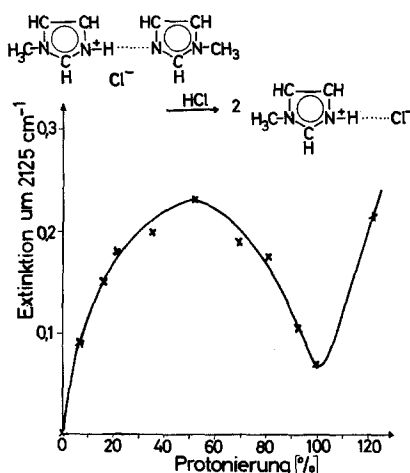
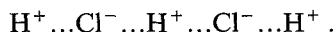


Fig. 2. Extinktion des kontinuierlichen Spektrums von wäßriger N-Methylimidazolösung in einem Frequenzbereich, der keine Wasser- oder NH-Banden enthält

Brücken in Verbindung, so ist das Intensitätsmaximum bei 50% Protonierung verständlich. Bei weiterer Protonierung sinkt die Intensität des IR-Kontinuums wieder und erreicht schließlich bei 100% Protonierung ein Minimum. Bei Protonierungen von über 100% steigt die Intensität wieder steil an und übertrifft dabei den Wert für 50%. Die kontinuierliche Absorption beginnt aber jetzt bei etwa  $2600\text{ cm}^{-1}$  und erstreckt sich bis zu den kleinsten beobachtbaren Frequenzen. Die minimale Intensität bei 100% Protonierung kann so erklärt werden, daß die zunächst gebildeten symmetrischen  $\text{N}\dots\text{H}^+\dots\text{N}$ -Brücken wieder verschwinden und dabei durch unsymmetrische Brücken der Form  $\text{N}-\text{H}^+\dots\text{Cl}^-$  ersetzt werden. Die hohe Intensität des IR-Kontinuums für mehr als 100% Protonierung läßt auf die Entstehung einer neuen symmetrischen Brücke  $\text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^-$  schließen. Wasserstoffbrücken dieser Form sind in Kristallen bekannt. Allerdings zeigen die in Kristallen auftretenden Brücken keine kontinuierliche IR-Absorption, sondern lediglich breite Banden. Die Ursache dieses Unterschieds ein und derselben Brücke für Flüssigkeiten und Kristalle muß also in der Umgebung der Brücke liegen.

In dieser Arbeit wird versucht, die unterschiedlichen spektroskopischen Eigenschaften einer Wasserstoffbrücke einerseits im Kristall, andererseits im flüssigen Zustand mit Hilfe von *ab initio*-Berechnungen von Modellsubstanzen zu erklären.

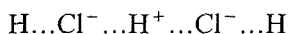
Im Kristall wird die Umgebung der H-Brücke vor allem durch Kationenfelder gebildet. Als einfache Modellsubstanz eignet sich deshalb das System



Bezüglich des Brückenmittelpunktes unsymmetrische Kationenfelder können dabei durch ein zusätzliches äußeres elektrisches Feld erzeugt werden.

Befindet sich die  $\text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^-$ -Brücke in einer Flüssigkeit, so werden sich in der unmittelbaren Umgebung der  $\text{Cl}^-$ -Anionen keine Atom-Kationen befinden,

wie das Beispiel des protonierten Imidazols in Fig. 1 zeigt. Die positive Ladung wird sich in diesem Falle über den Imidazolring so verteilen, daß hier das System



als Modellsubstanz geeignet sein dürfte. Für die Abstände der äußeren Protonen von den entsprechenden Cl-Atomen wird der feste Wert 2 Å verwendet.

Für die beiden bereits genannten Systeme, sowie für die freie Brücke  $\text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^-$  werden durch Variation der  $\text{Cl}^- \dots \text{Cl}^-$ -Abstände, sowie der  $\text{Cl}^- \dots \text{H}^+$ -Abstände Energieflächen und Dipolmomentflächen *ab initio* berechnet.

In einem zweiten Schritt wird dann die erhaltene Energiefläche zur Lösung der Schrödingergleichung für die Kernbewegung verwendet. Es resultieren dabei Schwingungszustände, die in einem dritten Schritt unter Verwendung der Dipolmomentfläche als Operator die IR-Übergangsintensitäten liefern. Mit Hilfe dieser Dipolmomentfläche wird auch der Einfluß äußerer elektrischer Felder auf das Termschema und die IR-Übergangsintensitäten untersucht. Schwingungs-Raman-Übergangsintensitäten werden mit Hilfe des Polarisierbarkeits-Operators berechnet.

## 2. Methode

Zur Berechnung der Gesamtenergien sowie der Dipolmomente und der Elektronendichten der angegebenen Systeme wurde ein selbst geschriebenes Programm der SCF-MO-LC (LCGO)-Methode verwendet. Als Basisfunktionen dienten Linearkombinationen von reinen Gaußfunktionen (LCGO). Bei der Auswahl der Basisfunktionen wurde von dem Gesichtspunkt ausgegangen, daß die Erzielung einer besonders tiefen Gesamtenergie alleine nicht der Sinn der Rechnungen ist, sondern daß die Form der Potentialkurven, insbesondere Gleichgewichtsabstände und Kraftkonstanten, sowie Dipolmomente in gleichem Maße in guter Übereinstimmung mit eventuellen Meßwerten resultieren. Die Größe des hier verwendeten Basissatzes war Cl (7s, 3p), H (1s). Am Cl-Atom wurden somit 7 s-Funktionen und 3 p-Funktionen verwendet, die am Cl<sup>-</sup>-Ion bestimmt wurden. Am H-Atom wurde eine s-Funktion angeboten. Die scheinbare Unausgewogenheit dieser Basis am H-Atom beruht auf der Erfahrung, daß an den Brückenprotonen nicht nur wenig Elektronenladung lokalisiert ist, sondern daß darüber hinaus die Elektronendichte am Brückenproton bezüglich der Protonbewegung relativ unveränderlich ist. Bei der Behandlung der Protonbewegung wäre es verfehlt, die Elektronendichte am Proton besonders gut beschreiben zu wollen, denn der Einfluß der Protonlage auf die Elektronen macht sich im wesentlichen in den einsamen Elektronenpaaren der Protonenakzeptoren bemerkbar.

Die exponentiellen Parameter der verwendeten Basis, wobei auch die Abstände der p-Funktionen-bildenden Gaußorbitale vom entsprechenden Atomzentrum in atomaren Längeneinheiten angegeben sind, lauten wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{Cl} & (3000,0, 691,0, 159,0, 45,0, 4,0, 0,55, 0,21; 19,0/\pm 0,01, 3,9/\pm 0,05, 0,4/\pm 0,2), \\ \text{H} & (0,283). \end{aligned}$$

Für H-Brücken der Art  $(\text{Cl}\dots\text{H}\dots\text{Cl})^-$  liegen bis jetzt keine Vergleichsrechnungen vor. Die Güte der verwendeten Basisfunktionen bezüglich der erwähnten spektroskopischen Eigenschaften wurde deshalb am HCl geprüft. Die Ergebnisse sollen später diskutiert werden.

Bei der theoretischen Behandlung von Wasserstoffbrücken hat man sich bisher meistens mit der Angabe der Gleichgewichtsgeometrie und der Bindungsenergie begnügt. Die Berechnung der Grundschnwingungsfrequenzen in harmonischer Näherung wurde bis jetzt nur in wenigen Fällen durchgeführt [3, 4]. Für die Behandlung der Kernbewegung von H-Brücken ist jedoch die harmonische Approximation zur Darstellung der potentiellen Energie nicht ausreichend. Dies wurde, allerdings nur an Hand von Modellüberlegungen, bereits von Ibers erkannt [5]. Führt man in der H-Brücke  $(\text{Cl}\dots\text{H}\dots\text{Cl})^-$  die Bewegungskordinaten  $x$  und  $y$  ein, wobei  $x$  die Auslenkung des Protons aus der Mitte längs der Brückenachse und  $y$  die Änderung des Cl...Cl-Abstandes bezüglich eines festen Wertes ist, so läßt sich die Energiefläche  $V(x, y)$  als

$$V(x, y) = \sum_{k,l} a_{kl} x^k y^l \quad (1)$$

schreiben. Diese Gestalt der potentiellen Energie wird in der Schrödingergleichung für die Kernbewegung verwendet, wobei die Indizes  $k$  und  $l$  jeweils bis 4 laufen. Dadurch wird gewährleistet, daß für große  $y$  (Cl...Cl-Abstand) bezüglich  $x$  ein Doppelminimumpotential vorliegen kann. Weiter wird insbesondere bei schwachen H-Brücken der stark ausgeprägten Anharmonizität bezüglich der Cl...Cl-Auslenkung Rechnung getragen. Schließlich liefern gemischte Glieder wie beispielsweise  $a_{21} x^2 y$  die durch die Kopplung der beiden Schwingungen verursachten Effekte, die besonders durch das Auftreten von Übergängen charakterisiert sind, die im entkoppelten Fall verboten sind.

Die Schrödingergleichung wird durch eine Linearkombination von Produkten von Oszillatoreigenfunktionen gelöst. Die Einzelheiten zur Bestimmung dieser Basisfunktionen sind in [6] beschrieben. Die Verwendung von 32 Basisfunktionen der Gestalt

$$u_{ij}^n(x - x_i, \lambda_j) \cdot v_{i'j'}^{n'}(y - y_{i'}, \lambda_{j'}), \quad (2)$$

wobei die Funktionen im Punkt  $(x_i, y_{i'})$  lokalisiert sind und  $\lambda_j, \lambda_{j'}$  exponentielle Parameter sind und  $n, n'$  die Anzahl der Knotenlinien bezüglich  $x$  und  $y$  ist, erhält man im Energitermschema Konsistenz für etwa die tiefsten 10 Zustände.

Die SCF-Rechnungen liefern neben der Energie auch das Dipolmoment in Abhängigkeit von den beiden Bewegungskordinaten. In Analogie zur Energiefläche wird die Dipolmomentfläche durch

$$\mu(x, y) = \sum_{k,l} b_{kl} x^k y^l \quad (3)$$

dargestellt. Auch hier treten in Analogie zur mechanischen Kopplung und zur mechanischen Anharmonizität elektrische Kopplung und elektrische Anharmonizität auf, was sich bei der Verwendung von (3) als Dipoloperator zur Berechnung von Übergangsmomenten durch das Auftreten neuer Übergänge bemerkbar macht [7-9].

Die Dipolmomentfläche hat im Zusammenhang mit Wasserstoffbrücken allerdings noch eine weitere wichtige Bedeutung. Wie bereits in der Einführung erwähnt, sind H-Brücken der Form (Cl...H...Cl)<sup>-</sup> stets irgendwelchen Kationenfeldern ausgesetzt. Diese elektrischen Felder  $F$  können in der Rechnung dadurch berücksichtigt werden, daß die potentielle Energie den Zusatz  $-\mu(x, y) \cdot F$  erhält. Dieser feldverursachte Zusatz zur potentiellen Energie ist deshalb richtig, weil noch bei Feldern bis  $5 \cdot 10^7$  V/cm die Einwirkung des äußeren Feldes auf die Elektronen vernachlässigbar ist gegenüber der Wirkung des Brückenprotons auf die Elektronen [6]. Ein äußeres elektrisches Feld bewirkt die Aufhebung der Symmetrie der potentiellen Energie bezüglich der  $x$ -Koordinate. Dadurch treten eine Reihe neuer Übergänge auf, die vorher aus Symmetriegründen verboten waren.

Ein äußeres elektrisches Feld induziert in einer Wasserstoffbrücke ein Dipolmoment, aus dem die Polarisierbarkeit errechnet werden kann. Die Polarisierbarkeit von Wasserstoffbrücken in Brückenrichtung kann wesentlich höher als die bekannten Elektronenpolarisierbarkeiten sein [6]. Während für IR-Übergänge der Operator des Dipolmoments als Funktion der Kernkoordinaten verantwortlich ist, ist für Raman-Übergänge der Operator des induzierten Dipolmoments als Funktion der Kernkoordinaten heranzuziehen. Die Entstehungsursache des induzierten Dipolmoments ist bei Wasserstoffbrückenbindungen eine ganz andere als bei Molekülen mit Valenzbindungen. Ein elektrisches Feld vom Betrage  $F$  in  $x$ -Richtung bewirkt im Hamiltonoperator den Zusatz

$$F \cdot \left( \sum_i x_i^{\text{el}} - \sum_k Q_k X_k \right). \quad (4)$$

wobei  $x_i^{\text{el}}$  die  $x$ -Koordinate des  $i$ -ten Elektrons ist und  $X_k$  die  $x$ -Koordinate des  $k$ -ten Kerns ist. Aus der Lösung der Schrödingergleichung für die Elektronenbewegung erhält man das induzierte Dipolmoment der Elektronenverteilung als Funktion der Kernkoordinaten  $\dots X_k, Y_k, Z_k \dots$  und der Feldstärke  $F$  als

$$\mu_{\text{ind}}^{\text{el}}(\dots, X_k, Y_k, Z_k, \dots, F) \quad (5)$$

Für Moleküle mit Valenzbindungen ist der Einfluß von Feldern bis  $5 \cdot 10^7$  V/cm auf die Kernlagen noch vernachlässigbar, so daß (5) alleine das induzierte Dipolmoment und somit den Operator für Raman-Übergänge darstellt. Bei Wasserstoffbrückenbindungen kann jedoch die Situation genau umgekehrt sein. In den meisten Fällen von Wasserstoffbrücken kann nämlich ein elektrisches Feld die Lage der Kerne so stark verändern, daß das induzierte Dipolmoment im wesentlichen durch die Verschiebung der Kerne entsteht, so daß dann  $\mu_{\text{ind}}^{\text{el}}$  aus (5) vernachlässigbar ist [6]. Faßt man in (5) für den zweidimensionalen linearen Fall die Koordinaten  $X_1, X_2$  als Normalkoordinaten auf und separiert die Schrödingergleichung für die Kernbewegung bezüglich  $X_1$  und  $X_2$ , so lautet der Operator für die Raman-Übergänge der Schwingung längs  $X_2$

$$\mu_{\text{ind}}^1(X_2, F), \quad (6)$$

wobei über  $X_1$  bereits integriert wurde. Für die Frequenzen muß dabei natürlich  $\omega_1 \gg \omega_2$  erfüllt sein. Die Kopplung zwischen der symmetrischen und antisymmetri-

schen Schwingung ist in symmetrischen Wasserstoffbrücken so gering, daß eine Separation das induzierte Dipolmoment nicht wesentlich ändert in bezug auf eine kopplungsbehaftete Behandlung dieser beiden Schwingungsarten [7].

Zur Lösung der Schrödingergleichung für ein zweidimensionales Potential in Polynomgestalt wurde das Programm DOM 2 (Doppelminimumpotential, 2-dimensional) entwickelt. Als Ergebnisse werden Termschema, Wellenfunktionen, IR- und Raman-Übergangsintensitäten (thermisch gemittelt), induzierte Dipolmomente (thermisch gemittelt) ausgedruckt. Die Rechnungen wurden auf der Maschine CDC 6600 des Regionalen Rechenzentrums, Stuttgart durchgeführt. Wenn nicht anders vermerkt, beziehen sich thermisch gemittelte Größen auf 300 °K.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### A. Das HCl-Molekül

Das HCl-Molekül soll in dieser Arbeit nur insoweit behandelt werden, als es als Prüfung der hier angewendeten Methoden dienen soll. Einerseits eignet sich dieses Molekül infolge der umfangreichen vorliegenden Meßwerte zu einem solchen Vergleich mit errechneten Eigenschaften recht gut, andererseits muß aber berücksichtigt werden, daß mit den hier verwendeten Methoden nur "closed shell"-Zustände behandelt werden können. Die Potentialkurve und auch die Dipolmomentkurve des HCl-Moleküls werden für größere Atomabstände insofern verfälscht, als die Dissoziationsprodukte  $\text{Cl}^-$  und  $\text{H}^+$  entstehen. Für die errechnete Potentialkurve ergab sich in atomaren Einheiten

$$\Delta V = 0,20386(\Delta R_{\text{HCl}})^2 - 0,15850(\Delta R_{\text{HCl}})^3 \quad (7)$$

mit einer Gesamtenergie von  $-454,94654$  at.E. beim Gleichgewichtsabstand  $1,345 \text{ \AA}$  (Experimenteller Wert  $1,275 \text{ \AA}$  [10]). Die Dipolmomentkurve resultierte zu

$$\mu = 0,44222 - 0,04398(\Delta R_{\text{HCl}}) + 0,05087(\Delta R_{\text{HCl}})^2 \quad (8)$$

in at.E. Das Dipolmoment im Gleichgewichtszustand von  $1,12 \text{ D}$  stimmt mit dem gemessenen Wert von  $1,07 \text{ D}$  [11] sehr gut überein. Die mit Hilfe von (7) errechnete Grundschiebungsfrequenz, die 1. und 2. Oberschwingung, sowie die berechneten zugehörigen relativen Übergangsintensitäten werden in folgender Tab. 1 mit gemessenen Werten verglichen.

Sowohl die berechneten Frequenzen, als auch die relativen Übergangsintensitäten zeigen im Gang das Verhalten der gemessenen Werte. Die Intensitäten der Oberschwingungen gehen in I mit wachsender Frequenz zu langsam zurück, was durch den zu groß berechneten Term mit  $(\Delta R_{\text{HCl}})^2$  im Dipolmoment verursacht wird. Dieser zu groß berechnete Term entsteht durch das fehlerhafte Dipolmoment für große Kernabstände, das durch die Dissoziationsprodukte  $\text{Cl}^-$  und  $\text{H}^+$  verursacht wird. In II wurde die elektrische Anharmonizität vernachlässigt, das heißt, daß die Oberschwingungen alleine durch die mechanische Anharmonizität auftreten. Literaturzitate für Berechnungen am HCl-Molekül sind in [12] aufgeführt.

Tabelle 1. Berechnete und gemessene [10] Frequenzen und Übergangsintensitäten des HCl-Moleküls. I: Mit Dipolmomentoperator (8). II: Ohne elektrische Anharmonizität

	Grundschiwingung	1. Oberschiwingung	2. Oberschiwingung
Frequenz berechnet	3158	6121	8931
[cm <sup>-1</sup> ] gemessen	2886	5668	8347
Relative Intensität I	1	0,216	0,0124
Relative Intensität II	1	0,0158	0,000222
Relative Intensität gemessen	1	0,0201	0,0016

### B. Die Energieflächen

Beim Vergleich der Energieflächen für die Systeme  $H^+ \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H^+$  und  $H \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H$  in Fig. 3 stellt man zunächst fest, daß in beiden Fällen das Brückenproton ein einfaches Energieminimum vorfindet. Jedoch ist beim zuerst genannten System dieses Minimum besonders ausgeprägt, so daß der Cl...Cl-Abstand um mindestens 1 Å aufgeweitet werden muß, um für das Brückenproton ein Doppelminimumpotential zu erzwingen. Beim zweiten System ist diese Energiemulde bezüglich des Cl...Cl-Abstandes extrem flach. Bereits eine Aufweitung des Cl...Cl-Abstandes um 0,4 Å erzeugt für das Brückenproton ein Doppelminimumpotential. Die bezüglich des Cl...Cl-Abstandes flache Energiemulde des zweiten Systems läßt auf eine schwache Wasserstoffbrücke schließen, was sich auch beim Vergleich der beiden Cl...Cl-Abstände zeigt, der beim ersten System 3,109 Å und beim zweiten System 3,532 Å beträgt. Die Koeffizienten der analytischen Darstellung der potentiellen Energie sind für beide Systeme in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Koeffizienten  $a_{ki}$  der potentiellen Energie (in at. E.) und Koeffizienten  $b_{ki}$  der Dipolmomentfläche (in at. E.). Der Ursprung der Variablen  $y$  entspricht einem Cl...Cl-Abstand von 6,2 bzw. 7,0 at. E.

Koeffizienten $a_{ki}$ zu $x^k y^l$	$H^+ \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H^+$	$H \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H$
$a_{00}$	0,00790	0,00208
$a_{20}$	0,04967	0,03067
$a_{40}$	0,06458	0,07708
$a_{01}$	0,03940	0,01166
$a_{02}$	0,04022	0,01228
$a_{03}$	-0,02019	-0,00661
$a_{04}$	0,00796	0
$a_{21}$	-0,07096	-0,15335
Koeffizienten $b_{ki}$ zu $x^k y^l$		
$b_{10}$	1,60	-3,45
$b_{30}$	-0,29	0,15
$b_{11}$	0,42	-0,52

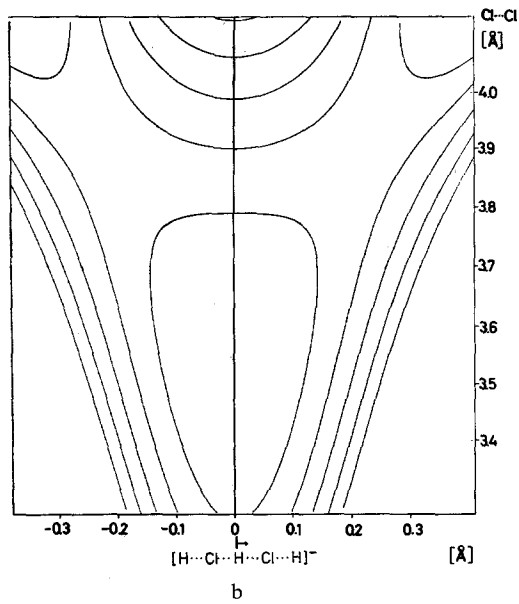
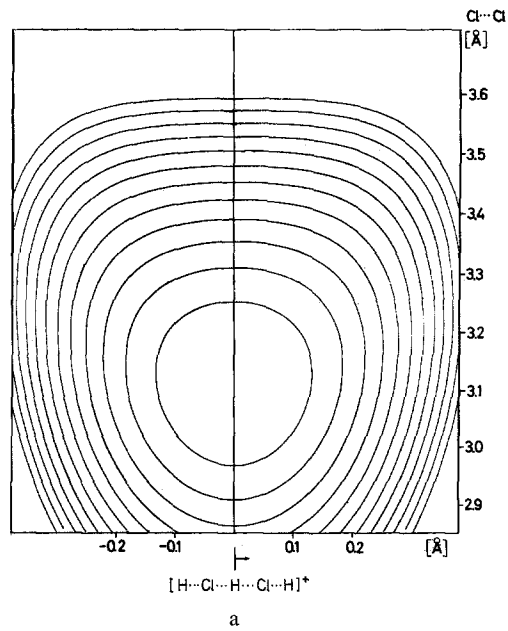
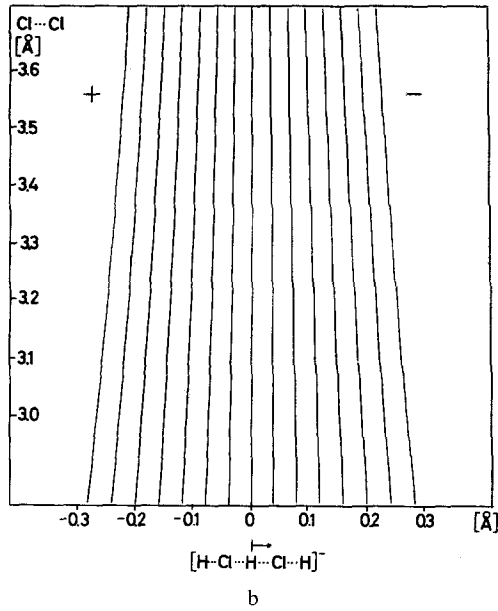
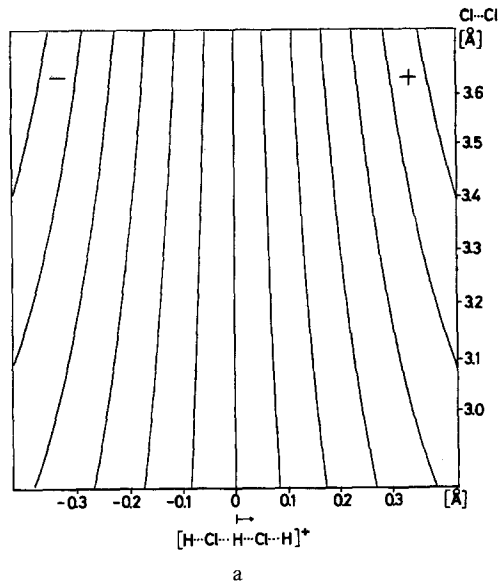


Fig. 3.a Energiefläche für das System  $\text{H}^+ \cdots \text{Cl}^- \cdots \text{H}^+ \cdots \text{Cl}^- \cdots \text{H}^+$ . b Energiefläche für das System  $\text{H} \cdots \text{Cl}^- \cdots \text{H}^+ \cdots \text{Cl}^- \cdots \text{H}$





f. a Dipolmomentfläche für das System  $H^+ \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H^+$ . b Dipolmomentfläche für das System  $H \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H$

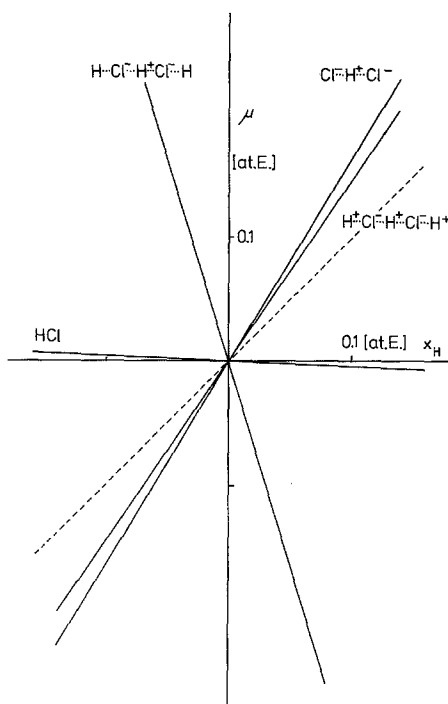


Fig. 5. Dipolmomentkurven in Abhängigkeit von der Protonbewegung. (Für HCl entspricht  $x_H=0$  dem berechneten Gleichgewichtsabstand; die Dipolmomentkurve für HCl ist um 0.441 at.E. nach unten verschoben). (---) Dipolmomentgerade für das nackte Proton

### C. Die Dipolmomentflächen

Die Dipolmomentflächen der beiden Wasserstoffbrücken haben die gemeinsame Eigenschaft, daß das Dipolmoment nicht nur von der Lage des Brückenprotons, sondern auch vom Cl...Cl-Abstand abhängt (Fig. 4). Für kleine Auslenkungen des Brückenprotons aus der Gleichgewichtslage ändert sich das Dipolmoment in beiden Fällen nahezu linear. Ein Vergleich in Fig. 4 und in Tab. 2 zeigt aber, daß einerseits die Vorzeichen der Dipolmomente für gleiche Protonauslenkung in den beiden H-Brücken verschieden sind und daß andererseits die Anstiege der Dipolmomentgeraden dem Betrage nach wesentlich größer als 1 sind. Dies besagt, daß das Dipolmoment hier nicht alleine durch die Protonladung verursacht wird (dieser Fall entspricht der gestrichelt gezeichneten Geraden in Fig. 5), sondern daß in der einen Brücke bei der Auslenkung des Protons die Elektronen in die entgegengesetzte Richtung verschoben werden, während bei der anderen H-Brücke die Elektronen mit dem Proton mitgeführt werden.

### D. Die Elektronendichten

Diese Elektronenverschiebungen, durch das Brückenproton verursacht, werden in Fig. 6 deutlich, wo die Elektronendichte entlang der Achse der Wasserstoff-

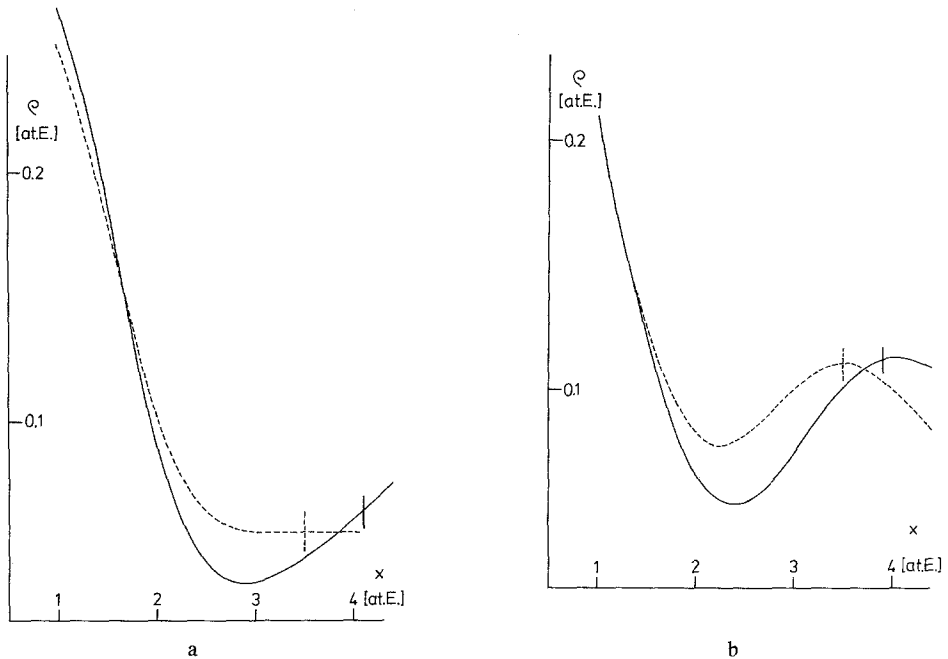


Fig. 6. a Elektronendichten längs der H-Brückenbindung im System  $H^+ \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H^+$ . Die Cl-Atome liegen bei  $x=0$  und  $x=7$  at.E. (---) Brückenproton bei  $x=3.5$  at.E. (—) Brückenproton bei  $x=4.1$  at.E. b Elektronendichten längs der H-Brückenbindung im System  $H \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H$ . Die Atome liegen bei  $x=0$  und  $x=7$  at.E. (---) Brückenproton bei  $x=3.5$  at.E. (—) Brückenproton bei  $x=3.9$  at.E.

brücke aufgetragen ist. In beiden Fällen liegen die Cl-Atome bei  $x=0$  und  $x=7$  at.E. Die gestrichelten Kurven stellen die Elektronendichten längs der Brückenachse dar, wobei sich das Brückenproton jeweils in der Mitte zwischen den beiden Cl-Atomen befindet (3,5 at.E.). Die durchgehenden Kurven geben den Verlauf der Elektronendichte wieder, wenn das Proton um 0,6 beziehungsweise um 0,4 at.E. nach rechts ausgelenkt wird. Im Falle des Systems  $H^+ \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H^+$  werden die gegen das Proton sich bewegenden Elektronen in Fig. 6 besonders deutlich dargestellt. Wird das Proton aus der Wasserstoffbrückenmitte heraus nach rechts ausgelenkt, so zieht das bei  $x=0$  befindliche Cl-Atom Elektronen zurück, so daß im Bereich von 2 bis 4 at.E. die Elektronendichte abnimmt, während sie im Bereich von weniger als 2 at.E. zunimmt. Das bei  $x=7$  at.E. befindliche zweite Cl-Atom schiebt dem sich nähernden Proton Elektronen entgegen, was durch den Dichteanstieg im Bereich von mehr als 4 at.E. ersichtlich ist.

Im System  $H \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H$  bewegen sich die Elektronen in gleicher Richtung wie das Proton.

#### E. Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf Wasserstoffbrücken

Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf ein Elektronensystem (Atom, Molekül) ist seit der Entdeckung des Stark-Effekts (1913) bekannt. Als Ergebnis

einer Störungsrechnung 2. Ordnung erhält man für die Verschiebung zweier nicht entarteter Terme mit den Energien  $E_i$  und  $E_j$  mit  $E_i > E_j$  und für hinreichend kleine Felder  $F$

$$\Delta E_{ij} = \pm \frac{\mu_{ij}^2 F^2}{|E_i - E_j|}. \quad (9)$$

Dabei gilt für  $\Delta E_i$  das Plus-Zeichen und für  $\Delta E_j$  das Minus-Zeichen;  $\mu_{ij}$  ist das Dipolübergangsmoment der Zustände  $i$  und  $j$  und  $F$  ist die elektrische Feldstärke. Die Bedeutung des Stark-Effekts ist für die meisten Systeme wegen der Kleinheit des Effekts gering. Aus Gl. (9) folgt jedoch, daß für Protonenzustände in Wasserstoffbrücken der Stark-Effekt eine dominierende Rolle spielen kann, weil für die beiden tiefsten Protonenzustände 0 und 1  $|E_1 - E_0|$  klein ist im Vergleich zu den Schwingungszuständen von Molekülen und weil das Übergangsmoment  $\mu_{01}$  für Protonenzustände wesentlich größer sein kann als für Schwingungszustände von Molekülen, wie dies beispielsweise im  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  der Fall ist [6]. Der Einfluß eines elektrischen Feldes auf eine Wasserstoffbrücke ist aus zweierlei Gründen von Bedeutung: Durch ein äußeres elektrisches Feld lassen sich einerseits die Polarisierbarkeitstensoren der Brücken bestimmen, die ausschlaggebend für die Raman-Aktivität sind. Andererseits läßt sich die Feldabhängigkeit der IR- und Raman-Spektren diskutieren.

### 1. Die Termschemata

In der Fig. 7 sind die Termschemata als Funktion der elektrischen Feldstärke dargestellt. In beiden Fällen ist die Frequenz der asymmetrischen Schwingung groß gegen die Frequenz der symmetrischen Schwingung. Berücksichtigt man für die symmetrische Schwingung jeweils die vier tiefsten Terme, so treten selbst bei Feldern von  $5 \cdot 10^7$  V/cm noch keine Termüberschneidungen auf. Im gesamten Feldbereich können deshalb den Termen Quantenzahlentupel zugeordnet werden. Die erste Quantenzahl bezieht sich dabei auf die asymmetrische Schwingung, während die zweite Quantenzahl den symmetrischen Schwingungszustand kennzeichnet. Das System  $\text{H} \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}$  hat im Verhältnis zu dem anderen System bezüglich der Brückenprotonbewegung die stärkere Dipolmomentänderung und somit das größere Dipolübergangsmoment, was nach (9) eine stärkere Feldeinwirkung auf die Terme verursacht. Demnach sind im System  $\text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+$  keine merklichen feldverursachten Frequenzverschiebungen zu erwarten. Im System  $\text{H} \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}$  dagegen bewirkt das elektrische Feld Frequenzänderungen, deren Auswirkungen auf das IR-Spektrum aber erst durch die Berechnung der Übergangsintensitäten ersichtlich werden.

Bei der Betrachtung der symmetrischen Schwingungszustände des Systems  $\text{H} \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}$  fällt auf, daß die Termdifferenzen  $n k + 1 - n k$  für steigende  $k$  zunehmen, obwohl die hier berücksichtigte mechanische Anharmonizität einen umgekehrten Verlauf liefern müßte. Auf Grund des Gliedes  $a_{21} x^2 y$  in der potentiellen Energie kann jedoch die Kopplung über die Anharmonizität  $a_{03} y^3 + a_{04} y^4$  dominieren. In der Energiematrix treten Beiträge der Gestalt

$$\langle n k | x^2 y | n k + 1 \rangle \sim \sqrt{k + 1}$$

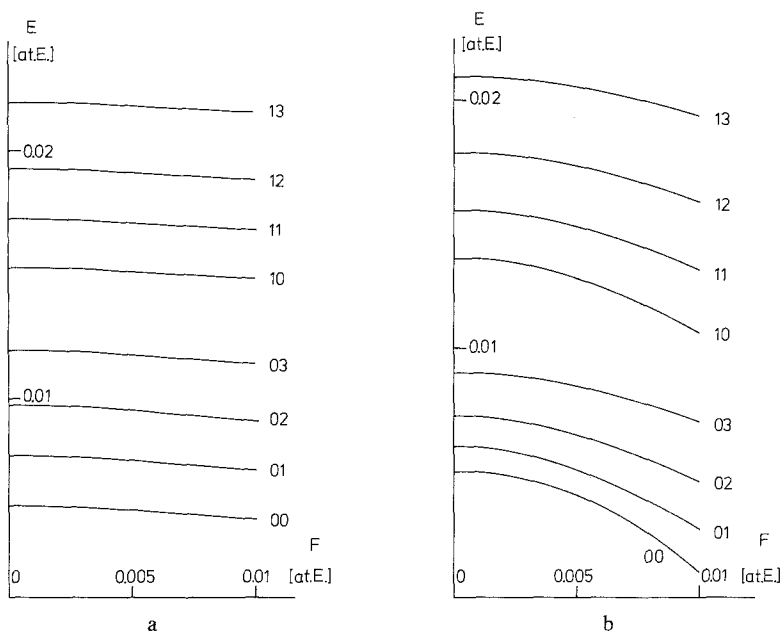


Fig. 7. a Termschema für das System  $H^+ \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H^+$ . Die erste Quantenzahl bezieht sich auf die asymmetrische Schwingung, die zweite Quantenzahl bezieht sich auf die symmetrische Schwingung. b Termschema für das System  $H \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H$

auf, die für steigendes  $k$  wachsen. Simuliert man eine Energiematrix, in der die Diagonalglieder proportional  $k$  sind und die Nichtdiagonalglieder benachbarter Indizes proportional  $\sqrt{k+1}$  gehen, so kann der Termverlauf in Fig. 7b wiedergegeben werden.

Die Entwicklungskoeffizienten der Schwingungszustände zeigen, daß die Begriffe „symmetrische“ und „asymmetrische“ Schwingung, die nur in der harmonischen Näherung streng gültig sind, nicht mehr ganz zutreffend sind. Trotzdem lassen sich auf Grund dominierender Entwicklungskoeffizienten diese Begriffe noch sinnvoll anwenden.

## 2. IR-Übergänge

Wie schon auf Grund des Termschemas zu erwarten ist, gibt es im System  $H^+ \dots Cl^- \dots H^+ \dots Cl^- \dots H^+$  nur einen intensiven Dipolübergang, nämlich den fundamentalen Übergang 00–10, der bei  $2098 \text{ cm}^{-1}$  liegt (Fig. 8a). Wächst das elektrische Feld auf  $5 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$  an, so verschiebt sich die Frequenz des Übergangs nur geringfügig nach  $2133 \text{ cm}^{-1}$ , wobei sich die Intensität kaum ändert. Die Intensität des fundamentalen Dipolüberganges ist temperaturabhängig, was jedoch im Experiment nicht beobachtet werden kann, weil im selben Maße, wie die Intensität des Überganges 00–10 mit wachsender Temperatur sinkt, die Intensität des Überganges 01–11 steigt.

Im System  $H...Cl^-...H^+...Cl^-...H$  treten eine ganze Reihe intensiver Dipolübergänge auf (Fig. 8b). Dominierend ist wieder der fundamentale Übergang 00–10, der aber im Vergleich zum vorhergehenden Fall eine viermal stärkere Intensität hat und sich bei einem Feld von  $5 \cdot 10^7$  V/cm von  $1879\text{ cm}^{-1}$  nach  $2100\text{ cm}^{-1}$  verschiebt, wobei dieser Übergang noch intensiver wird. Gleichzeitig gibt es intensive kopplungsbedingte Übergänge, die mit steigender Feldstärke an Intensität verlieren. Alle Übergangintensitäten sind stark temperaturabhängig. Der verschiedene Gang der Intensitäten mit der Temperatur wirkt auch hier ausgleichend, so daß insgesamt keine merkliche Temperaturabhängigkeit vorliegt. Bei einer Variation der elektrischen Feldstärke von 0 bis  $5 \cdot 10^7$  V/cm überstreichen die Übergänge einen Frequenzbereich von  $1600\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ . Die Frequenzen und Übergangintensitäten in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und von der Temperatur sind in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3a. Frequenzen  $\nu_{ij}$  und relative Absorptionsintensitäten  $I_{ij}$  für das System  $H^+...Cl^-...H^+...Cl^-...H^+$ . (I: Fundamentale Übergänge der asymmetrischen Schwingung; II: Kopplungsbedingte Übergänge)

Übergang	$F=0$					$F=5,14 \cdot 10^7$ V/cm					
	$\nu_{ij}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$I_{ij}$ 100 °K	200 °K	300 °K	400 °K	$\nu_{ij}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$I_{ij}$ 100 °K	200 °K	300 °K	400 °K	
I	00–10	2098	545	523	481	435	2133	544	522	478	433
	01–11	2089	1	21	55	85	2124	1	22	57	87
	02–12	2095	0	1	7	17	2134	0	1	7	18
	03–13	2193	0	0	1	3	2228	0	0	1	3
II	00–11	2531	11	10	9	8	2562	9	8	8	7

Tabelle 3b. Frequenzen  $\nu_{ij}$  und relative Absorptionsintensitäten  $I_{ij}$  für das System  $H...Cl^-...H^+...Cl^-...H$ . (I: Fundamentale Übergänge der asymmetrischen Schwingung; II: Kopplungsbedingte Übergänge; III: Übergänge der symmetrischen Schwingung)

Übergang	$F=0$					$F=5,14 \cdot 10^7$ V/cm					
	$\nu_{ij}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$I_{ij}$ 100 °K	200 °K	300 °K	400 °K	$\nu_{ij}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$I_{ij}$ 100 °K	200 °K	300 °K	400 °K	
I	00–10	1879	1881	1585	1342	1172	2100	2938	2755	2478	2222
	01–11	2083	54	222	319	362	2285	13	175	385	541
	02–12	2325	2	49	132	206	2474	0	9	51	117
	03–13	2620	0	4	27	66	2704	0	0	4	17
II	00–11	2303	948	799	676	591	2659	45	42	38	34
	00–12	2809	37	31	26	23	3263	0	0	0	0
	01–10	1658	41	169	243	276	1725	0	4	8	11
	01–12	2589	25	101	145	165	2888	0	5	12	17
	02–10	1394	0	3	8	13	1310	0	0	0	0
	02–11	1818	1	15	40	63	1870	0	0	2	5
	02–13	3001	0	5	12	19	3236	0	0	1	2
III	00–01	221	0	0	0	0	375	17	16	14	13
	00–02	485	0	0	0	0	789	4	4	3	3
	00–03	866	0	0	0	0	1322	2	2	2	1

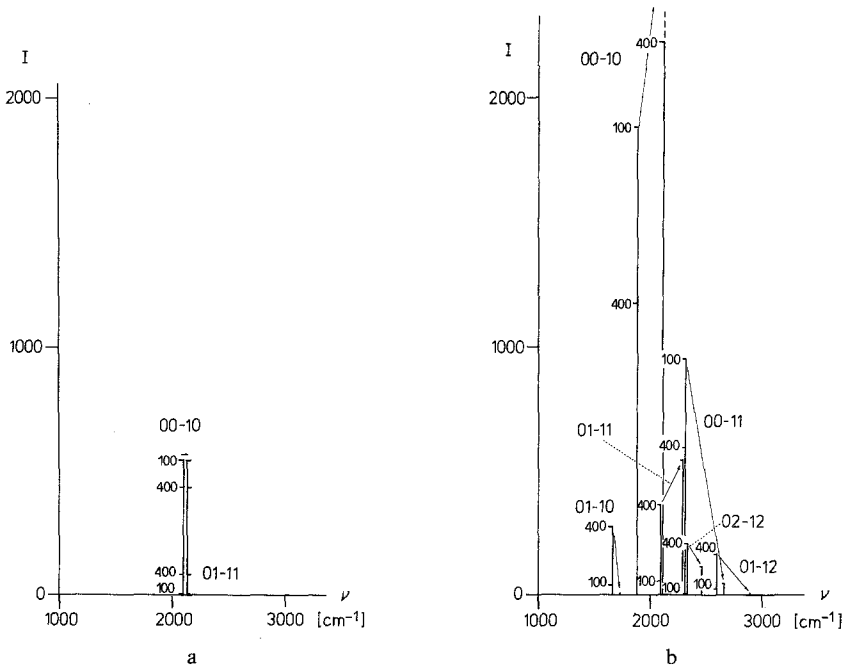


Fig. 8. a Relative Absorptionsintensitäten  $I_{ij}$  der IR-Übergänge im System  $\text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+$  für die Feldstärken 0 und  $5,14 \cdot 10^7$  V/cm (0.01 at.E.) – durch Pfeile gekennzeichnet – für die Temperaturen 100 und 400 °K. b Relative Absorptionsintensitäten  $I_{ij}$  der IR-Übergänge im System  $\text{H} \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}$  für die Feldstärken 0 und  $5,14 \cdot 10^7$  V/cm (0.01 at.E.) – durch Pfeile gekennzeichnet – für die Temperaturen 100 und 400 °K

### 3. Raman-Übergänge

Der Raman-Effekt war bis jetzt für quantenchemische Berechnungen unzugänglich. Der Grund dafür ist darin zu sehen, daß neben einer Energiefläche für die Kernbewegung die Polarisierbarkeitstensorfläche zur Berechnung der Schwingungs-Raman-Übergänge nötig ist, was eine große Anzahl von Einzelrechnungen zur Folge hätte.

Für symmetrische Wasserstoffbrücken der Form  $\text{A} \dots \text{H} \dots \text{A}$  sind die Schwingungs-Raman-Übergänge zur direkten Bestimmung der Frequenzen der symmetrischen Schwingung von Bedeutung, da diese Schwingungen keine IR-Aktivität aufweisen. Unter gewissen Bedingungen ist es möglich, für Wasserstoffbrückensysteme Schwingungs-Raman-Übergänge mit minimalem rechnerischen Aufwand zu bestimmen. Diese Bedingungen lauten:

1. Der Polarisierbarkeitstensor hat extreme Excentrizität, das heißt, die Polarisierbarkeit in Brückenrichtung ist dominierend.

2. Die Separation der Schrödingergleichung bezüglich der symmetrischen und der asymmetrischen linearen Schwingung ist wegen  $\omega_a \gg \omega_s$  möglich und wirkt sich nicht wesentlich auf das induzierte Dipolmoment aus.

Beide Bedingungen sind bei den hier behandelten Fällen erfüllt. Die Bedingung 1 besagt, daß während der Schwingung die Form des Polarisierbarkeits-

tensors erhalten bleibt, so daß die eindimensionale Behandlung der Raman-Übergänge möglich ist. Die Bedingung 2 gestattet es, die symmetrische Schwingung ungekoppelt mit der Protonbewegung zu behandeln und für verschiedene A...A-Abstände die Polarisierbarkeit zu berechnen. Die Polarisierbarkeit kann bei Wasserstoffbrücken bezüglich des A...A-Abstandes stark variieren, was eine extrem starke Schwingungs-Raman-Aktivität zur Folge hat [6]. Die Frequenzen der  $\text{Cl}^- \dots \text{Cl}^-$  Schwingungen, sowie die zugehörigen relativen Ramanintensitäten sind in Tab. 4 aufgeführt. Die Frequenzen I, die mit Hilfe eines eindimensionalen Potentials bestimmt wurden, zeigen den erwarteten Gang, der durch die Anharmonizität  $a_{03}y^3$  bedingt ist. Die Frequenzen II wurden unter Berücksichtigung der Ankopplung der asymmetrischen Schwingung berechnet, wobei der Term  $a_{21}x^2y$  in der potentiellen Energie Frequenzänderungen bezüglich der eindimensionalen Behandlung hervorruft, was in 1. bereits diskutiert wurde. Für das System  $\text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+$ , beziehungsweise für  $\text{H} \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}$ , wurden die Polarisierbarkeitsoperatoren (6) zur Berechnung der Raman-Intensitäten verwendet, die nach Division durch  $F$  im einzelnen folgende Gestalt haben:

$$\alpha(y) = 11,840 + 16,475 y + 11,625 y^2$$

beziehungsweise

$$-\alpha(y) = 54,970 + 108,450 y + 153,750 y^2.$$

Die Variable  $y$  bedeutet die Änderung des  $\text{Cl}^- \dots \text{Cl}^-$ -Abstandes bezüglich der Gleichgewichtslage, wobei atomare Einheiten zu verwenden sind.

Die Intensitäten sind auf die Grundschiwingung des ersten Systems bezogen. Beim Vergleich der relativen Intensitäten für die beiden Wasserstoffbrückensysteme fällt auf, daß die hohe Polarisierbarkeit in Brückenrichtung eine hohe Raman-Aktivität bewirkt. Die Polarisierbarkeit des ersten Systems ist von der Größenordnung der üblichen Elektronenpolarisierbarkeiten, so daß der Tab. 4 entnommen werden kann, daß bei symmetrischen Wasserstoffbrückensystemen die Raman-Aktivität der symmetrischen Schwingung um zwei Zehnerpotenzen stärker sein kann als bei Molekülen mit ausgeprägten Valenzbindungen.

Tabelle 4. Frequenzen und relative Raman-Intensitäten der  $\text{Cl}^- \dots \text{Cl}^-$ -Schwingungen (I: eindimensionale Behandlung; II: zweidimensionale Behandlung)

$\text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+$			
	Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Relat. Raman-Intens.
Grundschiwingung	447		1,0
1. Oberschiwingung	892		0,07889
2. Oberschiwingung	1336		0,00178
$\text{H} \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}^+ \dots \text{Cl}^- \dots \text{H}$			
	Frequenz [ $\text{cm}^{-1}$ ]		Relat. Raman-Intens.
	I	II	
Grundschiwingung	237	221	5,14968
1. Oberschiwingung	473	485	4,79458
2. Oberschiwingung	707	866	0,22878



#### 4. Vergleich mit dem Experiment

Wie bereits in der Einführung erwähnt, beobachtet man bei wäßriger Imidazol-lösung für einen Protonierungsgrad von über 100% ein IR-Kontinuum von 2600 cm<sup>-1</sup> bis zu den kleinsten beobachtbaren Frequenzen (Fig. 1)<sup>2</sup>. Das System H...Cl<sup>-</sup>...H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup>...H besitzt nach den hier diskutierten Rechenergebnissen ein IR-Kontinuum zwischen 2700 und 1600 cm<sup>-1</sup>. Beim Vergleich von Fig. 8b und Fig. 1 stellt man fest, daß mit dem in dieser Arbeit verwendeten Mechanismus das IR-Kontinuum offensichtlich erklärt und auch quantitativ beschrieben werden kann. Die wesentlichen Gesichtspunkte sollen noch einmal genannt werden:

1. Die Modellsubstanz H...Cl<sup>-</sup>...H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup>...H eignet sich gut zur Beschreibung der Vorgänge in wäßriger Imidazol-lösung bei über 100% Protonierung, wenn man sich auf den IR-Kontinuumsbereich 2700–1600 cm<sup>-1</sup> beschränkt, der nach Fig. 1 als besonders glatt verlaufende Intensitätskurve auffällt.

2. Zur Beschreibung des IR-Kontinuums für den in 1. genannten Bereich reicht eine zweidimensionale Behandlung aus, wobei die Kopplung der symmetrischen und der asymmetrischen Brückenschwingung Ursache für das Auftreten zahlreicher IR-Übergänge ist.

3. Mitentscheidend für das Zustandekommen eines IR-Kontinuums ist ein gewisser Feldstärkebereich, der durch die Ionenfelder der Umgebung verursacht wird.

Der Verlauf der Intensitätskurven in Fig. 1<sup>2</sup> ist im Bereich kleinerer Frequenzen als 1600 cm<sup>-1</sup> auffallend strukturiert. Diese Banden rühren von Schwingungen benachbarter Systeme her, die mit denen der H-Brücke mehr oder weniger stark gekoppelt sind. Beispielsweise liegt bei 1588 cm<sup>-1</sup> eine Ringschwingung des Imidazolringes, während bei 1180 cm<sup>-1</sup> die NH-Winkelschwingung in Ringebene liegt [2]. Der Intensitätsverlauf in diesem Frequenzbereich ist allerdings

Tabelle 5. Berechnete Eigenschaften von HCl und von Cl<sup>-</sup>...H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup>-Brücken (gemessene Werte in Klammern)

HCl		H <sup>+</sup> ...Cl <sup>-</sup> ...H <sup>+</sup> ... ...Cl <sup>-</sup> ...H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup> ...H <sup>+</sup> ...Cl <sup>-</sup>	H...Cl <sup>-</sup> ...H <sup>+</sup> ... ...Cl <sup>-</sup> ...H	Cl <sup>-</sup> ...H <sup>+</sup> ...Cl <sup>-</sup> in Kristallen [13]
H-Cl: 1,345 (1,275)	Cl <sup>-</sup> ...Cl <sup>-</sup> [Å]	3,109	3,155	3,532	(3,16)
ω: 3158 (2886)	ω <sub>s</sub> ω <sub>a</sub> ω <sub>b</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	447 2098	483 2133 1061	221 1879	(210–240) (730–1660) (1050–1185)
2635,536 0,141	ρ <sub>Cl</sub> ρ <sub>H</sub> [at.E.]	2634,368 0,073	2634,574 0,080	2636,420 0,110	
	α <sub>0</sub> [10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup> ]	1,89	2,21	11,30	
μ: 1,12 D (1,07)					

<sup>2</sup> Siehe Fußnote 1.

schon vor der Ausbildung symmetrischer Cl<sup>-</sup>...H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup>-Brücken deutlich erkennbar und ist deshalb für den Nachweis dieser H-Brücken unbedeutend.

Zum Vergleich der berechneten Eigenschaften der Cl<sup>-</sup>...H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup>-Brücken mit Messungen am Kristall sind die wichtigsten Ergebnisse in Tab. 5 zusammengefaßt. Neben dem bereits erwähnten System H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup>...H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup>...H<sup>+</sup> wurde auch noch die freie Cl<sup>-</sup>...H<sup>+</sup>...Cl<sup>-</sup>-Brücke berechnet. Auffallend ist die Ähnlichkeit der berechneten Eigenschaften dieser beiden Systeme. Vergleicht man die berechneten Eigenschaften mit an Kristallen gemessenen Werten, so stellt man nur für den Cl<sup>-</sup>...Cl<sup>-</sup>-Abstand und für die Winkelschwingung  $\omega_b$  gute Übereinstimmung fest [13]. Für die anderen beiden Eigenschwingungen ist ein Vergleich nicht gerechtfertigt, denn einerseits hängt insbesondere die Frequenz der asymmetrischen Schwingung stark von der Art der Kationen des Kristalls ab, während für die symmetrische Schwingung nur in Einzelfällen eine IR-Aktivität beobachtet werden kann, was dann auf eine unsymmetrische Lage des Brückenprotons schließen läßt.

### Literatur

1. Seßler, W., Zundel, G.: Z. physik. Chem. **79**, 180 (1972).
2. Zundel, G., Muehlinghaus, J.: Z. Naturforsch. **26b**, 546 (1971).
3. Swanstrøm, P., Janoschek, R., Preuß, H.: Int. J. quant. Chemistry **III**, 115 (1969).
4. Janoschek, R., Dierksen, G., Preuß, H.: Int. J. quant. Chemistry **II**, 159 (1968).
5. Ibers, J. A.: J. chem. Physics **41**, 25 (1964).
6. Janoschek, R., Weidemann, E. G., Pfeiffer, H., Zundel, G.: J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2387 (1972).
7. Janoschek, R., Weidemann, E. G., Zundel, G.: Trans. Faraday Soc. (im Druck).
8. Bertie, J. E., Millen, D. J.: J. chem. Soc. 514 (1965).
9. Singh, T. R., Wood, J. L.: J. chem. Physics **48**, 4567 (1968).
10. Herzberg, G.: Spectra of diatomic molecules. New York: D. van Nostrand Comp. 1961.
11. McClellan, A. L.: Tables of experimental dipole moments. San Francisco: Freeman and Co. 1963.
12. Richards, W. G., Walker, T. E. H., Hinkley, R. K.: A bibliography of *ab initio* molecular wave functions. Oxford Science Research Papers 1971.
13. Nibler, J. W., Pimentel, G. C.: J. chem. Physics **47**, 710 (1967).

Dr. R. Janoschek  
Institut für Theoretische Chemie  
der Universität Stuttgart  
D-7000 Stuttgart 1  
Relenbergstr. 32  
Bundesrepublik Deutschland