

Berechnung des Acetylenmoleküls

THOMAS EGEY

Institut für Theoretische Physik der Justus Liebig-Universität Gießen *

(Z. Naturforsch. 26 a, 1496—1499 [1971]; eingegangen am 14. Juli 1971)

Es wird die Energie des Acetylenmoleküls im Grundzustand nach der VB-Methode berechnet. Die Elektronenfunktionen sind Slaterfunktionen mit Parametern, die sich aus Variationsansätzen für die Atome ergeben. Es werden nur homöopolare Zustände berücksichtigt. Betrachtet werden $3^1\Sigma_g^+$ -Zustände und deren Überlagerungszustand.

Es wurden in den letzten Jahren mehrere Arbeiten über das Acetylenmolekül (C_2H_2) ausgeführt mit teilweise sehr guten Ergebnissen für die Energie $^{1-3}$. Es wurde meist mit der SCF-MO- oder SCF-LCAO-MO-Methode gearbeitet. Die VB-Methode wurde zuletzt von KAMMER ⁴ bei der Berechnung des Acetylen angewandt, doch durch die bei den Mehrzentrenintegralen verwendete Mulliken-Näherung und Vernachlässigung einer Reihe von Matrixelementen ist der Fehlerbereich von der Rechnung her zu groß, um eine eindeutige Aussage über die Güte der Methode zu machen.

In der vorliegenden Arbeit soll nun untersucht werden, wie gut sich der Grundzustand des Acetylenmoleküls ($^1\Sigma_g^+$) beschreiben läßt, wenn man zur Bildung der Zustandsfunktion des Moleküls ausschließlich von den jeweiligen Atomrechnungen her bekannte und optimalisierte Elektronenfunktionen heranzieht und die Zustandsfunktion des Moleküls nach dem Modell der „Valenzbindung“ aufbaut.

Es ist natürlich nicht zu erwarten, daß diese einfache Behandlung des Problems die besten in der Literatur vorliegenden Werte der Energie reproduziert. Das Ziel ist zu zeigen, daß man auch mit Hilfe der VB-Methode brauchbare Ergebnisse für die Energiewerte, insbesondere für die Bindungsenergie erzielen kann.

I. Aufbau der Zustandsfunktion für den Grundzustand

Zur analytischen Behandlung des Problems werden für das Molekül zwei kartesische Koordinaten-

systeme eingeführt, und zwar so, daß sie ihren Ursprung jeweils in einem C-Kern haben (Abb. 1).

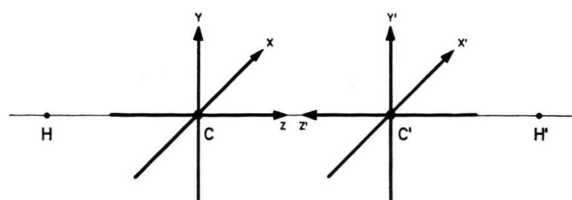


Abb. 1.

Die Molekülfunktion wird, entsprechend der VB-Vorstellung, aus folgenden Atomfunktionen vom Slaterschen Typ aufgebaut:

Für das C-Atom
(entsprechend für C'):

$$\begin{aligned}s_0 &= (k_0^3/\pi)^{1/2} \exp\{-k_0 r\}, \\ s &= (k^5/3\pi)^{1/2} r \exp\{-k r\}, \\ x, y, z &= (k^5/\pi)^{1/2} (x, y, z) \exp\{-k r\}.\end{aligned}$$

Für das H-Atom
(entsprechend für H'):

$$h = \pi^{-1/2} \exp\{-r_h\}$$

(r_h : Radius von H aus gemessen).

Hierbei sind $k_0 = 5,672 a_0^{-1}$; $k = 1,6 a_0^{-1}$. Diese Werte wurden aus einer Arbeit von KOCKEL ⁵ entnommen, wo mit dem gleichen Funktionssatz die Energiewerte des C-Atoms berechnet wurden. Die dort berechnete Energie des Grundzustandes des C-Atoms wurde hier im weiteren zur Ermittlung der Bindungsenergie verwendet.

Aus diesen Funktionen werden für das Molekül die folgenden Einelektronfunktionen aufgebaut:

Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Phys. T. EGEY, D-8000 München 13, Neureuther Str. 26.

* Kurzfassung einer Dissertation D 26 (Justus-Liebig-Universität Gießen).

¹ A. D. McLEAN, J. Chem. Phys. 32, 1595 [1960].

² J. W. MOSKOWITZ, J. Chem. Phys. 45, 2338 [1966].

³ R. J. BUENKER u. S. D. PEYERIMHOFF, J. Chem. Phys. 48, 355 [1968].

⁴ E. KAMMER, Diplomarbeit, Universität Gießen (BRD) 1969.

⁵ B. KOCKEL, Z. Naturforsch. 16 a, 1021 [1961].



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.

$$\begin{array}{ll}
\sigma\text{-Funktionen} & \pi\text{-Funktionen:} \\
s_0 = s_0' & x = x \\
s_0 = s_0' & y = y \\
a = h & x' = x' \\
A = 2^{-1/2}(s - z) & y' = y' \\
b = 2^{-1/2}(s + z) & \\
B = 2^{-1/2}(s' + z') & \\
c = 2^{-1/2}(s' - z') & \\
C = h' &
\end{array}$$

Es werden also weitgehend die unveränderten Atomfunktionen verwendet, abgesehen von den Funktionen A , b , B , c , bei denen eine einfache Hybridisierung vorgenommen wurde zum Zwecke der besseren Überlappung der a A -, b B -, c C -Funktionenpaare. $A \longleftrightarrow b$ und $B \longleftrightarrow c$ sind jeweils zueinander orthogonal.

Auf eine generelle Orthogonalisierung der σ -Funktionen zueinander wurde verzichtet. Eine solche Orthogonalisierung hätte eine starke Verminderung der Elektronendichten zwischen den einzelnen Atomen zur Folge gehabt, so daß man eine u. U. große Anzahl von Elektronenkonfigurationen des Moleküls hätte mitberücksichtigen müssen, um hinreichend gut die Bindung zu beschreiben. Die Alternative hierzu war ein Verzicht auf die Orthogonalisierung, wodurch allerdings die Berechnung der Elemente

der Energie- und Überlappungsmatrix recht aufwendig wurde.

Abbildung 2 zeigt den Verlauf der σ -Funktionen entlang der Verbindungslinie der Atome. Die Ab-

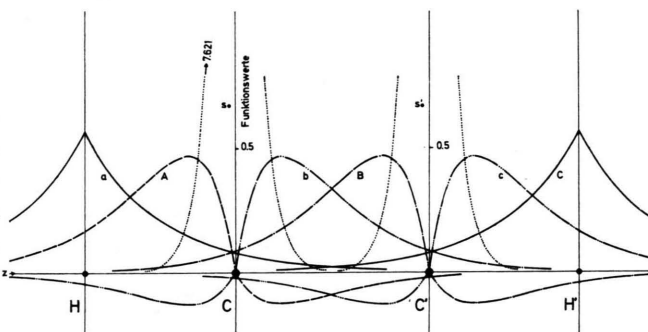


Abb. 2.

stände der Atome voneinander entsprechen den experimentell ermittelten Abständen:

$$R_{CH} = 2,00257 a_0, \quad R_{CC'} = 2,28169 a_0.$$

Zum Aufbau der Zustandsfunktionen des $1\Sigma_g^+$ -Grundzustands des Acetylens werden zunächst die σ - und π -Elektronen getrennt behandelt.

Für ψ_σ (aufgebaut aus σ -Funktionen) erhält man:

$$\begin{aligned}
\psi_\sigma = N_\sigma^{-1/2} (& |s_0 s_0' A B C s_0 s_0' a b c| + |s_0 s_0' a b c s_0 s_0' A B C| + \\
& + |s_0 s_0' a B C s_0 s_0' A b c| + |s_0 s_0' A b c s_0 s_0' a B C| + \\
& + |s_0 s_0' A b C s_0 s_0' a B c| + |s_0 s_0' a B c s_0 s_0' A b C| + \\
& + |s_0 s_0' A B c s_0 s_0' a b C| + |s_0 s_0' a b C s_0 s_0' A B c|) .
\end{aligned}$$

(Hierbei ist der Σ^+ -Zustand durch die Verwendung von nur σ -Funktionen gegeben, ψ_σ ist gerade, wenn man berücksichtigt, daß der Spiegelungsoperator I $A \rightarrow c$, $B \rightarrow b$, $C \rightarrow a$ und $s_0 \rightarrow s_0'$ überführt. Der Betrag der Gesamtspins ist gleich 0, wie man sich überzeugen kann, wenn man den Operator $S^2 = S_p S_q - S_z + S_z^2$ anwendet.)

ψ_σ stellt einen homöopolaren Zustand dar, d. h. jedes Elektron bleibt bei seinem ursprünglichen Atom. In dieser Arbeit werden keine ionischen Zustände berücksichtigt.

Aus den vier π -Elektronenfunktionen lassen sich drei linear unabhängige $1\Sigma_g^+$ -Zustände konstruieren:

	$\psi_{\pi 1}$	$\psi_{\pi 2}$	$\psi_{\pi 3}$
$ x x' \cdot y y' + y y' \cdot x x' $	1	-1	1
$ x y \cdot x' y' + x' y' \cdot x y $	2	0	0
$ x y' \cdot x' y + x' y \cdot x y' $	1	1	-1
$ x y' \cdot x y' + x' y \cdot x' y $	0	2	1
$ x x' \cdot x x' + y y' \cdot y y' $	0	0	3

Um zu einer Zustandsfunktion ψ_i des Moleküls zu gelangen, wird das Produkt $\psi_\sigma \psi_{\pi i}$ so erweitert, daß ψ_i antisymmetrisch ist in bezug auf die Vertauschung eines beliebigen Elektrons mit einem anderen; d. h. das Produkt zweier Determinanten wird zu einer vollen 14-zeiligen Determinante erweitert. Man erhält drei Zustandsfunktionen, die sich in ihren π -Elektronenkonfigurationen unterscheiden:

$$\psi = c_1 \mathbf{A} \psi_\sigma \psi_{\pi 1} + c_2 \mathbf{A} \psi_\sigma \psi_{\pi 2} + c_3 \mathbf{A} \psi_\sigma \psi_{\pi 3},$$

wobei \mathbf{A} der Operator ist, der für volle Antisymmetrie sorgt.

Die drei c_i sind so zu bestimmen, daß der Erwartungswert der Energie in Abhängigkeit von den c_i ein Minimum hat.

II. Ergebnisse

Die Berechnung führt auf die folgende Energiematrix (alle Zahlenwerte gelten in atomaren Einhei-

ten):

$$\{(\psi_i | H | \psi_j)\} = \begin{pmatrix} -76,3201 & -24,0657 & -0,2035 \\ -24,0657 & -76,1885 & 0,2596 \\ -0,2035 & 0,2596 & -75,7595 \end{pmatrix}.$$

Die Überlappungsmatrix ergibt sich zu:

$$\{(\psi_i | \psi_j)\} = \begin{pmatrix} 1,0 & 0,3127 & 0,0 \\ 0,3127 & 1,0 & 0,0 \\ 0,0 & 0,0 & 1,0 \end{pmatrix}.$$

Die Eigenwerte und Eigenvektoren der Energiematrix sind:

\bar{E}	c_1	c_2	c_3
-76,4316	0,7614	0,4502	0,0566
-76,2468	0,5375	-0,7562	0,6273
-75,4380	0,4896	-0,5779	-0,7767.

damit die berechnete Energie des Acetylenmoleküls im Grundzustand ist also:

$$E_0 = -76,4316 \quad (E_{\text{exp}} = -77,39).$$

Die dazugehörige normierte Grundzustandsfunktion ist:

$$\psi = 0,7614 \psi_1 + 0,4502 \psi_2 + 0,0566 \psi_3.$$

Für die Berechnung der Bindungsenergie werden die Energiewerte des C-Atoms verwendet, die, wie erwähnt, mit der gleichen Funktionsbasis von KOCKEL⁵ berechnet werden. Für den $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ 3P -Grundzustand des C-Atoms erhielt man dort den Wert:

$$E_C = -37,6218.$$

Die Energie des dissoziierten Acetylenmoleküls ist dann:

$$E_d = 2(E_C + E_H) = -76,2436,$$

für die Bindungsenergie ergibt sich demnach:

$$E_b = E_0 - E_d = -0,1880 \quad (= -5,1148 \text{ eV}) \\ (E_{b, \text{exp}} = -0,6187).$$

a) Energie

Die errechnete Gesamtenergie des Systems E_0 beträgt 98,76% der experimentell ermittelten Gesamtenergie des Acetylenmoleküls. Sie ist im Vergleich mit anderen Rechnungen, die vorwiegend mit der SCF-MO-Methode bei mehr oder weniger aufwendiger Variation der Parameter erfolgten (98,91%¹; 99,19%²; 99,27%³) nicht besonders günstig. Dies entspricht durchaus den Erwartungen, denn es wurde keine Optimalisierung der Energie in Abhängigkeit von den Abschirmparametern und den Atomabständen vorgenommen.

An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, daß sich dieses Ergebnis noch verbessern läßt, wenn man außer den drei homöopolaren Zuständen ψ_1, ψ_2, ψ_3 noch ionische $^1\Sigma_g^+$ -Zustände mitberücksichtigt, etwa

Zustände, in denen sich ein oder zwei H-Elektronen auf die nächstgelegenen C-Atomorbitale verlagern: $HC \rightarrow H^+C^-$; oder Zustände, bei denen eine Elektronenverschiebung zwischen den zwei C-Atomen vorkommt: $CC \rightarrow C^+C^-$. Das heißt, hier sind die Möglichkeiten der Methode noch nicht voll zur Anwendung gekommen.

Die ermittelte Bindungsenergie beträgt nur etwa 30% des experimentellen Wertes. Das ist noch ein unzureichendes Ergebnis. Der Sinn dieser Arbeit war aber auch nur der, zu zeigen, daß ein recht einfacher von der VB-Vorstellung ausgehender Ansatz (noch einmal in Stichworten: Hybridisierung bei den σ -Funktionen, Atomparameter, drei Kombinationen von π -Funktionen) bereits die Bindung erklärt.

b) Bindung

Nach der Valenzbindungs-Vorstellung sind für die Bindung am günstigsten solche Zustände, in denen die sich am stärksten überlappenden Funktionen x und x' , y und y' mit entgegengesetztem Spin besetzt sind. Dies sind die Funktionen

$$|xy \cdot x'y'| + |x'y' \cdot xy| \quad (1) \\ \text{und } |xy' \cdot x'y| + |x'y \cdot xy'|.$$

Nimmt man als Maß für ihre Beteiligung an den drei π -Funktionen $\psi_{\pi 1}, \psi_{\pi 2}, \psi_{\pi 3}$ die Koeffizientenquadrate, so erhält man als Anteil der beiden Funktionen (1)

$$\text{in } \psi_{\pi 1} \text{ 83\%; in } \psi_{\pi 2} \text{ 17\%; in } \psi_{\pi 3} \text{ 8\%}.$$

Entsprechend der Abnahme dieser Zahlen verringern sich die Energien dieser Zustände in der Energiematrix und ebenso die Anteile dieser Funktionen in ihrer optimalen Überlagerung gemäß

$$C_1^2 : C_2^2 : C_3^2 = 0,580 : 0,203 : 0,003,$$

wobei für die Abnahme der letzten dieser Zahlen gleich um 2 Größenordnungen besonders die für Bindung ganz ungünstige Doppelbesetzung von x und x' bzw. y und y' in den Anteil

$$|xx' \cdot xx'| + |yy' \cdot yy'|$$

verantwortlich ist.

III. Berechnungsverfahren

Für die Berechnung der Energie des C_2H_2 wurde der Hamilton-Operator entsprechend der Born-Oppenheimer-Näherung vereinfacht verwendet.

Die Berechnung erfolgte in folgenden Schritten:

a) Numerische Berechnung der Integrale. Die einfacheren wurden mit Bibliotheksprogrammen^{6,7} gerechnet, für die Dreizentren-Austausch- und Vierzentrenintegrale wurde ein eigenes Programm entwickelt, es basiert im wesentlichen auf der Berech-

nungsmethode von HARRIS und MICHELS⁸.

b) Berechnung der Faktoren für die Integrale in den Elementen der Energiematrix und Berechnung der verschiedenen Normen-Werte.

c) Zusammenstellung der Energiematrix, Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren.

⁶ N. ALBAT u. N. GRÜN (nicht veröffentlicht).

⁷ „Programm für die Berechnung von Dreizentren-Coulomb-Integralen“, Programmbibliothek des Rechenzentrums in Darmstadt.

⁸ F. F. HARRIS u. H. H. MICHELS, J. Chem. Phys. **45**, 116 [1966].

Application of a New Principle of Assignment to the Infrared Spectrum of 2-Chloroacrylonitrile

F. WINTHER

Institut für Physikalische Chemie der Universität Köln und Abteilung Chemische Physik
Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1499—1514 [1971]; received 27 April 1971)

The principle of phase independent anharmonicity constants has been applied to the assignment of the infrared spectra of gaseous and liquid 1-chloro-1-cyanoethylene. The transferability of the anharmonicity constants of 1,1-dichloroethylene and some other objective criteria have also been utilized. An attempt has been made to correct for vibrational resonances and to determine the harmonic frequencies of $\text{H}_2\text{C}:\text{CCl}(\text{CN})$.

In an earlier paper¹ it has already been stated that the anharmonicity constants of polyatomic molecules seem to be phase independent within the accuracy of measurement, where no vibrational resonance or Coriolis coupling occurs. This principle has been used in the present investigation as an objective criterion of correct assignment and for the identification of vibrational resonances in the spectrum.

For several applications, it is desirable to know the harmonic frequencies (ω_i) of the normal vibrations. In the past, these frequencies have only been calculated for very few molecules with more than three atoms. However, it seems possible to extend the determination to large molecules provided a sufficient number of combination levels can be observed. Here 163 vibrational levels have been identified, and from these 15 fundamentals (ν_i), 81 anharmonicity constants (x_{ij}), and one vibrational resonance

parameter (W_{ijk}) could be obtained. An approximation method had to be used for the reduction of these data to the 15 harmonic frequencies and 120 anharmonicity constants of 2-chloroacrylonitrile.

Before this work had been completed, a paper by LIE and KLABOE² on the same molecule appeared. Since LK are mainly dealing with the fundamentals, and because of some discrepancies and questions left open in their paper, it was thought worth while publishing these extended and independent measurements.

Experimental

The infrared spectra were recorded on Perkin-Elmer mod. 125 (10 000—400 cm^{-1}) and Beckman IR-11 (400—100 cm^{-1}) spectrometers, calibrated with frequencies from³ and⁴. The gas phase spectra were investigated with spectral slit widths between 0.3 and 1.5 cm^{-1} , depending upon frequency range and inten-

Reprints request to Dr. F. WINTHER, Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel, Abt. Chemische Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40—60.

¹ F. WINTHER, Z. Naturforsch. **25 a**, 1912 [1970].

² S. B. LIE and P. KLABOE, Spectrochim. Acta **A 26**, 1191 [1970].

³ I.U.P.A.C. Tables of Wavenumbers for Calibration of Infra-Red Spectrometers, Butterworths, London 1961.

⁴ K. N. RAO, C. J. HUMPHREYS, and D. H. RANK, Wavelength Standards in the Infrared, Academic Press, New York 1966.