

## Zur Berechnung des Behinderungspotentials der inneren Rotation von Wasserstoffperoxid

L. ZÜLICHE und H.-J. SPANGENBERG

Institut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

Eingegangen am 23. Februar/6. April 1966

Auf der Grundlage des Hellmann-Feynman-Theorems wird das Behinderungspotential der inneren Rotation von  $\text{H}_2\text{O}_2$  berechnet unter Verwendung einer genäherten Elektronendichteverteilung, in welcher zweizentrierte Bond-Orbitale die Bindungselektronen und  $sp^3$ -Hybride die einsamen Elektronenpaare beschreiben. Eine dreitermige Fourier-Approximation des erhaltenen Potentialverlaufs hat die Gestalt:

$$U(\tau) = \text{const.} + 5,248 \cdot \cos \tau + 2,592 \cdot \cos 2 \tau + 0,142 \cdot \cos 3 \tau \text{ [kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{]}.$$

Für die Potentialschwellen  $U_{\text{cis}}$  und  $U_{\text{trans}}$  ergeben sich 11,76 bzw. 0,98 kcal  $\cdot$  Mol $^{-1}$ , dem Minimum der Potentialkurve entspricht ein Torsionswinkel von 120,5°.

On calcule à l'aide du théorème de Hellmann Feynman le potentiel de rotation interne de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La distribution de charge électronique de la liaison OH nécessaire pour ce calcul est représentée par une fonction de liaison à 2 centres tirée d'un calcul d'orbitales de liaison de l'eau. Le développement en série de Fourier du potentiel donne:

$$U(\tau) = 3.780 + 5.248 \cos \tau + 2.592 \cos 2 \tau + 0.142 \cos 3 \tau \text{ [kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}\text{]}.$$

Pour les barrières de potentiel on obtient les valeurs  $U_{\text{cis}} = 11.76$  et  $U_{\text{trans}} = 0.98$  kcal/Mole; l'angle d'équilibre est trouvé égal à 120° 5.

Using the Hellmann-Feynman-theorem the potential of internal rotation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  is calculated, the electronic charge distribution being represented by two-center bond orbitals and  $sp^3$  hybrid orbitals (for the lone pairs). Developing the calculated potential in a Fourier series leads to the above-mentioned formula. The potential barriers are 11.76 and 0.98 kcal/Mole, the angle of twist of equilibrium is 120.5°.

### 1. Einleitung

Wasserstoffperoxid ist das einfachste Molekül mit behinderter innerer Rotation; die Bestimmung des entsprechenden Potentials  $U(\tau)$  ( $\tau$  = Dihedralwinkel) ist seit über dreißig Jahren Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Man gelangte zu der Ansicht, daß die Potentialkurve zwei verschieden hohe Potentialschwellen aufweist und daß die stabilste Konformation des Moleküls nicht die trans-Form (mit  $\tau = \pi$ ) ist. Während über diese qualitativen Befunde weitgehende Einigkeit herrschte, wurden für die Höhen der cis- und der trans-Schwelle und für den Wert des dem Potentialminimum entsprechenden Verdrehungswinkels sehr unterschiedliche Angaben publiziert [1, 5, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 16, 17].

Die große Streuung der in den bisherigen experimentellen und theoretischen Arbeiten ermittelten Potentialparameter läßt eine erneute, konsequente theoretische Untersuchung des Problems als wünschenswert erscheinen.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Auswahl der Methode

Eine strenge quantenmechanische Behandlung der behinderten inneren Rotation in Molekülen erfordert in der Born-Oppenheimer-Näherung die Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Elektronenbewegung mit der durch die jeweilige Drehlage bestimmten Kernanordnung als Parameter. Da die für die Behinderung der inneren Rotation maßgeblichen Potentialdifferenzen von der Größenordnung einiger Kilokalorien pro Mol (und damit um mehr als eine Größenordnung kleiner als Bindungsenergien) sind, muß die Genauigkeit, mit der die Energie-Eigenwerte der Schrödinger-Gleichung berechnet werden, sehr hoch sein.

Für ein molekulares System mit 18 Elektronen, wie es das Wasserstoffperoxid darstellt, ist die Durchführung einer strengen Rechnung ab initio (etwa mit einem SCF-LCAO-MO-Ansatz) ein außerordentlich aufwendiges Unternehmen; zudem werden sich die Ergebnisse wegen der Kompliziertheit der bei guten Näherungen resultierenden Wellenfunktionen schwer interpretieren und kaum verallgemeinern lassen — in dem Sinne, daß sie keine anschauliche Erklärung für die Natur der Rotationsbehinderung liefern und Schlüsse auf andere molekulare Systeme nicht zulassen.

In jüngster Zeit wurde versucht, zur theoretischen Ermittlung von Behinderungspotentialen der inneren Rotation das Hellmann-Feynman-Theorem [6] zu benutzen [19], weiterhin fand PARR [15] ein für solche und ähnliche Problemstellungen geeignetes „integrales Hellmann-Feynman-Theorem“. Diese Theoreme liefern in der Born-Oppenheimer-Näherung einen Zusammenhang zwischen Änderungen der Kerngeometrie eines molekularen Systems und den damit verbundenen Änderungen der Gesamtenergie, für ihre praktische Anwendung ist die Kenntnis der molekularen Elektronendichteverteilung und deren Abhängigkeit von den Kerngeometrie-Parametern bzw. die Kenntnis einer Übergangsdichteverteilung erforderlich — hingegen wird die Elektronenpaardichteverteilung nicht benötigt, da keine Elektron-Elektron-Wechselwirkungsterme auftreten. Die Durchführung der Rechnung gestaltet sich gegenüber der oben skizzierten wellenmechanischen Behandlung wesentlich einfacher; das Hauptproblem besteht in der Ermittlung einer genügend genauen Näherung für die molekulare Elektronendichte bzw. -übergangsdichte (vgl. [14]).

Im folgenden wird das Behinderungspotential für die innere Rotation des Wasserstoffperoxidmoleküls auf der Grundlage des Hellmann-Feynman-Theorems unter Benutzung eines einfachen Ansatzes für die Elektronendichteverteilung berechnet.

### 2.2. Hellmann-Feynman-Theorem und behinderte innere Rotation

Bei einem Molekül mit einem Freiheitsgrad der inneren Rotation wird die Kernkonfiguration durch einen Winkel  $\tau$  bestimmt, der die innere Verdrehung kennzeichnet; wir setzen voraus, daß die Kerngerüste der gegeneinander drehbaren Gruppen in sich starr bleiben und daß sich auch die Abstände der auf der Drehachse gelegenen Kerne nicht ändern (semi-rigid model). Für ein solches System ergibt sich aus dem Hellmann-Feynman-Theorem nach Integration über

den Winkel  $\tau$  die Potentialfunktion  $U(\tau)$  (vgl. [19]) zu\*:

$$U(\tau) = U(\tau_0) + \Delta \left[ \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta=1}^N \sum_{\beta=1}^N Z_{\alpha} Z_{\beta} \cdot R_{\alpha\beta}^{-1} \right] - \int_{\tau_0}^{\tau} d\tau' \int dv \cdot \varrho(\mathbf{r}; \tau') \frac{\partial}{\partial \tau'} \left[ \sum_{\alpha=1}^N Z_{\alpha} r_{\alpha}^{-1} \right]; \quad (1)$$

hierbei ist  $R_{\alpha\beta}$  der Abstand der Kerne  $\alpha$  und  $\beta$  (Kernladungszahlen  $Z_{\alpha}$  bzw.  $Z_{\beta}$ ),  $r_{\alpha}$  bezeichnet den Betrag des vom  $\alpha$ -ten Kern aus gemessenen Radiusvektors, und  $\varrho(\mathbf{r}; \tau)$  ist die Ortsdichteverteilung der Elektronenhülle.

### 3. Berechnung des Behinderungspotentials für die innere Rotation des Wasserstoffperoxidmoleküls

#### 3.1. Kerngeometrie und Elektronendichteverteilung für das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Molekül

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Rechnungen wurden Kerngeometrie-Parameter verwendet, die REDINGTON u. a. [17] anhand einer Analyse der IR-spektroskopisch bestimmten Rotationskonstanten des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls ermittelten (s. Abb. 1):

O-H-Kernabstand	$d = 0,950 \text{ \AA}$	
O-O-Kernabstand	$D = 1,475 \text{ \AA}$	
OOH-Bindungswinkel	$\gamma = 95^{\circ}$	$(94,8^{\circ} \pm 2,0^{\circ} [17])$ .

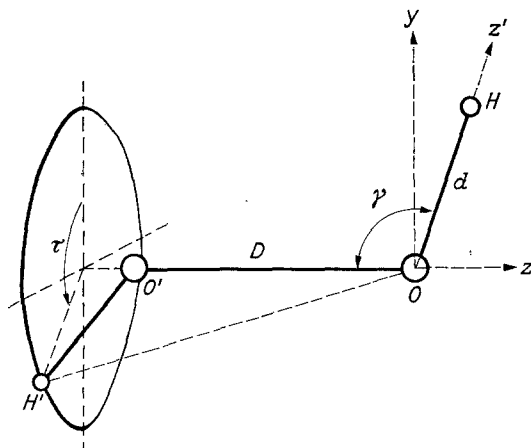


Abb. 1. Kerngerüst und Koordinatensysteme

Wird das Molekül in einer Eindeterminanten-Näherung durch einen Satz lokalisierter orthogonaler und im Grundzustand jeweils doppelt besetzter Einelektronenfunktionen  $\psi_k$  ( $k = 1, 2, \dots, 9$ ) beschrieben (etwa durch „lokalisierte SCF-MO“ [4]), so setzt sich die Elektronendichte additiv aus den einzelnen Anteilen für die Funktionen  $\psi_k$  zusammen:

$$\varrho(\mathbf{r}; \tau) = 2 \sum_k \psi_k^2, \quad (2)$$

\* Für eine von  $\tau$  abhängige Größe  $A$  bedeutet im folgenden  $\Delta A \equiv A(\tau) - A(\tau_0)$ .

d. h. aus den Anteilen der beiden inneren Elektronenpaare, einem Anteil für diejenigen zwei Elektronen, die die Bindung zwischen den O-Atomen bewirken, den Anteilen der beiden einsamen Elektronenpaare an jedem der O-Atome und den Anteilen für die O-H-Bindungen.

Zur strengen Ermittlung der  $\psi_k$  wäre die Durchführung einer SCF-Berechnung für das Wasserstoffperoxidmolekül erforderlich — um den damit verbundenen erheblichen rechnerischen Aufwand zu vermeiden, machen wir die folgenden Annahmen:

1. Die lokalisierten SCF-Orbitale  $\psi_k$  lassen sich für Elektronen, die eine Bindung vermitteln, durch einparametrische Zweizentrenfunktionen (Bindungsorbitale) und für nicht an Bindungen beteiligte Elektronen durch geeignete Einzentrumfunktionen ersetzen derart, daß die resultierende approximative Dichte die SCF-Dichte (2) ausreichend genau wiedergibt.

2. Die Bindungen im Wasserstoffperoxidmolekül sind wie im Wassermolekül [22] stark lokalisiert und voneinander unabhängig, die Dichteverteilungen von O-H-Bindungselektronen und einsamen Elektronenpaaren gleichen sich in beiden Molekülen weitgehend.

Den Ausgangspunkt zur Gewinnung der anstelle der  $\psi_k$  in  $\rho$  verwendeten Orbitale bildet eine Basis atomarer Einelektronfunktionen vom Slater-Typ, welche die Funktionen der *K*- und der *L*-Schalen der Sauerstoffatome und die beiden *1s*-Wasserstoff-Funktionen umfaßt; für die Parameter der Sauerstoff-Funktionen verwenden wir die von KOCKEL [9] angegebenen optimalen Werte. Die O(O')-2*s*-Slater-Funktion ( $\bar{s}$  bzw.  $\bar{s}'$ ) sowie die H(H')-1*s*-Funktion ( $\bar{h}$  bzw.  $\bar{h}'$ ) werden auf der *K*-Schale des „zugehörigen“ Sauerstoffatoms O bzw. O' orthogonalisiert; mit den erhaltenen Sauerstoff-2*s*-Funktionen *s* und *s'* bilden wir schließlich unter Zugrundelegung des OOH-Bindungswinkels  $\gamma = 95^\circ$  an jedem der beiden O-Atome orthonormierte  $sp^3$ -Hybride —  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$  an O und  $\varphi'_1, \varphi'_2, \varphi'_3, \varphi'_4$  an O' — von denen  $\varphi_1$  ( $\varphi'_1$ ) in Richtung der O-H-(O'-H'-)Verbindungsline und  $\varphi_2$  ( $\varphi'_2$ ) in Richtung auf den Kern O'(O) orientiert sind.

Zur Beschreibung der beiden inneren Elektronenpaare benutzen wir die Sauerstoff-1*s*-Funktionen; die an jedem der beiden Sauerstoffkerne den Bindungen abgewandt lokalisierten einsamen Elektronenpaare besetzen die Hybride  $\varphi_3$  und  $\varphi_4$  bzw.  $\varphi'_3$  und  $\varphi'_4$ . Durch eine aus  $\varphi_2$  und  $\varphi'_2$  kombinierte, doppelt besetzte Funktion  $\chi_2$  soll die O-O-Bindung beschrieben werden; für die O-H-Bindungselektronen wählen wir einfache zweizentrische Bindungsfunktionen  $\chi_1$  und  $\chi'_1$ :

$$\begin{aligned}\chi_1 &= c(\varphi_1 + \lambda \cdot \bar{h}), \\ \chi'_1 &= c(\varphi'_1 + \lambda \cdot \bar{h}')\end{aligned}\quad (3)$$

( $\chi_1$  und  $\chi'_1$  normiert und auf der *K*-Schale von O bzw. O' orthogonal).

Gemäß unserer zweiten Annahme wird der Parameter  $\lambda$  in den Bindungsfunktionen (3) aus einer strengen Bond-Orbital-Berechnung des Wassermoleküls übernommen.

Der Bond-Orbital-Rechnung für H<sub>2</sub>O liegt ein minimaler Basis-Satz von Slater-Funktionen mit atom-optimalen Sauerstoff-Parametern aus [9] zugrunde. Für den O-H-Kernabstand und den Bindungswinkel  $\sphericalangle$  HOH wurden wie in [21, 22] die Werte 0,965 Å bzw. 104,45° verwendet; eine Zusammenstellung der entsprechenden Energie-Integrale findet man in [22]. Das Minimum der molekularen Gesamtenergie  $E_{\text{H}_2\text{O}, \text{min}} = -75,560$  a. E. ergibt sich bei  $\lambda = \lambda_{\text{opt}} = 0,7884$ .

Beschreiben wir die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Elektronenhülle durch eine Dichtefunktion (2), in welcher die SCF-Orbitale in der angegebenen Weise durch Bindungsorbitale bzw. Sauerstoff-Funktionen approximiert werden, so vereinfacht sich die Gl. (1) für die Potentialfunktion  $U(\tau)$  wesentlich. Entsprechend Abb. 1 soll die Gruppe -OH raumfest bleiben, die Gruppe H'O'- sei um die O'-O-Verbindungsline drehbar, ohne daß sich bei einer Drehung Kerngeometrie und Ladungsverteilung innerhalb der Gruppen ändern. Bis auf eine Konstante erhält man so den Ausdruck:

$$U(\tau) = U_{\text{KK}} + U_{\text{KB}} + U_{\text{KeP}} \quad (4)$$

mit\*

$$U_{\text{KK}} = \Delta R_{\text{HH}'}^{-1}, \quad (4a)$$

$$U_{\text{KB}} = -2 \cdot \Delta(H' : \chi_1^2), \quad (4b)$$

$$U_{\text{KeP}} = -2 \cdot \Delta(H' : \varphi_3^2) - 2 \cdot \Delta(H' : \varphi_4^2). \quad (4c)$$

Die Größe  $U(\tau)$  läßt sich also interpretieren als die Summe der mit einer Drehung um  $\tau$  verbundenen Änderungen der elektrostatischen Wechselwirkungsenergien des beweglichen Protons mit dem Proton, den Bindungselektronen und den einsamen Elektronenpaaren der starren OH-Gruppe.

### 3.2. Zur Durchführung der Rechnungen. Behandlung der auftretenden molekularen Integrale

Die benötigten Sauerstoff- $sp^3$ -Hybride  $\varphi_1$ ,  $\varphi_3$  und  $\varphi_4$  der raumfest bleibenden OH-Gruppe beziehen wir auf das in Abb. 1 angegebene Koordinatensystem  $(x, y, z)$ , sie haben dann die folgende Gestalt:

$$\varphi_1 = 0,28314 \cdot s + 0,08359 \cdot p_z + 0,95543 \cdot p_y, \quad (5)$$

$$\left. \begin{array}{l} \varphi_3 \\ \varphi_4 \end{array} \right\} = 0,64794 \cdot s + 0,19129 \cdot p_z - 0,20875 \cdot p_y \pm 0,70711 \cdot p_x;$$

durch Orthogonalisierung der  $1s$ -H-Funktion  $\bar{h}$  auf der Sauerstoff-K-Schale ( $s_0$ ) entsteht die Funktion

$$h = -0,06250 \cdot s_0 + 1,00195 \cdot \bar{h}. \quad (6)$$

Mit dem bei der H<sub>2</sub>O-Berechnung ermittelten optimalen Parameter  $\lambda_{\text{opt}}$  erhält man für die O-H-Bindungsfunktion  $\chi_1$  des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls:

$$\chi_1 = 0,6459 (\varphi_1 + 0,7884 \cdot h). \quad (7)$$

In den Termen  $U_{\text{KK}}$ ,  $U_{\text{KB}}$ ,  $U_{\text{KeP}}$  ist der Drehwinkel  $\tau$  als Parameter enthalten. Die Potentialkurve  $U(\tau)$  wurde durch sukzessive Berechnung von  $U$  nach Gl. (4) für eine Folge von Winkellagen:  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $100^\circ$ ,  $110^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $130^\circ$ ,  $150^\circ$ ,  $170^\circ$ ,  $180^\circ$  (Symmetrie bezüglich  $\tau = 180^\circ$ ) und durch parabolische Interpolation in den bei einer  $10^\circ$ -Unterteilung dazwischenliegenden Punkten bestimmt.

Die Ermittlung der  $\tau$ -abhängigen Zweizentrenintegrale, die in die Terme (4b, c) eingehen, bietet keine Schwierigkeiten; hierfür ließen sich nach Einführung geeigneter Koordinatensysteme die von Roothaan [18] angegebenen analytischen Ausdrücke verwenden. Eine strenge Berechnung der in  $(H' : \chi_1^2)$  auftretenden Dreizentrenterme  $(H' : s_0 \bar{h})$ ,  $(H' : \bar{s} \bar{h})$  und  $(H' : p_z \bar{h})$  erfordert hingegen erheblichen Aufwand; es wurde hierzu die COOLIDGE-COULSON-BARNETT-Entwicklung

\* Die Integrale  $\int d\nu \cdot \chi_1^2 \cdot r_{\text{H}'}^{-1}$ , ... werden durch die Symbole  $(H' : \chi_1^2)$ , ... repräsentiert.

[2, 3] für die 1s-Wasserstoff-Funktion benutzt unter Berücksichtigung aller Glieder bis zur Ordnung 10. Die Integrale ( $H' : s_0 \bar{h}$ ) ergaben sich damit praktisch exakt (Fehler kleiner als  $10^{-8}$  a. E.), während die Genauigkeit für die Integrale ( $H' : \bar{s} \bar{h}$ ) und ( $H' : p_2 \bar{h}$ ) schätzungsweise bei einigen  $10^{-6}$  a. E. lag.

Zur Berechnung der auftretenden radialen Hilfsintegrale war ein Programm für den ZeiB-Rechenautomaten ZRA 1 vorhanden [21, 22].

#### 4. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 2 ist (ausgezogene Kurve) der berechnete Verlauf der Potentialfunktion  $U(\tau)$  dargestellt, bezogen auf den Wert  $U(\tau_0)$  im Minimum der Kurve, das bei  $\tau_0 = 120,5^\circ$  liegt. Die Höhen für den cis- und den trans-Potentialwall,  $U_{\text{cis}}$  und  $U_{\text{trans}}$ , ergaben sich zu 11,76 bzw. 0,98 kcal·Mol $^{-1}$ .

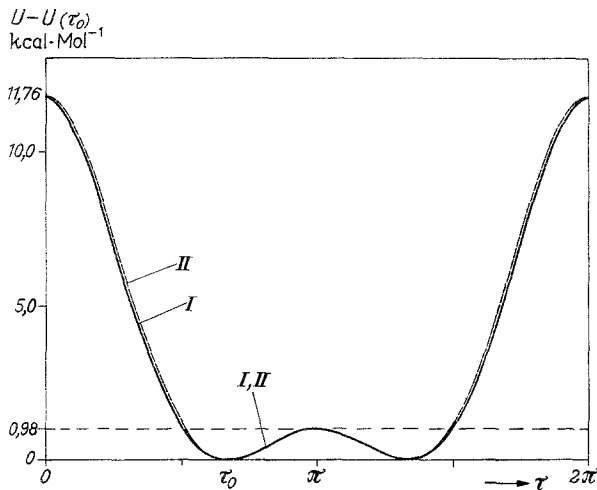


Abb. 2. Potentialfunktion  $U(\tau)$  des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküls. I punktweise berechnete Kurve, II Approximation durch (8)

Eine Approximation von  $U(\tau)$  als Linearkombination dreier harmonischer Terme liefert die folgende Funktion (gestrichelte Kurve in Abb. 2)\*:

$$U(\tau) - U(\tau_0) = 3,780 + 5,248 \cdot \cos \tau + 2,592 \cdot \cos 2 \tau + 0,142 \cdot \cos 3 \tau \quad [\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}]. \quad (8)$$

Aus Abb. 2 ist zunächst ersichtlich, daß der qualitative Verlauf der Potentialkurve mit einer hohen cis-Barriere und einer wesentlich niedrigeren trans-Barriere durch die vorliegenden Rechnungen richtig wiedergegeben wird.

Hinsichtlich der physikalischen Natur der Rotationsbehinderung läßt sich unseren Resultaten entnehmen: Formuliert man das Problem der behinderten inneren Rotation mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems, so wird das Potential für die Bewegung eines drehbaren Kerns bestimmt durch das elektrische Feld, das von allen anderen Ladungen (Kernen und Elektronen) herrührt [6]. Im vorliegenden Fall des Wasserstoffperoxids setzt sich dieses Potential für das drehende

\* Formeln zur Berechnung der durch  $U_{\text{cis}}$ ,  $U_{\text{trans}}$  und  $\tau_0$  festgelegten Koeffizienten findet man in [8], Anhang II.

Proton nach Gl. (4) aus drei Anteilen zusammen, die in Abb. 3 gemeinsam mit  $U(\tau)$  dargestellt sind. Man sieht, daß die Wechselwirkung des beweglichen Protons mit den starren einsamen Elektronenpaaren (Kurve  $U_{\text{KeP}}$ ) den betragsmäßig kleinsten Anteil ausmacht; wenn PENNEY und SUTHERLAND [16] feststellen, daß die einsamen Elektronenpaare an den O-Kernen einen wesentlichen Beitrag zum Behinderungspotential liefern, so stimmen unsere Ergebnisse damit insofern überein, als dieser Wechselwirkungsterm für das Zustandekommen von zwei verschiedenen hohen Barrieren verantwortlich ist — ohne Berücksichtigung der einsamen Elektronenpaare ergäbe sich ein Potentialminimum pro Periode, bei  $\tau = 0$  bzw.  $2\pi$ , also eine bevorzugte cis-Konformation. Das gesamte Behinderungspotential entsteht (s. Abb. 3) durch Superposition von drei Funktionen unterschiedlichen Vorzeichens, deren Beträge um das 4- bis 9-fache größer sind als die Resultierende  $U(\tau)$  selbst; schon geringfügige relative Änderungen in den Komponenten wirken sich daher auf das Ergebnis sehr stark aus. Diese Feststellung ist deswegen von Bedeutung, weil die vorliegende Rechnung eine Reihe von Annahmen und Näherungen enthält, deren Auswirkungen nicht ohne weiteres übersehbar sind. Daß die von uns verwendete approximative Dichte den Gesamtverlauf der Dichteverteilung nur in recht grober Näherung beschreibt, zeigt der damit berechnete, im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen wesentlich zu kleine Wert für das Dipolmoment des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküls in der cis-Konformation (berechnet: 1,82 D, experimentell [8]: 3,15 D).

Es ist schließlich zu vermuten, daß eine kleine Abänderung der zugrundegelegten Kerngeometrie (die noch nicht als experimentell gesichert angesehen werden kann) das Ergebnis der Rechnungen merkbar beeinflussen würde.

Eine gültige Beurteilung des von uns erhaltenen Behinderungspotentials kann, solange noch keine spektroskopische bzw. thermodynamische Auswertung vorliegt, nicht gegeben werden, da die bisher durch Publikation bekanntgewordenen experimentell oder theoretisch ermittelten Daten (s. Tabelle) sehr stark streuen; die theoretischen Untersuchungen beruhen überdies auf so unterschiedlichen Methoden und Näherungen, daß ein Vergleich kaum möglich ist.

Betrachtet man die neueren, auf spektroskopischen Messungen basierenden Arbeiten von HUNT u. a. [8] und von REDINGTON u. a. [17], so stimmen deren trans-Barrieren etwa mit dem in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Wert überein, ihre cis-Barrieren jedoch sind um den Faktor 0,6 bzw. 0,32 kleiner. Die Minima der von anderen Autoren bestimmten Potentialkurven liegen durchweg bei Verdrehungswinkeln  $\tau_0$ , die etwas kleiner sind als der von uns ermittelte  $\tau_0$ -Wert (s.

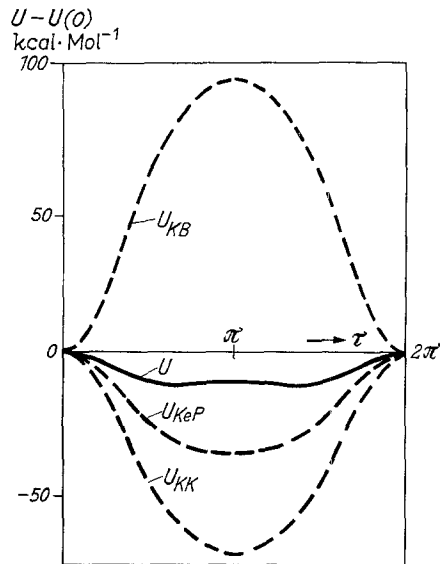


Abb. 3.  $U(\tau)$  als Summe der Wechselwirkungsenergien Kern-Kern, Kern-Bindungselektronen und Kern-einsame Elektronenpaare nach Gl. (4)

Tabelle. Zusammenstellung von Resultaten bisheriger experimenteller und theoretischer Untersuchungen

Methode		Autor	$U_{\text{cis}}$ kcal · Mol <sup>-1</sup>	$U_{\text{trans}}$ kcal · Mol <sup>-1</sup>	$\tau_0$ Grad
experimentell	spektrosk.	HUNT u.a. [8] 1965	7,03	1,10	111,5
		REDINGTON u.a. [17] 1962	3,72	0,86	109,5 (119,8)
		HIROTA [7] 1958	1,29	0,59	101
		GIGUÈRE u.a. [5] 1954, 1955	4,45	4,45	
halbtheoretisch	kalor.	LUFT [12] 1954	6,9	1,8	
		LASSETTRE u.a. [10] 1949	13,96 15,67	3,45 2,40	106 113
		PENNEY u.a. [16] 1934	~ 23	~ 11,5	~ 100
		vorliegende Arbeit	11,76	0,98	120,5

Tabelle). Wie die Abb. 2 zeigt, verläuft die Funktion  $U(\tau)$  in der Umgebung von  $\tau_0$  sehr flach, so daß schon kleine Änderungen in den Parametern der Rechnung unter Umständen das Minimum merklich verschieben können.

Der Winkel  $\tau_0 = 120,5^\circ$  ist etwa gleich der von REDINGTON u. a. [17] aus experimentellen Rotationskonstanten abgeleiteten Gleichgewichts-Drehlage von  $119,8^\circ$ . Wegen der starken Anharmonizität des Potentialverlaufs muß allerdings das Kurvenminimum bei einem etwas kleineren Winkel liegen; dementsprechend hat die aus der Größe der Aufspaltung des Torsionsgrundzustandes und aus der Wellenzahl der Torsionsgrundschwingung von  $320 \text{ cm}^{-1}$  in der genannten Arbeit erschlossene Potentialfunktion ihren tiefsten Punkt bei  $109,5^\circ$ .

Die Resultate von HIROTA [7] zeigen gegenüber unseren Rechnungen beträchtliche Abweichungen (s. Tabelle).

Man kann bezüglich derjenigen Untersuchungen, in denen aus gemessenen Übergängen zwischen Drehschwingungs-Niveaus bzw. aus Niveau-Aufspaltungen auf die Potentialfunktion für die Rotationsbehinderung geschlossen wird, vermuten, daß sich der Verlauf des Potentials im unteren Abschnitt, insbesondere die Höhe und die Form der trans-Barriere, richtig ergibt, weniger gesichert erscheinen dagegen die Werte für die cis-Barriere (vgl. auch eine entsprechende Bemerkung bei HIROTA [7]).

Bis auf die Arbeit von LUFT [12] liefern die bisher bekanntgewordenen theoretischen oder halbtheoretischen Untersuchungen Werte für die Potentialschwellen  $U_{\text{cis}}$  und  $U_{\text{trans}}$ , die wesentlich über den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Daten liegen. Zu der Abschätzung von PENNEY u. a. [16] sollte bemerkt werden, daß eine Verwendung der neueren Werte für die Kerngeometrie-Parameter des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküls wahrscheinlich noch höhere Barrieren ergeben würde als die dort ermittelten 23 bzw. 11,5 kcal · Mol<sup>-1</sup> für  $U_{\text{cis}}$  bzw.  $U_{\text{trans}}$ ; die quantitativen Resultate dieser Arbeit sind mit den heute bekannten Daten nicht zu vereinbaren. Die Methode von LASSETTRE u. a. [10] liefert nur einen Zusammenhang zwischen den



Schwellenhöhen und der Lage des Potentialminimums; zwei dieser Wertegruppen, die den experimentellen Daten am nächsten liegen, sind in der Tabelle eingetragen.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß das in der vorliegenden Arbeit benutzte einfache Modell im Falle des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls offenbar in der Lage ist, die behinderte innere Rotation im wesentlichen richtig zu beschreiben; auch eine Anwendung auf die Rotationsbehinderung im Äthan liefert ermutigende Resultate [20]. Man kann hoffen, daß in entsprechender Weise auch für andere Moleküle, in denen XH<sub>n</sub>-Gruppen um Einfachbindungen drehbar sind, eine Behandlung des Problems der inneren Rotation möglich ist.

*Anmerkung bei der Korrektur (9. 5. 1966).* Wie uns jetzt bekannt wurde, haben KALDOR und SHAVITT [J. chem. Physics **44**, 1823 (1966)] mit einer STO-Minimalbasis eine SCF-LCAO-MO-Berechnung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Moleküls für sieben Werte des Dihedralwinkels  $\tau$  durchgeführt, ebenfalls unter Verwendung der Kerngeometrie-Parameter von REDINGTON u. a. [17]. Für das Hinderungspotential wird die folgende Fourier-Approximation ermittelt:

$$U(\tau) = \text{const} + 4,771 \cdot \cos \tau + 2,787 \cdot \cos 2\tau + 0,213 \cdot \cos 4\tau \quad [\text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}],$$

entsprechend  $U_{\text{cis}} = 11,8 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ,  $U_{\text{trans}} = 2,2 \text{ kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$  und  $\tau_0 = 120,3^\circ$ . Bis auf den Wert für die trans-Potentialschwelle stimmen diese Resultate mit den von uns erhaltenen Daten sehr gut überein.

### Literatur

- [1] CHIN, D., and P. A. GIGUÈRE: J. chem. Physics **34**, 690 (1961).
- [2] COOLIDGE, A. S.: Physic. Rev. **42**, 189 (1932).
- [3] COULSON, C. A.: Proc. Cambridge philos. Soc. **33**, 104 (1937); COULSON, C. A., and M. P. BARNETT: Philos. Trans. Roy. Soc. [London] **A 243**, 211 (1951).
- [4] EDMISTON, C., and K. RUEDENBERG: Rev. mod. Physics **35**, 457 (1963).
- [5] GIGUÈRE, P. A., I. D. LIU, J. S. DUGDALE, and J. A. MORRISON: Canad. J. Chem. **32**, 117 (1954);
- GIGUÈRE, P. A., and I. D. LIU: J. Amer. chem. Soc. **77**, 6477 (1955).
- [6] HELLMANN, H.: Quantenchemie. Leipzig: Deuticke 1937;
- FEYNMAN, R. P.: Physic. Rev. **56**, 340 (1939).
- [7] HIROTA, E.: J. chem. Physics **28**, 839 (1958).
- [8] HUNT, R. H., R. A. LEACOCK, C. W. PETERS, and K. T. HECHT: J. chem. Physics **42**, 1931 (1965).
- [9] KOCKEL, B.: Z. Naturforschg. **16a**, 1021 (1961).
- [10] LASSETTE, N. F., and L. B. DEAN: J. chem. Physics **17**, 317 (1949).
- [11] LOWE, J. P., and R. G. PARR: J. chem. Physics **43**, 2565 (1965).
- [12] LUFT, N. W.: J. chem. Physics **22**, 1814 (1954).
- [13] MASSEY, J. T., and D. R. BIANCO: J. chem. Physics **22**, 442 (1954).
- [14] MUSER, J. I.: J. chem. Physics **43**, 2145 (1965).
- [15] PARR, R. G.: J. chem. Physics **40**, 3726 (1964).
- [16] PENNY, W. G., and G. B. B. M. SUTHERLAND: J. chem. Physics **2**, 492 (1934).
- [17] REDINGTON, R. L., W. B. OLSON, and P. C. CROSS: J. chem. Physics **36**, 1311 (1962).
- [18] ROOTHAAN, C. C. J.: J. chem. Physics **19**, 1445 (1951).
- [19] RUEDENBERG, K.: J. chem. Physics **41**, 588 (1964).
- [20] SPANGENBERG, H.-J., u. L. ZÜLICHE: Z. Naturforschg. (Im Druck).
- [21] ZÜLICHE, L.: Z. Naturforschg. **19a**, 1016 (1964).
- [22] — Dissertation, Leipzig, Math.-nat. Fak. 1965.

Dr. L. ZÜLICHE, Dr. H.-J. SPANGENBERG  
 Inst. f. physikal. Chemie, Theoret. Abt. DAW  
 X 1 Berlin-Adlershof  
 Rudower Chaussee