

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: Zur Theorie der Spin-Spin-Kopplung zwischen Protonen und Metallkernen einiger metallorganischer Verbindungen
Autor: Klose, G.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739657>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 05.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Zur Theorie der Spin-Spin-Kopplung zwischen Protonen und Metallkernen einiger metallorganischer Verbindungen

G. KLOSE

Physikalisches Institut der Karl Marx, Universität, Leipzig

Die Valenzbindungsmethode wurde mit Erfolg zur Erklärung der Proton-Proton- [1, 2] und Proton- C^{13} - [3, 4] Spin-Spin-Kopplung benutzt. Wir wendeten diese Methode auf die Spin-Spin-Kopplung zwischen den Cadmium- und Zinnisotopen mit dem Spin $\frac{1}{2}$ und den Protonen der Methyl- und Äthylverbindung des Cadmiums und Zinns an.

Die Valenzbindungsaustauschintegrale zwischen den Valenzbindungsfunktionen der Metallisotope und des benachbarten Kohlenstoffs $N_{Me\bar{C}}$ (gebunden), $N_{Me\bar{C}}$ (nicht gebunden) bzw. des Wasserstoffs N_{MeH} wurden mit einem angenäherten Zweielektron-Hamiltonoperator und knotenlosen Slater-Funktionen ($Z_{\text{eff}}^{Cd} = 4,35$; $Z_{\text{eff}}^{Sn} = 5,65$) berechnet. Den Übergangintegralen im Hamiltonoperator wurden dabei folgende, in gewissen Grenzen willkürliche, Kernladungen zugeordnet: $J_{2p_z, 5p_z}^{Cd}$, $J_{2p_z, 5s}^{Cd}$: $Z = 2$; $J_{2p_z, 5p_z}^{Sn}$, $J_{2p_z, 5s}^{Sn}$: $Z = 2,6$; allen übrigen $Z = 1$. Formeln für die notwendigen Austauschintegrale und Übergangintegrale zwischen der 0-Schale (Hauptquantenzahl 5) und der K - bzw. L -Schale wurden aufgestellt und die Austauschintegrale für $\frac{Z_{\text{eff}} R}{n^x} = 4 (0,5) 8,5$ tabelliert. Formeln zur Berechnung der Überlappungsintegrale wurden der Arbeit [5] entnommen. Mit der erhaltenen Valenzbindungsaustauschintegralen und den von Karplus [2] verwendeten wurden durch Variationsrechnung die Wellenfunktionen der betrachteten Moleküle im Grundzustand bestimmt. Dabei wurden die Methyl- und Äthylverbindungen als Elektronensysteme mit 4 bzw. 6 Elektronen und entsprechend mit 2 bzw. 5 Valenzstrukturen behandelt.

Mit der Formel

$$A_{MeH} (Hz) = \bar{C} \frac{\Phi_{Me^{(0)}}^2}{\Delta E} \sum_{j,l} C_j C_l \frac{1}{2^{n-ijl}} [1 + 2 f_{jl} (P_{MEH})]$$

für die Kopplungskonstante (nur Kontaktterm), wo \bar{C} für Cd $1,413 \cdot 10^{-22}$ und für Sn $2,374 \cdot 10^{-22}$ ist (Bezeichnung siehe [1]) und $N_{Cd\bar{C}} = -3,6$;

$N_{Cd\vec{C}} = +0,2$; $N_{\vec{C}dH} = -0,31$ (für Methyl); $N_{\vec{C}dH} = -0,07$ (für Äthyl);
 $N_{Sn\vec{C}} = -4,1$; $N_{Sn\vec{C}} = +0,4$; $N_{\vec{S}nH} = -0,12$ (für Methyl); $N_{\vec{S}nH} = -0,05$
 für Äthyl); ergeben sich die experimentell gemessen [6] Kopplungskonstanten
 wobei A_{MeH} (Methyl) = $A_{MeH(CH_2)}$ (Äthyl) positiv und $A_{MeH(CH_3)}$ (Äthyl)
 negativ ist. Dabei wurden $\Phi_{Cd}^2(0) = 87,3 \cdot 10^{24}$ und $\Phi_{Sn}^2(0) = 66,6 \cdot 10^{24}$
 durch Interpolation aus self-consistent-field-Berechnungen und durch Ein-
 führung einer relativistischen Korrektur erhalten; weiter wurde $E = 10 \text{ eV}$
 angenommen.

Die grösste Unsicherheit der durchgeführten Rechnung liegt in der
 gewählten Valenzelektronendichte $\Phi_{Me}^2(0)$. Die rein theoretisch berechneten
 N_{MeH} sind zu gross; die angegebenen wurden aus den Kopplungskonstanten
 bestimmt.

Das wesentliche Ergebnis der Rechnungen ist:

1. dass die Valenzbindungsmethode auch bei Kopplungen zwischen Pro-
 tonen und schweren Isotopen befriedigende Ergebnisse liefert; ins-
 besondere das umgekehrte Vorzeichen der Kopplungskonstanten bei
 den Äthylverbindungen richtig wiedergibt;
2. dass die Kopplungen der schweren Isotope mit den Protonen der
 CH_2 -Gruppe bei den Äthylverbindungen bzw. der Methylverbindungen
 kleiner sind als mit den CH_3 -Protonen der Äthylverbindungen durch
 das Auftreten einer direkten Bindung zwischen den schweren Isotopen
 und H bedingt wird. Mit wachsendem N_{MeH} geht die Kopplungs-
 konstante $A_{MeH(CH_2)}$ (Äthyl) = A_{MeH} (Methyl) durch Null und wechselt
 das Vorzeichen;
3. dass ebenfalls nur der Kontaktterm in der Ramsey'schen Theorie der
 indirekten Spin-Spin-Kopplung über zwei bzw. mehrere Bindungen
 zwischen Protonen und schweren Isotopen eine wesentliche Rolle spielt.
 Die Beiträge der übrigen Terme sind wahrscheinlich vernachlässigbar,
 was bei direkt gebundenem H genau untersucht werden muss [3].

Eine ausführliche Veröffentlichung ist in Vorbereitung. Herrn Prof.
 Dr. Lösche danke ich für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse
 und für wertvolle Hinweise.

LITERATUR

1. KARPLUS, M. and D. H. ANDERSON, *J. Chem. Phys.*, 30, 6 (1959).
2. ——— *J. Chem. Phys.*, 30, 11 (1959).
3. ——— and D. M. GRANT, *Proc. Nat. Ac. Sci.*, 25, 1269 (1959).

4. RANFT, J., *Tagungsband Hochfrequenzspektroskopie*, Leipzig, Akademie-Verlag 1961, S. 18.
 5. MULLIKEN, R. S., C. A. RIEKE, D. ORLOFF and H. ORLOFF, *J. Chem. Phys.*, *17*, 1248 (1949).
 6. KLOSE, G., *Ann. d. Phys.* *8*, 220 (1961).
-