

Konsequenzen des Koopmansschen Theorems in den Restricted Hartree Fock Methoden für open-shell- Systeme

Joachim Sauer und Christoph Jung

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR

Eingegangen am 15. Januar 1975/30. Mai 1975

Consequences of Koopmans' Theorem in the Restricted Hartree Fock Methods for Open Shell Systems

The application of Koopmans' theorem to open shell systems shows – compared with closed shell systems – an important difference: a mixture of one-electron-states of the N -electron system is needed for the quantum mechanical description of the $(N - 1)$ -electron system. The ionization potentials are obtained as eigenvalues of a special matrix. Equations for the elements of this I -matrix were derived which are applicable to systems having a doublet ground state. The derivation was carried out for the procedures developed by Roothaan, Kruglyak, McWeeny, Longuet-Higgins, and Pople and Nesbet using the density matrix formalism. First numerical calculations suggest that the effects which are taken into account in the exact form of Koopmans' theorem are important.

Key words: Koopmans' theorem, application of \sim to open shell systems – Open shell systems, Koopmans' theorem in RHF methods for \sim

1. Einleitung

Das Koopmanssche Theorem [1] wird seit langem zur direkten Berechnung von Ionisierungspotentialen für closed-shell-Systeme benutzt. Demgegenüber gibt es nur wenig Versuche, dieses Theorem für open-shell-Systeme im Rahmen der Restricted Hartree-Fock-Methoden (RHF-Methoden) anzuwenden. Unter der Annahme, daß die Energie des ionisierten Systems mit den besetzten Hartree-Fock-Einelektronenfunktionen des Ausgangssystems ermittelt werden kann, wurden Ausdrücke für das erste [2] und die höheren Ionisierungspotentiale [3] von Radikalen im Rahmen der RHF-Methoden von Roothaan [4] und von Longuet-Higgins und Pople [5] hergeleitet. Auf der gleichen Näherung beruhen die von McWeeny für die von diesem Autor entwickelte direkte RHF-Methode [6] angegebenen Beziehungen für Ionisierungspotentiale von open-shell-Systemen [7]. Obwohl eine formale Ähnlichkeit zwischen diesen Resultaten [3, 7] und der gebräuchlichen Formulierung des Koopmansschen Theorems für closed-shell-Systeme besteht, ist diese Näherungsstufe für open-shell-Systeme nicht mit dem Koopmansschen Theorem gleichzusetzen.

Zur Anwendung des Koopmansschen Theorems auf open-shell-Systeme muß,

wie kürzlich gezeigt wurde [8], auf die Grundannahme dieses Theorems zurückgegangen werden: Die besetzten Einelektronenfunktionen des ionisierten Systems liegen in dem Raum, der von den besetzten Einelektronenfunktionen des Ausgangssystems aufgespannt wird. Dementsprechend können die Determinantenfunktionen des ionisierten Systems Ψ^{N-1} nach den Konfigurationen $\Psi(k)$ entwickelt werden, die gegenüber der Grundzustandsdeterminante des Ausgangssystems ein Spinorbital, z. B. k , weniger enthalten (1).

$$\Psi^{N-1} = \sum_k C_k \Psi(k) \quad (1)$$

Die Zustände minimaler Energie des ionisierten Systems ergeben sich nach dem Variationsprinzip durch Lösung des folgenden Eigenwertproblems:

$$\begin{aligned} HC = \lambda C \quad \text{mit} \quad H_{kl} = \langle \Psi(k) | H^{N-1} | \Psi(l) \rangle \\ \text{und} \quad C \in \{C_k\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Die Matrixelemente H_{kl} sind über den Hamiltonoperator H^{N-1} des ionisierten Systems definiert. Subtrahiert man von jedem Diagonalelement der H -Matrix die Energie des Ausgangssystems E^N , so ändern sich die Eigenvektoren nicht, und die Eigenwerte verschieben sich definitionsgemäß zu den Ionisierungspotentialen:

$$IC = IC \quad \text{mit} \quad I_{kl} = \langle \Psi(k) | H^{N-1} - E^N | \Psi(l) \rangle. \quad (3)$$

Das Koopmanssche Theorem erfordert also im allgemeinen zur Berechnung der Ionisierungspotentiale die Diagonalisierung einer entsprechenden Matrix I . Im Falle von closed-shell-Systemen oder eines UHF-Ansatzes für open-shell-Systeme sind die Elemente der I -Matrix gleich den negativen Matrixelementen des Hartree-Fock-Operators (HF-Operator), so daß die I -Matrix bei Verwendung von HF-Einelektronenfunktionen des Ausgangssystems die besonders einfache Diagonalform annimmt:

$$I_{kl} = -F_{kl} = -\varepsilon_k \delta_{kl}. \quad (4)$$

Das ist der Hintergrund der üblichen Formulierung des Koopmansschen Theorems für closed-shell-Systeme: Die Ionisierungspotentiale sind gleich den negativen Orbitalenergien. Bei Verwendung der RHF-Näherung für open-shell-Systeme, die aus theoretischen und auch aus praktischen Gründen (in den Photoelektronenspektren von Radikalen werden Singulett- und Triplettendzustände beobachtet) der UHF-Näherung vorzuziehen ist, ist jedoch die Beziehung (4) im allgemeinen nicht erfüllt. Weder die Nichtdiagonalelemente sind Null, noch sind die Diagonalelemente der I -Matrix gleich den negativen Orbitalenergien. Die Möglichkeit der Bildung verschiedener Spinzustände des ionisierten Systems kann im Ansatz (1) berücksichtigt werden, indem an die Stelle von $\Psi(k)$ Linearkombinationen von Konfigurationen treten, die Eigenfunktionen zu \mathcal{S}^2 sind. Die I -Matrix spaltet dann in zwei Blöcke auf, wobei sich die Matrixelemente für Singulett- und Triplettendzustände unterscheiden. Dieser Weg zur Berechnung der Ionisierungspotentiale von open-shell-Systemen wurde von Stepanov, Dement'ev und Ustenko [8] vorgeschlagen, aber bis jetzt sind explizite Gleichungen für die verschiedenen RHF-Operatoren oder Berechnungen für konkrete Systeme nicht bekannt.

In dieser Arbeit werden Gleichungen für die Elemente der I -Matrix bei Verwendung verschiedener RHF-Operatoren für open-shell-Systeme angegeben.

Weiter wird die Frage diskutiert, ob sich auch für open-shell-Systeme RHF-Operatoren finden lassen, die die Gleichung (4) erfüllen und damit zu einer ähnlich einfachen Aussage des Koopmanschen Theorems wie für closed-shell-Systeme führen. Als Anwendung werden Roothaan-open-shell-Berechnungen in MINDO/2-Parametrisierung für einige Radikale ausgeführt und mit vorliegenden experimentellen Daten verglichen.

2. Methode

In diesem Abschnitt benutzen wir die LCAO-Darstellung der Einelektronen-Dichtematrix [9], mit der im Rahmen der HF-Näherung alle wesentlichen physikalischen Größen beschrieben werden können. Für die Gesamtenergie des Ausgangssystems mit einer offenen Schale kann man in diesem Formalismus schreiben (wir benutzen die Symbolik aus [9]):

$$E = \text{Sp}R_c[\mathbf{h} + \mathbf{h}_c] + \text{Sp}R_o[f\mathbf{h} + \mathbf{h}_o]. \quad (5)$$

\mathbf{h}_c und \mathbf{h}_o sind HF-Operatoren für die doppelt bzw. einfach besetzten Orbitale, bestehend aus dem Operator \mathbf{h} , der die kinetische Energie und die Elektronen-Kern-Anziehung umfaßt, sowie dem Operator \mathbf{G} für das effektive Elektronen-abstoßungspotential, der einen Coulomb- und einen Austauschanteil enthält (\mathbf{J} bzw. \mathbf{K}):

$$\mathbf{h}_c = \mathbf{h} + 2\mathbf{G}(R_c) + 2f\mathbf{G}(R_o) \quad (6)$$

$$\mathbf{h}_o = f[\mathbf{h} + 2\mathbf{G}(R_c) + 2f\mathbf{G}'(R_o)] \quad (7)$$

mit

$$\mathbf{G} = \mathbf{J} - \frac{1}{2}\mathbf{K}; \quad \mathbf{G}' = a\mathbf{J} - (b/2)\mathbf{K} \quad (8)$$

$$R_c = T_c T_c^+; \quad T_c = (c_1 \dots c_k)$$

$$R_o = T_o T_o^+; \quad T_o = (c_{k+1} \dots c_{k+m}). \quad (9)$$

Die c_i sind Spaltenvektoren der LCAO-Entwicklungskoeffizienten der HF-Einelektronenfunktionen. Die den Typ des open-shell-Systems charakterisierenden Konstanten a , b , f [4] sind für den hier betrachteten Fall des Dublettzustandes durch die Beziehungen $f=1/2$, $2a-b=0$ festgelegt. Schreibt man die entsprechende Gleichung für die Energie des ionisierten Systems mit den Dichtematrizen des Ausgangssystems auf (dabei ist zu beachten, daß es sich bei einem Singulettendzustand um ein System mit zwei offenen Schalen handelt), lassen sich leicht die in Tab. 1 angegebenen Ausdrücke für die Diagonalelemente der I -Matrix finden. Der Unterschied der Diagonalelemente für die Bildung eines Singulettendzustandes im Vergleich zum Triplettendzustand entspricht der Differenz der SCF-Anregungsenergien des ionisierten Systems und beträgt $2c_k^+ \mathbf{K}(R_o)c_k$ ($\mathbf{K}(R_o)$ repräsentiert den Austauschoperator der offenen Schale und k bezeichnet das Orbital aus dem formal das Elektron entfernt wurde). Die Ausdrücke für die Nichtdiagonalelemente sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben.

Als Nächstes soll betrachtet werden, in welcher Beziehung diese Matrixelemente zu den Matrixelementen der verschiedenen RHF-Operatoren stehen.

Tab. 1. Elemente der I -Matrix und der Matrix des allgemeinen RHF-Operators F nach Gl. (10) für open-shell-Systeme. (Die oberen Indizes beziehen sich auf die Multiplizität des Endzustandes; k, l – doppelt besetzte Orbitale; m – einfach besetztes Orbital)

I -Matrixelemente	F -Matrixelemente
${}^1I_{mm} = -c_m^+ 2h_0 c_m$	$F_{mm} = c_m^+ W_0 c_m = \epsilon_m$
${}^1I_{mk} = -\sqrt{2} c_m^+ 2h_0 c_k$	$F_{mk} = \beta_{c0} c_m^+ (h_c - h_0) c_k = 0$
${}^{1,3}I_{kl} = -c_k^+ [h_c - \frac{1}{2}K(R_0) \mp K(R_0)] c_l$	$F_{kl} = c_k^+ W_c c_l = \epsilon_k \delta_{kl}$

Die RHF-Operatoren lassen sich entsprechend der Berücksichtigung von Nebenbedingungen bei der Variation in "exakte" und "nichtexakte" Operatoren einteilen [10, 11]. In den RHF-Methoden von Roothaan [4], McWeeny [6] und Krugljak [12] werden exakte Operatoren benutzt. Die genannten Operatoren sind Spezialfälle des folgenden allgemeinen RHF-Operators für open-shell-Systeme, der drei beliebige aber von Null verschiedene Konstanten β_{c0} , β_{cu} , β_{0u} enthält ($R_u = 1 - R_c - R_0$):

$$\begin{aligned}
 F = & \beta_{c0} [R_c(h_c - h_0)R_0 + R_0(h_c - h_0)R_c] \\
 & + \beta_{cu} [R_c h_c R_u + R_u h_c R_c] + \beta_{0u} [R_0 h_0 R_u + R_u h_0 R_0] \\
 & + R_c W_c R_c + R_0 W_0 R_0 + R_u W_u R_u.
 \end{aligned} \tag{10}$$

Dieser Operator wurde im Prinzip von Krugljak [12] angegeben, jedoch wurde die unnötige Einschränkung $W = W_c = W_0 = W_u$ getroffen, die W_i ($i = c, 0, u$) sind aber beliebige, voneinander unabhängige hermitesche Matrizen¹. Diese Tatsache ist für eine unabhängige Verschiebung der Orbitalenergien für doppelt besetzte, einfach besetzte und virtuelle Orbitale von Bedeutung. Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß die praktisch benutzten Operatoren aus dem allgemeinen Operator durch spezielle Wahl der beliebigen Konstanten und Matrizen hervorgehen. Die Form (10) des allgemeinen RHF-Operators gestattet es, unter Ausnutzung der Projektionsoperatoreigenschaften der Dichtematrix ($R_i R_j = R_i \delta_{ij}$)² unmittelbar die Matrixelemente dieses Operators anzugeben (Tab. 1). Mit den Angaben von Tab. 2 sind dann auch sofort die Matrixelemente der speziellen RHF-Operatoren zugänglich. Durch Vergleich dieser Matrixelemente mit den Elementen der I -Matrix läßt sich eine Vereinfachung dieser Matrix und eine Darstellung erreichen, die dem jeweiligen open-shell-Verfahren angepaßt ist. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Außer den exakten Operatoren sind in dieser Tabelle noch die nichtexakten Operatoren von Longuet-Higgins und Pople [5] und von Nesbet [14] aufgeführt, die lediglich aus den Operatoren h_c bzw. $2h_0$ (6, 7) bestehen und deshalb praktische Vorteile bieten. Allgemein ist festzustellen, daß bei Verwendung von Eigenfunktionen und Eigenwerten von open-shell-RHF-Operatoren in den Diagonalelementen der I -Matrix neben den Orbitalenergien

¹ Dieser Operator entspricht dem kürzlich von Hirao [13] mit Hilfe der Kopplungsoperator-methode definierten allgemeinen SCF-Operator (vgl. [13], Gl. (4.1)).

² Die hier angegebenen Beziehungen gelten für Orthonormalbasen bzw. in ZDO-Näherung. Für nichtorthogonale Basisfunktionen gelten jedoch analoge Gleichungen, in denen zusätzlich die Überlappungsmatrix auftritt.

Tab. 2. Exakte RHF-Operatoren für Systeme mit einer offenen Schale

Allg. Operator, Gl. (10)	McWeeny ^a	Roothaan	Krugljak (spezieller Operator)
β_{cu}	a	1	1
β_{ou}	b	$\frac{1}{f}$	$\frac{1}{f}$
β_{c0}	c	$\frac{1}{1-f}$	$\frac{1}{1-f}$
W_c	$ah_c + c(h_c - h_0)$	$h_c + \frac{1}{1-f}(h_c - \frac{1}{f}h_0)$	h_c
W_0	$bh_0 + c(h_c - h_0)$	$\frac{1}{f}h_0 + \frac{1}{1-f}(h_c - \frac{1}{f}h_0)$	h_c
W_u	$ah_c + bh_0$	$\frac{1}{1-f}\left(\frac{1}{f}h_0 - fh_c\right)$	h_c

^a Die Konstanten a, b, c sind nicht identisch mit den Roothaanschen Konstanten a, b im HF-Operator h_0 (Gl. (8)).

noch Korrekturterme in Form von Integralen über den Austauschoperator der offenen Schale auftreten. Auch die Nichtdiagonalelemente bestehen aus derartigen Integralen. Wird die Methode nach Roothaan oder die indirekte McWeenysche Methode verwendet [6], treten außerdem noch Integrale über den Kopplungsoperator $Q(R_0)$ auf, der in folgender Form definiert ist:

$$Q = [1/(1-f)](h_c - (1/f)h_0) = [(1-a)/(1-f)]J_0 - [(1-b)/2(1-f)]K_0 \quad (11)$$

Aus den bisher dargelegten Ergebnissen ergibt sich die Schlußfolgerung: Die Berechnung von Ionisierungspotentialen von open-shell-Systemen im Rahmen von RHF-Verfahren erfordert die Aufstellung und Diagonalisierung einer entsprechenden I -Matrix. Zur Beschreibung des ionisierten Systems ist ausgehend vom Ansatz (1) eine Linearkombination von Konfigurationen erforderlich. Das

Tab. 3. Elemente der I -Matrix als Funktion der Eigenwerte und Eigenvektoren von RHF-Operatoren für open-shell-Systeme^a

RHF-Operator	${}^1I_{mm} + \varepsilon_m$	${}^1I_{mk}$	${}^{1,3}I_{kl} + \varepsilon_k \delta_{kl}$
Roothaan	$c_m^+ \frac{1}{2} Q(R_0) c_m$	$\sqrt{2} c_m^+ [\frac{1}{2} Q(R_0) + \frac{1}{2} K(R_0)] c_k$	$c_k^+ [Q(R_0) + \frac{1}{2} K(R_0) \pm K(R_0)] c_l$
Krugljak	$c_m^+ \frac{1}{2} K(R_0) c_m$	$\sqrt{2} c_m^+ K(R_0) c_k$	$c_k^+ [\frac{1}{2} K(R_0) \pm K(R_0)] c_l$
McWeeny (indirekte Methode)	$c_m^+ \frac{1}{2} K(R_0) c_m$	$\sqrt{2} c_m^+ \frac{1}{2} K(R_0) c_k$	$c_k^+ [\frac{1}{4} Q(R_0) + \frac{1}{2} K(R_0) \pm K(R_0)] c_l$
Longuet-Higgins/ Pople	$c_m^+ \frac{1}{2} K(R_0) c_m$	$\sqrt{2} c_m^+ \frac{1}{2} K(R_0) c_k$	$c_k^+ [\frac{1}{2} K(R_0) \pm K(R_0)] c_l$
Nesbet	0	0	$\pm c_k^+ K(R_0) c_l$

^a $Q(R_0)$ ist der im Roothaan-Formalismus auftretende Kopplungsoperator.

bei closed-shell-Systemen oft verwendete Bild, das "Elektron verläßt ein ganz bestimmtes Orbital" des Ausgangssystems, trifft bei open-shell-Systemen auch im Rahmen des Koopmansschen Theorems nicht mehr zu. Als praktische Konsequenz folgt, daß die Berechnung von Ionisierungspotentialen nach dem Koopmansschen Theorem für open-shell-Systeme bei gleichem Niveau der Näherung aufwendiger ist als für closed-shell-Systeme. In einer weiteren Approximation ist es möglich, die in der I -Matrix für open-shell-Systeme auftretenden Nichtdiagonalelemente zu vernachlässigen und die Ionisierungspotentiale allein aus den Diagonalelementen zu ermitteln. Diese Näherung bezeichnen wir als "Vereinfachtes Koopmansches Theorem" (VKT). Es bedeutet in bezug auf den Ansatz für die Wellenfunktion (1), daß das ionisierte System durch eine einzige Determinantenfunktion aus Orbitalen des Ausgangssystems beschrieben wird.

Zur praktischen Berechnung von Ionisierungspotentialen von open-shell-Systemen können drei Wege eingeschlagen werden:

1. Im Anschluß an eine herkömmliche RHF-Rechnung werden die Matrixelemente der I -Matrix nach den in Tab. 3 angegebenen Gleichungen berechnet und die Matrix wird diagonalisiert.

Das ist praktisch vorteilhaft, weil nur eine Ergänzung bereits existierender Programme erforderlich ist. Die in dieser Arbeit mitgeteilten numerischen Resultate wurden in dieser Weise erzielt. Nach dem VKT wurden derartige Berechnungen von Zahradník und Čársky ausgeführt, die auch die Diagonalmatrixelemente für die Methoden von Roothaan und Longuet-Higgins und Pople angeben [3]. Bei einem Vergleich mit Tab. 3 ist zu berücksichtigen, daß für die spezielle Wahl der Roothaanschen Konstanten $a=1$ und $b=2$, die in [3] getroffen wird, $Q(R_0) = K(R_0)$ ist.

2. Die Matrixelemente der I -Matrix werden direkt nach den Beziehungen in Tab. 1 berechnet, ohne daß Orbitalenergien benutzt werden.

Dieser Weg ist bei der direkten McWeenyschen RHF-Methode sinnvoll, bei der die Matrizen h_c und h_0 direkt optimiert werden und im Rechengang ohnehin zur Verfügung stehen. Auch $K(R_0)$ kann noch durch $2(h_c - 2h_0)$ ersetzt werden, so daß schließlich

$${}^{1,3}I_{kl} = -c_k^+ (2h_c - 4h_0 \mp 2h_0) c_l \quad (12)$$

resultiert. Die Diagonalelemente wurden z.T. schon von Dodds und McWeeny [7] angegeben.

3. Es wird versucht unter Ausnutzung der frei wählbaren Parameter und Matrizen im allgemeinen RHF-Operator (10) spezielle Operatoren zu wählen, deren Eigenwerte und -vektoren die Bedingung (4) erfüllen.

Die Ionisierungspotentiale könnten dann analog zu den closed-shell-Systemen direkt aus den negativen Orbitalenergien ermittelt werden.

Ein solcher Versuch erscheint zunächst aussichtsreich, da die Eigenwerte des allgemeinen RHF-Operators mit Hilfe der Matrizen W_c , W_0 , W_u beliebig verschoben werden können. Für Ionisierungspotentiale, die der Bildung von Tri-

plettzuständen entsprechen, gilt (vergl. Tab. 1) für F nach Gl. (10) mit $W_c = h_c + \frac{1}{2}K(R_0)$

$${}^3I_{kl} = -F_{kl} = -\varepsilon_k \delta_{kl}. \quad (13)$$

Für die Singulett-Ionisierungspotentiale läßt sich kein exakter RHF-Operator finden, der die Bedingung (4) erfüllt, weil die Nichtdiagonalelemente ${}^1I_{mk}$ im allgemeinen nicht Null werden können ($2h_0 \neq \beta_{c0}(h_c - h_0)$). Dieser Unterschied zwischen Triplett- und Singulettendzuständen ist verständlich, da erstere nur die doppelt besetzten Orbitale betreffen, die einer unitären Transformation unterworfen werden können, während im Singulettfall auch das einfach besetzte Orbital beteiligt ist, das durch das RHF-Verfahren festgelegt ist. Hirao [13] hat innerhalb der Kopplungsoperatormethode versucht, durch Verschiebung der Eigenwerte des Roothaanschen Operators dieses Problem zu lösen. Die Ergebnisse sind aus zwei Gründen unzulänglich:

1. Die Nichtdiagonalelemente der I -Matrix zwischen einfach und doppelt besetzten Orbitalen bleiben unberücksichtigt, so daß die Näherungsstufe weder dem Koopmansschen Theorem noch dem VKT entspricht.

2. Bei der Berechnung der Ionisierungsenergien wird für die Wellenfunktion der Endzustände ein Eindeterminantenansatz gemacht, der keine reinen Spin-zustände liefert.

Abschließend wollen wir die abgeleiteten Gleichungen kurz physikalisch interpretieren: Bekanntlich tritt im Rahmen der HF-Näherung bei der Berechnung von Ionisierungspotentialen als Korrektur höherer Ordnung zur Orbitalenergie ein Term auf, der als Umordnungsenergie der Orbitale betrachtet werden kann. Im Fall der Ionisierung von closed-shell-Systemen wird dieser Beitrag durch die Mischung der verbleibenden besetzten mit den virtuellen Orbitalen im Potential des durch die Ionisierung entstandenen "Loches" bestimmt. Demgegenüber wird die Ionisierung von open-shell-Systemen in niedrigster Ordnung durch die Diagonalelemente der I -Matrix beschrieben. Neben der bereits erwähnten Umordnungsenergie tritt hier ein Term höherer Ordnung auf, der die Umordnung der besetzten Orbitale untereinander infolge der Ionisierung beschreibt. Dieser bei open-shell-Systemen zusätzlich zu berücksichtigende Beitrag zur Umordnungsenergie wird durch die Diagonalisierung der I -Matrix erfaßt.

3. Berechnungsverfahren

Für die numerischen Berechnungen benutzen wir in dieser Arbeit die exakte RHF-Methode nach Roothaan [4]. Begnügt man sich mit einer semiempirischen Berechnungsvariante, sollte ein Verfahren ausgewählt werden, das folgende Bedingungen erfüllt:

1. Das Niveau der Integralapproximation sollte die Matricelemente des Austauschoperators $K(R_0)$ berücksichtigen, weil diese sowohl für die Singulett-Triplett-Aufspaltung als auch für die Mischung der Konfigurationen über die Nichtdiagonalelemente der I -Matrix verantwortlich sind.

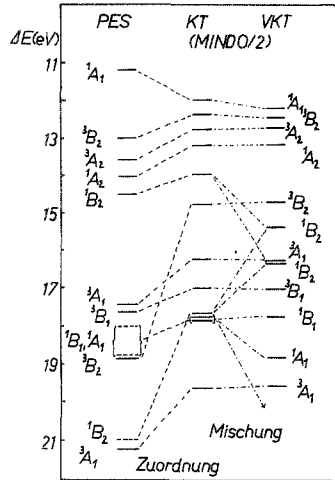


Fig. 1. Experimentelle (Photoelektronenspektrum – PES [18]) und berechnete Ionisierungspotentiale für das NO_2 -Radikal. Die nach dem Koopmanschen Theorem (KT) berechneten numerischen Werte sind: 12.00, 12.42, 12.77, 13.21, 14.00, 16.27, 17.02, 14.80 (in eV)

2. Es sollte eine Parametrisierung benutzt werden, die bei der Berechnung von Ionisierungspotentialen für closed-shell-Systeme nach dem Koopmanschen Theorem erfolgreich war.

Die zweite Anforderung wird von der CNDO/S- [15] und der MINDO/2-Parametrisierung erfüllt. Dagegen ist zu erwarten, daß für die erste Bedingung das CNDO-Niveau der Integralapproximation häufig nicht ausreicht. Daher wurde das Roothaan-Verfahren in MINDO/2-Näherung verwendet [16], und zwar mit der in [17] angegebenen Parametrisierung. Die Gleichungen zur Berechnung der Integrale in den Elementen der I -Matrix (Tab. 3) wurden zwecks Übernahme in das Rechenprogramm in MINDO/2-Näherung formuliert³.

4. Berechnungen und Ergebnisse

Es wurde eine Reihe von Radikalen berechnet, für die experimentell bestimmte vertikale Ionisierungspotentiale vorliegen, oder für die bereits quantenchemische Berechnungen existieren:

1. NO_2 , BH_2 , NH_2 , HCO^\cdot
2. $\text{NO}(\text{CH}_3)_2$ (Experiment für $\text{NO}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$)
3. CH_3 , C_2H_5 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}^\cdot\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CH}^\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{C}^\cdot(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{CH}^\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{CH}^\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}^\cdot(\text{CH}_3)_2$.

Für die Radikale der ersten Gruppe gibt es Berechnungen nach dem VKT auf Grundlage des Verfahrens von Longuet-Higgins und Pople in CNDO/S-Näherung

³ Die expliziten Gleichungen in INDO-Näherung werden auf Wunsch von den Autoren zur Verfügung gestellt.

Tab. 4. Vergleich berechneter Ionisierungspotentiale (open-shell-SCF-Verfahren nach Roothaan in MINDO/2-Näherung) mit experimentell bestimmten Werten für das erste Ionisierungspotential kleiner Radikale (in eV)

Radikal	Experimentelles Ionisierungspotential ^a	Berechnete Ionisierungspotentiale ^b Koopmans' Theorem VKT	
BH ₂	9.8 (±0.2)	9.79(T) 10.59(S, 0s)	
NH ₂	11.4	10.88(S) 11.02(T) 12.70(S, 0s)	12.70(S, 0s)
HCO [•]	9.88	10.13(S, 0s) 12.48(T)	10.30(S, 0s) 12.68(T)

^a Entnommen aus: G. Herzberg: Molecular spectra and molecular structure III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules. New York: Van Nostrand 1966.

^b S, T – Multiplizität des Endzustandes; 0s – die Ionisierung erfolgt weitgehend aus dem einfach besetzten Orbital.

Tab. 5. Vergleich photoelektronenspektroskopisch bestimmter Ionisierungspotentiale und daraus abgeleiteter Charakteristika der ionisierten Zustände mit Rechenergebnissen nach verschiedenen Methoden (Werte in eV)

Photoelektronenspektrum ^a :					
Ditertiärbutyl-N-oxidradikal	IP^b	7.20	8.85	9.26	(10.09) ^c
	Δ_i^d	—	1.65	2.06	(2.89)
	Charakter ^e	$1\pi_a$	3_n	1_n	$3\pi_b$
INDO-Berechnungen ^a :					
Dimethyl-N-oxidradikal	IP (UHF) ^f	11.01	—	—	—
	Δ_i (RHF-CI)	—	2.61	3.22	6.59
Eigene Berechnungen:					
Dimethyl-N-oxidradikal	Koopmans' Theorem	9.71	10.08	10.75	11.24
	VKT	10.12	10.08	10.78	11.27

^a [19].

^b Abkürzung für Ionisierungspotential.

^c adiabatisches Ionisierungspotential [19].

^d $\Delta_i = IP_i - IP_1$, die Differenzen zwischen den höheren und dem ersten Ionisierungspotential entsprechen Anregungsenergien Δ_i des ionisierten Systems.

^e n, a, b – nicht-, anti- bzw. -bindender Charakter des Einelektronenzustandes, aus dem das Elektron entfernt wurde.

^f UHF-Orbitalenergie.

[3]. Sie wurden mit der in [3] angegebenen (experimentellen) Geometrie berechnet. In Fig. 1 werden die Rechenergebnisse für das NO₂-Radikal mit den photoelektronenspektroskopisch bestimmten Energien der Zustände des ionisierten Systems verglichen. Aus den Schwingungsstrukturen und den relativen Intensitäten der Banden wurde in [18] auf den Charakter (Multiplizität, Ionisierung aus einem bindenden, nichtbindenden oder antibindenden Einelektronenzustand des Ausgangssystems) des Endzustandes geschlossen. Entsprechend erfolgte die Zuordnung zu den mit dem Koopmanschen Theorem bzw. dem VKT berechneten

Zuständen. In [18] wurde das Photoelektronenspektrum mit Hilfe von open-shell-SCF- (für einige Zustände auch CI-) Berechnungen nach Roothaan interpretiert, wobei ungerechtfertigterweise u. a. auch Orbitalenergien direkt mit Ionisierungspotentialen in Beziehung gesetzt wurden. Die Ergebnisse für die weiteren Radikale der ersten Gruppe sind in Tab. 4 dargestellt. Die Strukturdaten für das Dimethyl-N-oxidradikal sind [19] entnommen, wobei die beiden CH_3 -Gruppen tetraedrisch ($r_{\text{CH}} = 1.193 \text{ \AA}$ [17]) und symmetrisch zur NO-Achse gewählt wurden. In Tab. 5 sind die berechneten Werte für die ersten vier Ionisierungspotentiale zusammen mit den INDO-Ergebnissen [19] und mit den photoelektronenspektroskopisch bestimmten Daten [19] des Di-tertiär-butyl-N-oxidradikals aufgeführt. In Tab. 6 werden die Ergebnisse für die Alkylradikale mit den experimentellen Werten für das Methylradikal (Photoelektronenspektrum [20]) und die weiteren Alkylradikale (Elektronenstoßmethode [21, 22]) verglichen. Für die Berechnungen wurde das C-Atom, an dem das "ungepaarte Elektron lokalisiert" ist, als sp^2 -hybridisiert angenommen. Die Bindungen aller anderen C-Atome wurden tetraedrisch angeordnet. Alle C-H-Abstände wurden mit 1.193 \AA (MINDO/2-Korrektur für r_{CH} , siehe [17]) und alle C-C-Abstände mit 1.534 \AA angenommen (experimentelle Geometrie für C_2H_6).

5. Diskussion

Um Aussagen über den Einfluß der Nichtdiagonalelemente der I -Matrix auf den Wert der Ionisierungspotentiale sowie auf die Singulett-Triplett-Aufspaltung zu erhalten, werden in der folgenden Diskussion die nach dem Koopmansschen Theorem und nach dem VKT berechneten Ergebnisse untereinander und mit dem Experiment verglichen.

Beim NO_2 -Radikal wird für die ersten vier Ionisierungspotentiale durch Berücksichtigung der Nichtdiagonalelemente der I -Matrix nur eine geringfügig bessere Interpretation erreicht (Fig. 1). In diesem Fall ist das VKT noch eine gute Näherung für das Koopmanssche Theorem, weil weitere Konfigurationen, die in der I -Matrix mischen könnten (z.B. 3B_2 und 1A_1), sehr viel höhere Energien besitzen und der Einfluß der Nichtdiagonalelemente deshalb nur gering ist. Anders ist die Situation für die B_2 -Endzustände: Die beiden energetisch dicht beieinander liegenden Konfigurationen zeigen eine starke Aufspaltung. Dadurch ergibt sich im Rahmen des Koopmansschen Theorems die mit dem Experiment übereinstimmende Reihenfolge der Zustände.

Das NH_2 -Radikal ist ein Beispiel dafür, daß Koopmansches Theorem und VKT qualitativ verschiedene Ergebnisse liefern können (Tab. 4): Nach dem VKT entspricht das erste Ionisierungspotential einer Ionisierung aus dem einfach besetzten Orbital. Da dieses Orbital das einzige seines Symmetrietyps ist, wird das Ionisierungspotential durch Berücksichtigung der Nichtdiagonalelemente nicht verändert. Die Reihenfolge der Zustände des ionisierten Systems ändert sich aber durch Mischung der anderen Zustände untereinander, und nach dem Koopmansschen Theorem ist das erste Ionisierungspotential einer Ionisierung aus den doppelt besetzten Orbitalen zuzuordnen. Eine eindeutige Bewertung der Resultate

Tab. 6. Vergleich experimentell bestimmter und nach dem open-shell-SCF-Verfahren von Roothaan in MINDO/2-Näherung berechneter Ionisierungspotentiale von Alkylradikalen (Werte in eV)

Radikal	Ionisierungspotential exp. ^a	Koopmans' Theorem	VKT
CH ₃	9.84 ^b	10.45	10.45
C ₂ H ₅	8.38 (±0.05)	9.57	9.99
CH ₂ CH ₂ CH ₃	8.10 (±0.05)	9.53	10.04
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	8.01 (±0.05)	9.32	10.00
CH ₂ CH(CH ₃) ₂	8.01 (±0.05)	9.42	10.02
CH ₃ CH'CH ₃	7.55 (±0.05)	9.08	9.62
CH ₃ CH ₂ CH'CH ₃	7.41 (±0.05)	9.01	9.65
C'(CH ₃) ₃	6.93 (±0.05)	8.73	9.30
<i>t</i> -Pentylradikal	7.12 (±0.1) ^c	8.68	9.33
2-Pentylradikal	7.73 (±0.1) ^c	8.32	9.18
3-Pentylradikal	7.86 (±0.5) ^c	8.97	9.67
Neopentylradikal	8.33 (±0.1) ^c	9.35	10.04

^a [22].^b [20].^c [21].

ist auf Grundlage der bisher vorliegenden experimentellen Daten nicht möglich⁴.

Das BH₂- und das HCO-Radikal sind Beispiele, bei denen die Nichtdiagonalelemente Null bzw. klein sind: VKT und Koopmansches Theorem ergeben z.B. für das BH₂ identische Resultate, da alle besetzten Valenzorbitale verschiedenen Symmetrietypen angehören. Der Vergleich der Ergebnisse für die bisher besprochenen Radikale mit Berechnungen nach dem VKT in CNDO/S-Näherung [3] zeigt, daß in dieser Näherung die Singulett-Triplett-Aufspaltung zu klein berechnet wird und daß in einigen Fällen sogar Entartung auftritt (³A₂ und ¹A₂ beim NO₂).

Beim Dimethyl-N-oxidradikal interessiert weniger die quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung, sondern der Vergleich der Reihenfolge der Zustände des ionisierten Systems. Nach dem Koopmansschen Theorem entspricht das erste Ionisierungspotential im MO-Bild weitgehend einer Ionisierung aus dem einfach besetzten Orbital (antibindend, ¹π_a). Das gleiche wurde in INDO-UHF-Näherung gefunden [19]. Demgegenüber erhält man nach dem VKT für das erste Ionisierungspotential eine Ionisierung aus dem nichtbindenden Orbital des Sauerstoffatoms in einen Triplettendzustand. Das ist ein weiteres Beispiel für qualitative Unterschiede in den Resultaten der beiden diskutierten Näherungen. Im Vergleich zum Experiment werden die Differenzen zwischen den Energieniveaus des ionisierten Systems mit dem INDO-RHF-CI-Verfahren [19] zu groß, mit dem Koopmansschen Theorem in MINDO/2-Näherung dagegen zu klein berechnet. Letzterer Mangel trat bereits beim NO₂-Radikal auf (Fig. 1).

Die Ergebnisse für die Alkylradikale lassen erkennen (Tab. 6), daß der Trend

⁴ Die in Tab. 4 zum Koopmansschen Theorem angegebene Reihenfolge des ersten und des zweiten Ionisierungspotentials kehrt sich um, wenn man die N-H-Bindungslänge geringfügig verringert; das dritte Ionisierungspotential verändert sich dabei nicht (MINDO/2-Näherung).

der experimentellen Ionisierungspotentiale vom Methylradikal zum tertiär-Butylradikal bzw. innerhalb der Pentylnradikale durch Berechnungen nach dem Koopmansschen Theorem besser wiedergegeben wird als durch Berechnungen nach dem VKT.

6. Schlußfolgerungen

Es wurde gezeigt, daß das Koopmanssche Theorem für open-shell-Systeme im Unterschied zu closed-shell-Systemen bei Verwendung von exakten RHF-Operatoren eine Beschreibung des $(N-1)$ -Elektronensystems durch eine Mischung der Einelektronenzustände des N -Elektronensystems erfordert. Eine Vernachlässigung dieser Mischung entspricht den bereits bekannten Formeln zur Berechnung der Ionisierungspotentiale von open-shell-Systemen [3, 7] und ist als weitere Näherung zu betrachten (Vereinfachtes Koopmansches Theorem). Es ist auf der Näherungsstufe des Koopmanschen Theorems nicht möglich, einen RHF-Operator für open-shell-Systeme zu finden, dessen Orbitalenergien gleich den negativen Orbitalenergien sind. Die von Hirao vorgeschlagenen Operatoren [13] vernachlässigen die Mischung zwischen den einfach und den doppelt besetzten Orbitalen. Die konkrete Gestalt der zur Berücksichtigung der Mischung erforderlichen Matrixelemente hängt vom verwendeten RHF-Operator des open-shell-Systems ab.

Die mit dem open-shell-SCF-Verfahren nach Roothaan in MINDO/2-Näherung durchgeführten Berechnungen zeigen, daß die Vernachlässigung der Mischung der Einelektronenzustände im VKT verglichen mit dem Koopmansschen Theorem zu qualitativ anderen Ergebnissen über den Charakter und die Reihenfolge der Zustände des ionisierten Systems führen kann. Das VKT ist nur dann eine gute Näherung für das Koopmansche Theorem, wenn nur eine kleine Mischung auf Grund großer Differenzen zwischen den Energien der Konfigurationen auftritt. Innerhalb der semiempirischen Verfahren ist es mit dem INDO-Niveau der Integralapproximation und der MINDO/2-Parametrisierung möglich, die Singulett-Triplett-Aufspaltung und die Mischung der Einelektronenzustände so zu erfassen, daß die Genauigkeit der berechneten Ionisierungspotentiale von open-shell-Systemen mit der bei closed-shell-Systemen nach dem Koopmanschen Theorem erreichbaren [17] vergleichbar ist.

Bekanntlich ist das Koopmansche Theorem eine Näherung, die Unterschiede in den Korrelationsenergien des Ausgangssystems und der ionisierten Zustände vom Ansatz her vernachlässigt und insbesondere für höhere Ionisierungspotentiale nur eine schlechte Wiedergabe der experimentellen Werte ermöglicht (Koopmans' "Defekt"). Kürzlich wurde für closed-shell-Systeme gezeigt, daß das Koopmansche Theorem den Ergebnissen bis erster Ordnung einer Störungsentwicklung entspricht (siehe z. B. [23–25]). Die in der vorliegenden Arbeit abgeleiteten Gleichungen sind deshalb auch für exaktere Berechnungen von Wert, da sie durch Korrekturterme zweiter und höherer Ordnung einer Störungsentwicklung vervollständigt werden können.

Literatur

1. Koopmans, T.: *Physica* **1**, 104 (1934)
2. Hush, N.S., Pople, J.A.: *Trans. Faraday Soc.* **51**, 600 (1955)
3. Zahradník, R., Čásky, P.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **13**, 265 (1969)
4. Roothaan, C.C.J.: *Rev. Mod. Phys.* **32**, 179 (1960)
5. Longuet-Higgins, H.C., Pople, J.A.: *Proc. Phys. Soc.* **68A**, 591 (1955)
6. McWeeny, R.: in: *Molecular orbitals in chemistry, physics and biology*, Löwdin, P.-O., Pullman, B. Eds., New York: Academic Press 1964
7. Dodds, J.L., McWeeny, R.: *Chem. Phys. Letters* **13**, 9 (1972)
8. Stepanov, N.F., Ustenko, A.A., Dement'ev, A.I.: *Vestnik moskovskogo universiteta ser. 2: Chimija* **14**, 102 (1973)
9. McWeeny, R., Sutcliffe, B.T.: *Methods of molecular quantum mechanics*. New York: Academic Press 1969
10. Albat, R., Gruen, N.: *Chem. Phys. Letters* **18**, 572 (1973)
11. Hirao, K., Nakatsuji, H.: *J. Chem. Phys.* **59**, 1457 (1973)
12. Krugljak, Ju.A., Djadjuscha, G.G., Kuprievich, V.A., Podolskaja, L.M., Kagan, G.I.: *Metody rasčeta elektronnoi struktury i spektrov molekul*. Kiev: Naukova dumka 1969
13. Hirao, K.: *J. Chem. Phys.* **60**, 3215 (1974)
14. Nesbet, R.K.: *Proc. Roy. Soc. (London)* **A230**, 322 (1955)
15. Del Bene, J., Jaffé, H.H.: *J. Chem. Phys.* **48**, 1807 (1968)
16. Gey, E., Jung, C., Sauer, J.: *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **39**, 1235 (1974)
17. Bodor, N., Dewar, M.J.S., Harget, A., Haselbach, E.: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3854 (1970)
18. Brundle, C.R., Neumann, D., Price, W.C., Evans, D., Potts, A.W., Streets, D.G.: *J. Chem. Phys.* **53**, 705 (1970)
19. Morishima, I., Yoshikawa, K., Yonezawa, T., Matsumoto, H.: *Chem. Phys. Letters* **16**, 336 (1972)
20. Golob, L., Jonathan, N., Morris, A., Okuda, M., Ross, K.J.: *J. Electron Spectry. and Related Phenomena* **1**, 506 (1972/73)
21. Lossing, F.P., Semeluk, G.P.: *Can. J. Chem.* **48**, 955 (1970)
22. Taubert, R., Lossing, F.P.: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1523 (1962)
23. Ecker, F., Hohlneicher, G.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **25**, 289 (1971)
24. Cederbaum, L.S., Hohlneicher, G., von Niessen, W.: *Mol. Phys.* **26**, 1405 (1973)
25. Hubač, I., Kvasnička, V., Holubec, A.: *Chem. Phys. Letters* **23**, 381 (1973)

Dr. J. Sauer
Sektion Chemie der
Humboldt-Universität zu Berlin
DDR-108 Berlin
Bunsenstr. 1
DDR