

MO-Berechnungen an Heterocyclen, 19. Mitt.^a:

Zum Einfluß unterschiedlicher Orbitalexponenten für 2s- und 2p-STO auf die Sequenz der Orbitalenergien in CNDO-Typ-Rechnungen

Manfred Scholz* und Reimund Götze

Sektion Chemie, Arbeitsgruppe Quantenchemie,
Karl-Marx-Universität Leipzig, DDR-701 Leipzig,
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 5. März 1979. Angenommen 12. April 1979)

The Effect of Different Orbital Exponents for 2s- and 2p-STO on the Order of the Orbital Energies in CNDO-Type Calculations

CNDO-type calculations based on a different choice of orbital exponents for 2s- and 2p-STO are able to reproduce almost exactly the order of *Hartree-Fock* orbital energies from high-accuracy *ab initio* calculations. A uniform symmetry consideration for monocyclic molecules represents a useful method to correlate and compare the results. Some comments are given concerning the interpretation of UPS by means of *Koopmans* theorem.

(Keywords: CNDO-Type calculation; Conjugated compounds, MO; Koopmans theorem; UPS)

Einleitung

In einer früheren Arbeit¹ haben wir über die Photoelektronenspektren (UPS) substituierter Pyridine und Benzole und deren Interpretation durch CNDO-Rechnungen in der *Sichel-Whitehead-Wratten* Parametrisierung (CNDO/SWW-Version²) unter Anwendung von *Koopmans* Theorem berichtet. Bei der Justierung der Korrekturfaktoren traten zwei Unstetigkeiten hinsichtlich der Sequenz der Orbitalenergien ϵ_i^{CNDO} zu $\epsilon_i^{\text{ab initio}}$ bzw. IP_{exp} . auf: Das energetisch stabilste π -Orbital ($1S_u$ in D_{oh} -Symmetrie, vgl. unten) wurde zu stabil, ein σ -Orbital ($1F'_u$) im Vergleich zu anderen σ -MO's zu instabil berechnet. Eine unterschiedliche Wichtung der Überlappungsintegrale ähnlich

^a 18. Mitt.: G. Kluge und M. Scholz, Z. Chem., im Druck.

der CNDO/S-Version von *Del Bene* und *Jaffe*³ ergab keinen universell anwendbaren σ/π -Wichtungsfaktor^{4,5}.

Wir untersuchten daher den Einfluß unterschiedlicher Orbitalexponenten ζ für s- und p-STO's auf die Änderung der numerischen Werte der Orbitalenergien ε_i .

Justierung der Orbitalexponenten

Das $H_{\mu\nu}^c$ -Matrixelement ist in der *Wratten*-Formel⁶ sowohl über das Überlappungsintegral $S_{\mu\nu}$ als auch über den Bindungsparameter β vom Orbitalexponenten ζ abhängig (zur Bezeichnung vgl.²):

$$H_{\mu\nu}^c = K \cdot S_{\mu\nu} \frac{\beta_A + \beta_B}{2 R_{AB}}$$

$$\beta_A = \frac{\hbar^2}{m_e a_0} \zeta_A$$

Der Einfluß einer Variation von ζ ist für die beiden Größen gegenläufig. Die Änderung der $H_{\mu\nu}^c$ durch unterschiedliche ζ wird über die Änderung in $S_{\mu\nu}$ determiniert. Die Änderungen in β_A, β_B wirken sich nur in einer Dämpfung der Relation zwischen $H_{\mu\nu}^c$ und $S_{\mu\nu}$ aus.

Als Kriterium für die Justierung der ζ -Werte wurde eine weitgehende Übereinstimmung zwischen den Orbitalenergien $\varepsilon_i^{\text{CNDO}}$ und den entsprechenden ε_i -Werten aus *ab initio*-Rechnungen an kleinen Molekülen wie z. B. Ethylen⁷, Diimin⁸, u. a. festgelegt. Auf diese Weise werden *Koopmans*-Defekte aus der Parametrisierung weitgehend eliminiert und der Vergleich von ε_i mit experimentellen IP nach *Koopmans* ist sowohl für $\varepsilon_i^{\text{CNDO}}$ als auch $\varepsilon_i^{\text{ab initio}}$ als Korrelationsbeziehung äquivalent.

Die an C und N gefundenen Aufspaltungen zwischen den ζ_{2s} - und ζ_{2p} -Werten erwiesen sich als nahezu gleich. Sie konnten, wie Testrechnungen ergaben, auch für die Elemente O und F übernommen werden. Die erhaltenen Wertepaare sind in der Tab. 1 aufgeführt.

Die Rechnungen mit diesen Orbitalexponenten führen nicht zu den negativsten Gesamtenergien E_G im gewählten CNDO-Verfahren. Dieser Umstand hat für unsere Zwecke keine zentrale Bedeutung. Die als Eichgrößen verwendeten *ab initio*-Orbitalenergien sind basisabhängig (vgl. etwa^{9a}) und auch die totale SCF-Energie ist kein eindeutiges Kriterium für die Auswahl des Basissatzes bei einer Beschreibung des Korrelations- und Reorganisationseffektes mittels einer Mehrteilchen-*Green's*-Funktionsmethode^{9b}. Hinsichtlich E_G fanden wir als optimale Exponenten in der SWW-Parametrisierung für C z. B. die Werte $\zeta_{2s} = 1.80$; $\zeta_{2p} = 1.35$. (Diese Relation entspricht im Trend den Ergebnissen bei Energieoptimierung mit Variation der Orbitalexponenten, wie sie bei INDO-Rechnungen gefunden wurden¹⁰.)

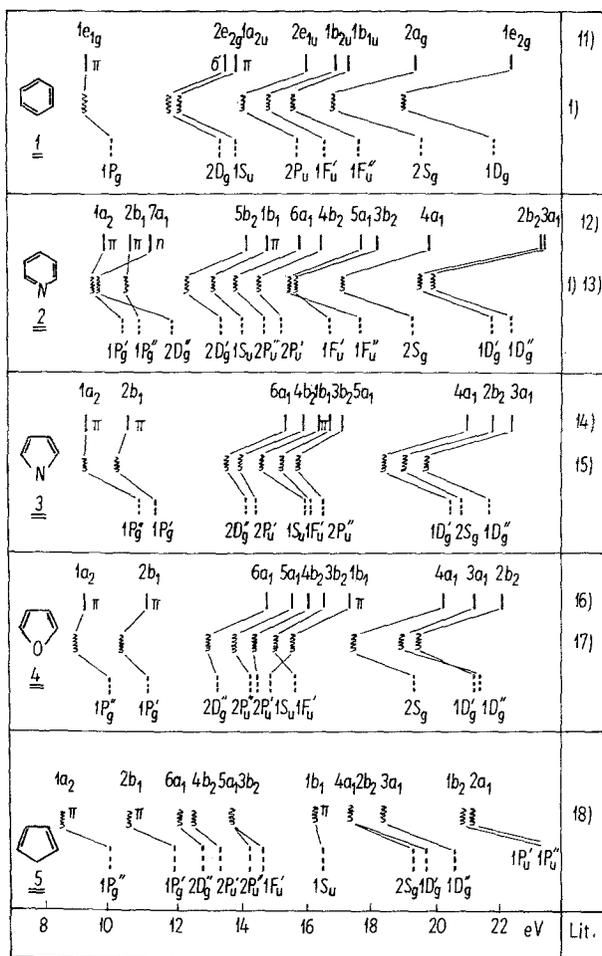


Abb. 1. Korrelationsdiagramme für 1—5; ——— *ab initio*-Resultate ($\epsilon_i^{ab\ initio}$), ~~~~~ vertikale Ionisierungsenergien aus den experimentellen Photoelektronenspektren, ——— ϵ_i^{CNDO} , diese Arbeit; Zur Symmetriecharakterisierung siehe Text.

Tabelle 1. Orbitalexponenten ζ für 2s- und 2p-STO. ζ_{1s} für das H-Atom wurde mit 1,00 festgelegt

Atom	C	N	O	F
ζ_{2s}	1,35	1,65	1,95	2,30
ζ_{2p}	1,95	2,25	2,55	2,90

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 sind die Ergebnisse für einige Monocyclen vorgestellt. Abweichungen hinsichtlich der Reihenfolge der Orbitalenergien in CNDO-Näherung im Vergleich zu den gewählten *ab initio*-Ergebnissen treten in zwei Fällen (**2** und **4**) erst unterhalb 15 eV auf. Störungstheoretische Berechnungen der Korrelations- und Reorganisationseffekte für **1**¹¹, **3**¹⁴ und **4**¹⁶ ergaben keine Änderung der *Hartree-Fock*-Orbitalsequenz, in **2** dagegen¹² folgt als Reihenfolge $1 a_2 < 7 a_1 < 2 b_1$ (vgl. Abb. 1).

Für **5** weicht die in der Abb. 1 von uns getroffene Zuordnung von der in¹⁸ vorgeschlagenen ab. In¹⁸ wird auf der Basis von EHT-Rechnungen für die obersten 6 Ionisierungspotentiale eine Zuordnung von $1 a_2 < 2 b_1 < 6 a_1 < 1 b_1 < 4 b_2 < 5 a_1$ getroffen. Obwohl die Interpretation der Ionisierungspotentiale im inneren Valenzbereich (IP unter 16 eV) im Einteilchenbild problematisch ist (vgl. hierzu etwa^{9b} und¹⁹), halten wir die hier getroffene Zuordnung für realistisch. Berechnungen am Naphthalin ergab für die ersten 8 Ionisierungspotentiale folgende, mit *ab initio*-Resultaten übereinstimmende Reihenfolge, die für die ersten 5 IP's auch experimentell²¹ gesichert ist:

$1 a_u(\pi)$,	$2 b_{1u}(\pi)$,	$1 b_{2g}(\pi)$,	$1 b_{3g}(\pi)$,	$6 a_g(\sigma)$,	$4 b_{1g}(\sigma)$,
9,10	9,90	11,25	12,45	12,50	12,55
		$5 b_{2u}(\sigma)$,	$1 b_{1u}(\pi)$.		
		14,10	14,50 eV		

Die Interpretation in diesem Valenzbereich sollte im Einteilchenbild noch weitgehend vernünftig sein.

In der Abb. 1 ist neben der zur Punktgruppe des Moleküls gehörenden irreduziblen Darstellung jeweils die Darstellung entsprechend einer Punktgruppe $D_{\infty h}$ aufgeführt. Betrachten wir die in der Abb. 1 enthaltenen 5 Moleküle näherungsweise zu dieser Punktgruppe gehörig, so entsprechen gleiche Darstellungen in den verschiedenen Molekülen gleichem Knotenflächenverhalten der jeweiligen MO's. Dadurch wird eine Korrelation der Orbitalenergien in dieser Pseudosymmetrie möglich. Dieses Vorgehen wurde von *Almlöf* et al.²² bei der Beschreibung der UPS der Azabenzole eingeführt* und in¹ auf substituierte Monocyclen übertragen. In Tab. 1 ist diese Betrachtungsweise auch auf 5-Ringverbindungen angewandt, wobei hier 2 Orbitale ($2 D_g'$ und $1 F_u''$) fehlen.

In der Tab. 2 sind die aus den vorliegenden Berechnungen erhaltenen Korrelationskoeffizienten (KK) für **1** und **2** eingetragen. Die

* Aus diesem Grunde haben wir in¹ und auch hier die etwas unkonventionelle Bezeichnung für $D_{\infty h}$ übernommen. Für Details vgl.^{22,1}

Tabelle 2. Korrelationskoeffizienten $(KK) = (IP)_{v(\text{exp})/\varepsilon_i}$. Die Werte basieren auf der Zuordnung entsprechend Abb. 1 für **1** und **2**

Rasse $D_{\infty h}$	Verbindung		gemittelter Wert (KK)
	(KK) ₁	(KK) ₂	
1S _g	0,71	—	0,71
1P _u '	0,79	0,81	0,81
1P _u ''	0,79	0,81	0,81
1D _g '	0,88	0,89	0,88
1D _g ''	0,88	0,89	0,88
2S _g	0,86	0,88	0,88
1F _u ''	0,88	0,88	0,88
1F _u '	0,92	0,94	0,93
2P _u '	0,92	0,95	0,93
2P _u ''	0,92	0,94	0,93
1S _u ' (π)	0,89	0,93	0,93
2D _g '	0,90	0,93	0,93
2D _g ''	0,90	0,81 ^a	0,93 ^b
1P _g ' (π)	0,91	0,92	0,93
1P _g '' (π)	0,91	0,96	0,93

^a lone pair am Stickstoffatom (7 a_1 , vgl. Abb. 1); ^b vgl. Text.

letzte Spalte enthält einen gemittelten Wert. Dieser ist auf eine ganze Reihe monocyclischer Heteroverbindungen übertragbar. Abweichungen entstehen dann, wenn das MO ψ_i zum Eigenwert ε_i mit mehr als 50% der Elektronendichte an einem Zentrum (oder als Linearkombination an mehreren Zentren) als lone pair-MO mit beträchtlichem 2s-AO-Anteil zu interpretieren ist (vgl. 2D_g'' in **2**). Zwischen 1F_u' und 1F_u'' tritt eine Unstetigkeit in den KK-Werten auf. Die Analyse der zugehörigen Zustandsfunktionen zeigt, daß zwischen 1F_u' und 1F_u'' der Anteil der 2s-AO in ψ_{F_u}'' gegenüber allen energetisch tiefer liegenden Zuständen (2D_g' bis 1F_u') sprunghaft zunimmt. Dieser Anteil bleibt in den Zuständen 1D_g annähernd konstant. 1P_u und 1S_g schließlich werden hinsichtlich der Valenzzustände der Elemente der 1. Achterperiode praktisch ausschließlich durch die 2s-AO (neben den hier für alle σ -Zustände nicht explizit aufgeführten 1s-Anteilen aus H) aufge-spannt.

Das hier vorgestellte Verfahren erlaubt für eine ganze Reihe von Molekülen eine einfache Zuordnung der gemessenen UPS unter Anwendung der *Koopmans* Theorem. Über die Interpretation und Zuordnung der Photoelektronenspektren von substituierten Pyridin-N-Oxyden mittels der hier angegebenen Korrelationskoeffizienten wird in einer weiteren Arbeit²³ berichtet.

Literatur

- ¹ *L. Klasinc, I. Novak, M. Scholz und G. Kluge*, Croat. Chem. Acta **51**, 43 (1978).
- ² *M. Ziegler, H.-J. Köhler und M. Scholz*, Z. Chem. **15**, 109 (1975).
- ³ *J. Del Bene und H. Jaffe*, J. Chem. Phys. **48**, 1807, 4050 (1968).
- ⁴ *N. Fuhrmann, K.-H. Pokrandt und M. Scholz*, Z. Chem. **16**, 417 (1976).
- ⁵ *M. Scholz und G. Kluge*, unpublizierte Ergebnisse.
- ⁶ *R. J. Wratten*, Chem. Physics Letters **1**, 667 (1967).
- ⁷ *C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler und H. Basch*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1451 (1972).
- ⁸ *W. v. Niessen, W. Domcke, L. S. Cederbaum und W. P. Kraemer*, J. Chem. Phys. **67**, 44 (1977).
- ⁹ a) *D. P. Chong, F. G. Herring und D. McWilliams*, J. Chem. Phys. **61**, 958 (1974); b) *W. Domcke, L. S. Cederbaum, J. Schirmer, W. v. Niessen und J. P. Maier*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **14**, 59 (1978).
- ¹⁰ *G. Klopman und R. Polák*, Theoret. chim. Acta (Berl.) **22**, 130 (1971); **25**, 233 (1972).
- ¹¹ *W. v. Niessen, L. S. Cederbaum und W. P. Kraemer*, J. Chem. Phys. **65**, 1378 (1976).
- ¹² *W. v. Niessen, G. H. F. Diercksen und L. S. Cederbaum*, Chem. Phys. **10**, 345 (1975).
- ¹³ *J. Almlöf, B. Roos, N. Wahlgreen und H. Johansen*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **2**, 51 (1973).
- ¹⁴ *W. v. Niessen, L. S. Cederbaum und G. H. F. Diercksen*, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 2066 (1976).
- ¹⁵ *P. J. Derrick, L. Åsbrink, B.-Ö. Jonsson und E. Lindholm*, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. **6**, 191 (1971).
- ¹⁶ *W. v. Niessen, W. P. Kraemer und L. S. Cederbaum*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **8**, 179 (1976).
- ¹⁷ *P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edquist, B.-Ö. Jonsson und E. Lindholm*, Int. J. Mass. Spektrom. Ion Phys. **6**, 161 (1971).
- ¹⁸ *P. J. Derrick, L. Åsbrink, O. Edquist, B.-Ö. Jonsson und E. Lindholm*, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. **6**, 203 (1971).
- ¹⁹ *G. Kluge und M. Scholz*, Chem. Phys. Letters, im Druck.
- ²⁰ *R. J. Buenker und S. D. Peyerimhoff*, Chem. Phys. Letters **3**, 37 (1969).
- ²¹ *C. R. Brundle, M. B. Robin und N. A. Kuebler*, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1466 (1972).
- ²² *J. Almlöf, B. Roos, N. Wahlgren und H. Johansen*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **2**, 51 (1973).
- ²³ *M. Scholz, G. Kluge, R. Götze, L. Klasinc und I. Novak*, Z. phys. Chem. (Leipzig), im Druck.