

Theoretische Begründung empirischer Schemata für die Berechnung von Dipolmomenten*

E. GEY

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

Eingegangen am 18. April 1966

Im Rahmen der MO-LCAO-Methode wird eine quantenchemische Interpretation der Größen gegeben, die in verschiedene empirische hergeleitete Rechenschemata für Dipolmomente von Verbindungen einer homologen Reihe eingehen.

By the MO-LCAO-method there is given a quantum chemical interpretation of the parameters being used in several empirical schemes of computation of dipole moments of a series of homologous compounds.

Dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires LCAO on donne une interprétation quantique des grandeurs qui s'introduisent dans les différents schémas de calculs établis empiriquement pour le calcul des moments dipolaires des composés d'une série homologue.

1. Einleitung

Das Dipolmoment eines molekularen Systems mit n Elektronen ergibt sich für einen Eindeterminantenansatz mit orthonormierten Molekülorbitalen φ_k in folgender Form:

$$\vec{\mu} = -2e \sum_{k=1}^{n/2} \int r \varphi_k^2(r) dv + \sum_p Z_p e \mathfrak{R}_p ; \quad (1)$$

\mathfrak{R}_p ist der Radiusvektor des p -ten Kerns.

Für zahlreiche einfache Moleküle sind mit minimalen Basissätzen atomarer Einelektronenfunktionen MO-LCAO-Berechnungen der Dipolmomente [1—10] durchgeführt worden. Diese Berechnungen liefern unbefriedigende Resultate; zudem läßt sich die MO-LCAO-Methode für komplizierte Moleküle nicht mehr vollständig durchführen, und es sind zusätzliche Approximationen nötig. Die Resultate der Rechnungen hängen dann vom gewählten Lösungsweg ab, und vielfach werden Begriffe und Größen verwendet, die weder experimentell zugänglich noch theoretisch genügend fundiert sind. Als Beispiel hierfür seien die Dipolmomentberechnungen für Alkylhalogenide von SMITH u. Mitarb. [11], DEL RE [12] und YOSHIZUMI [13] angeführt.

Es ist daher wünschenswert, eine Methode zu entwickeln, die für gewisse Gruppen von Verbindungen eine Berechnung der Dipolmomente nach einem einheitlichen Schema ermöglicht. In früheren Mitteilungen [14—17] wurde ein

* Teilergebnisse der Dissertation von E. GEY (1965), die am Lehrstuhl für Molekülspektroskopie der Chemischen Fakultät der Moskauer Lomonossow-Universität unter Leitung von Prof. Dr. W. M. TATEWSKI und Dr. S. S. JAROWOI durchgeführt wurde.

empirisches Schema für verschiedene Klassen von Verbindungen (Alkane, Alkene, Alkine, Alkylhalogenide) beschrieben, das auf dem Thomsonschen Vektormodell für das Dipolmoment [18] und der Tatewskischen Klassifizierung der Bindungen [19] beruht. Das Schema enthält ebenfalls Hilfsgrößen, die experimentell nicht zugänglich sind (Bindungsmomente, Momentvektoren); im folgenden wird gezeigt, daß eine theoretische Interpretation dieser Größen auf der Grundlage der MO-LCAO-Methode gegeben werden kann.

2. LCAO-Näherung. Einführung einer Klassifizierung der Integrale

Die Molekülorbitale in Gl. (1) sollen als Linearkombinationen von Basisfunktionen χ vorgegeben sein. Gewöhnlich sind letztere atomare Einelektronfunktionen, die um die Kerne p zentriert sind und mit $\chi_{p\nu_p}, \chi_{q\nu_q} \dots$ indiziert werden sollen, wobei ν_p, ν_q, \dots die laufende Nummer der Funktion ist, die zum Kern p, q, \dots gehört, und N_p, N_q, \dots die Anzahl der Funktionen $\chi_{p\nu_p}, \chi_{q\nu_q}, \dots$ am jeweiligen Kern ist (es wird $\langle \chi_{p\nu_p} | \chi_{p\nu_p} \rangle = \delta_{\nu\nu}$ vorausgesetzt). Die φ_k haben damit die Gestalt:

$$\varphi_k = \sum_p \sum_{\nu_p=1}^{N_p} k_{c_{p\nu_p}} \chi_{p\nu_p}. \quad (2)$$

Hierbei sind die $k_{c_{p\nu_p}}$ Koeffizienten, die etwa mittels der SCF-Gleichungen für das betrachtete Molekül bestimmt werden können. Der erste Term von Gl. (1) stellt sich, falls die Funktionen χ reell sind, als Linearkombination der Ein- und Zweizentrenintegrale $\int r \chi_{p\nu_p}^2 dv$ und $\int r \chi_{p\nu_p} \chi_{q\nu_q} dv$ dar. Diejenigen Glieder in Gl. (1), die Einzentrenintegrale enthalten und zu den Kernen p, q, \dots gehören, können zu Termen $\vec{\mu}_p, \vec{\mu}_q, \dots$ und alle Glieder, die Zweizentrenintegrale enthalten und an den Kernpaaren pq, qr, \dots zentriert sind, zu Termen $\vec{\mu}_{pq}, \vec{\mu}_{qr}, \dots$ zusammengefaßt werden. Man erhält:

$$\vec{\mu} = - \sum_p \vec{\mu}_p^{(e)} - \sum_{\substack{p,q \\ p \neq q}} \vec{\mu}_{pq}^{(e)} + \sum_p Z_p e \mathfrak{R}_p. \quad (3)$$

Jeder der Anteile $\vec{\mu}_p^{(e)}$ und $\vec{\mu}_{pq}^{(e)}$ hängt sowohl von den entsprechenden Integralen ab als auch von den Koeffizienten in Gl. (2). Führen wir jetzt

$$P_{pq}^{\nu_p \nu_q} = \sum_k k_{c_{p\nu_p}} k_{c_{q\nu_q}}$$

ein, so lassen sich $\vec{\mu}_p$ und $\vec{\mu}_{pq}$ folgendermaßen schreiben:

$$\vec{\mu}_p = 2e \sum_{\nu_p} P_{pp}^{\nu_p \nu_p} \int r \chi_{p\nu_p}^2 dv; \quad (4)$$

$$\vec{\mu}_{pq} = 2e \sum_{\nu_p} \sum_{\nu_q} P_{pq}^{\nu_p \nu_q} \int r \chi_{p\nu_p} \chi_{q\nu_q} dv. \quad (5)$$

Für das weitere machen wir nun zwei Annahmen:

1. Die zum Kern p gehörenden Basisfunktionen sind für alle betrachteten Moleküle, die diesen Kern enthalten, die gleichen.

2. Bei gleichen Basisfunktionen χ sind die Größen $P_{pq}^{\nu_p \nu_q}$ nur vom Abstand zwischen den Kernen p und q abhängig.

Unter diesen Voraussetzungen sind die Momentanteile $\vec{\mu}_p$ und $\vec{\mu}_{pq}$ für beliebige Moleküle, in denen die Kerne p und q festen Abstand haben, konstant.

Mit Gl. (3) läßt sich bei Kenntnis der Kerngeometrie das Dipolmoment eines beliebigen Moleküls in der MO-LCAO-Näherung berechnen. Dieses Verfahren hat jedoch folgende Nachteile: Man erhält für das Dipolmoment keinen analytischen Ausdruck, der den funktionellen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Terme $\vec{\mu}_p, \vec{\mu}_{pq}$ sowie den Werten der Summen $P_{pq}^{vp\ vq}$ und der Integrale $\int r \chi_{pv}^2 dv$, und $\int r \chi_{pv} \chi_{vq} dv$ einerseits und den Strukturelementen* der Moleküle einer bestimmten homologen Reihe andererseits zum Ausdruck bringt. Für jedes einzelne Moleküle einer Reihe muß man die Bindungsabstände und -winkel kennen; jedes Molekül muß *ab initio* einzeln berechnet werden.

Durch Einführung einiger spezieller Näherungen, insbesondere durch eine Klassifizierung von Zentrenpaaren und Integralen bzw. Integralkombinationen, lassen sich Schemata gewinnen, die für eine halbempirische Durchführung geeignet sind. Da die Integrale $\int r \chi_{pv}^2 dv$ und $\int r \chi_{pv} \chi_{vq} dv$ von der Kernladung, vom Satz der Basisfunktionen und vom Bau des betreffenden Strukturelements abhängig sind, gelangt man bei Beachtung der Voraussetzung 2 über eine Klassifizierung der Strukturelemente zu einer Klassifizierung der Integrale — analog zu dem von TATEWSKI u. Mitarb. [20] für andere molekulare Parameter, z. B. Bindungsenergien, entwickelten Verfahren. Wir nehmen an, daß für Kerne p, q, \dots bzw. Kernpaare pq, qr, \dots , die in gleichen Strukturelementen enthalten sind, nicht nur die Integrale $\int r \chi_{pv} \chi_{vq} dv$, sondern auch die Partialmomente $\vec{\mu}_p$ bzw. $\vec{\mu}_{pq}$ den gleichen Wert haben. Aus einer Klassifizierung der Strukturelemente folgt damit eine Klassifizierung der Partialmomente $\vec{\mu}_p$ und $\vec{\mu}_{pq}$.

Drei verschiedene Möglichkeiten für eine Klassifizierung der Strukturelemente werden im folgenden diskutiert.

a) Atome ohne Berücksichtigung ihrer Umgebung

Läßt man in Gl. (3) alle Partialmomente $\vec{\mu}_{pq}$ außer Betracht, so setzt sich das Dipolmoment aus rein atomaren Anteilen zusammen. Mit

$$\vec{\mu}_p = -\mu_p^{(e)} + e Z \mathfrak{R}_p \quad (6)$$

wird

$$\vec{\mu} = \sum_{p=1}^k \sum_{\sigma=1}^{N_p} \vec{\mu}_p^{\sigma} \quad (7)$$

Hierbei ist k die Anzahl der verschiedenen Atomarten im Molekül, von der Sorte p treten N_p -Atome auf. Für ein bestimmtes p sind die Vektoren $\vec{\mu}_p^{\sigma}$ dem Betrag nach gleich, sie unterscheiden sich lediglich durch ihre Richtung.

b) Bindungen ohne Berücksichtigung ihrer Umgebung

Werden in Gl. (3) außer den rein atomaren Anteilen Partialmomente $\vec{\mu}_{pq}$ berücksichtigt, die von untereinander gebundenen Atomen p und q herrühren, so tritt zu Gl. (7) ein weiterer Anteil hinzu:

$$\vec{\mu} = \sum_{p=1}^k \sum_{\sigma=1}^{N_p} \vec{\mu}_p^{\sigma} + \sum_{p=1}^k \sum_{q=1}^k \sum_{\eta=1}^{N_{pq}} \vec{\mu}_{pq}^{\eta} \quad (8)$$

p bzw. q kennzeichnen wieder die verschiedenen Atomarten im Molekül, N_{pq} ist

* Da verschiedene Arten von Klassifizierung möglich sind, hängt die Art der auftretenden Strukturelemente von der Art der gewählten Näherung ab.

die Anzahl der Bindungen vom Typ $p-q$. Bei gleichen p bzw. pq sind die Vektoren $\vec{\mu}_p^\sigma$ bzw. $\vec{\mu}_{pq}^\eta$ dem Betrag nach gleich, in ihrer Richtung jedoch unterschiedlich. Gl. (8) läßt sich auch in der folgenden Form schreiben, in der nur Partialmomente auftreten, die den Bindungen zugeordnet sind:

$$\vec{\mu} = \sum_{p=1}^k \sum_{q=1}^k \sum_{\eta=1}^{N_{pq}} \vec{M}_{pq}^\eta. \quad (9)$$

c) Bindungen unter Berücksichtigung ihrer ersten Umgebung

Berücksichtigt man in Gl. (3) alle Integrale mit Funktionen χ_{pv_p} und χ_{qv_q} zu zwei Kernen p und q , zwischen denen höchstens zwei weitere Kerne liegen, so erhält man für das molekulare Dipolmoment formal dieselbe Gl. (9). Wir bezeichnen die darin auftretenden Partialmomente mit M_{ij} , zusätzlich zu den in (9) auftretenden Termen enthalten sie noch die Zweizentrenintegrale des obengenannten Typs.

Die Gln. (7) bzw. (9) lassen sich auch im Rahmen der phänomenologischen Theorie der chemischen Bindung nach TATEWSKI [19] herleiten.

3. Beispiel: Dipolmomente von Alkanen

Die oben erwähnte Klassifizierung der Bindungen nach Untertypen entsprechend den von TATEWSKI u. a. [19] aufgestellten Schemata und ihre Anwendung bei der Berechnung von Dipolmomenten soll am Beispiel der Alkane* erläutert werden. In Verbindungen dieser Klasse können folgende Untertypen von C-C- und C-H-Bindungen auftreten:

C ₀ -H	C ₁ -C ₁	C ₂ -C ₂	C ₃ -C ₃	C ₄ -C ₄
C ₁ -H	C ₁ -C ₂	C ₂ -C ₃	C ₃ -C ₄	
C ₂ -H	C ₁ -C ₃	C ₂ -C ₄		
C ₃ -H	C ₁ -C ₄			

wobei ein Index 1, 2, 3 oder 4 primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres C-Atom bedeutet.

In [14, 15] wurde gezeigt, daß für den Fall, daß die Bindungsmomente entlang der Bindungen gerichtet sind und daß alle Bindungswinkel tetraedrisch sind, es nicht gelingt, die Momente der Bindungsuntertypen einzeln empirisch festzulegen; man kann vielmehr nur gewisse Linearkombinationen (im folgenden als Momentvektoren bezeichnet) ermitteln. Wir benutzen hier eine Zuordnung von Momentvektoren zu Bindungen der Untertypen C₁-C₂, C₁-C₃, C₂-C₃, C₂-C₄, C₃-C₄; die den Bindungen der übrigen Untertypen entsprechenden Vektoren lassen sich eliminieren**. Mittels der fünf Momentvektoren \vec{M}_{12} , \vec{M}_{13} , \vec{M}_{23} , \vec{M}_{24} , \vec{M}_{34} , die man aus den Dipolmomenten von fünf einfach gebauten Alkanen (z. B. Propan, Isobutan, Isopentan, 2,2-Dimethylbutan, 2,2,3-Trimethylbutan) bestimmen kann, ist es

* Bis vor kurzem nahm man an, daß die Dipolmomente sämtlicher Alkane gleich Null sind, was auch nach dem Thomsonschen Vektormodell zu erwarten wäre. Erst in neuerer Zeit konnte mittels der Mikrowellenspektroskopie gezeigt werden, daß z. B. Propan ein Dipolmoment von 0,083 D [21] und Isobutan ein Dipolmoment von 0,132 D [22] hat.

** Das Schema kann auch unter Benutzung anderer Bindungsuntertypen bzw. der entsprechenden Momentvektoren (z. B. C-H-Bindungen) aufgebaut werden; das hier benutzte scheint aber das übersichtlichste zu sein.

möglich, die Dipolmomente sämtlicher Alkane nach der folgenden allgemeinen Formel zu berechnen:

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \sum_{\eta=1}^{N_{ij}} \vec{M}_{ij}^{\eta}. \quad (10)$$

Die empirischen Größen \vec{M}_{ij} können, wie man durch Vergleich mit (3), (4), (5) sieht, als Kombinationen von Dipol-Integralen interpretiert werden. Die Behandlung anderer Verbindungsklassen erfolgt analog (s. [14]), und auch eine Berücksichtigung höherer Näherungen ist möglich.

Abschließend möchte ich die Gelegenheit wahrnehmen, den Herren Prof. Dr. W. M. TATEWSKI und Dr. S. S. JAROWI für die Themenstellung und die ständige Betreuung der Arbeit während meines Aspiranturaufenthaltes an der Staatlichen Moskauer Lomonossow-Universität herzlichst zu danken. Desgleichen möchte ich Herrn Dr. L. ZÜLICHE vom Institut für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin für seine kritischen Hinweise danken.

Literatur

- [1] KARO, A. M., and A. R. OLSON: J. chem. Physics **30**, 1232 (1959).
- [2] HURLEY, A. C.: Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **248**, 119 (1958).
- [3] KARO, A. M., and L. C. ALLEN: J. chem. Physics **31**, 968 (1959).
- [4] HURLEY, A. C.: Rev. mod. Physics **32**, 400 (1960).
- [5] BRION, H., C. MOSER, and M. JAMAZAKI: J. chem. Physics **30**, 673 (1959).
- [6] COULSON, C. A.: Trans. Faraday Soc. **38**, 433 (1942).
- [7] KAPLAN, H.: J. chem. Physics **26**, 1704 (1957).
- [8] DUNCAN, A. B. F.: J. chem. Physics **27**, 423 (1957).
- [9] ELLISON, F. O., and H. SHULL: J. chem. Physics **23**, 2348 (1955).
- [10] HAMILTON, W. C.: J. chem. Physics **26**, 345 (1957).
- [11] SMITH, R., T. REE, J. MAGEE, and H. EYRING: J. Amer. chem. Soc. **73**, 2263 (1951).
- [12] DEL RE, G.: J. chem. Soc. (London) **1958**, 4031.
- [13] YOSHIZUMI, G.: Trans. Faraday Soc. **53**, 125 (1957).
- [14] GEY, E.: Z. Chem. (Im Druck).
- [15] —, S. S. JAROWI und W. M. TATEWSKI: Nachr. Moskauer Univ. Ser. II (Chemie) **20**, 9 (1965).
- [16] — — — Nachr. Moskauer Univ. Ser. II (Chemie) **20**, 15 (1965).
- [17] — — — Nachr. Moskauer Univ. Ser. II (Chemie) **20**, 3 (1965).
- [18] THOMSON, J. J.: Philos. Mag. (Ser. VI) **46**, 497 (1923).
- [19] TATEWSKI, W. M.: C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS **74**, 287 (1950); **75**, 819 (1950).
—, W. A. BENDERSKI, and S. S. JAROWI: Rules and methods for calculating the physico-chemical properties of paraffinic hydrocarbons. Oxford: Pergamon Press 1961.
- [20] —, N. F. STEPANOW und S. S. JAROWI: Nachr. Moskauer Univ. Ser. II (Chemie) **19**, 3 (1964).
- [21] LIDE, D. R. jr.: J. chem. Physics **33**, 1514 (1960).
- [22] —, and D. E. MANN: J. chem. Physics **29**, 914 (1958).

Dr. E. GEY
Institut für physikalische Chemie
Deutsche Akademie der Wissenschaften
Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee