

RESTRICTED HARTREE-FOCK-BERECHNUNGEN VON OPEN-SHELL-SYSTEMEN MITTELS HALBEMPIRISCHER MO-LCAO-SCF-VERFAHREN

E. GEY^a, CH. JUNG^b und J. SAUER^b

^a Zentral Institut für physikalische Chemie der AdW der DDR, DDR-1199 Berlin, und

^b Sektion Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin, DDR-108 Berlin

Eingegangen am 15. Mai 1973

Für die Elemente der Fockmatrix und die Gesamtenergie von open-shell-Systemen werden Gleichungen in NDDO-, INDO- und CNDO-Näherung im restricted HF-Formalismus nach Roothaan angegeben. Die INDO- und CNDO-Ergebnisse für einige Methylradikal-Äthylen-Komplexe werden mit UHF-Ergebnissen verglichen. Die Unterschiede in den Energien, Ladungs- und Spindichten hängen davon ab, inwieweit der Wert $\langle S^2 \rangle$ der UHF-Wellenfunktion von dem für den reinen Dublettzustand abweicht.

Halbempirische MO-LCAO-SCF-Verfahren, insbesondere die CNDO/2-(zit.^{1,2}) und die INDO-(zit.)^{3,4} Näherungen, haben sich bei der Interpretation und Voraussage der Eigenschaften einer Vielzahl von closed- und open-shell-Molekülen bewährt⁴⁻⁶.

In der RHF-Methode kann die Wellenfunktion als antisymmetrisches Produkt von doppelt und einfach besetzten MO, die orthonormierte Untersysteme bilden, beschrieben werden; nach Roothaan⁷ ist es daher möglich, das Hartree-Fock-Problem in zwei Pseudoeigenwertprobleme zu zerlegen. Die in LCAO-Näherung für diesen Ansatz hergeleiteten Ausdrücke für die Elemente $F_{\mu\nu}$ der zu diagonalisierenden Fock-Matrix sowie für die Gesamtelektronenenergie E sind in allgemeiner Form in⁷ angegeben; die entsprechenden in vollständiger ZDO-Näherung (PPP, CNDO) erhaltenen Ausdrücke findet man z. B. in⁸⁻¹¹, in einer modifizierten Form* in¹². Spezielle Ausdrücke für die CNDO/2-Näherung sind in^{15,16} zu finden. Dagegen sind uns mit einer Ausnahme¹⁷ aus der Literatur keine Berechnungen von open-shell-Systemen nach der RHF-Methode von Roothaan im Rahmen anderer semiempirischer Allvalenzelektronen-SCF-Verfahren bekannt. Da von Hoyland in¹⁷ keine Gleichungen für die Matrixelemente $F_{\mu\nu}$ und die Gesamtelektronenenergie E in MINDO/2-Näherung^{18,19} angegeben werden, sollen hier die Ausdrücke für diese Größen für die NDDO-^{1,2,4,6,20-22}, die INDO-^{3,4,6,23} bzw. MINDO-^{6,16,17,24} und für die CNDO-^{1,2,4,6,21} Näherung explizit aufgeführt werden.

* Wie in¹² gezeigt wurde, sind der Roothaan-Operator, die Schar der Operatoren nach McWeeny¹³ sowie weitere unter Umständen für numerische Berechnungen günstigere Operatoren¹⁴ Spezialfälle eines allgemeinen Operators.

THEORETISCHER TEIL

RHF-open-shell-Formalismus in verschiedenen Näherungsstufen semiempirischer Verfahren

Im folgenden wird eine analoge Darstellung wie bei Roothaan⁷ gewählt. Dabei wird vorausgesetzt, daß eine Basis von an einem Zentrum orthogonalen Orbitalen, z. B. Slaterfunktionen, benutzt wird. Ausgehend von den Gleichungen (18)–(20), (36), dem LCAO-Ansatz (40) aus⁷ und den Definitionen

$$P_{\mu\nu} \equiv 2\left(\sum_k c_{k\mu}c_{k\nu} + f\sum_m c_{m\mu}c_{m\nu}\right) \quad (1a)$$

$$P_{\mu\nu}^0 \equiv 2f\sum_m c_{m\mu}c_{m\nu} \quad (1b)$$

erhält man für die Matrixelemente $F_{\mu\nu}$

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} = & H_{\mu\nu} + \sum_{\varrho\sigma} P_{\varrho\sigma}[(\varrho\sigma | \mu\nu) - \frac{1}{2}(\varrho\mu | \sigma\nu)] - \\ & - \sum_{\varrho\sigma} P_{\varrho\sigma}^0 \left[\alpha(\varrho\sigma | \mu\nu) - \frac{\beta}{2}(\varrho\mu | \sigma\nu) \right] + \\ & + \sum_{\varrho\sigma} P_{\varrho\sigma} \sum_{\kappa\lambda} P_{\kappa\lambda}^0 \left\{ \left[\frac{\alpha}{2}(\kappa\lambda | \varrho\nu) - \frac{\beta}{4}(\kappa\varrho | \lambda\nu) \right] S_{\mu\sigma} + \right. \\ & \left. + \left[\frac{\alpha}{2}(\kappa\lambda | \mu\varrho) - \frac{\beta}{4}(\kappa\mu | \lambda\varrho) \right] S_{\sigma\nu} \right\}. \quad (2) \end{aligned}$$

Die Werte für α , β und f hängen vom speziell betrachteten Zustand ab und sind für einige Zustände in⁷ Tabelle I angegeben. In NDDO-Näherung geht (2) über in

$$F_{\mu\mu}^{(\Lambda)} = F_{\mu\mu}^{(\Lambda)}(1) + F_{\mu\mu}^{(\Lambda,B)}(1) \quad (3a)$$

mit

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu}^{(\Lambda)}(1) = & H_{\mu\mu} + \sum_{\varrho}^{(\Lambda)} P_{\varrho\varrho}[(\mu\mu | \varrho\varrho) - \frac{1}{2}(\mu\varrho | \mu\varrho)] - \\ & - \sum_{\varrho}^{(\Lambda)} P_{\varrho\varrho}^0 \left[\alpha(\mu\mu | \varrho\varrho) - \frac{\beta}{2}(\mu\varrho | \mu\varrho) \right] + \\ & + P_{\mu\mu} \sum_{\varrho}^{(\Lambda)} P_{\varrho\varrho}^0 \left[\alpha(\varrho\varrho | \mu\mu) - \frac{\beta}{2}(\varrho\mu | \varrho\mu) \right] + \\ & + \sum_{\varrho \neq \mu}^{(\Lambda)} P_{\varrho\mu} P_{\varrho\mu}^0 \left[\left(2\alpha - \frac{\beta}{2} \right) (\varrho\mu | \varrho\mu) - \frac{\beta}{2} (\varrho\varrho | \mu\mu) \right] \end{aligned}$$

$$F_{\mu\mu}^{(A,B)}(1) = \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda\sigma}^{(B)} \left[(P_{\lambda\sigma} - \alpha P_{\lambda\sigma}^0) (\lambda\sigma | \mu\mu) + 2 \sum_{\rho}^{(A)} \left(\frac{\alpha}{2} P_{\rho\mu} P_{\lambda\sigma}^0 \frac{\beta}{4} - P_{\mu\sigma} P_{\lambda\rho}^0 \right) (\lambda\sigma | \rho\mu) \right]$$

$$F_{\mu\nu}^{(A)} = F_{\mu\nu}^{(A)}(1) + F_{\mu\nu}^{(A,B)}(1) \quad (3b)$$

mit

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{(A)}(1) &= P_{\mu\nu} \left[\frac{1}{2} (\mu\nu | \mu\nu) - \frac{1}{2} (\mu\mu | \nu\nu) \right] - P_{\mu\nu}^0 \left[\left(2\alpha - \frac{\beta}{2} \right) (\mu\nu | \mu\nu) - \frac{\beta}{2} (\mu\mu | \nu\nu) \right] + \\ &+ P_{\mu\nu} \sum_{\rho}^{(A)} P_{\rho\rho}^0 \left[\frac{\alpha}{2} (\rho\rho | \mu\mu) - \frac{\beta}{4} (\rho\mu | \rho\mu) + \frac{\alpha}{2} (\rho\rho | \nu\nu) - \frac{\beta}{4} (\rho\nu | \rho\nu) \right] + \\ &+ \sum_{\rho \neq \mu}^{(A)} P_{\rho\nu} P_{\rho\mu}^0 \left[\left(\alpha - \frac{\beta}{4} \right) (\mu\rho | \mu\rho) - \frac{\beta}{4} (\mu\mu | \rho\rho) \right] + \\ &+ \sum_{\rho \neq \nu}^{(A)} P_{\rho\mu} P_{\rho\nu}^0 \left[\left(\alpha - \frac{\beta}{4} \right) (\nu\rho | \nu\rho) - \frac{\beta}{4} (\nu\nu | \rho\rho) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{(A,B)}(1) &= \sum_{B \neq A} \sum_{\lambda\sigma}^{(B)} \left[(P_{\lambda\sigma} - \alpha P_{\lambda\sigma}^0) (\lambda\sigma | \mu\nu) + \sum_{\rho}^{(A)} \left(\frac{\alpha}{2} P_{\rho\mu} P_{\lambda\sigma}^0 - \frac{\beta}{4} P_{\mu\sigma} P_{\lambda\rho}^0 \right) (\lambda\sigma | \rho\nu) + \right. \\ &\left. + \sum_{\rho}^{(A)} \left(\frac{\alpha}{2} P_{\rho\nu} P_{\lambda\sigma}^0 - \frac{\beta}{4} P_{\sigma\nu} P_{\lambda\rho}^0 \right) (\lambda\sigma | \rho\mu) \right] \end{aligned}$$

$$F_{\mu\nu}^{(AB)} = F_{\mu\nu}^{(AB)}(1) + F_{\mu\nu}^{(AB,C)}(1) \quad (3c)$$

mit

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{(AB)}(1) &= H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} (P_{\mu\nu} - \beta P_{\mu\nu}^0) (\mu\mu | \nu\nu) \\ &+ P_{\mu\nu} \left\{ \sum_{\rho}^{(A)} P_{\rho\rho}^0 \left[\frac{\alpha}{2} (\rho\rho | \mu\mu) - \frac{\beta}{4} (\rho\mu | \rho\mu) \right] + \right. \\ &\left. + \sum_{\rho}^{(B)} P_{\rho\rho}^0 \left[\frac{\alpha}{2} (\rho\rho | \nu\nu) - \frac{\beta}{4} (\rho\nu | \rho\nu) \right] \right\} + \\ &+ \sum_{\rho \neq \mu}^{(A)} P_{\rho\nu} P_{\rho\mu}^0 \left[\left(\alpha - \frac{\beta}{4} \right) (\mu\rho | \mu\rho) - \frac{\beta}{4} (\mu\mu | \rho\rho) \right] + \\ &+ \sum_{\rho \neq \nu}^{(B)} P_{\rho\mu} P_{\rho\nu}^0 \left[\left(\alpha - \frac{\beta}{4} \right) (\rho\nu | \rho\nu) - \frac{\beta}{4} (\rho\rho | \nu\nu) \right] \end{aligned}$$

$$F_{\mu\nu}^{(AB,C)}(1) = -\frac{1}{2} \sum_{\rho}^{(A)} \sum_{\sigma}^{(B)} (P_{\rho\sigma} - \beta P_{\rho\sigma}^0) (\rho\mu | \sigma\nu) +$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{\varrho}^{(A)} \sum_{C \neq A} \sum_{\lambda \sigma}^{(C)} \left(\frac{\alpha}{2} P_{\varrho\nu} P_{\lambda\sigma}^0 - \frac{\beta}{4} P_{\sigma\nu} P_{\lambda\varrho}^0 \right) (\lambda\sigma | \varrho\mu) + \\
 & + \sum_{\varrho}^{(B)} \sum_{C \neq B} \sum_{\lambda \sigma}^{(C)} \left(\frac{\alpha}{2} P_{\mu\varrho} P_{\lambda\sigma}^0 - \frac{\beta}{4} P_{\sigma\mu} P_{\lambda\varrho}^0 \right) (\lambda\sigma | \varrho\nu).
 \end{aligned}$$

Die Ausdrücke für die Integrale sind hier nicht spezifiziert; diese werden in NDDO-Näherung theoretisch errechnet²⁰⁻²². Bei Einführung der INDO-Näherung vereinfachen sich die Ausdrücke für die Mehrzentrenanteile der Matrixelemente, da alle Austauschintegrale verschwinden und alle Coulombintegrale gleich γ_{AB} gesetzt werden, d.h. nur der Natur der Atome A und B abhängen sollen. Zur Berechnung von γ_{AB} siehe¹⁻⁴. Damit erhält man in dieser Näherung:

$$F_{\mu\mu}^{(A)} = F_{\mu\mu}^{(A)}(1) + F_{\mu\mu}^{(A,B)}(2) \quad (4a)$$

mit $F_{\mu\mu}^{(A)}(1)$ nach (3a);

$$F_{\mu\mu}^{(A,B)}(2) = \sum_{B \neq A} \left[P_{BB} - \alpha P_{BB}^0 + \sum_{\varrho}^{(B)} \left(\alpha P_{\varrho\varrho}^0 P_{\mu\mu} - \frac{\beta}{2} P_{\varrho\mu} P_{\varrho\mu}^0 \right) \right] \gamma_{AB}$$

$$F_{\mu\nu}^{(A)} = F_{\mu\nu}^{(A)}(1) + F_{\mu\nu}^{(A,B)}(2) \quad (4b)$$

mit $F_{\mu\nu}^{(A)}(1)$ nach (3b);

$$F_{\mu\nu}^{(A,B)}(2) = \sum_{B \neq A} \sum_{\varrho}^{(B)} \left[\alpha P_{\mu\nu} P_{\varrho\varrho}^0 - \frac{\beta}{4} (P_{\mu\varrho} P_{\varrho\nu}^0 + P_{\nu\varrho} P_{\varrho\mu}^0) \right] \gamma_{AB}$$

$$F_{\mu\nu}^{(AB)} = F_{\mu\nu}^{(AB)}(1) + F_{\mu\nu}^{(AB,C)}(2) \quad (4c)$$

mit $F_{\mu\nu}^{(AB)}(1)$ nach (3c);

$$\begin{aligned}
 F_{\mu\nu}^{(AB,C)}(2) = & \left[\frac{\alpha}{2} P_{\mu\nu} (P_{AA}^0 + P_{BB}^0) - \frac{\beta}{4} \left(\sum_{\varrho}^{(A)} P_{\varrho\mu} P_{\varrho\nu}^0 + \sum_{\varrho}^{(B)} P_{\varrho\nu} P_{\varrho\mu}^0 \right) \right] \gamma_{AB} \\
 & + \sum_{C \neq A,B} \left[\frac{\alpha}{2} P_{\mu\nu} P_{CC}^0 (\gamma_{AC} + \gamma_{BC}) - \frac{\beta}{4} \sum_{\varrho}^{(C)} (P_{\mu\varrho} P_{\varrho\nu}^0 \gamma_{BC} + P_{\nu\varrho} P_{\varrho\mu}^0 \gamma_{AC}) \right]
 \end{aligned}$$

Für die Coulomb- und Austausch-Einzentrumintegrale führt man in dieser Näherung die F^0 -Werte, die gleich γ_{AA} gesetzt werden, sowie die aus Atompektren bestimmten G^1 - und F^2 -Werte ein. In CNDO-Näherung vereinfachen sich auch die Einzentrumanteile der Matrixelemente, da alle Austauschintegrale verschwinden und alle Coulombintegrale gleich γ_{AA} gesetzt werden^{1,2,4}.

$$F_{\mu\mu}^{(A)} = F_{\mu\mu}^{(A)}(2) + F_{\mu\mu}^{(A,B)}(2) \quad (5a)$$

mit $F_{\mu\mu}^{(A,B)}(2)$ nach (4a);

$$\begin{aligned} F_{\mu\mu}^{(A)}(2) &= H_{\mu\mu} + \left[\sum_{\varrho}^{(A)} (P_{\varrho\varrho} - \alpha P_{\varrho\varrho}^0) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - \beta P_{\mu\mu}^0) + \right. \\ &\quad \left. + P_{\mu\mu} \left(\sum_{\varrho}^{(A)} \alpha P_{\varrho\varrho}^0 - \frac{\beta}{2} P_{\mu\mu}^0 \right) - \frac{\beta}{2} \sum_{\varrho \neq \mu}^{(A)} P_{\varrho\mu} P_{\varrho\mu}^0 \right] \gamma_{AA} \\ F_{\mu\nu}^{(A)} &= F_{\mu\nu}^{(A)}(2) + F_{\mu\nu}^{(A,B)}(2) \end{aligned} \quad (5b)$$

mit $F_{\mu\nu}^{(A,B)}(2)$ nach (4b)

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{(A)}(2) &= -\frac{1}{2}(P_{\mu\nu} - \beta P_{\mu\nu}^0) \gamma_{AA} + \left\{ P_{\mu\nu} \left[\sum_{\varrho}^{(A)} \alpha P_{\varrho\varrho}^0 - \frac{\beta}{4} (P_{\mu\mu}^0 + P_{\nu\nu}^0) \right] - \right. \\ &\quad \left. - \sum_{\varrho \neq \mu}^{(A)} \frac{\beta}{4} (P_{\varrho\mu}^0 P_{\varrho\nu} + P_{\varrho\mu} P_{\varrho\nu}^0) \right\} \gamma_{AA} \\ F_{\mu\nu}^{(AB)} &= F_{\mu\nu}^{(AB)}(2) + F_{\mu\nu}^{(AB,C)}(2) \end{aligned} \quad (5c)$$

mit $F_{\mu\nu}^{(AB,C)}(2)$ nach (4c)

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu}^{(AB)}(2) &= H_{\mu\nu} - \frac{1}{2}(P_{\mu\nu} - \beta P_{\mu\nu}^0) \gamma_{AB} + \\ &\quad + P_{\mu\nu} \left[\sum_{\varrho}^{(A)} \left(\frac{\alpha}{2} P_{\varrho\varrho}^0 - \frac{\beta}{4} P_{\mu\mu}^0 \right) - \sum_{\varrho \neq \mu}^{(A)} \frac{\beta}{4} P_{\varrho\nu} P_{\mu\varrho}^0 \right] \gamma_{AA} \\ &\quad + P_{\mu\nu} \left[\sum_{\varrho}^{(B)} \left(\frac{\alpha}{2} P_{\varrho\varrho}^0 - \frac{\beta}{4} P_{\nu\nu}^0 \right) - \sum_{\varrho \neq \nu}^{(B)} \frac{\beta}{4} P_{\varrho\mu} P_{\varrho\nu}^0 \right] \gamma_{BB} \end{aligned}$$

Aus Gl. (39) in⁷ erhält man für die Gesamtelektronenenergie

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma}^0 [2\alpha(\mu\nu | \lambda\sigma) - \beta(\mu\lambda | \nu\sigma)] \quad (6)$$

mit

$$D_{\mu\nu} = \frac{1}{2} [P_{\mu\nu} + (f-1) P_{\mu\nu}^0] \quad (7)$$

In NDDO-Näherung erhält man

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) - \sum_A \left\{ \sum_{\mu < \nu}^{(A)} D_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^0 [(4\alpha - \beta)(\mu\nu | \mu\nu) - \beta(\mu\mu | \nu\nu)] + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^{(A)} D_{\mu\mu} P_{\nu\nu}^0 [2\alpha(\mu\mu | \nu\nu) - \beta(\mu\nu | \mu\nu)] + \sum_{\mu}^{(A)} D_{\mu\mu} P_{\mu\mu}^0 \left(\alpha - \frac{\beta}{2} \right) (\mu\mu | \mu\mu) + \\
& \left. + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A}^{(A)} \sum_{\mu\nu}^{(B)} \sum_{\lambda\sigma} (2\alpha D_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma}^0 - \beta D_{\mu\lambda} P_{\nu\sigma}^0) (\mu\nu | \lambda\sigma) \right\} \quad (8)
\end{aligned}$$

entsprechend in INDO-Näherung

$$\begin{aligned}
E & = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) - \sum_A \left\{ \sum_{\mu < \nu}^{(A)} D_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^0 [(4\alpha - \beta) (\mu\nu | \mu\nu) - \beta(\mu\mu | \nu\nu)] + \right. \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^{(A)} D_{\mu\mu} P_{\nu\nu}^0 [2\alpha(\mu\mu | \nu\nu) - \beta(\mu\nu | \mu\nu)] + \sum_{\mu}^{(A)} D_{\mu\mu} P_{\mu\mu}^0 \left(\alpha - \frac{\beta}{2} \right) (\mu\mu | \mu\mu) + \\
& \left. + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A}^{(A)} \sum_{\mu}^{(B)} \sum_{\lambda} (2\alpha D_{\mu\mu} P_{\lambda\lambda}^0 - \beta D_{\mu\lambda} P_{\mu\lambda}^0) \gamma_{AB} \right\} \quad (9)
\end{aligned}$$

entsprechend in CNDO-Näherung

$$\begin{aligned}
E & = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) - \\
& - \sum_A \left\{ \left[\frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu}^{(A)} (2\alpha D_{\mu\mu} P_{\nu\nu}^0 - \beta D_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^0) + \sum_{\mu}^{(A)} D_{\mu\mu} P_{\mu\mu}^0 \left(\alpha - \frac{\beta}{2} \right) \right] \gamma_{AA} + \right. \\
& \left. + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A}^{(A)} \sum_{\mu}^{(B)} \sum_{\lambda} (2\alpha D_{\mu\mu} P_{\lambda\lambda}^0 - \beta D_{\mu\lambda} P_{\mu\lambda}^0) \gamma_{AB} \right\} \quad (10)
\end{aligned}$$

Numerisches Beispiel

Im folgenden soll an einem ausgewählten System, dem Komplex Methylradikal-Äthylen, ein Vergleich der in UHF- und RHF- Näherung berechneten Energien und Ladungs- bzw. Spindichten vorgenommen werden. Die mit der RHF-Methode berechneten Energien liegen im allgemeinen höher als die entsprechenden UHF-Werte, wie ein Vergleich der CNDO/2- bzw. INDO-Ergebnisse für das Methyl- und das Benzylradikal zeigt (Tab. I).

Für das ebene Methylradikal unterscheiden sich in CNDO/2-Näherung die RHF- und die UHF-Ergebnisse nicht, da auf Grund der hohen Symmetrie in UHF-Näherung $\langle S^2 \rangle$ gleich 0,75 ist. Allgemein gilt, daß in UHF-Näherung $\langle S^2 \rangle$ um so stärker von dem Wert für den reinen Multiplettzustand abweicht, je unsymmetrischer das betreffende System ist. Vergleicht man Systeme, die sich nur in der Geometrie, nicht aber in der atomaren Zusammensetzung unterscheiden, so findet man sowohl in CNDO/2-als auch in INDO-Näherung einen Zusammenhang zwischen $\Delta \langle S^2 \rangle =$

TABELLE I

Vergleich der UHF- und RHF-Gesamtenergien (in at. E.) für das Methyl- und das Benzylradikal

Radikal	CNDO/2			INDO		
	RHF	UHF	Δ	RHF	UHF	Δ
Methyl	- 9,116703	- 9,116703	0,0	- 8,873031	- 8,874659	0,001628
Benzyl	- 54,838180	- 54,844647	0,006467	- 53,061547	- 53,070542	0,008995

TABELLE II

Vergleich der in CNDO/2- und INDO-Näherung nach dem open-shell-RHF- und open-shell-UHF-Verfahren berechneten Energien mit $\Delta\langle S^2 \rangle$ für verschiedene Methylradikal-Äthylen-Komplexe

Komplexgeometrie			E_{RHF}^b	E_{UHF}^b	ΔE	$\Delta\langle S^2 \rangle$
$R(C_1-C_2)^a$	$R(C_2=C_3)^a$	$\Delta\phi$				
CNDO/2-Näherung						
2,5	1,34	0°	- 26,206232 (7)	- 26,206726 (8)	0,000494	0,00503
2,5	1,34	2°	- 26,206660 (7)	- 26,207261 (9)	0,000601	0,00597
2,5	1,34	4°	- 26,205803 (7)	- 26,206520 (9)	0,000717	0,00708
2,4	1,34	2°	- 26,216616 (7)	- 26,217775 (9)	0,001159	0,01099
2,4	1,34	4°	- 26,216297 (7)	- 26,217667 (10)	0,001370	0,01270
2,3	1,34	2°	- 26,229436 (8)	- 26,231610 (10)	0,002174	0,01898
2,3	1,34	4°	- 26,229891 (8)	- 26,232428 (10)	0,002537	0,02163
2,2	1,34	4°	- 26,247347 (8)	- 26,251831 (11)	0,004484	0,03314
2,2	1,34	6°	- 26,247552 (8)	- 26,252620 (11)	0,005068	0,03618
2,1	1,34	6°	- 26,271700 (11)	- 26,279631 (12)	0,007931	0,04534
2,1	1,34	8°	- 26,272222 (11)	- 26,280837 (12)	0,008615	0,04723
1,52	1,50	19°28'	- 26,537451 (6)	- 26,537728 (7)	0,000277	0,00100
INDO-Näherung						
2,5	1,315	0°	- 25,455413 (7)	- 25,457379 (10)	0,001966	0,01043
2,5	1,32	0°	- 25,455604 (7)	- 25,457593 (10)	0,001989	0,01079
2,5	1,325	0°	- 25,455654 (7)	- 25,457666 (10)	0,002012	0,01117
2,4	1,32	2°	- 25,465788 (7)	- 25,468344 (10)	0,002556	0,01710
2,3	1,33	4°	- 25,479117 (7)	- 25,483126 (10)	0,004009	0,03152
2,2	1,34	6°	- 25,496491 (8)	- 25,503522 (11)	0,007031	0,05352
2,1	1,34	8°	- 25,520465 (12)	- 25,531528 (12)	0,011063	0,06779
2,0	1,40	10°	- 25,558333 (17)	- 25,571563 (14)	0,013230	0,07320
1,52	1,50	19°28'	- 25,781350 (6)	- 25,783035 (9)	0,001685	0,00605

^a In Å. ^b In at. E; in Klammern ist die Zahl der erforderlichen Iterationen angegeben, um die die Abbruchsbedingung $|E^{(n)} - E^{(n+1)}| < 10^{-6}$ at. E. zu befriedigen.

$= \langle S^2 \rangle$ (ohne Spinannihilierung) $- \langle S^2 \rangle$ (reiner Multipllettzustand) und $\Delta E = E_{\text{RHF}} - E_{\text{UHF}}$.

Basilewsky²⁵ berechnet die Potentialbarriere der Reaktion zwischen Methylradikal und Äthylen, in dem er den Abstand zwischen beiden Spezies sowie den Winkel $\Delta\varphi$ zwischen 0° in der Ausgangslage und $19^\circ 28'$ im Reaktionsprodukt variiert (Abb. 1). Das gleiche Modell wurde von Fleischer²⁶ zur Berechnung in CNDO/2-Näherung benutzt, wobei für die beteiligten open-shell-Systeme die UHF-Methode Anwendung fand. In Tabelle II sind für verschiedene Abstände $R(C_1 - C_2)$ und Winkel $\Delta\varphi$ die in CNDO/2-Näherung berechneten Werte E_{RHF} , E_{UHF} und ΔE (in at. E.) sowie $\Delta\langle S^2 \rangle$ für eine Reihe von Komplexen angegeben. In Abb. 2 ist $\Delta\langle S^2 \rangle$ gegen $\Delta E_{\text{CNDO/2}}$ aufgetragen; die Kurve hat ungefähr die Gestalt einer Parabel. Wie in¹⁷ gezeigt wurde, sollte neben $R(C_1 - C_2)$ und $\Delta\varphi$ auch die Bindungslänge $R(C_2 = C_3)$ explizit variiert werden. Die mittels eines so verfeinerten geometrischen Modells nach der INDO-Methode in RHF- und UHF-Näherung berechneten Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle II zusammengestellt. In Abb. 2 sind die $\Delta\langle S^2 \rangle$ -Werte gegen ΔE_{INDO} aufgetragen. Es ergibt sich hier eine ähnliche parabelförmige Kurve. Wie an drei ausgewählten Beispielen in CNDO/2-Näherung gezeigt werden kann (s. Tab. III), erfolgt selbst bei relativ beträchtlicher Änderung der variierten geo-

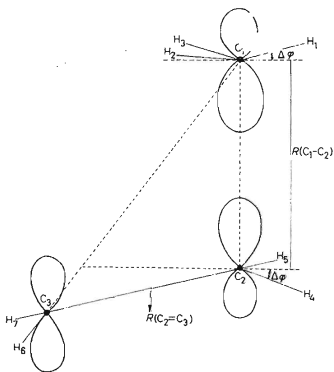


ABB. 1

Geometrie des Methylradikal-Äthylen-Komplexes

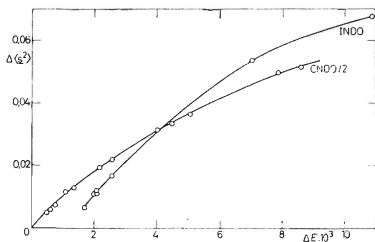


ABB. 2

Abhängigkeit der Energiedifferenz $\Delta E = E_{\text{RHF}} - E_{\text{UHF}}$ von der Abweichung von $\langle S^2 \rangle$ vom Wert für den reinen Dublettzustand

metrischen Parameter nur eine unwesentliche Umverteilung der Elektronendichte. Die Unterschiede der Ladungsverteilung in RHF- und UHF-Näherung für den gleichen Komplex sind für $R(C_1-C_2)$ größer als $2,2\text{\AA}$ um so größer, je größer $\Delta\langle S^2 \rangle$ ist. Mit zunehmender Annäherung an die Geometrie des Übergangskomplexes wird die Ladung verstärkt an der Methylgruppe lokalisiert und von der angegriffenen CH_2 -Gruppe im Äthylen abgezogen, wobei sich vorwiegend an den C-Atomen Ladungsunterschiede ergeben, nicht dagegen an den H-Atomen. Die Ladungspolarisierung ist in RHF-Näherung nur geringfügig anders als in UHF-Näherung.

In Tabelle IV sind die in CNDO/2-Näherung berechneten Spindichten zusammengestellt. Das einfach besetzte MO ist für $R(C_1-C_2)$ -Abstände größer als $2,1\text{\AA}$ vorwiegend am Methyl-Kohlenstoff lokalisiert. Die Delokalisierung nimmt zu, wenn dieser Abstand abnimmt und $\Delta\varphi$ wächst. Im gleichen Maße erhöht sich der Beitrag des 2s-Orbitals an diesem C-Atom zum einfach besetzten MO und damit auch die relativ kleine Differenz zwischen E_{RHF} und E_{UHF} .

Wesentlich größer sind die Unterschiede zwischen den nach beiden Methoden berechneten s-Valenzorbitalspindichten und Gesamtspindichten am angegriffenen C-Atom im Äthylen: In UHF-Näherung sind diese Größen stets negativ. Dagegen erfolgt eine kontinuierliche Abnahme bzw. Zunahme der Spindichten an den C-Atomen 1 bzw. 3, wobei die Unterschiede betragsmäßig geringfügig sind. Einen ähnlichen Trend beobachtet man auch bei den absolut gesehen kleinen Beträgen der Spindichten an den H-Atomen, wobei nach der UHF-Methode deren Vorzeichen negativ ist, wenn die Spindichten der mit ihnen verbundenen C-Atome positiv sind und umgekehrt. Die RHF-Berechnungen konvergieren um so besser, je geringfügiger die

TABELLE III

Ladungsdichten im Methylradikal-Äthylen-Komplex, berechnet mit der RHF- und UHF-Methode in CNDO/2-Näherung

Komplexgeometrie			Elektronendichte an Position (RHF/UHF)						
$R(C_1-C_2)^a$	$R(C_2=C_3)^a$	$\Delta\varphi$	C_1	C_2	C_3	H_1	$H_{2,3}$	$H_{4,5}$	$H_{6,7}$
2,50	1,34	0°	4,1128	4,0105	4,0284	0,9721	0,9742	0,9821	0,9817
			4,1127	4,0090	4,0301	0,9721	0,9741	0,9822	0,9817
2,20	1,34	4°	4,1209	3,9757	4,0429	0,9760	0,9800	0,9817	0,9806
			4,1169	3,9713	4,0514	0,9756	0,9787	0,9825	0,9812
1,52	1,50	$19^\circ 28'$	3,9942	3,9643	4,0846	1,0038	0,9952	1,0014	0,9800
			3,9944	3,9638	4,0845	1,0038	0,9952	1,0015	0,9800

^a In \AA .

TABELLE IV

Mit der RHF- und der UHF-Methode berechnete Spindichten in CNDO/2-Näherung für den Methylradikal-Äthylen-Komplex

Komplexgeometrie			Spindichte an Position (RHF/UHF)			
$R(C_1-C_2)^a$	$R(C_2=C_3)^a$	α	C_1	$2s C_1$	C_2	$2s C_2$
2,50	1,34	0°	0,9453	0,0004	0,0072	0,0021
			0,9430	0,0002	-0,0657	0,0013
2,20	1,34	4°	0,8288	0,0139	0,0074	0,0045
			0,8177	0,0134	-0,1793	-0,0003
1,52	1,50	$19^\circ 28'$	0,0431	0,0119	0,0107	0,0000
			0,0583	0,0150	-0,0318	-0,0049

^a In Å.

Differenzen $\Delta\langle S^2 \rangle$ und ΔE sowie die Unterschiede in den Spindichten nach der RHF- und der UHF-Methode sind.

Prinzipiell die gleichen Befunde werden in INDO-Näherung erhalten, ebenso findet man eine qualitative Übereinstimmung mit den MINDO/2-Ergebnissen¹⁷.

Prof. Dr. K. Altenburg sei für seine Hinweise bei der Durchsicht des Manuskriptes gedankt.

LITERATUR

1. Pople, J. A., Santry D. P., Segal G. A.: J. Chem. Phys. 43, S 129 (1965).
2. Pople J. A., Segal G. A.: J. Chem. Phys. 43, S 136 (1965); 44, 3289 (1966).
3. Pople J. A., Beveridge D. L., Dobosh P. A.: J. Chem. Phys. 47, 2026 (1967).
4. Pople J. A., Beveridge D. L.: *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, New York 1970.
5. Dewar M. J. S.: *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, p. 249 ff. McGraw-Hill, New York 1969.
6. Murrell J. N., Harget A. J.: *Semiempirical SCF-MO-Theory of Molecules*. Wiley-Interscience, New York 1972.
7. Roothaan C. C. J.: Rev. Mod. Phys. 32, 179 (1960).
8. Zahradník R., Čárský P.: J. Phys. Chem. 74, 1235 (1970).
9. Zahradník R., Čárský P.: Theoret. Chim. Acta (Berlin) 27, 121 (1972).
10. Čárský P., Zahradník R.: Fortschr. Chem. Forsch. 43, 1 (1973).
11. Adams W. O., Lykos G. P.: J. Chem. Phys. 34, 1444 (1961).
12. Kruglyak Yu. A., Dyadyusha G. G., Kuprievich V. A., Podolskaja L. M., Kagan G. L.: *Methoden der Berechnung von Elektronenstruktur und Spektren von Molekülen* (russ.). Kap. 3, Naukova Dumka, Kiew 1969.

TABELLE IV
 (Fortsetzung)

Spindichte an Position (RHF/UHF)					
C ₃	2 s C ₃	H ₁	H _{2,3}	H _{4,5}	H _{6,7}
0,0433	0,0006	0,0000	0,0005	0,0000	0,0016
0,1161	0,0007	-0,0002	0,0007	-0,0001	0,0028
0,1517	0,0011	0,0014	0,0002	0,0051	0,0000
0,3443	0,0012	0,0011	-0,0003	0,0087	-0,0003
0,9144	0,0001	0,0041	0,0003	0,0136	0,0000
0,9145	0,0001	0,0098	-0,0004	0,0256	-0,0005

13. McWeeny R., Sutcliffe B. T.: *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. p. 127 ff. Academic Press, New York 1969.
14. Kruglyak Yu. A., Mozdor E. V., Kuprievich V. A.: *Teoret. Eksper. Chim.* 5, 723 (1969); *Croat. Chem. Acta* 43, 15 (1971).
15. Gustav K.: *Acta Phys. Polon.* A37, 497 (1970).
16. Kroto H. W., Santry D. P.: *J. Chem. Phys.* 47, 2736 (1967).
17. Hoyland J. R.: *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* 22, 229 (1971).
18. Dewar M. J. S., Haselbach E.: *J. Am. Chem. Soc.* 92, 590 (1970).
19. Bodor N., Dewar M. J. S., Harget A., Haselbach E.: *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3584 (1970).
20. Cook D. B., McWeeny R., Hollis P. C.: *Mol. Phys.* 13, 553 (1967).
21. Sustmann R., Williams J. E., Dewar M. J. S., Allen L. C., Schleyer P. von R.: *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5350 (1969).
22. Davidson R. B., Jørgenson W. L., Allen L. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 92, 749 (1970).
23. Jug K.: *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* 14, 91 (1969).
24. Baird N. C., Dewar M. J. S.: *J. Chem. Phys.* 50, 1262 (1969).
25. Basilewsky M. V., Tikhomirov V. A., Chlenov I. E.: *Theoret. Chim. Acta (Berlin)* 23, 75 (1971).
26. Fleischer G.: *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* 250, 261 (1972).