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 $\text{Cd}(CH_3)_2$ 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].

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.* **19 a**, 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].