

Über den Beitrag der σ -Elektronen zur elektrischen Polarisierbarkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe

H. NAVANGUL und H. LABHART

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Eingegangen am 20. Februar 1970

On the Contribution of the σ -Electrons to the Electric Polarizability of Unsaturated Hydrocarbons

The influence of σ - π interaction on the theoretical value of the static electric polarizability is investigated in the framework of CNDO calculations. The numerical calculations on ethylene and butadiene show that the components of the polarizability tensor parallel to the double bonds are larger by about 30% when σ - π interaction is neglected. In a direction perpendicular to the double bonds, σ - and π -polarizabilities are almost additive.

Das Studium der bisher erschienenen Publikationen [1–23] über die Berechnung der statischen elektrischen Polarisierbarkeit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen führte uns zu den folgenden Fragestellungen:

1. In der überwiegenden Mehrzahl der Arbeiten wird entweder die Polarisierbarkeit der σ -Elektronen vernachlässigt oder als additiver Beitrag zur Gesamtpolarisierbarkeit betrachtet. Amos und Musher [22] versuchten dieses letztere Verfahren zu rechtfertigen, indem sie zeigten, daß die Wechselwirkung der σ - und π -Elektronen unbedeutend wird, wenn gewisse Integrale klein sind oder sich gegenseitig aufheben, gaben aber keine numerischen Daten für die Güte dieser Näherung. Davies [23] berechnete die Polarisierbarkeiten einiger kleinerer Moleküle im Rahmen der CNDO/2 Näherung störungstheoretisch. Seine Resultate sind jedoch nicht derart aufgegliedert, daß sich daraus eine Abschätzung des Einflusses der σ - π -Wechselwirkung und damit der Zulässigkeit der eingangs erwähnten einfachen Methoden gewinnen ließe.

2. Bei den störungstheoretisch nach LCAO-MO-Methoden berechneten Polarisierbarkeiten wurden die benötigten Übergangsmomente nach der Atomladungsapproximation berechnet. Wenn entsprechend dem Verfahren von Schweig [19] das Dipolmoment des Moleküls im elektrischen Feld ausgewertet wurde, so blieben bisher ebenfalls die Atompolarisationen und Bindungspolarisationen unberücksichtigt. Giessner-Prettre und A. Pullman [24] haben gezeigt, daß diese Beiträge zum Gesamtdipolmoment wesentlich sind.

3. Der Beitrag des Kontinuums zur Polarisierbarkeit wurde bisher nur bei Berechnungen an Atomen berücksichtigt [25–27]. Bei Berechnungen an Molekülen wurden ausschließlich beschränkte Sätze von Basisorbitalen verwendet. Das Kontinuum blieb deshalb unberücksichtigt. Nachdem sein Beitrag zur Polarisierbarkeit von Atomen als erheblich befunden wurde, ist ein entsprechender Beitrag

zur Polarisierbarkeit von Molekülen nicht auszuschließen. Auf diesen Umstand haben auch Banerjee und Salem [28] hingewiesen.

In dieser Mitteilung befassen wir uns ausschließlich mit dem Einfluß der σ - π -Wechselwirkung auf die Polarisierbarkeit. Wir behandeln das Problem im Rahmen der CNDO Näherung unter Vernachlässigung der Atom- und Bindungspolarisationen sowie des Kontinuums-Beitrags in der Meinung, daß dadurch die Größenordnung der σ - π -Wechselwirkung nicht betroffen wird. Wir beschränken uns auf die Behandlung des Grundzustandes. Solange Konfigurationswechselwirkung mit doppelt angeregten Zuständen nicht berücksichtigt wird, wie das in dem uns zur Verfügung stehenden Rechenprogramm der Fall ist, wird die Ladungsverschiebung in angeregten Zuständen nicht mit gleich guter Näherung wiedergegeben wie im Grundzustand [29].

Wir ermitteln die durch ein äußeres Feld induzierten Dipolmomente durch SCF-Berechnungen. Dazu wird das Diagonalelement der Rumpfmatrix, welches einem Atom i mit den Koordinaten x_i, y_i entspricht um ax_i geändert, wenn das angelegte Feld in x -Richtung weist. Wenn das Feld in y -Richtung weist, beträgt die Änderung ay_i . Die Polarisierbarkeit wird durch Division der Änderung des Dipolmomentes durch das der Konstanten a entsprechende Feld ermittelt.

Die Berechnungen wurden einerseits mit dem CNDO-Verfahren, angewendet auf alle Valenzelektronen, durchgeführt, andererseits wurde das Dipolmoment der σ -Elektronen bei festgehaltenen π -Elektronen und das Dipolmoment der π -Elektronen bei festgehaltenen σ -Elektronen mit denselben Parametern ermittelt. Die Berechnung der π -Elektronenpolarisierbarkeit bei festgehaltenen σ -Elektronen erfolgte durch eine PPP-Rechnung mit Einschluß aller Resonanzintegrale. Der Fall festgehaltener π -Elektronen wurde durch formale Verkleinerung der Zahl der Valenzelektronen der Kohlenstoffatome von 4 auf 3 behandelt. Gleichzeitig mußte natürlich das dem Atom i entsprechende Diagonalelement der Rumpfmatrix um $\sum_r \gamma_{ir}$ erhöht werden, wobei diese Summe über die C-Atome zu erstrecken ist. Der Vergleich der so erhaltenen Polarisierbarkeiten mit den unter Berücksichtigung aller Valenzelektronen abgeleiteten σ - und π -Polarisierbarkeiten erlaubt eine Beurteilung der bei σ - π -Trennung begangenen Vernachlässigung.

Die Berechnungen wurden an Äthylen und Butadien je für elektrische Felder von 10^6 V/cm in x - und y -Richtung durchgeführt. Bei dieser Feldstärke befindet man sich, wie Kontrollrechnungen bei höheren Feldern zeigten, sicher im Bereich feldunabhängiger Polarisierbarkeit. Die der Berechnung zugrunde gelegte Molekülgeometrie sowie die Lage der Koordinatenachsen sind Fig. 1 zu entnehmen.

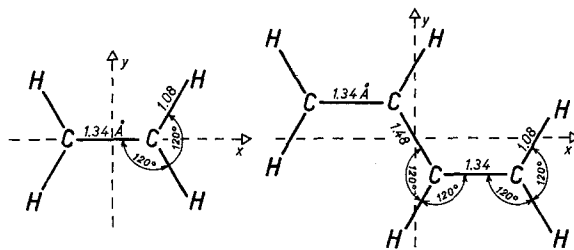


Fig. 1. Wahl der Koordinatensysteme, Bindungslängen und Bindungswinkel

Tabelle. Polarisierbarkeiten in Einheiten 10^{-24} cm^3 berechnet mit und ohne σ - π -Wechselwirkung

		Äthylen		Butadien	
		mit σ - π - Wechsel- wirkung	ohne σ - π - Wechsel- wirkung	mit σ - π - Wechsel- wirkung	ohne σ - π - Wechsel- wirkung
α_σ	xx	1,44	2,04	2,49	4,36
	xy	0	0	- 0,30	- 0,29
	yy	2,28	2,28	4,53	4,56
α_π	xx	2,76	3,39	8,68	9,12
	xy	0	0	- 1,26	- 1,05
	yy	0	0	0,39	0,45
α_{tot}	xx	4,20	5,43	11,17	13,48
	xy	0	0	- 1,56	- 1,34
	yy	2,28	2,28	4,92	5,01

Die erhaltenen Polarisierbarkeiten sind in der Tabelle zusammengestellt. Bei Verwendung der von Mataga [30] vorgeschlagenen γ -Werte statt derjenigen von Ohno [31] ändern sich diese Zahlen nicht maßgeblich. Die σ - π -Wechselwirkung wird etwas mehr betont.

Man erkennt, daß dann, wenn das Feld in Richtung der Doppelbindung wirkt, die durch Addition der Polarisierbarkeiten von unabhängigen σ - und π -Systemen erhaltene Gesamtpolarisierbarkeit rund 30% größer ist als die unter Berücksichtigung der σ - π -Wechselwirkung berechnete. Wirkt das elektrische Feld in y -Richtung, so findet man bei Äthylen auf Grund unserer Näherung keinen und bei Butadien einen geringen Unterschied. Bei Polarisation eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs in Richtung seiner Doppelbindungen spielt demnach die Abstoßung der σ - und π -Elektronen eine wesentliche Rolle, indem die Verschiebung der π -Elektronen die gleichsinnige Verlagerung der σ -Elektronen hemmt und umgekehrt. Das Maß der gegenseitigen Beeinflussung wird durch Fig. 2 veranschaulicht, in welcher die Änderungen der Atomladungen bei Anlegen des Feldes und die daraus abgeleiteten Ladungsverschiebungen zwischen gebundenen Atomen dargestellt sind. Dieser Befund läßt das bisher meist befolgte Verfahren, wonach in einer unter Vernachlässigung der σ -Polarisation berechneten π -Polarisierbarkeit eine vom π -System unabhängige σ -Polarisierbarkeit addiert wird, zweifelhaft erscheinen. Die damit oft erreichte gute Übereinstimmung mit dem Experiment läßt vermuten, daß sich der dabei begangene Fehler weitgehend mit den ebenfalls vernachlässigten Beiträgen der Atom- und Bindungspolarisation sowie des Kontinuums kompensiert.

Leitet man aus unseren Werten für α_{xx} und α_{yy} für Äthylen einen wahrscheinlich zu großen Schätzwert für die mittlere Polarisierbarkeit ab, indem man $\alpha_{zz} = \alpha_{yy}$ setzt, so erhält man mit σ - π -Wechselwirkung $\bar{\alpha}_{\text{th}} = 2,92 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Bei Vernachlässigung der σ - π -Wechselwirkung erhalten wir $\bar{\alpha}_{\text{th}} = 3,33 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Experimentell wurde die mittlere optische Polarisierbarkeit von Äthylen zu $\bar{\alpha}_{\text{opt}} = 4,26$ bestimmt [32]. Die statische elektronische Polarisierbarkeit dürfte um nicht mehr als 10–15% kleiner sein. Die nach der CNDO Methode berechneten Werte für die Polarisierbarkeit liegen somit, wie auch Davies [23] feststellte,

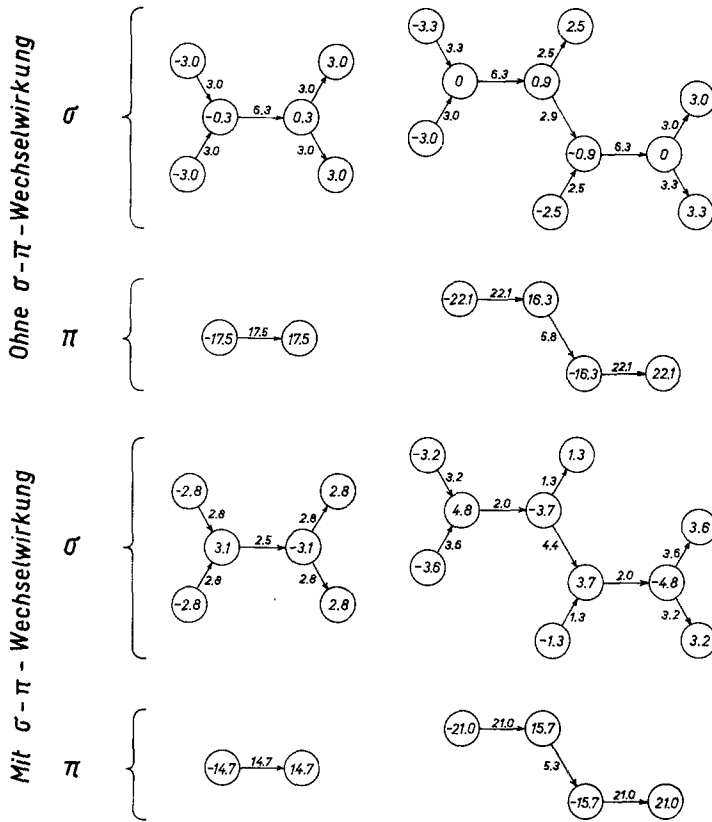


Fig. 2. Änderung der Atomladungen gegenüber dem unpolarisierten Zustand erzeugt durch Anlegen eines Feldes vom 10^6 V/cm in x-Richtung (in Einheiten 10^{-4} Elektronenladungen). Die zwischen gebundenen Atomen stehenden Zahlen bedeuten die durch das Feld bedingten Ladungsverschiebungen

deutlich unter den experimentellen Werten. Für Butadien sind keine experimentellen Polarisierbarkeiten bekannt.

Wir werden in späteren Arbeiten versuchen, die in der Einleitung unter 2. und 3. zur Frage gestellten Beiträge in ihrer Bedeutung abzugrenzen.

Wir danken Herrn J. Kuhn für die Überlassung seiner PPP- und CNDO-Rechenprogramme und Herrn C. Herrmann für die Ausführung eines Teils der Berechnungen. H. Navangul dankt der Eidgenössischen Stipendienkommission für die Zusprache eines Stipendiums.

Literatur

1. Davies, P. L.: Trans. Faraday Soc. **48**, 789 (1952).
2. Cohan, N. V., Coulson, C. A., Janiesson, J. B.: Trans. Faraday Soc. **53**, 582 (1957).
3. Bolton, H.: Trans. Faraday Soc. **50**, 1265 (1954).
4. Adamov, M. N., Milevskaya, J. S.: Doklady Akad. Nauk. SSSR **109**, 57 (1956).
5. — — Optics and Spectroscopy **2**, 399 (1957).
6. — Zkur. Fiz. Khim. **52**, 2087 (1958).
7. — Orlov, B. I.: Vertnik Leningrad, Gosudarst Univ. Ser. Fiz. Khim. No. **22**, 182 (1958).

8. Kovner, M. A.: Optics and Spectroscopy **2**, 304 (1957).
9. Zhivliuk, Y. N.: Optics and Spectroscopy **8**, 220 (1960).
10. Labhart, H.: Helv. chim. Acta **44**, 447 (1961).
11. Basu, S.: J. Chim. physique **63**, 1277 (1966).
12. Schwarz, E.: J. Chim. physique **64**, 1133 (1967).
13. Rebane, T. K.: Optics and Spectroscopy **8**, 242 (1960).
14. Diercksen, G., McWeeny, R.: J. chem. Physics **44**, 3554 (1966).
15. Amos, A. T., Hall, G. G.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **6**, 159 (1966).
16. Pople, J. A.: Proc. Roy. Soc. (London) A **233**, 233 (1955).
17. — Schofield, P.: Proc. Roy. Soc. (London) A **233**, 241 (1955).
18. Lefebvre, R., Moser, C.: Calcul des fonctions d'onde moléculaires CNRS, S. 109 (1958).
19. Schweig, A.: Chem. Physics Letters **1**, 163, 195 (1967).
20. — Molecular Physics **14**, 533 (1968).
21. McLean, A. D., Yoshimine, M.: J. chem. Physics **46**, 3682 (1967).
22. Amos, T., Musher, J.: J. chem. Physics **49**, 2158 (1968).
23. Davies, D. W.: Molecular Physics **17**, 473 (1969).
24. Giessner-Prettre, C., Pullman, A.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **11**, 159 (1968).
25. Dalgarno, A.: Advances in Physics **11**, 281 (1962).
26. Kelly, H. P.: Physic. Rev. **152**, 62 (1966).
27. Chang, E. S., Pu, R. T., Das, T. P.: Physic. Rev. **174**, 16 (1968).
28. Banerjee, K., Salem, L.: Molecular Physics **11**, 405 (1966).
29. Jungen, M., Labhart, H., Wagnière, G.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **4**, 305 (1966).
30. Nishimoto, K., Mataga, N.: Z. Physik. Chem. **12**, 335 (1957); **13**, 140 (1957).
31. Ohno, K.: Theoret. chim. Acta (Berl.) **2**, 219 (1964).
32. Stuart, H.: In Landolt-Börnstein, Tabellen und Funktionen. 1. Band 3. Teil. S. 511.

Professor Dr. H. Labhart
Physikalisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich
Rämistr. 76
CH-8001 Zürich, Schweiz