

„Coulomb“-Energiekorrekturen in der erweiterten *Hückel*methode

Von

Peter Schuster*

Aus dem Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 9. Januar 1969)

Eine Reihe von prinzipiellen Unstimmigkeiten im Rahmen der erweiterten *Hückel*methode (EHM) können durch eine Energiekorrektur bestehend aus den „interatomaren *Madelung*energien“ innerhalb des Moleküls beseitigt werden. Mit Hilfe der Störungstheorie erster Ordnung wird eine Ableitung dieser Energiekorrektur aus den Vernachlässigungen der Einelektronenmethoden mit effektivem *Hamilton*operator angegeben.

Coulomb Energy Corrections in the Extended Hückel Method

Some principal failures of the extended *Hückel* method (EHM) can be removed by taking into account the “interatomic *Madelung* energies“ within the molecules. Using first order perturbation theory this energy correction is derived from the approximations of the one-electron-methods which apply an effective Hamiltonian.

Eine Reihe von Schwierigkeiten, welche im Rahmen der von *Hoffmann*¹ entwickelten erweiterten *Hückel*methode (EHM) auftreten, können durch eine inkorrekte Bevorzugung ionischer Molekülstrukturen als Folge der in der Rechenmethode begründeten Vernachlässigungen erklärt werden. Bei Kohlenwasserstoffen weisen Potentialfunktionen der Moleküle, welche mit Hilfe der EHM-Methode berechnet wurden¹, Minima im Bereich

* Zur Zeit: Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, D-34 Göttingen.

¹ *R. Hoffmann*, J. Chem. Physics **39**, 1397 (1963).

der experimentell bekannten Bindungsabstände und Bindungswinkel auf. In stark polaren Verbindungen — z. B. in $\text{CH}_3\text{—F}$ — erhält man hingegen für die Abstandsvariation der polaren Bindungen in der Regel Energiekurven, welche kein Minimum aufweisen (A in Abb. 1). Das

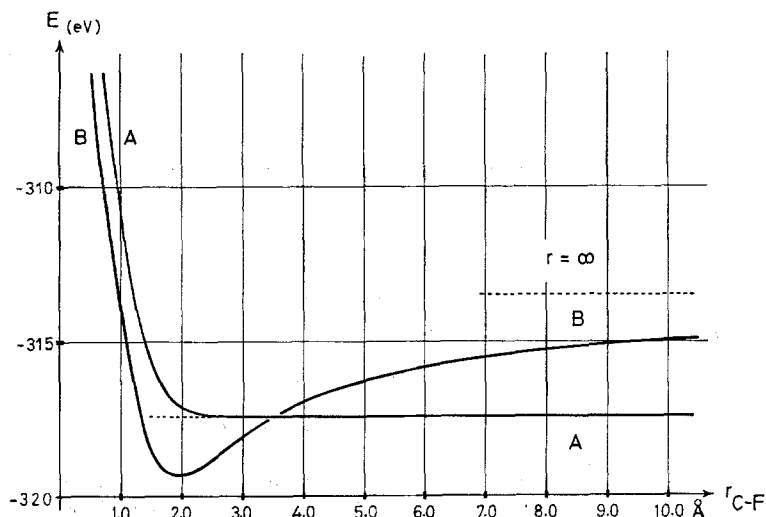
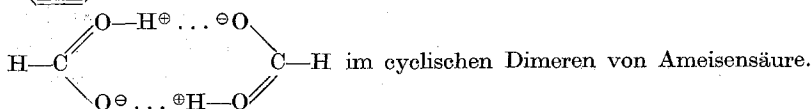
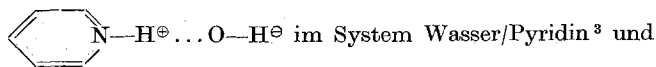
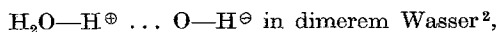


Abb. 1. Energie von Methylfluorid in Abhängigkeit von der C—F-Bindungs-länge ohne (A) und mit (B) Einbeziehung der *Coulomb*-Korrekturen im Rahmen der EHM-Methode

getrennte Ionenpaar — im gewählten Beispiel $\text{CH}_3^\oplus + \text{F}^\ominus$ — besitzt dementsprechend im Rahmen der EHM-Rechnungen geringere Energie als das neutrale Molekül. Dies gilt unabhängig davon, ob für das Methylkation tetraedrische oder trigonale Geometrie gewählt wird.

Gleichfalls im Widerspruch mit den experimentellen Daten berechnet man bei den „Doppelminima“-Potentialfunktionen von Wasserstoffbrücken bei einer Reihe von Systemen für jene Minima, welche einem Ladungsübergang entsprechen, geringere Gesamtenergien:



² A. S. N. Murthy und C. N. R. Rao, Chem. Phys. Letters **2**, 123 (1968).

³ W. Adam, A. Grimison, R. Hoffmann und C. Zuazaga de Ortiz, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1509 (1968).

Tabelle 1. Orbitalexponenten und Valenzzustandsionisierungsenergien für die einzelnen Basisfunktionen der EHM-Rechnungen

| Atom | Funktion | Orbitalexponent | Valenzzustandsionisierungsenergien (eV) |
|------|----------|-----------------|---|
| H | 1 s | 1,000 | — 13,6 |
| C | 2 s | 1,625 | — 21,4 |
| | 2 p | 1,625 | — 11,4 |
| O | 2 s | 2,275 | — 35,3 |
| | 2 p | 2,275 | — 17,5 |
| F | 2 s | 2,600 | — 41,5 |
| | 2 p | 2,600 | — 29,9 |

Für die EHM-Rechnungen wurden die in Tab. 1 zusammengestellten Größen der einzelnen Basisfunktionen verwendet. Die Konstante der *Wolfsberg—Helmholz*-Näherung⁴ wurde in Übereinstimmung mit *Hoffmann*¹ $k = 1,75$ gewählt. Die EHM-Rechnungen wurden mit einer modifizierten Version des Computerprogramms QCPE 30* an den IBM-7040-Rechenanlagen der Aerodynamischen Versuchsanstalt, Göttingen, und des Instituts für Numerische Mathematik der Technischen Hochschule, Wien, durchgeführt.

Vor kurzem wurde von *Jørgensen*^{5, 6} eine Verbesserung für *Wolfsberg—Helmholz*-Rechnungen (*W.-H.*)⁴ an Übergangsmetallkomplexverbindungen vorgeschlagen, welche eine Korrektur der Gesamtenergie um die interatomare „*Madelung*-Energie“ (ΔE_{COU}) vorsieht — Gl. (1).

$$\Delta E_{\text{COU}} = \sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J>I}^N \frac{Q_I \cdot Q_J}{R_{IJ}} \quad (1)$$

Q_I und Q_J stellen die Nettoladungen der Atome im Komplex dar, R_{IJ} ist der Abstand zwischen den beiden Zentren. Die Summierung erstreckt sich über alle möglichen Paare von Atomen im Molekül.

Im folgenden wird versucht, die Ergebnisse von EHM-Rechnungen durch Einführung einer analogen Korrektur zu verbessern. Tab. 2 enthält die mittels Gl. (1) berechneten Korrekturen. In Molekülen, in welchen durch die fehlende Elektronenwechselwirkung übertrieben große Ladungs-

* Quantum Chemistry Program Exchange, Bloomington, Indiana.

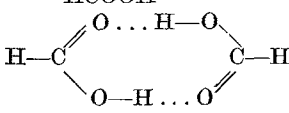
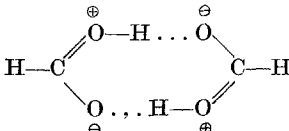
⁴ *M. Wolfs* und *L. Helmholz*, *J. Chem. Physics* **20**, 837 (1952).

⁵ *Ch. K. Jørgensen*, *S. M. Horner*, *W. E. Hatfield* und *S. Y. Tyree jr.*, *Internat. J. Quant. Chem.* **1**, 191 (1967).

⁶ *Ch. K. Jørgensen*, *J. Chim. Physique* **64**, 245 (1967).

trennungen auftreten, beträgt die Korrektur nach (1) bis über 10% der Gesamtenergie.

Tabelle 2. *Coulomb*korrekturen im Rahmen der EHM-Methode (alle Energien in eV)

| Struktur | $E(\text{EHM})$ | ΔE_{COU} | $\frac{\Delta E/E}{\cdot 10^2}$ | E_{korr} | Q_C |
|--|-----------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------|---------|
| C_2H_2 | - 178,275 | - 0,610 | 0,34 | - 178,885 | - 0,161 |
| CH_3F | - 315,222 | - 2,767 | 0,88 | - 317,989 | + 0,398 |
| $\text{CH}_3^\oplus + \text{F}^\ominus^*$ | - 318,436 | 3,567 | - 1,12 | - 314,869 | + 0,602 |
| $\text{CH}_3^\oplus + \text{F}^\ominus^{**}$ | - 317,417 | 3,908 | - 1,23 | - 313,508 | + 0,523 |
| H_2CO | - 252,959 | - 16,509 | 6,53 | - 259,468 | + 1,125 |
| HCOOH | - 400,420 | - 47,654 | 11,90 | - 448,074 | + 1,693 |
|  | - 800,767 | - 99,488 | 12,42 | - 900,255 | + 1,694 |
|  | - 801,022 | - 94,703 | 11,82 | - 895,725 | + 1,690 |

* CH_3 = planar, trigonal ($r_{\text{CH}} = 1,09 \text{ \AA}$).

** CH_3 = tetraedrisch ($r_{\text{CH}} = 1,09 \text{ \AA}$).

Bei Berücksichtigung von ΔE_{COU} führt die Energiekurve für eine Dissoziation von CH_3F in Ionen durch ein Minimum; das neutrale Molekül besitzt nun geringere Energie als das getrennte Ionenpaar. Die Lage des Minimums ($r_{\text{CF}} \sim 1,9 \text{ \AA}$) ist zwar weit vom experimentell bekannten Bindungsabstand ($r_{\text{CF}} = 1,38 \text{ \AA}$) entfernt, doch dürfen an ein so einfaches Modell keine zu großen Anforderungen gestellt werden.

Auch im Fall der beiden Strukturen für das cyclische Dimere von Ameisensäure wurde durch die Einführung der *Coulomb*korrektur eine entscheidende Verbesserung erzielt: nun weist die „ionische“ Struktur höhere Energie als das andere Minimum auf (Tab. 2).

Trotz der erzielten Verbesserungen erscheint jedoch, oberflächlich betrachtet, die eingeführte Korrektur der Gesamtenergien nach Gl. (1) willkürlich und nicht gerechtfertigt. Im folgenden wird gezeigt, wie diese Korrekturen aus den Vereinfachungen der Einelektronenmethoden mit effektivem *Hamiltonoperator* direkt abgeleitet werden können. Der effektive *Hamiltonoperator*, $\mathfrak{S}_{\text{eff}}$, wird in den Einelektronenmethoden (HMO, EHM, *W.—H.*) nicht explizit formuliert. $\mathfrak{S}_{\text{eff}}$ trägt nur einem Teil der Wechselwirkungen innerhalb der zu berechnenden Struktur

Rechnung. Um zu sehen, welche Beiträge erfaßt werden, betrachten wir die Diagonalglieder der Matrix \mathbf{H} des *Hamiltonoperators*:

$$\mathbf{H}_{ii} = \int \varphi_i^* \mathfrak{S}_{\text{eff}} \varphi_i d\tau = -I(\varphi_i). \quad (2)$$

$I(\varphi_i)$ stellt die Valenzzustandsionisierungsenergie der betrachteten Funktion φ_i dar. $I(\varphi_i)$ enthält alle Beiträge zur Energie des Elektrons, die von dem Zentrum stammen, an welchem φ_i lokalisiert ist*. Nicht erfaßt werden hingegen die Wechselwirkungen des Elektrons in φ_i mit den Elektronen und Kernen, welche die restlichen Atome des Moleküls aufbauen.

Den *Hamiltonoperator* \mathfrak{S} eines Moleküls (3)

$$\mathfrak{S} = -\sum_i \left(\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_I \frac{Z_I}{r_{iI}} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I < J} \frac{Z_I \cdot Z_J}{R_{IJ}} \quad (3)$$

können wir willkürlich in zwei Beträge aufteilen, indem wir die einzelnen Elektronen bestimmten Kernen zuordnen.

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}_0 + \mathfrak{S}_1 \quad (4)$$

$$\mathfrak{S}_0 = -\sum_i \left[\frac{1}{2} \nabla_i^2 - V_{\text{eff}}(i) \right] \quad (4a)$$

$$\mathfrak{S}_1 = -\sum_I \sum'_I \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum'_{i < j} \sum'_j \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I < J} \frac{Z_I \cdot Z_J}{R_{IJ}} \quad (4b)$$

Der Apostroph ' an den Summen deutet an, daß nur jene Beiträge zu erfassen sind, welche von verschiedenen Atomen stammen.

\mathfrak{S}_0 (4a) umfaßt alle jene Größen, welche im Rahmen des Einelektronenverfahrens berücksichtigt werden. Die Lösungen der EHM-Rechnung sind näherungsweise Eigenfunktionen zu \mathfrak{S}_0 . In Gl. (4b) sind hingegen alle Beiträge zusammengefaßt, welche von der EHM-Methode nicht erfaßt werden.

Mit Hilfe der Determinantenfunktion ψ für einen Singulettzustand mit n doppelt besetzten Molekülorbitalen χ_λ

$$\Psi = |\chi_1 \bar{\chi}_1 \cdots \chi_n \bar{\chi}_n|; \chi_\lambda = \sum_i C_{i\lambda} \varphi_i \quad (5)$$

führen wir eine Störungsrechnung erster Ordnung durch, wobei \mathfrak{S}_1 als Störoperator fungiert. Von allen auftretenden Energieintegralen

* Die Summe der Ionisierungsenergien aller Funktionen an einem Zentrum ist zweifellos nicht gleich der Energie des Atoms, da in $\sum I_i$ die Elektronenwechselwirkung zweimal gezählt wird. Diese Terme enthalten jedoch einen für gleiche Atome gleichen Fehler, welcher bei der Betrachtung von verschiedenen Anordnungen desselben molekularen Systems durch Differenzbildung wegfällt.

erfassen wir nur jene, welche mit R^{-1} asymptotisch abfallen und dementsprechend bei größeren Werten von R die entscheidende Rolle spielen:

$$\Delta E \sim \sum_{I < J} \frac{Z_I \cdot Z_J}{R_{IJ}} - \sum_{\lambda=1}^n \sum_i \sum'_I 2 Z_I \cdot C_{i\lambda}^2 \int \varphi_i^* \frac{1}{r_{iI}} \varphi_i d\tau + \quad (6)$$

$$\left. \sum_{\lambda=1}^n \sum_{\kappa=1}^n \left\{ \sum'_i \sum'_j (2 C_{i\lambda}^2 C_{j\kappa}^2 - C_{i\lambda} C_{j\kappa} C_{i\kappa} C_{j\lambda}) \int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \right\} \right\}$$

λ und κ laufen über alle n doppelt besetzten Molekülorbitale.

Durch Einführen der Glieder der reduzierten Ladungsdichte/Bindungsordnungsmatrix (\mathbf{P}):

$$P_{II} = \sum_{\mu \text{ an } I} p_{\mu\mu} = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} 2 C_{\mu\lambda}^2 \quad (7a)$$

$$P_{IJ} = \sum_{\mu \text{ an } I} \sum_{\nu \text{ an } J} p_{\mu\nu} = \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\nu} 2 C_{\mu\lambda} C_{\nu\lambda} \quad (7b)$$

verschwindet die Summe über die besetzten Orbitale aus Gl. (6). Gleichzeitig setzen wir alle auftretenden *Coulomb*integrale gleich ihrem asymptotischen Wert $(R_{IJ})^{-1}$.

$$\int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \sim \int \varphi_i^* \frac{1}{r_{iJ}} \varphi_i d\tau \sim (R_{IJ})^{-1}. \quad (8)$$

Tab. 3 zeigt am Beispiel von Kohlenstoff *2s-Slater*-Funktionen, daß diese Näherung im typischen Bindungsabstand ($r = 1,30 \text{ \AA}$) nicht so schwerwiegend ist, wie sie auf den ersten Blick erscheint, und durchaus dem Näherungscharakter der gesamten Abschätzung entspricht. Alle Abweichungen sind kleiner als 10%.

Tabelle 3. *Coulomb*wechselwirkungen im Bindungsabstand ($\varphi \dots C_{2s}$ -*Slater*-funktion, Orbitalexponent $\xi = 1,625$, $R = 1,30 \text{ \AA}$)

| Größe | Energie | |
|---|------------|-------|
| | (a. e. u.) | (eV) |
| $\int \varphi_i^*(1) \varphi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(1) \varphi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$ | 0,376 | 10,23 |
| $\int \varphi_i^* \frac{1}{r_{iJ}} \varphi_i d\tau$ | 0,400 | 10,88 |
| $(R_{IJ})^{-1}$ | 0,406 | 11,05 |

Mit allen angegebenen Vereinfachungen erhalten wir schließlich aus Gl. (6):

$$\Delta E \sim \sum_{I < J} \sum \left\{ \underbrace{(Z_I \cdot Z_J)}_1 - \underbrace{Z_I \cdot P_{JJ}}_2 - \underbrace{Z_J \cdot P_{II}}_3 + \underbrace{P_{II} \cdot P_{JJ}}_3 - \frac{1}{2} \underbrace{P_{IJ}^2}_4 \cdot \frac{1}{R_{IJ}} \right\}. \quad (9)$$

Die einzelnen Terme in Gl. (9) beschreiben die Kernwechselwirkung (1), die Wechselwirkung zwischen den Elektronen an einem Atom mit den restlichen Kernen (2), die *Coulomb*wechselwirkung zwischen den Elektronen an verschiedenen Atomen (3) und die Austauschwechselwirkung der Elektronen (4).

Durch Einführen der Nettoladungen Q^*

$$Q_I = Z_I - P_{II} \quad (10)$$

kann man leicht erkennen, daß die Terme 1, 2 und 3, welche die *Coulomb*-wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen erfassen, mit der interatomaren „*Madelung*-Energie“^{5, 6} des Moleküls identisch sind:

$$\Delta E_{\text{COU}} = \sum_{I < J} \frac{Q_I \cdot Q_J}{R_{IJ}}. \quad (11)$$

Der Term 4 in Gl. (9), welcher durch die Austauschentartung der Elektronen zustande kommt, wird durch die *Coulomb*korrektur nicht erfaßt.

Die Energiekorrektur von *Jørgensen*^{5, 6}, welche sich erfolgreich auch auf organische Systeme anwenden läßt, kann im Rahmen der alle Valenzelektronen erfassenden Einelektronenmethoden (*W.-H.*⁴, *EHM*¹ etc.) als *Coulomb*anteil der Störenergie erster Ordnung für die im Rahmen der Methode nicht erfaßten Teile des *Hamiltonoperator*s \mathfrak{S} interpretiert werden. Mit Hilfe von Gl. (11) können wir leicht verstehen, warum die *EHM*-Methode Kohlenwasserstoffe am besten beschreibt. In unpolaren Verbindungen sind die Nettoladungen sehr klein. Die Störenergie ist dementsprechend ebenfalls sehr klein und die Wellenfunktion des ungestörten Systems ist eine gute Näherung für die tatsächliche Wellenfunktion. In polaren Verbindungen oder gar in Ionenpaaren sind die einzelnen Q_I -Werte groß und die *EHM*-Methode beschreibt das Molekül nur sehr schlecht, was sich in den berechneten Ladungsverteilungen und Energien äußert. Für die Energien ist eine grobe Korrektur des entstandenen Fehlers mit Hilfe von Gl. (11) möglich.

* Korrekterweise müßten hier an Stelle von P_{II} die „Gross-atomic-populations“ nach *Mulliken*⁷ verwendet werden. Bezüglich der Unterschiede in den Populationsanalysen bei verschiedenen Basisorbitalen (Atomorbitale, *Löwdin*-Orbitale) vgl. auch⁸.

⁷ R. S. Mulliken, *J. Chem. Physics* **23**, 1833 (1955).

⁸ P. Schuster, *Mh. Chem.* **100**, 1015 (1969).

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. *M. Eigen*, dem Direktor des Max-Planck-Instituts für physikalische Chemie, Göttingen, und Herrn Prof. Dr. *H. Stetter*, dem Vorstand des Instituts für Numerische Mathematik der Technischen Hochschule Wien, für die großzügige Zuteilung von Rechenzeit an den elektronischen Rechenanlagen. Herrn Prof. Dr. *O. E. Polansky*, dem Vorstand des Instituts für Theoretische Chemie an der Universität Wien, dankt er für die freundliche Durchsicht des Manuskriptes.