

# Berechnung der Intensitäten von CH-Valenzschwingungen mit der CNDO/2 Methode\*

H.-H. Perkampus, M. Klampfer und J. V. Knop  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf  
und Rechenzentrum der Universität Düsseldorf

Eingegangen am 8. März 1974

## *Calculations of the Intensities of CH-Stretching Vibrations Using the CNDO/2 Method*

The CH-stretching vibrations of Toluene were assigned by normal-coordinate analysis; the dipole moments of these vibrations were calculated by the CNDO/2 method for the different deflections, and represented as a function of the normal coordinate  $Q$ . The derived values of the intensities are in a very good agreement with the experimental data.

*Key words:* CH-stretching vibrations, intensities of  $\sim$  - Toluene

### 1. Einleitung

Die Bestimmung der Intensität von Schwingungsbanden in den IR-Spektren gelöster Verbindungen hat in jüngster Zeit durch die Anwendung der digitalen Datenerfassung und direkter Auswertung an entsprechenden Rechanlagen erneut an Interesse gewonnen. In Verbindung mit einer Normalkoordinatenanalyse kann der Fehler bei der Bestimmung der Intensität der CH-Valenzschwingungen von Benzolderivaten auf ca. 2% reduziert werden [1]. Die so erreichende Genauigkeit ist Voraussetzung für das Studium des Einflusses verschiedener Parameter auf die Intensität, wie z.B. der der Temperatur [2] und der Substituenten. Da andererseits die Änderung des Dipolmomentes einer Bindung mit der Normalkoordinate in einem direkten Zusammenhang mit der Intensität steht, lag es nahe, mit Hilfe quantenchemischer Methoden eine Berechnung der Intensität der CH-Valenzschwingungen vorzunehmen. Am Beispiel des Toluols soll das Ergebnis derartiger Berechnungen mitgeteilt werden.

### 2. Theoretischer Teil

Die Intensität einer Absorptionsbande ist durch den Ausdruck

$$B = \frac{N_L \pi d}{3c^2 1000} \left( \frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2 \quad (1)$$

gegeben. Dabei bedeuten  $N_L$ : Loschmidtsche Zahl,  $c$ : Lichtgeschwindigkeit,  $d$ : Entartungsgrad.

\* Herrn Prof. Dr. Hermann Hartmann zum 60. Geburtstag gewidmet.  
Auszug aus der Dissertation von M. Klampfer, Universität Düsseldorf 1973.

Zur Berechnung der Änderung des Dipolmoments mit der Normalkoordinate  $\frac{\partial \mu}{\partial Q}$  stehen grundsätzlich zwei verschiedene Methoden zur Verfügung:

Die Methode der übertragbaren Gruppenbindungs Momente nach Snyder [3] und MO-Methoden [4–8].

Snyder [3] hat festgestellt, daß die Bindungsdipolmomente bei chemisch ähnlichen Stoffen (z.B. Paraffinen) genau wie die Gruppenfrequenzen, übertragbar sind. Die Kenntnis der Gruppenbindungs Momente, die man an kleinen Molekülen bestimmen kann, ermöglicht dann die Berechnung der Intensität. Für die Untersuchungen, die sich mit dem Einfluß der Substituenten auf die IR-Intensität befassen, ist die Methode nicht geeignet, da die Bindungsmomente wegen der Elektronendichteänderung nicht mehr übertragbar sind.

Die MO-Methoden ermöglichen bei Kenntnis der Auslenkungen, die mit der Normalkoordinatenanalyse bestimmbar sind, die Berechnung des Dipolmoments  $\mu$  entlang der Normalkoordinate  $Q_i$ . Die Größe  $\partial \mu / \partial Q_i$  kann dann z.B. graphisch bestimmt werden. Damit läßt sich die Intensität nach (1) berechnen. Bei der quantenmechanischen Behandlung des schwingenden Moleküls bleiben bekanntlich die höheren Glieder der Taylor-Reihe für die potentielle Energie unberücksichtigt. Daher liefert die Normalkoordinatenanalyse (Wilson-GF-Verfahren, Gwinsche Verfahren [9, 10]) nur dann die richtigen Auslenkungen, die für die Bestimmung der Intensitäten erforderlich sind, wenn es sich um sogenannte „normale“ Moleküle handelt. Andernfalls weichen die mit den MO-Methoden errechneten Intensitätswerte von den gemessenen stark ab.

Von den bekannten MO-Methoden scheiden zur Berechnung der Dipolmomente diejenigen aus, bei denen nur die  $\pi$ -Elektronen berücksichtigt werden. Aus diesem Grunde wurde für die Berechnungen die CNDO/2-Methode herangezogen, die bei Berechnungen der Dipolmomente der Phenanthroline eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment lieferte [11]. Dies bestätigen auch Berechnungen von Bloor [12], der mit dieser Methode die Dipolmomente substituierter Benzole im Grundzustand berechnete und hierbei ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erhielt.

Auf eine Beschreibung der Methode soll hier verzichtet werden, da sie in der Literatur eingehend beschrieben worden ist [13–15].

Das Dipolmoment, z.B. in der  $z$ -Richtung, wird als Summe zweier unterschiedlicher Terme berechnet:

$$\mu_{(z)} = \mu_q + \mu_{sp} \quad (2)$$

Der erste Term  $\mu_q$  beschreibt den Anteil des Dipolmoments, der von den atomaren Ladungsdichten stammt und ist durch den Ausdruck

$$\begin{aligned} \mu_{q(z)} &= 2.5414 \sum q_A \cdot z_A \\ q_A &= (Z_A - P_{AA}) \end{aligned} \quad (3)$$

mit  $P_{AA}$ : Elektronendichte,  $Z_A$ : Ordnungszahl,  $z_A$ : kartesische Koordinate des Atoms  $A$ , gegeben.

Die Ordnungszahl  $Z_A$  ist für alle Atome außer für Wasserstoff um zwei Einheiten zu vermindern, da die  $1s$ -Elektronen als nicht polarisierbar betrachtet

werden. Der Polarisierungsanteil des Dipolmoments  $\mu_{sp}$  – verursacht durch die Ladungsverschiebungen, die durch die Polarisierungsänderungen entstanden sind – ist durch den Ausdruck (4) gegeben zu:

$$\begin{aligned}\mu_{sp} &= - \sum_A^{\text{occ}} P_{2s(A), 2p_z(A)} \langle \phi_{2s(A)} | \phi_{2p_z(A)} \rangle \\ &= - 7,337 \sum_A P_{2s(A), 2p_z(A)} \cdot Z_A^{-1}.\end{aligned}\quad (4)$$

Dabei bedeutet  $P_{2s(A), 2p_z(A)}$  die Bindungsordnung, die durch (5) gegeben ist zu:

$$P_{2s(A), 2p_z(A)} = 2 \sum_i^{\text{occ}} c_{i, 2s(A)} c_{i, 2p_z(A)}.\quad (5)$$

Die Summation wird über alle besetzten Orbitale durchgeführt. Das gesamte Dipolmoment  $\mu$  in Debye-Einheiten wird demnach wie folgt berechnet:

$$\mu(z) = 2,5414 \sum_A (Z_A - P_{AA}) \cdot z_A - 7,337 \cdot \sum_A P_{2s(A), 2p_z(A)} \cdot Z_A^{-1}.\quad (6)$$

$Z_{A'}$  ist der Slaterexponent (für Wasserstoff gilt  $Z_{A'} = 1,2$ ). Die Dipolmomentänderung während der Schwingung im Molekül ist hauptsächlich auf folgende Gründe zurückzuführen:

1. Änderung der Polarisierbarkeit bei verschiedenen Atomen (Ladungsdichteverchiebungen).
2. Auslenkungen der Atome aus der Gleichgewichtslage (Änderung von  $q_A$ ).
3. Änderung der  $sp$ -Hybridisierung bei Streckung und Deformation einer Bindung.

### 3. Berechnung der Intensitäten; Beispiel Toluol

Die Bindungslängen und Winkel des Toluolmoleküls im Grundzustand, einer Arbeit von Pople und Gordon [16] entnommen, sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

Obwohl für das Toluol mehrere Berechnungen der Frequenzen vorliegen [17–20] wurde die Normalkoordinatenanalyse neu durchgeführt. Die Kraftkonstanten sind im wesentlichen von Snyder [21] übernommen worden. Die Torsionskraftkonstante für die Drehung der Methylgruppe ist von Snyder mit  $10^{-3}$  mdyn-Å/rad offenbar zu hoch angesetzt. In der Rechnung wurde diese Konstante mit  $10^{-4}$  mdyn-Å/rad eingesetzt. Die Normalkoordinatenanalyse wurde nach dem Verfahren von Gwin [9] durchgeführt. Das von Gwin geschriebene Rechenprogramm für die Normalkoordinatenanalyse NCOORD

Tabelle 1. Bindungslängen und Winkel des Toluolmoleküls. Die Geometrie des Moleküls im Grundzustand wurde anschließend noch optimiert

C–H	1.08 Å
C–C	1.397 Å
C–C (D–CH <sub>3</sub> )	1.51 Å
C–H (–CH <sub>3</sub> )	1.1 Å
∠ C–C–H	109°28'

Tabelle 2. Auslenkungen der Atome für die CH-Valenzschwingungen des Toluols s. Text

Atom	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} 2920 \text{ cm}^{-1}$			$\tilde{\nu}_{\text{ber}} 3062 \text{ cm}^{-1}$		
	$\tilde{\nu}_{\text{gem}} 2921 \text{ cm}^{-1}$			$\tilde{\nu}_{\text{gem}} 3063 \text{ cm}^{-1}$		
	Auslenkung					
	X	Y	Z	X	Y	Z
C <sub>1</sub>	0	0	0	0	4	0
C <sub>2</sub>	0	0	0	3	-2	0
C <sub>3</sub>	0	0	0	-1	0	0
C <sub>5</sub>	0	0	0	1	0	0
C <sub>6</sub>	0	0	0	3	-2	0
C' <sub>4</sub>	0	-4	0	0	0	0
H <sub>1</sub>	0	0	0	0	45	0
H <sub>2</sub>	0	0	0	31	18	0
H <sub>3</sub>	0	0	0	10	-8	0
H <sub>4</sub>	0	0	0	-10	-8	0
H <sub>5</sub>	0	0	0	-31	18	0
H' <sub>1</sub>	0	12	-36	0	0	0
H' <sub>2</sub>	0	12	36	0	0	0
H' <sub>3</sub>	39	12	0	0	0	0

Tabelle 3. Auslenkungen der Atome für die CH-Valenzschwingungen des Toluols s. Text

Atom	$\tilde{\nu}_{\text{ber}} 2983 \text{ cm}^{-1}$			$\tilde{\nu}_{\text{ber}} 3030 \text{ cm}^{-1}$		
	$\tilde{\nu}_{\text{gem}} 2980 \text{ cm}^{-1}$			$\tilde{\nu}_{\text{gem}} 3027 \text{ cm}^{-1}$		
	Auslenkung					
	X	Y	Z	X	Y	Z
C <sub>2</sub>	0	0	0	-31	-1	0
C <sub>3</sub>	0	0	0	2	-2	0
C <sub>5</sub>	0	0	0	2	2	0
C <sub>6</sub>	0	0	0	-31	1	0
C' <sub>4</sub>	7	0	0	0	0	0
H <sub>2</sub>	0	0	0	31	17	0
H <sub>3</sub>	0	0	0	-31	17	0
H <sub>4</sub>	0	0	0	-31	-17	0
H <sub>5</sub>	0	0	0	31	-17	0
H' <sub>1</sub>	17	-9	-23	0	0	0
H' <sub>2</sub>	-11	11	23	0	0	0
H' <sub>3</sub>	-54	18	0	0	0	0

(QCPE Nr. 176) wurde verbessert und von CDC-FORTRAN auf SIEMENS-FORTRAN IV umgestellt. Die Rechenzeit für die Durchführung der Normalkoordinatenanalyse für das Toluol beträgt auf einer SIEMENS 4004/45-Rechenanlage ca. 18 min.

In den Tab. 2 und 3 sind die berechneten und experimentell bestimmten Frequenzen sowie die Auslenkungen der einzelnen Atome aus der Gleichgewichtslage für die „Einheitsänderung der Normalkoordinate“ ( $Q_{\text{unitary}}$ ) zusammengefaßt. Die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Frequenzen im CH-Bereich sind  $5 \text{ cm}^{-1}$ . (Zur Numerierung der Atome des Toluols s. Fig. 1.) Um die Tabellen möglichst kurz und übersichtlich zu gestalten, sind die Atome mit Auslenkungen gleich Null in die Tabellen nicht aufgenommen worden.

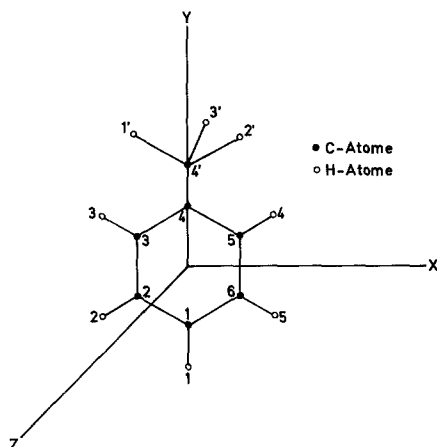


Fig. 1. Räumliche Orientierung und Bezeichnung der Atome des Toluols

Mit der CNDO/2-Methode sind anschließend für das Molekül in der Gleichgewichtslage und entsprechend der Form der Normalkoordinate für unterschiedliche Auslenkungen die Dipolmomente berechnet worden. Die so erhaltenen Dipolmomentänderungen mit der Normalkoordinate sind in den Fig. 2–5 graphisch dargestellt. Die Größe  $\partial\mu/\partial Q$  in den Einheiten, mit der nach Formel (1) die Intensität berechnet wird, ist wie folgt bestimmt worden [22]:

Die Änderung der potentiellen Energie  $E$ , wenn nur eine Normalkoordinate von Null verschieden ist, ist bestimmt zu:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \lambda \Delta Q_i^2, \quad \lambda = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}_i^2. \quad (7)$$

Durch die Auslenkung der Atome aus der Gleichgewichtslage wird die potentielle Energie des Moleküls vergrößert und zwar um die Schwingungsenergie für den Übergang  $\nu' \leftarrow \nu''$ . Diese Energiedifferenz ist bekanntlich durch den Ausdruck

$$\Delta E = hc\tilde{\nu}; \quad (8)$$

gegeben. Für  $Q_i$  in Einheiten  $\text{a.m.u.}^{1/2} \text{ \AA}$  und  $E$  in kcal/mol ergibt sich damit:

$$\Delta Q_i = \frac{8,2116}{\tilde{\nu}_i^{1/2}}. \quad (9)$$

Für die nach dem Ausdruck (9) errechnete Änderung der Normalkoordinate  $Q_i$  wird anschließend die Dipolmomentsänderung berechnet. Da die graphische Auswertung der Fig. 2–5 zu ungenau war, wurde das Dipolmoment als Funktion von  $Q$  durch eine Geradengleichung bzw. ein Polynom dritten Grades dargestellt. Die so errechneten Änderungen des Dipolmoments in der Nähe der Gleichgewichtslage für die entsprechenden Valenzschwingungen sind in der Tab. 4 wiedergegeben.

Die daraus nach (1) berechneten Intensitäten der Absorptionsbanden (Spalte 6) korrelieren sehr gut mit experimentell bestimmten (Spalte 5), wie aus Tab. 4 zu

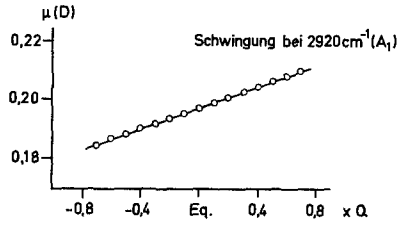


Fig. 2. Dipolmomentänderung mit der Normalkoordinate für die symm. CH<sub>3</sub>-Valenzschwingung des Toluols bei 2920 cm<sup>-1</sup>

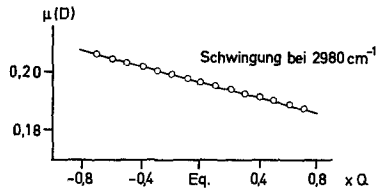


Fig. 3. Dipolmomentänderung mit der Normalkoordinate für die asymm. CH<sub>3</sub>-Valenzschwingung des Toluols bei 2980 cm<sup>-1</sup>

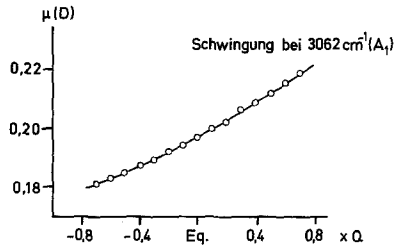


Fig. 4. Dipolmomentänderung mit der Normalkoordinate für die aromatische CH-Valenzschwingung des Toluols bei 3062 cm<sup>-1</sup>

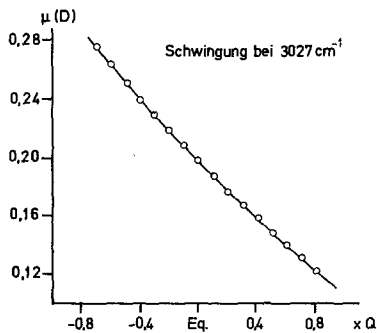


Fig. 5. Dipolmomentänderung mit der Normalkoordinate für die aromatische CH-Valenzschwingung bei 3027 cm<sup>-1</sup>

Tabelle 4. Änderungen der Normalkoordinaten und des Dipolmoments sowie berechnete und experimentell bestimmte Intensitäten einiger CH-Valenzschwingungen

Lage cm <sup>-1</sup>	$\Delta Q$ a.m.u. <sup>1/2</sup> · Å	$\Delta Q$ g <sup>1/2</sup> · cm	$\Delta \mu$ D	$B_{\text{exp}} \cdot 10^{-3}$ l · mol <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup>	$B_{\text{ber}} \cdot 10^{-3}$ l · mol <sup>-1</sup> · cm <sup>-2</sup>
2920	0.152	0.196	0.0031	0.741	0.761
2980	0.151	0.192	0.0015	0.294	0.308
3062	0.148	0.191	0.0030	0.710	0.734
3027	0.142	0.190	0.0065	1.627	1.710

ersehen ist. Die geringfügige Abweichung der berechneten Intensität von der experimentell bestimmten läßt sich auf die Wechselwirkungen in der flüssigen Phase zurückführen. Bei der sorgfältig durchgeführten Normalkoordinatenanalyse liefert die CNDO/2-Methode bei der Berechnung der integralen Absorption sehr gute Ergebnisse.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Verbandes der Chemischen Industrie-Fonds der Chemie unterstützt, wofür wir an dieser Stelle unseren herzlichen Dank sagen.

### Literatur

- Perkampus, H.-H., Altmann, W.: Spectrochim. Acta A, 1974, im Druck
- Perkampus, H.-H., Klampfer, M.: Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Erlangen 1973. Publikation, Ber. Bunsenges. Im Druck
- Snyder, R. G.: J. Chem. Phys. **47**, 1744 (1965)
- Segal, C., Klein, M. L.: J. Chem. Phys. **47**, 4236 (1967)
- Bruns, R. E., Person, W. B.: 24th Symp. on Mol. Struct. and Spectry. M 5, Ohio 1969
- Segal, C. A., Bruns, R. E.: J. Am. Phys. **50**, 3811 (1969)
- Lewis, T. P., Levin, I. W.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **19**, 55 (1970)
- Brownlee, R. T. C.: Tetrahedron Letters **55**, 5773 (1968)
- Gwin, W. D.: J. Chem. Phys. **55**, 477 (1971)
- Wilson, Jr., E. B.: J. Chem. Phys. **9**, 76 (1941)
- Perkampus, H.-H., Müller, P., Knop, J. V.: Z. Naturforsch. **26 b**, 83 (1970)
- Bloor, J. E., Breen, D. L.: J. Am. Chem. Soc. **88**, 6836 (1967)
- Pople, J. A., Santry, D. P., Segal, G. A.: J. Chem. Phys. **43**, 129 (1965)
- Pople, J. A., Segal, G. A.: J. Chem. Phys. **43**, 136 (1965)
- Pople, J. A., Segal, G. A.: J. Chem. Phys. **44**, 3289 (1966)
- Pople, J. A., Gordon, M.: J. Am. Chem. Soc. **89**, 4253 (1967)
- Kovner, M. A., Peregudov, G. V.: Optika i Spektroskopija **5**, 131 (1958)
- Bogomolov, M. A.: Optika i Spektroskopija **9**, 311 (1960)
- Wilmhurst, J. K., Bernstein, M. J.: Can J. Chem. **35**, 911 (1957)
- Randle, R. R., Whiffen, D. H.: Molecular spectroscopy. London: Institut of Petroleum 1955
- Snyder, R. G., Lau, C. L.: Spectrochim. Acta **27 A**, 2073 (1971)
- Colthup, N. B., Orloff, M. K.: Spectrochim. Acta **27 A**, 1299 (1970)

Prof. Dr. H.-H. Perkampus  
 Institut für Physikalische Chemie der  
 Universität Düsseldorf  
 D-4000 Düsseldorf  
 Moorenstraße 5  
 Bundesrepublik Deutschland