

# Das „Floating Gaussian Orbital“-Modell als Hilfsmittel zur Interpretation von Photoelektronen-Spektren

MARTIN JUNGEN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstraße 80, CH-4056 Basel, Schweiz

Eingegangen am 17. Februar 1971

## *The Interpretation of Photoelectron Spectra by the "Floating Gaussian Orbital"-Model*

With Frost's "Floating Gaussian Orbital" (FGO)-method [5] simple *ab-initio*-SCF-calculations for medium-size molecules are possible. Based on Koopmans theorem we compare the orbital energies of (partially modified) FGO-calculations for CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> with the corresponding photoelectron spectra.

Die "Floating-Gaussian-Orbital" (FGO)-Methode von Frost [5] macht einfache *ab-initio*-SCF-Rechnungen für mittelgroße Moleküle möglich. Wir vergleichen gemäß Koopmans Theorem die Orbitalenergien von (z.T. modifizierten) FGO-Rechnungen für CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> mit den entsprechenden Photoelektron-Spektren.

Avec la méthode des "Floating Gaussian Orbitals" (FGO) de Frost [5] il est possible d'effectuer des calculs simples SCF-*ab-initio* pour des molécules de largeur moyenne. Nous comparons suivant le théorème de Koopmans les énergies orbitales des calculs FGO (partiellement modifiés) pour CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> avec les spectres de photoionisation correspondants.

## 1. Einleitung

Zur Deutung von Photoelektronen-Spektren pflegt man sich quantenchemischer — häufig semiempirischer — Methoden zu bedienen (z.B. [1, 2, 4, 9]). Im allgemeinen werden die Ionisationspotentiale gemäß Koopmans Theorem [3] durch die Eigenwerte  $\epsilon_i$  der Hückel- resp. Fockmatrix genähert; aus der Gestalt der zugehörigen Orbitale sucht man das Vibrationsspektrum zu erklären, indem man nachprüft, welche Bindungsstärken bei Ionisation besonders stark verändert werden. (Annahme: In diesen Bindungen werden nach der Ionisierung besonders starke Vibrationen auftreten.) Über Vor- und Nachteile dieser einfachen Methode ist schon ausgiebig diskutiert worden [4, 10].

Wir verlangen von einer Rechnung, die zur Interpretation eines Spektrums dienen soll, daß sie (a) die gegenseitigen Abstände der Spektrallinien mehr oder weniger korrekt wiedergibt (sofern nicht wichtig für das Verständnis des Spektrums, können Einzelheiten wie z.B. die Feinstruktur von „entarteten“ Linien vernachlässigt werden — wichtiger ist der Entartungsgrad) und (b), daß die Reihenfolge der den Ionisationspotentialen zugeordneten Orbitale korrekt ist. Diese Bedingung bedeutet im wesentlichen, daß die (spektroskopisch meßbaren) Symmetrieeigenschaften der angeregten Zustände des Ions, die Reihenfolge der irreduzibeln Darstellungen also, richtig vorausgesagt werden soll. So formuliert bleibt Be-

dingung (b) auch dort anwendbar, wo der Orbitalbegriff (und damit Koopmans Theorem) ihren Sinn verlieren. Ob die vorausgesagten Ionisationspotentiale mit den gemessenen zahlenmäßig gut übereinstimmen, ist für unsere Zwecke von geringerer Bedeutung.

Man bedient sich zum Studium von Moleküleigenschaften mit Vorteil möglichst verschiedenartiger mathematischer Modelle, um modell-abhängige Eigenheiten von modell-unabhängigen Effekten zu unterscheiden. Wir haben deshalb die von Frost [5] vorgeschlagene Methode der "Floating Spherical Gaussian Orbitals" (FGO-Methode) zur Deutung von Photoelektronen-Spektren herangezogen. Die FGO-Methode unterscheidet sich als *ab-initio*-Methode von den üblicherweise verwendeten semiempirischen Methoden u.a. dadurch, daß keine atomaren Ionisierungspotentiale zur Parametrisierung verwendet wurden. Da sie überdies das Molekül durch lokalisierte Bindungs-Orbitale beschreibt, eignet sie sich zur Interpretation der Vibrationsstruktur der PE-Spektren. Daß die FGO-Methode virtuelle Orbitale nicht kennt, spielt in diesem Zusammenhang keine Rolle. Aus diesen Gründen und weil sie sehr einfach zu handhaben ist (auch durchaus auf mittelgroße Moleküle angewendet werden kann), soll sie als Ergänzung zu den semiempirischen Methoden dienen.

Es sei noch erwähnt, daß das von Preuss vorgeschlagene KGO-Verfahren [13] und die Weiterentwicklung zur SCF-MO-P(LCGO)-Methode [14] mit dem Ansatz von Frost [5] verwandt sind.

## 2. Rechnungen

Grundlage dieser Arbeit bilden die von Frost und Rouse [6] veröffentlichten Wellenfunktionen für Methan, Äthan, Äthylen, Azetylen und Cyclopropan sowie eigene Rechnungen für Cyclobutan und (mit einer verbesserten Version der Frost-Methode) für Äthylen und Azetylen. (Für Einzelheiten der neu berechneten Wellenfunktionen vgl. die Tabelle.) Wir berechneten die kanonischen SCF-Orbitale und die Orbitalenergien  $\varepsilon_i$  dieser Wellenfunktionen, indem wir mit den FGO-Resultaten einen Schritt des Roothaan-SCF-Verfahrens [7] durchführten.

In Fig. 1 werden die Orbitalenergien der sechs untersuchten Moleküle entsprechend Koopmans Theorem mit den experimentellen PE-Spektren [8, 9] verglichen; die Reihenfolge der Orbitale stimmt in jedem Fall mit den üblichen Zuordnungen überein. Es zeigt sich sofort, daß die Rechnungen den von uns gestellten Anforderungen entsprechen: Die Spektren werden – mit Ausnahme der Ionisation aus  $\pi$ -Orbitalen bei  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  – weitgehend korrekt wiedergegeben, was Anordnung und Reihenfolge der Spektrallinien angeht. Die mit Koopmans Theorem abgeschätzten Ionisationenergien liegen systematisch bei zu niedrigen Werten, wenn sie mit der FGO-Methode berechnet werden, während die Orbitalenergien von sehr guten *ab-initio*-SCF-Rechnungen im allgemeinen zu hohe Werte für die Ionisationspotentiale liefern [10].

Wenn wir berechnete Spektren mit gemessenen vergleichen wollen, müssen wir für  $\pi$ -Orbitale eine physikalische Beschreibung finden, die bessere Resultate liefert als der Ansatz von Frost. Wir haben deshalb die Wellenfunktionen von  $C_2H_4$  und  $C_2H_2$  in zwei Schritten modifiziert. Im ersten Schritt (Rechnung I) ersetzten wir die von Frost verwendeten „Bananenorbitale“ durch ein auf der

Tabelle. Wellenfunktionen für Cyclobutan, Äthylen und Azetylen

Cyclobutan $E = -131,989$ a.u. Geometrie $C_{4v}$ angenommen								
Kerne	x	y	z	Orbitale	Radius	x	y	z (a.u.)
C	$\pm 2,052$			1s	0,328	$\pm 2,052$		
C		$\pm 2,052$		1s	0,328		$\pm 2,052$	
H	$\pm 3,280$		$\pm 1,734$	C-C	1,700	$\pm 1,053$	$\pm 1,053$	
H		$\pm 3,280$	$\pm 1,734$	C-H	1,695	$\pm 2,808$		$\pm 1,069$
				C-H	1,695		$\pm 2,808$	$\pm 1,069$
Äthylen $E = -65,954$ a.u. Rechnung I								
Kerne	x	y	z	Orbitale	Radius	x	y	z (a.u.)
C			$\pm 1,310$	1s	0,327			$\pm 1,310$
H	$\pm 1,791$		$\pm 2,320$	C-H	1,607	$\pm 1,070$		$\pm 1,936$
				(C-C) $_{\sigma}$	1,529			
				(C-C) $_{\pi}$	2,297		$\pm 0,594$	
Äthylen $E = -66,073$ a.u. Rechnung II								
Kerne	x	y	z	Orbitale	Radius	x	y	z (a.u.)
C			$\pm 1,277$	1s	0,328			$\pm 1,278$
H	$\pm 1,779$		$\pm 2,327$	C-H	1,640	$\pm 1,099$		$\pm 1,935$
				(C-C) $_{\sigma}$	1,536			
				(C-C) $_{\pi}$	1,674		$\pm 0,433$	$\pm 1,218$
Azetylen $E = -64,777$ a.u. Rechnung I								
Kerne	x	y	z	Orbitale	Radius	x	y	z (a.u.)
C			$\pm 1,148$	1s	0,327			$\pm 1,148$
H			$\pm 3,164$	C-H	1,562			$\pm 2,305$
				(C-C) $_{\sigma}$	1,457			
				(C-C) $_{\pi}$	1,988	$\pm 0,514$		
				(C-C) $_{\pi}$	1,988		$\pm 0,514$	
Azetylen, $E = -65,058$ a.u. Rechnung II								
Kerne	x	y	z	Orbitale	Radius	x	y	z (a.u.)
C			$\pm 1,149$	1s	0,327			$\pm 1,150$
H			$\pm 3,165$	C-H	1,618			$\pm 2,342$
				(C-C) $_{\sigma}$	1,507			
				(C-C) $_{\pi}$	1,597	$\pm 0,413$		$\pm 1,112$
				(C-C) $_{\pi}$	1,597		$\pm 0,413$	$\pm 1,112$

C-C-Achse zentriertes  $\sigma$ -Orbital und ein  $\pi$ -Orbital, welches durch zwei auf beiden Seiten der C-C-Achse angeordnete Gaußkugeln mit demselben Orbitalradius  $\rho$  und entgegengesetzten Koeffizienten gebildet wurde (bei Dreifachbindung ein  $\pi_x$ - und ein  $\pi_y$ -Orbital). Bei der Variation haben wir darauf geachtet, daß der Quotient  $d/\rho$  ( $d =$  Abstand der Zentren der Gaußfunktionen) konstant blieb, indem wir nur  $\rho$  variierten und  $d$  als  $\text{const} \cdot \rho$  ansetzten. Das hat zur Folge, daß die Überlappung der zwei Gaußkugeln, die das  $\pi$ -Orbital bilden, nicht von  $\rho$  abhängt. Auf diese Weise konnten wir die numerische Instabilität der Frostschens Rechnungen überwinden und gewannen (weil die  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale verschiedene

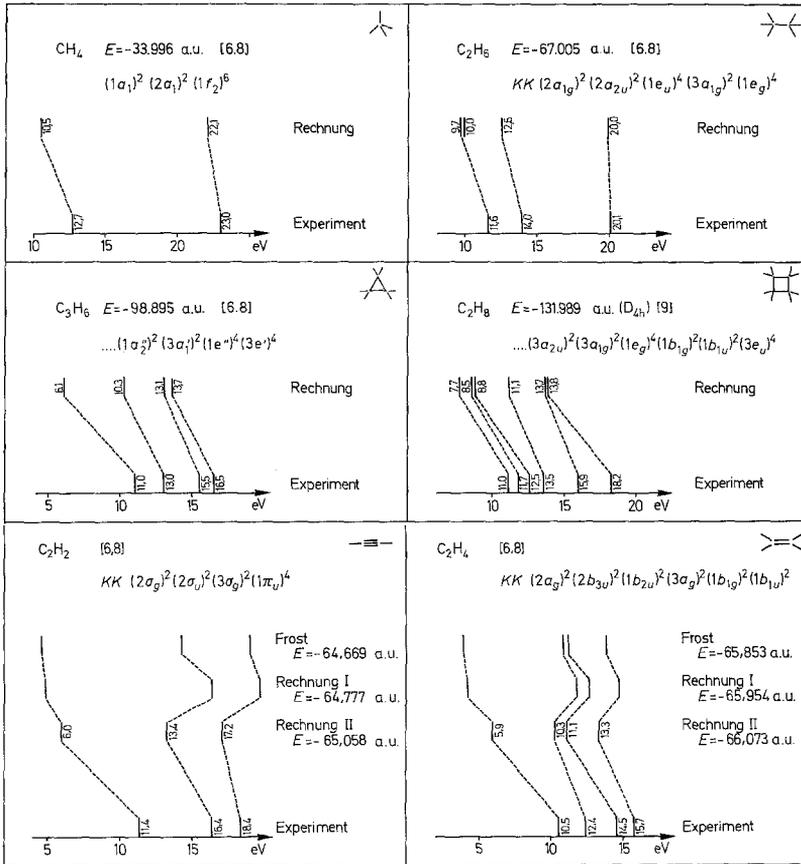


Fig. 1. Vergleich von Photoelektronen-Spektren (vertikale Ionisationspotentiale) mit den Orbitalenergien von FGO-Wellenfunktionen. Ergebnisse ohne Referenz beruhen auf eigenen Rechnungen

Orbitalradien haben können) einen zusätzlichen Freiheitsgrad. Ein Blick auf Fig. 1 zeigt jedoch, daß die berechneten Spektren noch immer nicht befriedigen.

Als zweite Modifikation (Rechnung II) bildeten wir sodann jedes  $\pi$ -Orbital aus zwei der oben beschriebenen  $p$ -Funktionen (also mit vier Gaußfunktionen vom selben Orbitalradius), welche von der Bindungsmittle aus nach beiden Seiten hin verschoben sind (vgl. Fig. 2). Die Distanz  $\delta$  der zwei  $p$ -Funktionen wurde optimiert; sie beträgt bei Azetylen und Äthylen je etwa 95% der Bindungslänge. Ein ähnlicher Ansatz für die  $\pi$ -Orbitale wird auch von Ford *et al.* [11] beschrieben. Wir erachten die durch diese Verfeinerung erzielte Verbesserung des berechneten Ionisationsspektrums als genügend, zumal wir die handliche FGO-Methode nicht unnötig komplizieren wollen. Weitere Versuche mit Wellenfunktionen, welche die  $1s$ -Orbitale der C-Atome durch zwei Gaußkugeln beschreiben (vgl. auch [12]), haben zwar die Gesamtenergie wesentlich verbessert (ca. 4 a.u. pro C-Atom), jedoch die Orbitalenergien der schwächer gebundenen Elektronen nicht nennenswert verändert.

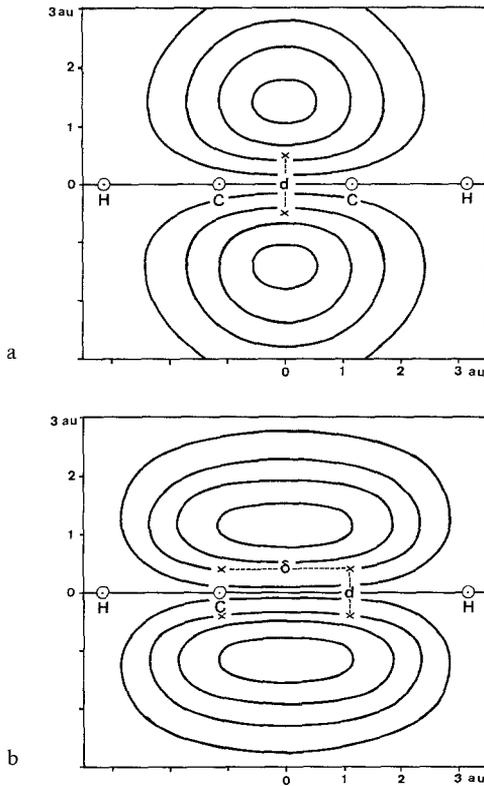


Fig. 2a und b. Schnitt durch das  $\pi$ -Orbital von  $C_2H_2$ : a) Rechnung I, b) Rechnung II.  $\times$  = Zentren der Gaußfunktionen. Die Linien entsprechen Funktionswerten von  $\pm 0,05$ ,  $\pm 0,10$ ,  $\pm 0,15$  und  $\pm 0,20$

Es ist aufschlußreich, bei  $C_2H_2$  und  $C_2H_4$  die Distanz  $\delta$  mit dem Orbitalradius  $\varrho$  zu vergleichen ( $\varrho$  und  $\delta$  wurden unabhängig voneinander variiert):  $\delta$  beträgt in beiden Molekülen ca.  $1.4 \varrho$ . Mit Rechnung II erhalten wir beinahe exakt das längste mögliche „zigarrenförmige“  $\pi$ -Orbital, das sich in der Mitte noch nicht „hantelförmig“ einengt ( $\delta = \sqrt{2} \cdot \varrho$ )<sup>1</sup>. Wir vergleichen in Fig. 2 die  $\pi$ -Orbitale von Rechnung I und II für  $C_2H_2$ .

<sup>1</sup> Die „Krümmung“ einer Funktion  $\varphi(x, y, z)$ , die in der oben beschriebenen Weise aus vier sphärischen Gaußfunktionen

$$g(x_0, y_0, z_0) = N(\varrho) \exp(-1/\varrho^2 \cdot ((x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2))$$

aufgebaut ist

$$\varphi(x, y, z) = g\left(\frac{\delta}{2}, \frac{d}{2}, 0\right) - g\left(\frac{\delta}{2}, -\frac{d}{2}, 0\right) + g\left(-\frac{\delta}{2}, \frac{d}{2}, 0\right) - g\left(-\frac{\delta}{2}, -\frac{d}{2}, 0\right)$$

an irgendeiner Stelle der Mittelebene  $x = 0$  ist gegeben durch die zweite Ableitung

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} (\varphi(x=0, y, z)) = N(\varrho) \cdot \frac{4}{\varrho^2} \cdot \left[ \frac{\delta^2}{2\varrho^2} - 1 \right] \left\{ \exp\left(-\frac{1}{\varrho^2} \left( \frac{\delta^2}{4} + \left(\frac{d}{2} - y\right)^2 + z^2 \right)\right) - \exp\left(-\frac{1}{\varrho^2} \left( \frac{\delta^2}{4} + \left(\frac{d}{2} + y\right)^2 + z^2 \right)\right) \right\}$$

Die Krümmung wechselt ihr Vorzeichen bei  $\delta = \sqrt{2} \cdot \varrho$ .

Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. SR 2.120.69 des Schweizerischen Nationalfonds. Die Rechnungen wurden auf der Univac 1108 der Firma Sandoz AG, Basel durchgeführt. Wir danken der Leitung und dem Personal des Rechenzentrums für Rechenzeit und für sorgfältige Arbeiten.

### Literatur

1. Basch, H., Robin, M. B., Kuebler, N. A., Baker, C., Turner, D. W.: *J. chem. Physics* **51**, 52 (1969).
2. Bischof, P., Gleiter, R., Heilbronner, E.: *Helv. chim. Acta* **53**, 1425 (1970).  
Haselbach, E.: *Chem. Physics Letters* **7**, 428 (1970).
3. Koopmans, T.: *Physica* **1**, 104 (1934).
4. Brundle, C. R., Turner, D. W., Robin, M. B., Basch, H.: *Chem. Physics Letters* **3**, 292 (1969).
5. Frost, A. A.: *J. chem. Physics* **47**, 3707, 3714 (1967); — *J. physic. Chem.* **72**, 1289 (1968).
6. — Rouse, R. A.: *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1965 (1968).
7. Roothaan, C. C. J.: *Rev. mod. Physics* **23**, 69, 89 (1951).
8. Turner, D. W.: *Molecular photoelectron spectroscopy*, London: Wiley-Interscience, 1970.
9. Bischof, P., Haselbach, E., Heilbronner, E.: *Angewandte Chemie* **82**, 952, 988 (1970).
10. Richards, W. G.: *J. Mass. Spectrom. and Ion Phys.* **2**, 419 (1969).
11. Ford, B., Hall, G. G., Packer, J. C.: To be published.
12. Rouse, R. A., Frost, A. A.: *J. chem. Physics* **50**, 1705 (1969).
13. Preuss, H.: *Molecular Physics* **8**, 157 (1964).
14. — *Int. J. quant. Chemistry* **2**, 651 (1968).

Dr. Martin Jungen  
Physikalisch-Chemisches Institut  
der Universität Basel  
Klingelbergstr. 80  
CH-4056 Basel, Schweiz