

NOTIZEN

Semiempirische Berechnung des Feldgradienten in Bor-Stickstoffverbindungen

H. WRUBEL und J. VOITLÄNDER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **24 a**, 282—284 [1969]; eingeg. am 12. Dezember 1968)

Die Kernquadrupolkopplung in verschiedenen Verbindungen der Art $(X_2BNY_2)_{1,2}$ ist von WIEDEMANN und VOITLÄNDER¹ experimentell untersucht worden. Für die Berechnung des Feldgradienten über SCF-Wellenfunktionen² sind diese Moleküle zu groß, deshalb wurden semiempirische Verfahren zur Ermittlung der Wellenfunktionen benutzt und aus diesen über das Townes-Dailey-Modell die Koppelkonstante bestimmt.

Im ursprünglichen Townes-Dailey-Modell berücksichtigt man nur die p-Orbitale der Valenzschale am jeweiligen Atom und berechnet aus den Besetzungszahlen dieser Orbitale unter vollständiger Vernachlässigung der Überlappbesetzung (d. h. Nettobesetzung der AO's) und der gemessenen atomaren Koppelkonstanten eines p-Elektrons die molekulare Koppelkonstante und den Asymmetrieparameter. Dieses Modell liefert für Halogene meist ganz brauchbare Ergebnisse. COTTON und HARRIS³ haben vorgeschlagen, den Überlappbeitrag zum Feldgradienten durch die Relation

$$q_{pk}^{AB} = S_{pk} q_{pp}^{AA} \quad (1)$$

zu berücksichtigen, wobei der Überlappbeitrag $q_{pk}^{AB} = \langle \chi_p^A | \hat{q}^A | \chi_k^B \rangle$ durch den Einzentrenbeitrag $q_{pp}^{AA} = \langle \chi_p^A | \hat{q}^A | \chi_p^A \rangle$ multipliziert mit dem Überlappintegral $S_{pk} = \langle \chi_p^A | \chi_k^B \rangle$ approximiert wird; χ_p^A bzw. χ_k^B seien das p -te Atomorbital am Atom A bzw. das k -te am Atom B und \hat{q}^A der Feldgradientenoperator am Kern A. Als Ergebnis erhält man, daß man zur Berechnung der Koppelkonstanten die Nettobesetzung der Atomorbitale plus die Hälfte der Überlappbesetzung verwenden muß.

Die Relation (1) ist recht einfach zu handhaben, erfüllt jedoch gewisse Symmetriebedingungen nicht. In einem diatomaren Molekül mit der z -Achse entlang der Kernverbindungsline ergibt die Anwendung der Relation (1), daß der Überlappbeitrag zum Feldgradienten in z -Richtung $-\langle \chi^A(s) | \hat{q}_{zz}^A | \chi^B(s) \rangle$ von je einem s-Orbital am Kern A und am Kern B identisch verschwindet; das gleiche gilt, wenn das s-Orbital am Kern B durch ein p_z -Orbital ersetzt wird. Es läßt sich aber nun durch Symmetriebetrachtungen zeigen, daß

diese Integrale einen nichtverschwindenden Beitrag liefern. Eine Relation, die das symmetriebedingte Verschwinden des Überlappbeitrages zum Feldgradienten entlang einer Auswahlachse richtig wiedergibt, ist

$$q_{pk}^{AB} = \frac{1}{2} S_{pk} (q_{pp}^{AA} + q_{kk}^{BB}). \quad (2)$$

Leider ist diese Relation im Rahmen des Townes-Dailey-Modells nicht mehr einfach zu handhaben. Will man sie dennoch benutzen, so muß man q_{kk}^{BB} als klein gegen q_{pp}^{AA} vernachlässigen, und hat dann zur Berechnung der Koppelkonstanten die Nettobesetzung der Atomorbitale plus ein Viertel der Überlappbesetzung zu verwenden. Es ist verständlich, daß man über solche Näherungen (semiempirische Wellenfunktionen plus Townes-Dailey-Modell) keine exakten Werte erhalten kann, jedoch sollten die Ergebnisse größenordnungsmäßig mit SCF-Berechnungen und experimentellen Werten übereinstimmen.

I. Das Molekül $Cl_2BN(CH_3)_2$

Bei der Berechnung der Wellenfunktionen mit dem erweiterten Hückel-Programm von HOFFMANN⁷ wurde das in Abb. 1 angegebene molekülfeste Koordinatensystem benutzt.

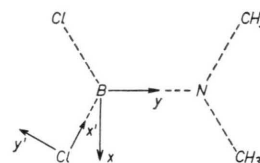


Abb. 1. $Cl_2BN(CH_3)_2$, z -Achse senkrecht zur Molekülebene.

system benutzt. Mit diesen Wellenfunktionen wurden nun

- in der Townes-Dailey-Näherung,
- nach COTTON und HARRIS (Relation 1),
- nach der Relation (2)

die Koppelkonstante und der Asymmetrieparameter bestimmt.

Am Bor und Stickstoff sind die Modelle direkt anwendbar, am Chlor müssen die Basisfunktionen aus dem molekülfesten Koordinatensystem in die Richtung der Bindungsachse Bor-Chlor gedreht werden und die zugehörigen Koeffizienten im neuen Basissystem bestimmt werden. Aus der Invarianz der Dichte $\Psi^* \Psi$ bei Drehungen der Basisfunktionen der Wellenfunktion erhält man für die Koeffizienten der p-Orbitale im ge-

¹ K. WIEDEMANN u. J. VOITLÄNDER, Z. Naturforsch. **24 a**, im Druck.

² G. LOCHMANN u. J. VOITLÄNDER, Theoret. Chim. Acta, im Druck.

³ F. A. COTTON u. C. B. HARRIS, Proc. Nat. Acad. Sci. **56**, 12 [1966].

⁷ R. HOFFMANN, J. Chem. Phys. **39**, 1397 [1963].



³⁵ Cl			¹¹ B			¹⁴ N		
ν_Q [MHz]	η	Lage des Feld- grad.	ν_Q [MHz]	η	Lage des Feld- grad.	$e^2 q Q/h$ [MHz]	η	Lage des Feld- grad.
experimentell	42,5 *							
	[−196 °C]							
		$\approx 4,6^{**}$						
T.+D. $q_{pk}^{AB}=0$	45,4	0,37	x'	0,26	0,8	y	6,7	0,44
C.+H. $q_{pk}^{AB}=S_{pk} q_{pp}^{AA}$	26,6	0,45	x'	0,4	0,83	y	3,75	0,12
W.+V. $q_{pk}^{AB}=\frac{1}{2} S_{pk} q_{pp}^{AA}$	36,3	0,40	x'	0,3	0,17	y	4,6	0,26

¹¹ B			¹⁴ N		
$e^2 q Q/h$ [MHz]	η	Lage des Feld- grad.	$e^2 q Q/h$ [MHz]	η	Lage des Feld- grad.
SCF-Rechnung	2,9	0,03	z	4,85	0,42
Erwei- terte	0,92	0,48	z	6,47	0,54
Hückel- Rechn.	2,05	0,60	z	4,7	0,64
W.+V.	1,15	0,54	z	5,63	0,58
Rechn.	1,44	0,91	x	5,8	0,34
mit dem Berthier- Progr.	2,6	0,97	x	4,15	0,45
W.+V.	2,04	0,94	x	4,97	0,39

Tab. 1. $Cl_2BN(CH_3)_2$. Für ν_Q gilt $\nu_Q = e^2 q Q/h (1 + \eta^2/3)^{1/2}$. * siehe ⁵; ** siehe ⁶.

drehten System

$$c_{x'j} = c_{xj} \cos \gamma + c_{yj} \sin \gamma,$$

$$c_{y'j} = -c_{xj} \sin \gamma + c_{yj} \cos \gamma,$$

wenn γ der Drehwinkel und j der Index für das j -te Molekülorbital sind. Über die so ermittelten Koeffizienten kann man im Rahmen der drei Näherungen die Koppelkonstante und den Asymmetrieparameter am Chlor berechnen.

Für den Beitrag eines p-Elektrons wurden verwendet

$$\text{am Chlor: } e^2 q_{at} Q/h = 109,7 \text{ MHz,}$$

$$\text{am Bor: } e^2 q_{at} Q/h = 5,39 \text{ MHz,}$$

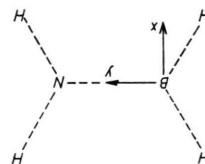
$$\text{am Stickstoff }^8: e^2 q_{at} Q/h = 8,4 \text{ MHz.}$$

Die Ergebnisse von Tab. 1 zeigen, daß der Wert der berechneten Koppelkonstanten stark vom jeweiligen Näherungsverfahren abhängt. Wie man häufig findet, stimmt für Chlor die reine Townes-Dailey-Näherung erstaunlich gut mit dem experimentellen Wert überein. Für Chlor und Stickstoff bringt die Berücksichtigung der Überlappbesetzung eine Verkleinerung der Koppelkonstanten, während sie dadurch beim Bor vergrößert wird. Interessant ist das Verhalten des Asymmetrieparameters am Bor. Bei der 1. Methode findet man für den Wert von $q_{zz}/q_{xx} \approx 1/10$; bei der 3. Methode $q_{zz}/q_{xx} \approx 1,4$; und bei der 2. Methode $q_{zz}/q_{xx} \approx 10$; d. h. der Wert $\eta = 0,8$ bzw. $\eta = 0,83$ wird auf verschiedene Art erreicht.

II. Das Molekül H_2BNH_2

Dieses Molekül ist chemisch instabil und dimerisiert, jedoch lassen sich Berechnungen verhältnismäßig einfach durchführen. Es wurde auf drei verschiedene Arten berechnet.

1. Von LOCHMANN und VOITLÄNDER ² mit einem SCF-Verfahren, wobei Gauß-Funktionen als Basisfunktionen dienen. (Aus den erhaltenen Wellenfunktionen wurde der Feldgradient am Bor und Stickstoff exakt berechnet.)
2. Mit dem erweiterten Hückel-Programm von HOFFMANN ⁷.
3. Mit dem Programm von BERTHIER et al. ⁴.

Abb. 2. H_2BNH_2 , z-Achse senkrecht zur Molekülebene.

Auf die beiden semiempirischen Verfahren wurden die drei verschiedenen Näherungen des Townes-Dailey-Modells angewendet. Es wurden dieselben Parameter wie oben benutzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

⁴ G. BERTHIER, H. LEMAIRE, A. RASSAT u. A. VEILLARD, Theoret. Chim. Acta **3**, 213 [1965].

⁸ E. A. C. LUCKEN, International Summer School on Theoretical Chemistry, Frascati, Italien, 11.—21. Oktober 1967.

Man kann nun die Resultate der SCF-Rechnung als Test für die anderen Methoden benutzen. Für den Stickstoff stimmen die aus den semiempirischen Wellenfunktionen erhaltenen Werte der Koppelkonstanten und des Asymmetrieparameters sowie die Lage des Feldgradienten insgesamt gut mit der SCF-Rechnung überein. Die Ergebnisse sind in Einklang mit der Modellvorstellung, daß man die Überlappbeiträge nicht ganz vernachlässigen darf. Für das Bor weichen die Ergebnisse stark voneinander ab. Während die Koppelkonstante aus den semiempirischen Berechnungen annähernd dieselbe Größe wie die der SCF-Rechnung erreicht, unterscheiden sich die Asymmetrieparameter um eine Größenordnung. Bei den über das Berthier-Programm durchgeführten Berechnungen weist der Feldgradient sogar in eine andere Richtung. Auch beim Molekül $\text{Cl}_2\text{BN}(\text{CH}_3)_2$ ergaben sich am Bor Abweichungen.

Die semiempirische Berechnung der Koppelkonstante ist aufgebaut aus zwei Näherungen: semiempirische Berechnung der Wellenfunktion und Townes-Dailey-Modell. Man kann nicht entscheiden, ob die große Abweichung am Bor auf eine unzureichende Genauigkeit bei der Berechnung der Dichteverteilung in der Nähe des Borkerns zurückzuführen ist, oder ob einige der Voraussetzungen, die im Townes-Dailey-Modell enthalten sind, nicht erfüllt sind. Dies soll noch eingehend untersucht werden.

Die Autoren möchten Herrn Dr. BERTHIER für das Überlassen seines Programmes und Herrn Dr. R. HOFFMANN für die Berechnung der Wellenfunktionen mit seinem erweiterten Hückel-Programm recht herzlich danken. Dankbar anerkennt H. W. die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft. Die numerischen Berechnungen wurden am DRZ Darmstadt durchgeführt.

⁵ H. THIEME, Dissertation am Phys.-Chem. Institut der Universität München.

⁶ H. MENNICKE, Diplomarbeit am Phys.-Chem. Institut der Universität München.