

NOTIZEN

One-Center and Two-Center (Coulombic) Integrals with Double-Zeta Function

A. AŽMAN and E. ZAKRAJŠEK

Department of Chemistry and Department of Mathematics
University of Ljubljana, Ljubljana, Yugoslavia

(Z. Naturforsch. **23 a**, 940 [1968]; received 8 April 1968)

Double-zeta functions¹ are very useful because of their relative simplicity connected with good accuracy as compared with the Hartree-Fock functions². These two advantages make them an obvious choice even for semiempirical type of calculations. To test the double-zeta function we have calculated one- and two-center integrals as the most critical quantities required by semiempirical theories e. g. the Pariser-Parr-Pople theory.

The one-center integral (pp/pp) using double-zeta function³ (2p) for the C atom was evaluated with the standard technique⁴. The value obtained (pp/pp) = 15.74 eV is in good agreement with the Hartree-Fock value 15.25 eV found by Bagus (quoted in ref. ⁵). With

the Slater type function a much higher value is obtained⁴: 16.93 eV. All these values are much higher than the empirical one ~ 11 eV.

It is expected that the value of the two-center integral with Slater function is inappropriate at large distances. On the contrary the value calculated with atomic Hartree-Fock function or a near Hartree-Fock one is close to the unknown real value.

We have calculated the two-center integral for C atoms at a distance of 3.25 Å which is the largest distance tabulated by Roothaan⁶ using the Slater function. The integral was evaluated using the Gaussian transform method⁷ and the result is

$$(pp/pp) = 1.07 \text{ eV}$$

as compared with 4.42 eV obtained with the Slater function.

The difference is extremely large and presents a strong support for the two-center integrals with double-zeta functions as appropriate for calculations in semiempirical methods.

The numerical calculations we made on the computer Zuse-23 of the University of Ljubljana.

¹ J. W. RICHARDSON, J. Chem. Phys. **35**, 1829 [1961].

² E. CLEMENTI, J. Chem. Phys. **40**, 1944 [1964].

³ E. CLEMENTI, Tables of Atomic Functions, IBM Tech. Rept. [1965].

⁴ R. G. PARR, D. P. CRAIG, and I. G. ROSS, J. Chem. Phys. **18**, 1561 [1950].

⁵ T. ARAI and P. LYKOS, J. Chem. Phys. **38**, 1447 [1963].

⁶ C. J. Roothaan, Special Technical Report 1955, The University of Chicago.

⁷ I. SHAVIT and M. KARPLUS, J. Chem. Phys. **43**, 398 [1965].

Konstanten der indirekten Kernspin-Kopplung in Cadmiumdimethyl

H. DREESKAMP und K. HILDENBRAND

Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **23 a**, 940—941 [1968]; eingegangen am 24. März 1968)

In einer früheren Arbeit¹ wurde die indirekte Kernspin-Kopplung in den Tetramethylverbindungen $X(CH_3)_4$ der IV. Hauptgruppe untersucht, und dabei insbesondere durch Anwendung der hetero- und homonuklearen Doppelresonanztechnik die Vorzeichen der Kopplungskonstanten $^1J_{CX}$, $^2J_{XH}$, $^3J_{CH}$ und in einem Fall $^4J_{HH}$ relativ zu der als positiv bekannten² Kopplungskonstanten $^1J_{CH}$ bestimmt. In dieser Notiz sollen die Ergebnisse unserer Untersuchungen der Kopplungskonstanten von Cadmiumdimethyl ebenfalls mit der Doppelresonanztechnik jedoch mit einem apparativ ver-

besserten Spektrometersystem mitgeteilt werden.

Cadmium besitzt zwei Isotope ^{111}Cd und ^{113}Cd mit dem Spin 1/2, negativen Werten γ des gyromagnetischen Verhältnisses und den natürlichen Häufigkeiten von 12,86% und 12,34%. Aus den Protonenresonanzspektren von $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ wurden von Klose³ die Absolutwerte von $^1J_{CH}$ und $^2J_{CdH}$ bestimmt.

Da durch chemischen Austausch der Methylgruppen⁴ die Protonenresonanz-Signale bei reiner Substanz und Zimmertemperatur verbreitert sind, wurde zur Messung von $^2J_{CdH}$, $^3J_{CH}$ und $^4J_{HH}$ auf 8% in ^{13}C angereichertes Cadmiumdimethyl in einer Konzentration von 20 Vol.-Proz. und 40 Vol.-Proz. in Dichlormethan bei -30°C verwendet. Die Bestimmung der relativ großen Konstanten $^1J_{CdC}$ erfolgte an einer Probe mit zu 8% an ^{13}C angereichertem Cadmiumdimethyl in 50 Vol.-Proz. Benzol bei Zimmertemperatur. Für die Untersuchungen wurde das Varian DA-60 Kernresonanzspektrometer mit Feld-Frequenz-Stabilisierung und der Ge-

¹ H. DREESKAMP u. G. STEGMEIER, Z. Naturforsch. **22 a**, 1458 [1967].

² G. ENGLERT u. A. SAUPE, Mol. Crystals **1**, 503 [1966].

³ G. KLOSE, Ann. Phys. Leipzig (7) **8**, 220 [1961].

⁴ C. R. MCCOY u. A. L. ALLRED, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 912 [1962].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

neral Radio 1164 A 7 C dekadische Hochfrequenzsender verwendet. Die 5 MHz Festfrequenz der Dekade wurde durch eine Diodenschaltung auf 80% der Amplitude zur Erzeugung der dritten Harmonischen begrenzt und steuerte statt eines 15 MHz-Quarzes über das Gitter der Röhre V 101 der V 4311 Sender-Empfängereinheit die 60 MHz-Senderfrequenz des Spektrometers. Dadurch wurde die erforderliche Synchronisation der beiden Frequenzen ν_1 und ν_2 zur Beobachtung einer H-Kernresonanz unter gleichzeitiger Störung jeweils der ^{13}C -, ^{111}Cd - oder ^{113}Cd -Resonanz im heteronuklearen Doppelresonanzexperiment erreicht. Die Konstanz des Verhältnisses von ν_1 zu ν_2 war somit allein durch die Stabilität des Teilerverhältnisses der Dekade und die Frequenzstabilität des Niederfrequenzoszillators der Feld-Frequenz-Stabilisierung des Magnetfeldes begrenzt und war besser als 10^{-9} . Die variable Frequenz der Dekade wurde nach Verstärkung durch einen zweistufigen Resonanzverstärker gemeinsam mit der 60 MHz-Spektrometerfrequenz auf die Erregerspule des Probenkopfes gegeben.

Im einzelnen wurden an $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ folgende Messungen durchgeführt: (1) Durch $\text{H}\{-^{111}, ^{113}\text{Cd}\}$ Doppelresonanz wurden die Frequenzen der Cd-Resonanzen bestimmt und damit $|^1J_{\text{CdC}}|$ und ein negatives Vorzeichen dieser Konstanten relativ zu $^1J_{\text{CH}}$ gemessen. Der Wert von $|^1J_{\text{CdC}}|$ stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den von ROBERTS und Mitarbeitern⁵ aus den ^{13}C -Resonanzspektren direkt bestimmten Werten überein. (2) Mit dem so bestimmten negativen Vorzeichen von $^1J_{\text{CdC}}$ wurde durch $\text{H}\{-^{13}\text{C}\}$ Doppelresonanz ein positives Vorzeichen von $^2J_{\text{CdH}}$ gefunden und der aus dem H-Resonanzspektrum bekannte Wert $|^2J_{\text{CdH}}|$ und der aus dem $\text{H}\{-^{111}, ^{113}\text{Cd}\}$ Doppelresonanzspektrum erhaltene Wert $|^1J_{\text{CdC}}|$ bestätigt. (3) Durch $\text{H}\{-\text{H}\}$ Doppelresonanz wurde das Vorzeichen von $^3J_{\text{CH}}$ als ungleich dem von $^1J_{\text{CH}}$ und damit als negativ bestimmt. (4) Unter den gegebenen Bedingungen dieser Untersuchungen, im wesentlichen der durch die Spektrometerempfindlichkeit erforderlichen Konzentration, konnte der Methylgruppenaustausch nicht genügend verlangsamt werden um $|^4J_{\text{HH}}|$ mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen. Aus $\text{H}\{-^{13}\text{C}\}$ Doppelresonanzspektren mit sehr

kleiner Störfeldamplitude ($\gamma_{\text{C}} H_2 \cong 2\pi \text{ Hz}$) konnte jedoch ein positives Vorzeichen von $^4J_{\text{HH}}$ bestimmt und der Wert von $|^3J_{\text{CH}}|$ bestätigt werden.

Die in dieser Arbeit gemessenen Werte der Konstanten der indirekten Kernspinkopplung in Cadmiumdimethyl sind:

$$\begin{aligned} ^1J_{\text{CH}} &= + (126,3 \pm 0,1) \text{ Hz}, \\ ^1J_{^{111}\text{CdC}} &= - (512,5 \pm 2) \text{ Hz}, \\ ^1J_{^{113}\text{CdC}} &= - (535,8 \pm 2) \text{ Hz}, \\ ^2J_{^{111}\text{CdH}} &= + (49,2 \pm 0,1) \text{ Hz}, \\ ^2J_{^{113}\text{CdH}} &= + (51,5 \pm 0,1) \text{ Hz}, \\ ^3J_{\text{CH}} &= - (1,4 \pm 0,2) \text{ Hz}, \\ ^4J_{\text{HH}} &= + (0,2 \pm 0,1) \text{ Hz}. \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung des negativen Wertes von γ für ^{111}Cd und ^{113}Cd folgt eine positive normierte Kopplungskonstante $^1J'_{\text{CdC}}$ ebenso wie bei den analogen Konstanten $^1J_{\text{XC}}$ der Tetramethylverbindungen¹ und Quecksilberdimethyl⁶. Die Größe von $^1J_{\text{CdC}}$ läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß ähnlich wie bei den früher^{1,7} diskutierten Konstanten $^1J_{\text{XC}}$ und $^1J_{\text{XH}}$ der Kontaktterm den überwiegenden Beitrag zur Spin-Spin-Wechselwirkung liefert. Das negative Vorzeichen der normierten Konstanten $^2J'_{\text{CdH}}$ bestätigt die früher⁸ aus einer zusammenfassenden Diskussion dieser Konstanten aufgestellte empirische Korrelation zwischen $^2J'_{\text{XH}}$ und der Stellung von X im periodischen System. Während die Konstante $^3J_{\text{CH}}$ einer Kopplung zwischen Methylprotonen und C-Atom in Propin positiv ist⁹ ($= +4,8 \text{ Hz}$), ist $^3J_{\text{CH}}$ in Cadmiumdimethyl und Quecksilberdimethyl¹⁰ ($= -1,9 \text{ Hz}$) negativ. Auffallend ist jedoch, daß $^3J_{\text{CH}}$ mit steigender Ordnungszahl eines Atoms zwischen den koppelnden Kernen negativer wird, eine Beobachtung, die schon für die Konstante $^3J_{\text{CH}}$ in den Tetramethylverbindungen der IV. Gruppe¹, den Dimethylverbindungen der VI. Gruppe^{11,12} und die analoge Konstante $^3J_{\text{HH}}$ in den Verbindungen $(\text{CH}_3)_3\text{XH}$ der IV. Gruppe gemacht wurde¹³.

Herrn Professor J. D. ROBERTS danken wir für die Information über unpublizierte Arbeiten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die verwendeten Geräte.

⁵ J. D. ROBERTS, Private Mitteilung, September 1967.

⁶ K. A. McLAUCHLAN, D. H. WHIFFEN u. L. W. REEVES, *Mol. Phys.* **10**, 131 [1966].

⁷ H. DREESKAMP, *Z. Naturforsch.* **19a**, 139 [1964].

⁸ V. BREUNINGER, H. DREESKAMP u. G. PFISTERER, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 613 [1966].

⁹ H. DREESKAMP, E. SACKMANN u. G. STEGMEIER, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67**, 860 [1963].

¹⁰ R. R. DEAN u. W. McFARLANE, *Mol. Phys.* **13**, 343 [1967].

¹¹ H. DREESKAMP u. G. PFISTERER, *Mol. Phys.*, im Druck [1968].

¹² H. DREESKAMP, *Z. Phys. Chem. Frankfurt*, im Druck [1968].

¹³ H. DREESKAMP u. C. SCHUMANN, *Chem. Phys. Letters* **1**, 555 [1968].