

ZUR BERECHNUNG VON BINDUNGSLÄNGEN UND KRAFTKONSTANTEN EINIGER ZWEIATOMIGER MOLEKÜLE MIT EINER VARIierten "EXTENDED HÜCKEL THEORIE"

J. Fleischhauer und M. Beckers

Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen, D-51 Aachen, Templergraben

(Received in Germany 28 August 1973; received in UK for publication 17 September 1973)

Bei der Minimisierung zweiatomiger Moleküle mit der EH-Theorie (EHT)¹⁾ findet man häufig zu kleine Gleichgewichtsabstände. So ergibt sich z. B. für das CO-Molekül ein Abstand von nur 0,94 Å verglichen mit dem experimentellen Wert von 1,13 Å. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der EHT erschien uns in einer anderen Wahl des Ausdruckes für das Resonanzintegral H_{ij} zu liegen, für das in der EHT üblicherweise der auf Wolfsberg und Helmholtz²⁾ zurückgehende Ansatz

$$H_{ij} = 1,75 \cdot S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) \cdot 0,5$$

benutzt wird. Unter Verwendung der Mullikenschen Approximation³⁾ für das Produkt zweier Atomfunktionen ϕ_i und ϕ_j :

$$\phi_i \cdot \phi_j \approx \frac{1}{2} S_{ij} (\phi_i^2 + \phi_j^2)$$

erhält man für H_{ij} sehr einfach⁴⁾ :

$$H_{ij} = 0,5 S_{ij} (H_{ii} + H_{jj} + \epsilon_i + \epsilon_j - 0,5 \cdot [V_{jj}(i) + V_{ii}(j)])$$

Dabei ist $\epsilon_k = -0,5 \zeta_k^2$ und ζ_k ist der zur k-ten Atomfunktion gehörende Slaterkoeffizient. $V_{ee}(m)$ ist die potentielle Energie eines Elektrons in der Ladungsverteilung ϕ_e^2 im Feld des Kerns, an dem die m-te Basisfunktion zentriert ist:

$$V_{ee}(m) = - Z_{eff,m} \int \frac{\phi_e^2}{r_m} d\tau$$

$Z_{eff,m}$ ist die effektive Kernladungszahl, mit der der Slaterexponent der m-ten Atomfunktion gebildet wird.

In den Tabellen 1 und 2 sind für einige zweiatomige Moleküle die mit der so abgeänderten EHT (VEHT) erhaltenen Gleichgewichtsabstände und Kraftkonstanten den experimentellen Werten und CNDO-Ergebnissen⁵⁾ gegenübergestellt worden.

Tabelle 1

	VEHT	EXP.	CNDO
N ₂	1.123	1.094	1.140
CO	1.119	1.128	1.191
NO	1.198	1.151	1.152
CN	1.145	1.172	1.169
BO	1.109	1.205	1.297
O ₂	1.231	1.207	1.132
C ₂	1.176	1.242	1.146
BN	1.149	1.281	1.268
B ₂	1.618	1.589	1.278

Bindungsabstände in Å

Tabelle 2

	VEHT	EXP.	CNDO
N ₂	18.58	23.00	52.20
CO	14.24	19.00	41.34
NO	20.65	15.90	50.89
CN	13.17	16.30	40.63
BO	7.65	13.60	25.54
O ₂	24.03	11.80	56.80
C ₂	12.02	12.20	36.31
BN	7.21	8.30	26.55
B ₂	2.67	3.50	17.83

Kraftkonstanten in m dyn/Å

Wie aus den Werten der Tabelle 1 hervorgeht, werden die experimentellen Gleichgewichtsabstände recht gut von der VEHT reproduziert. Die Übereinstimmung bei den Kraftkonstanten (Tabelle 2) ist durchweg besser als bei den mit der CNDO-Methode erhaltenen Ergebnisse.

Literatur:

- 1) R. Hoffmann, J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)
- 2) M. Wolfsberg u. L. Helmholz, J. Chem. Phys. 20, 837 (1952)
- 3) R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1841 (1955)
- 4) M. Beckers, Dissertation, TH Aachen (1970)
- 5) J. A. Pople und D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, New York, 1970