

Eine Variante des CNDO-Verfahrens unter Einbeziehung von *d*-Funktionen

A Variant of the CNDO-Method Including *d*-Functions

Peter Scharfenberg

Institut für Wirkstoffforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, A.-Kowalke-Str. 4, 1136 Berlin-Friedrichsfelde

A modified handling of the *d*-functions within the CNDO framework is presented. No change of the (CNDO/2) atomic parameters is necessary from sodium to iodine. One-centre kinetic energy contributions to the core-matrix elements are introduced explicitly. The calculation of dipole moments and equilibrium geometries (estimated with the aid of analytically calculated gradients of the molecular energy) of 45 molecules gives good results. *sp*- and *spd*-CNDO/2 have been applied for comparison. Some examples are presented, where the shortcomings of the conventional CNDO/2 are no longer present. A qualitatively accurate picture of the dipole moments of X–Y-molecules (X: Halogen; Y: Hydrogen, Halogen, Alkyl-) is achieved.

Key words: CNDO method, special variant of \sim , including *d*-functions

1. Einleitung

Bei der Anwendung von semiempirischen, auf den CNDO/INDO-Näherungen fußenden SCF-Verfahren [1–7] erhält man solange befriedigende Resultate, wie die Molekeln keine Atome der zweiten und höheren Perioden enthalten. Andernfalls können die berechneten Ladungsdichten [8] unverständlich sein, und die Dipolmomente [9] und Gleichgewichtsgeometrien [10] sind häufig schlecht. Der partiellen Überlegenheit des Santryschen *spd'*-CNDO [4] im Vergleich mit *sp*- und *spd*-CNDO/2 [2] und INDO [2] steht ein Verlust an Einfachheit entgegen, bedingt durch die Einführung verschiedener Slaterexponenten für *s*-, *p*- und *d*-Funktionen.

In der vorliegenden Arbeit wird unter gleichzeitiger Beibehaltung der Standard-Parametrisierung eine Veränderung der Beschreibung der *d*-Orbitale im Rahmen des CNDO/2 vorgeschlagen. Die Anwendungsbeispiele reichen bis zu Jod-

substituierten Verbindungen, also bis zur Hauptquantenzahl $n = 5$. Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden sp - und spd -CNDO/2-Berechnungen durchgeführt.

2. Methode

Die Beschreibung der s - und p -Orbitale entspricht dem konventionellen und bewährten CNDO/2-Verfahren [2]. Für s -, p - und gegebenenfalls d -Orbitale eines Atoms werden wie im spd -CNDO/2 identische Exponenten verwendet. Ihre Werte sind zusammen mit den Atomparametern der Literatur [2, 5, 6] zu entnehmen. Coulombintegrale werden genau so wie bisher approximiert, ebenfalls die Core-Matrixelemente für s - und p -Funktionen. Die Einzentren-Core-Matrixelemente

$$U_{\mu\mu} = \langle \mu_a | -\frac{1}{2}\nabla^2 - Z_a/r_a | \mu_a \rangle$$

werden für $\mu = d$ am Atom "a" statt nach [2]

$$U_{da} = \gamma_{aa}/2 - Z_a\gamma_{aa} - (I_d + A_d)_a/2$$

wie folgt abgeschätzt:

$$U_{da} = \langle d_a | -\frac{1}{2}\nabla^2 | d_a \rangle - Z_a\gamma_{aa} - (I_d + A_d)_a/2.$$

Im konventionellen CNDO-Verfahren gilt

$$0 \leq |I_d + A_d| < 1 \quad (\text{in atomaren Einheiten}),$$

und

$$|I_d + A_d| \ll |I_s + A_s|$$

$$|I_d + A_d| \ll |I_p + A_p|.$$

Die undifferenzierte Übernahme der Formeln für U_{ss} und U_{pp} aus den Gleichungen für die Energien der Atome führt bei der Berechnung von U_{da} zu der drastischen Näherung

$$\langle d_a | -\frac{1}{2}\nabla^2 | d_a \rangle \approx \gamma_{aa}/2$$

der Integrale der kinetischen Energie, wenn man den Beitrag $Z_a\gamma_{aa}$ von U_{da} als Approximation des Einzentren-Kernanziehungsintegrals

$$\langle d_a | Z_a/r_a | d_a \rangle \approx Z_a\gamma_{aa}$$

interpretiert. Es sind also lediglich jene Einzentren-Integrale über d -Orbitale

$$\langle d_a | -\frac{1}{2}\nabla^2 | d_a \rangle,$$

die nicht auf Grund der ZDO-Näherung gleich Null gesetzt werden, exakt zu berechnen. Für normierte Slaterfunktionen [11] mit dem Exponenten ζ ist die Berechnung einfach und die Lösung analytisch angebar.

$$\langle d_a | -\frac{1}{2}\nabla^2 | d_a \rangle = \zeta^2 [1 - 2(n+2)(n-3)[n(2n-1)]^{-1}] / 2$$

Setzt man formal

$$-(I_d + A_d)_a/2 := -(I_d + A_d)_a/2 + \langle d_a | -\frac{1}{2}V^2 | d_a \rangle - \gamma_{aa}/2,$$

so sind sonst keinerlei Änderungen an den Algorithmen bestehender CNDO/2-Programme erforderlich. Es sei angemerkt, daß von der exakten Berechnung von

$$\langle d_a | -Z_a/r_a | d_a \rangle$$

Abstand genommen werden muß, denn Terme vom Typ $Z_b\gamma_{ab}$ einschließlich $Z_a\gamma_{aa}$ sind auch für die gute Ausbalanciertheit des CNDO/2-Verfahrens verantwortlich.

Ein Quasi-Newton-Minimierungsverfahren von Fletcher [12, 13] hatte sich für die Lösung von Problemen der Gleichgewichtsgeometrieberechnung als sehr effektiv erwiesen [14] und wurde deshalb wieder benutzt. Im Unterschied zu bisher in der Literatur beschriebenen Geometrieoptimierungen [15, 16] wurden keine cartesischen Atomkoordinaten, sondern krummlinige innere Gruppenkoordinaten, zum Beispiel Gruppenbindungsängen und -winkel als Variationsparameter explizit angesetzt [14]. Analytische Ausdrücke [17] dienen zur Berechnung der ersten Ableitung der CNDO-Energie nach diesen Freiheitsgraden. Für die Transformation der Ableitungen der Zweizentren-Integrale vom Überlappungs- und Coulombtyp nach cartesischen Koordinaten in Ableitungen nach inneren Gruppenkoordinaten wurden die sogenannten B-Matrizen [18] modifiziert [17]. Die Ableitungen nach cartesischen Koordinaten lassen sich aus den Ableitungen nach Kugelkoordinaten berechnen. Im Diatomsystem sind dann nur noch die Zweizentren-Integrale nach dem Abstand R zu differenzieren [17]. Das führt auf die Differentiation der sogenannten A - und B -Integrale. Dafür findet man das Resultat in [19].

Sämtliche Berechnungen wurden mit FORTRAN-Programmen [20] auf einem Computer vom Typ BESM6 durchgeführt.

3. Diskussion

45 kleinere Molekeln wurden im Zusammenhang mit dieser Arbeit nach drei CNDO/2-Varianten berechnet – in der sp - und spd -Basis sowie mit dem hier vorgeschlagenen modifizierten Verfahren für die Berechnung in der spd -Basis. Alle sp - und spd -CNDO/2-Bindungsängen der in Tabelle 1a enthaltenen Molekeln findet man in [21]. In Tabelle 2 wurden nach der Punktladungs- und Hybridapproximation [2, 5] zur experimentellen Geometrie berechnete Dipolmomente zusammengefaßt. Die Abweichungen der nach den drei Verfahren ebenfalls berechneten Energien der Elektronen im höchsten besetzten MO – nach Koopmans' Theorem der negative Wert des Ionisierungspotentials – betrug nur maximal 0.2 eV. Die Zahlenwerte wurden wegen der geringen Unterschiede nicht in die Tabelle aufgenommen.

Diagonalterme von H^{core} sind keine direkten Bindungsparameter, denn die Ableitungen der Energie nach Atomkoordinaten sind keine Funktion dieser $H_{\mu\mu}$. An Hand der Tabellen 1a und 1b läßt sich belegen, daß der indirekt über die

Tabelle 1a. Experimentell bestimmte Gleichgewichtsgeometrien [22, 23, 25, 26] und mit dem modifizierten CNDO/2-Verfahren berechnete Geometrien (Bindungslängen in Ångström, Winkel in Grad)

Molekel	Exp. Geom.	Diese Arbeit	Abweichung [%]
HCl	1.2744	1.3727	7.7
FCI	1.6281	1.5989	1.8
Cl ₂	1.988	1.9204	3.4
HBr	1.408	1.5386	9.3
FBr	1.7555	1.8385	4.7
ClBr	2.138	2.0981	1.9
Br ₂	2.283	2.2475	1.6
Br ₃ ⁻	2.53	2.3538	7.0
HJ	1.608	1.5651	2.7
FJ	1.86	1.8175	2.3
ClJ	2.3208	2.1102	9.1
Cl ₂ J ⁻	2.36	2.1982	6.9
BrJ	2.47	2.2723	8.0
J ₂	2.662	2.2960	13.7
J ₃ ⁻	2.904	2.3941	17.6
CS	1.5349	1.6190	5.5
CS ₂	1.5529	1.6589	6.8
OCS	1.160	1.2032	3.7
	1.560	1.7222	10.4
NCS ⁻	1.25	1.1921	4.6
	1.59	1.7802	12.0
HBS	1.1692	1.1736	0.0
	1.5994	1.6659	4.2
H ₂ S	1.328	1.4444	8.8
	92.2	94.526	2.5

Tabelle 1b. Experimentell bestimmte Gleichgewichtsgeometrien [22, 23, 25, 28], mit dem modifizierten Verfahren sowie mit dem konventionellen CNDO/2 berechnete Geometrien (Bindungslängen in Ångström, Winkel in Grad)

Molekel		Exp. Geom.	Mod. CNDO/2	spd-CNDO/2	sp-CNDO/2
H ₃ CCl	C-H	1.0959	1.1132	1.1146	1.1138
	C-Cl	1.7812	1.7464	1.6830	1.7749
	Δ HCCl	108.0	107.975	107.795	108.329
H ₃ CBr	C-H	1.0954	1.1135	1.1158	1.1142
	C-Br	1.9388	1.9183	1.8485	1.9774
	Δ HCBr	107.233	108.557	108.013	109.267
H ₃ CJ	C-H	1.0840	1.1134	1.1153	1.1138
	C-J	2.1358	1.9320	1.8760	1.9803
	Δ HCJ	107.47	108.521	108.647	108.864
H ₂ CCl ₂	C-H	1.068	1.1129	1.1093	1.1146
	C-Cl	1.772	1.7418	1.6936	1.7738
	Δ HCH	112.0	112.843	119.437	111.768
	Δ ClCCl	118.8	106.218	67.291	110.858

Tabelle 1b (Fortsetzung)

Molekel	Exp. Geom.	Mod. CNDO/2	<i>spd</i> -CNDO/2	<i>sp</i> -CNDO/2	
H ₂ CBr ₂	C-H	1.079	1.1108	1.1111	1.1155
	C-Br	1.930	1.9148	1.8755	1.9804
	Δ HCH	113.6	113.92	118.021	109.521
	Δ BrCBr	112.5	91.20	70.750	114.055
HC ₂ Cl	C-H	1.052	1.0924	1.0930	1.0923
	C-C	1.211	1.1969	1.2029	1.1970
	C-Cl	1.632	1.7096	1.6574	1.7328
HC ₂ Br	C-H	1.06	1.0928	1.0935	1.0925
	C-C	1.2	1.1991	1.2063	1.1988
	C-Br	1.8	1.8798	1.8230	1.9275
OCCl ₂	C-O	1.166	1.2395	1.2457	1.2398
	C-Cl	1.746	1.7322	1.6788	1.7627
	Δ ClCCl	111.3	112.59	69.365	114.833
SCCl ₂	C-S	1.63	1.6950	1.6013	1.7357
	C-Cl	1.7	1.7118	1.6670	1.7441
	Δ ClCCl	116.0	110.468	68.913	111.514
<i>cis</i> -HCIC=CCIH	C-H		1.1101	1.1073	1.1117
	C-C	1.336	1.3044	1.3244	1.3057
	C-Cl	1.722	1.7428	1.6747	1.7718
	Δ CCCI	123.0	120.835	100.305	125.097
	Δ CCH		128.884	138.507	125.622
AsBr ₃	As-Br	2.3244	2.3970	2.2772	2.5263
	Δ BrAsBr	99.64	98.99	55.433	100.70
AsCl ₃	As-Cl	2.25	2.2728	2.2269	2.3859
	Δ ClAsCl	96.0	99.06	51.3	97.13
AsF ₃	As-F	1.712	2.0577	1.9806	2.1773
	Δ FAsF	102.0	95.38	98.45	93.85
AsH ₃	As-H	1.5192	1.7239	1.7110	1.7381
	Δ HAsH	91.83	94.05	90.69	94.06
PH ₃	P-H	1.4206	1.5267	1.5156	1.5343
	Δ HPH	93.5	94.91	91.48	94.62
H ₂ Se	Se-H	1.47	1.6373	1.6255	1.6478
	Δ HSeH	91.0	94.572	91.776	94.455
Cl ₂ S	S-Cl	2.014	1.9955	1.8179	2.0628
	Δ ClSCl	102.8	99.736	57.507	101.075
AlF		1.654	2.1570	2.0659	2.3422
LiCl		2.020	2.2966	2.2894	2.2977
NaCl		2.361	2.5713	2.4991	2.8895
LiJ		2.3919	2.3124	2.2946	2.3167

Wellenfunktion ausgeübte Einfluß dieser Terme auf die Bindungsabstände trotzdem erheblich sein kann.

Die Verteilung der relativen Fehler der Bindungsabstände zweiatomiger Molekeln, dargestellt in der Abb. 1, zeigt, auf welche Weise die CNDO/2-Varianten in verwandten Serien zwischen Atomen verschiedener Perioden, aber derselben Hauptgruppe, unterscheiden können. Mit dem modifizierten *spd*-CNDO/2 erhaltene Ergebnisse passen sich besser als die *spd*-Bindungslängen an die relativ guten *sp*-Resultate an. Zum systematischen Fehler der Jodverbindungen ist

Tabelle 2. Theoretisch bestimmte Dipolmomente im Vergleich mit experimentellen Dipolmomenten (in Debye)

Molekel	μ_{exp}	Lit.	Mod. CNDO/2	<i>spd</i> -CNDO/2	<i>sp</i> -CNDO/2
HCl	1.12	[3]	1.7800	0.5967	2.1008
FCl	0.8881	[24]	0.8960	1.4508	0.4379
HBr	0.834	[23]	1.7357	0.4324	2.4662
FBr	1.29	[5]	1.2679	1.4532	0.4348
ClBr	0.57	[5]	0.3645	0.1779	0.0321
HJ	0.445	[29]	0.7135	0.6684	1.3687
FJ	1.448	[23]	2.1440	2.6574	1.2813
ClJ	0.65	[29]	1.6402	1.7163	1.2073
BrJ	1.26	[23]	1.2159	1.4188	1.1930
CS	1.97	[3]	1.3370	6.4165	0.0480
OCS	0.7124	[29]	1.9231	1.4507	2.7296
H ₂ S	0.97	[3]	1.7582	0.0169	2.3659
SO ₂	1.61	[9]	2.3029	2.2697	1.6911
H ₂ Se	0.62	[3]	1.7701	0.0315	2.9734
AsCl ₃	1.6	[5]	2.8576	1.1709	2.0193
AsF ₃	2.57	[5]	2.3572	1.3165	1.5367
AsH ₃	0.22	[3]	0.7019	1.2553	2.4951
PH ₃	0.58	[3]	1.3417	0.6423	2.3565
SCCl ₂	0.26	[30]	1.4148	1.9661	2.0935
OCCL ₂	1.18	[30]	0.1562	0.6548	0.4530
HC ₂ Cl	0.44	[30]	1.3183	1.3173	1.5976
HC ₂ Br	0.0	[30]	1.2309	1.4671	1.7938
H ₃ CCl	1.94	[9]	2.0108	1.5694	2.3120
H ₃ CBr	1.82	[30]	1.9203	1.8192	2.4947
H ₃ CJ	1.64	[30]	1.1771	0.0979	1.9127
H ₂ CCl ₂	1.62	[9]	1.8525	1.5895	2.1372
H ₂ CBr ₂	1.89	[30]	1.9563	2.0459	2.5834
HCIC ₂ Cl ₂	0.94	[30]	1.7421	1.3782	2.0329
H ₂ C ₂ HCl	1.45	[31]	2.0221	1.6937	2.3072
HCIC ₂ HCl	1.90	[31]	3.1495	2.3267	3.6709
AlF	1.53	[3]	1.9381	2.4488	0.2035
LiCl	7.13	[3]	6.0677	5.1224	6.2264
NaCl	9.00	[3]	9.1564	7.2380	8.1455
LiJ	7.43	[31]	6.2524	4.7583	6.6568

anzumerken, daß der β -Parameter des Jodatoms nicht durch Optimierung, sondern nur mittels Extrapolation bestimmt wurde [6].

Mit allen drei CNDO/2-Varianten ergaben sich zu große C–H-Bindungslängen – als mittlerer Korrekturfaktor wird 0.973 vorgeschlagen.

Ein schwacher Punkt des *spd*-CNDO/2 wird bei der Abschätzung von *XYX*-Valenzwinkeln (X: Halogen) der Molekeln SCl₂, OCCL₂, SCCL₂, AsCl₃, AsBr₃, H₂CCl₂, H₂CBr₂ und *cis*-HCIC=CCIH transparent – zwar erhält man bei sehr vorsichtiger Optimierung zum Beispiel für Arsen-trichlorid folgende Geometrie: $R_{\text{As-Cl}} = 2.1464 \text{ \AA}$, $\angle \text{ClAsCl} = 96.93^\circ$, sie erweist sich aber um 158 kcal/mol instabiler als die in Tabelle 1b angegebene. Eine Bindung zwischen chemisch nicht gebundenen Halogenatomen mit *d*-Orbitalen im Basissatz wird simuliert.

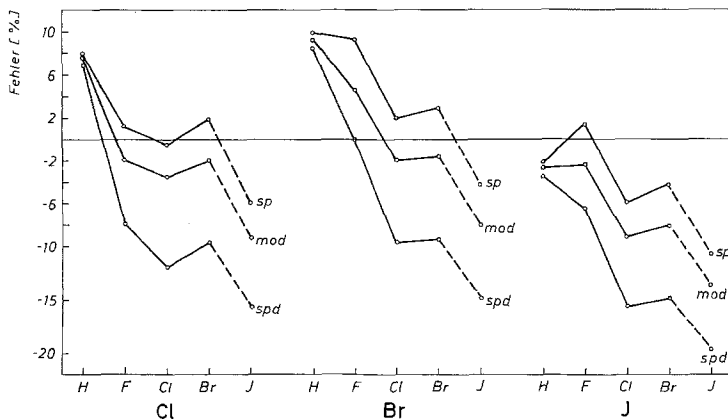


Abb. 1. Relativer Fehler berechneter Gleichgewichtsabstände (*sp*-CNDO/2, *spd*-CNDO/2 und modifiziertes CNDO/2)

Beispielsweise beträgt der Cl-Cl-Abstand im *cis*-Dichloräthylen 2.692 Å [22], während man mit dem *spd*-CNDO/2 1.9236 Å berechnet, das ist weniger als der Abstand im Cl₂. Die Verhältnisse sind bei den übrigen oben genannten Molekeln ganz ähnlich. Den in Tabelle 1b angegebenen Resultaten entnimmt man, daß die modifizierte *spd*-CNDO/2-Version nicht dieses falsche Bindungsbild liefert.

Die mit dem modifizierten *spd*-CNDO/2 berechneten Dipolmomente zeigen dasselbe monotone Wachstum wie die experimentell bestimmten und auch die von Straub und McLean [23] *ab initio*-berechneten Dipolmomente der Interhalogene und Halogenwasserstoffe

$$\begin{aligned} \mu_{\text{HJ}} &< \mu_{\text{HBr}} < \mu_{\text{HCl}} \\ \mu_{\text{ClBr}} &< \mu_{\text{ClJ}} \\ \mu_{\text{FCl}} &< \mu_{\text{FBr}} < \mu_{\text{FJ}} \end{aligned}$$

Diese Trends der Dipolmomente werden weder mit dem *sp*-CNDO/2 noch mit dem *spd*-CNDO/2 bzw. einer anderen CNDO-Version [1] reproduziert.

Die Ausrichtung des Dipolmomentvektors bei den oben genannten Verbindungen entspricht H⁺X⁻ bzw. X⁻(*n_x*)Y⁺(*n_y*) mit *n_x* < *n_y* [23, 24]. Im Gegensatz dazu erhält man mit dem *spd*-CNDO/2 H⁻J⁺ und mit dem *sp*-CNDO/2 Br⁻Cl⁺.

Weitere Trends der experimentell bestimmten Dipolmomente, die weder mit dem *sp*- noch mit dem *spd*-CNDO/2, wohl aber mit der modifizierten Version reproduziert werden, wenn man die experimentell bestimmten Gleichgewichtsgeometrien zugrunde legt, sind

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_3\text{CCl}} &> \mu_{\text{H}_3\text{CBr}} > \mu_{\text{H}_3\text{CJ}} \\ \mu_{\text{HC}_2\text{Cl}} &> \mu_{\text{HC}_2\text{Br}} \end{aligned}$$

References

1. Deb, B. M., Coulson, C. A.: J. Chem. Soc. (A) 958 (1971)
2. Pople, J. A., Beveridge, D. L.: Approximate molecular orbital theory. New York: McGraw-Hill 1970
3. Höjer, G., Meza, S.: Acta Chem. Scand. **26**, 3723 (1972)
4. Santry, D. P.: J. Am. Chem. Soc. **90**, 3309 (1968)
5. Hase, H. L., Schweig, A.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **31**, 215 (1973)
6. Galasso, V.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **34**, 137 (1974)
7. Hollingworth, R. W., Hacobian, S.: Austr. J. Chem. **27**, 1381 (1974)
8. Gropen, O., Vassbotn, P.: Acta Chem. Scand. **27**, 3079 (1973)
9. Gordon, M. S., Richards, B., Korth, M.: J. Mol. Struct. **28**, 255 (1975)
10. Marsh, F. J., Gordon, M. S.: J. Mol. Struct. **31**, 345 (1976)
11. Slater, J. C.: Phys. Rev. **36**, 57 (1930)
12. Fletcher, R.: A new approach to variable metric algorithms. Harwell 1969; Computer J. **13**, 317 (1970)
13. Fletcher, R.: FORTRAN-Subroutines for minimization (VA09A). Harwell 1972
14. Scharfenberg, P., Sklenar, H.: in press
15. McIver, J. W., Komornicki, A.: Chem. Phys. Letters **10**, 303 (1971)
16. Panciř, J.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **29**, 21 (1973)
17. Scharfenberg, P., Sklenar, H.: unpublished
18. Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C.: Molecular vibrations. New York: McGraw-Hill 1955
19. Zener, C., Guillemin, V.: Phys. Rev. **34**, 999 (1929)
20. Scharfenberg, P.: CNDO/CNDO05 – Ein CNDO/2-Programm zur Berechnung großer Molekeln. Berlin 1974; BIENE1/BIENE2 – Ein Programm zur Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie großer Molekeln. Berlin 1975
21. Scharfenberg, P.: Z. Chem. **17**, 388 (1977)
22. Sutton, L. E.: Tables of interatomic distances. London 1958; Tables of interatomic distances, supplement 1956–1959. London 1965
23. Straub, P. A., McLean, A. D.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **32**, 227 (1974)
24. Janda, K. C., Klemperer, W., Novick, S. E.: J. Chem. Phys. **64**, 2698 (1976)
25. Sams, R. L., Maki, A. G.: J. Mol. Struct. **26**, 107 (1975)
26. Chadwick, D., Millen, D. J.: J. Mol. Struct. **25**, 216 (1975)
27. Mallinson, P. D.: J. Mol. Spectry. **55**, 94 (1975)
28. Samdal, S., Barnhart, D. M., Hedberg, K.: J. Mol. Struct. **35**, 67 (1976)
29. Sichel, J. M., Whitehead, M. A.: Theoret. Chim. Acta (Berl.) **11**, 254 (1968)
30. D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker III. Berlin: Springer-Verlag 1970
31. Handbook of chemistry and physics, 56th ed. Cleveland, Ohio: CRC Press 1975

Eingegangen 8. Juli, 1977/17. Oktober 1977