

Kritische Betrachtungen zu Ladungsverteilungen in Molekülen, erhalten durch SCF-MO-LCAO- Rechnungen

R. JANOSCHEK

Institut für Theoretische Physikalische Chemie
der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **25 a**, 311–312 [1970]; eingegangen am 21. Januar 1970)

The numerical accuracy of population analysis as a tool for discussing the electron charge distribution in molecules is discussed. Theoretical bounds for the gross atomic charges resulting from the SCF-MO-LCAO method are derived. Calculated gross atomic charges which do not conform to these bounds are therefore inexact.

Zur Einsicht in die Elektronenladungsverteilung eines Moleküls haben COULSON und MULLIKEN die sogenannte Population Analysis entwickelt^{1, 2}. Voraussetzung für die Anwendung einer Population Analysis ist eine SCF-MO-Rechnung, in der die MO als Linearkombinationen beliebiger normierbarer Funktionen dargestellt sein müssen (z. B. Slater-Funktionen oder Gauß-Funktionen). In der von Mulliken entwickelten Fassung der Population Analysis wird die gesamte Elektronenladung teils den Atomen, teils den Bindungen zugeordnet (net atomic population und overlap population). In der von Coulson entwickelten Fassung der Population Analysis wird die gesamte Elektronenladung nur auf die Atome verteilt (gross atomic population). Die Existenz zweier Fassungen zeigt, daß die Anwendung einer Population Analysis zur Diskussion der Elektronenladungsverteilung eine gewisse Willkür mit sich bringt. Eine Folge dieser willkürlichen Ladungstrennungen ist z. B. die dem errechneten Dipolmoment entgegengesetzte Vorhersage von Ladungsverschiebungen. Beim CO liefert die Population Analysis C^+O^- , während der quantenmechanisch exakt berechnete Wert des Dipolmoments eine C^-O^+ -Struktur liefert².

Neben dieser rein methodischen Kritik soll nun die numerische Zuverlässigkeit der Population Analysis untersucht werden. Im folgenden wird im Rahmen der Population Analysis von Coulson eine Eigenschaft für die gross atomic charges hergeleitet, die bisher nur vermutet wurde².

Es wird bewiesen, daß für die gross atomic charges $q(k)$ gilt

$$0 \leq q(k) \leq 2. \quad (1)$$

Für die Molekülorbitale Φ gilt

$$\Phi = \chi C, \quad (2)$$

wobei χ der Zeilenvektor der M Basisfunktionen und C die Matrix ist, in deren Spalten die M orthonormierten Eigenvektoren der Überlappungsmatrix S stehen. Die Orthonormierungsbedingung lautet

$$C^T S C = E. \quad (3)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. R. JANOSCHEK, Institut für Theoretische Physikalische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Reisenbergstraße 32.

Durch Multiplikation von links mit C und von rechts mit C^T folgt

$$C C^T S C C^T = C C^T$$

und weiter

$$S C C^T = E. \quad (4)$$

Mit Hilfe der Indexschreibweise lautet diese Gleichung

$$\sum_{i,s=1}^M S_{rs} c_{si} c_{it}^T = \delta_{rt},$$

$$\sum_{i,s=1}^M S_{rs} c_{si} c_{ti} = \delta_{rt}.$$

Für $r=t$

$$\sum_{i,s=1}^M S_{rs} c_{si} c_{ri} = 1. \quad (5)$$

Wird im Rahmen des SCF-MO-Verfahrens ein Molekül im closed shell-Zustand mit einem minimalen Basisatz χ gerechnet, so lautet (5)

$$2 \cdot \sum_{i,s=1}^{n/2} S_{rs} c_{si} c_{ri} = 2, \quad (6)$$

wobei n die Anzahl der Elektronen ist, zu deren Darstellung man mindestens $n/2$ Basisfunktionen braucht³.

Die linke Seite der Gl. (6) ist aber die Definition der gross atomic charges $q(r)$ für den Sonderfall $M=n/2$. Daraus folgt, daß die gross atomic charges für einen minimalen Basissatz zur Diskussion der Ladungsverteilung nicht geeignet sind. Im allgemeinen wird man $M > n/2$ wählen. Schreibt man die gross atomic charges $q(r)$ als Summe von Beiträgen der MO

$$q(r) = 2 \cdot \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{s=1}^M S_{rs} c_{si} c_{ri} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{n/2} q(r, i), \quad (7)$$

so ist zu beweisen, daß für alle $q(r, i)$ gilt

$$q(r, i) \geq 0. \quad (8)$$

Beim Beweise von (8) geht man von (3) aus und schreibt das Säkularproblem auf:

$$(S - \lambda_i E) d_i = 0. \quad (9)$$

Für den i -ten Eigenwert λ_i von S erhält man zur Bestimmung des Eigenvektors d_i ein lineares homogenes Gleichungssystem. Die r -te Zeile lautet

$$\sum_{s=1}^M (S_{rs} - \lambda_i \delta_{rs}) d_{si} = 0 \quad (10)$$

Multiplikation von (10) mit d_{ri} liefert

$$q(r, i) = d_{ri}^2$$

Die Überlappungsmatrix S ist positiv definit und deshalb sind alle λ_i positiv. Also gilt wegen $d_{ri} = c_{ri} \sqrt{\lambda_i}$:

$$q(r, i) = \lambda_i c_{ri}^2 \geq 0.$$

Daraus folgt, daß die gross atomic charges $q(r)$ niemals negativ sind und wegen (6) niemals den Wert 2 überschreiten.

¹ B. H. CHIRGWIN u. C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc. London A **201**, 197 [1950].

² R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1833 [1955].

³ H. PREUSS, Z. Naturforsch. (im Druck).

Gross atomic charges, die kleiner Null und größer 2 sind, wurden bereits von Mulliken beobachtet, ohne daß eine Erklärung hierfür gefunden werden konnte². Eigene Rechnungen zeigten ebenfalls in fast allen Fällen fehlerhaftes Verhalten für die gross atomic charges. Auffallenderweise ist bei kleinen Molekülen kein abnormes Verhalten der gross atomic charges festzustellen. Bei Rechnungen an größeren Molekülen können die fehlerhaften Ergebnisse reduziert werden durch Verringerung der Überlappung. Dies kann entweder durch Vergrößerung der Entfernung von Gauß-Funktionen oder durch Vergrößerung ihres Exponenten erreicht werden. Daraus kann man schließen, daß die gross atomic charges numerisch hochempfindliche Größen sind. Eine Erklärung könnte die Eigenschaft der Überlappungsmatrix S liefern. Sie soll folgendermaßen geschrieben werden

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 1-\varepsilon_{12} & \dots \\ 1-\varepsilon_{12} & 1 & \dots \\ \vdots & \ddots & \ddots \\ \vdots & & \ddots \\ & & & 1 \end{bmatrix}.$$

Sind alle $\varepsilon_{ik}=1$, so ist der gewählte Basissatz orthonormiert, alle Eigenwerte λ_i von S sind 1. Sind alle $\varepsilon_{ik}=0$, so sind alle Basisfunktionen linear abhängig, $M-1$ Eigenwerte sind Null, ein Eigenwert hat den Betrag M (Abb. 1).

Durch kleine numerische Ungenauigkeiten der λ_i können bei der Bildung der

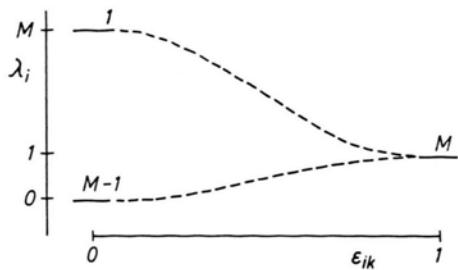


Abb. 1. Spektrum der Überlappungsmatrix S .

$$q(r) = 2 \cdot \sum_{i=1}^{n/2} \lambda_i c_{ri}^2$$

größere Fehler entstehen, weil sehr kleine Zahlen mit sehr großen Zahlen multipliziert werden.

Numerisch genauer und methodisch vielleicht mehr vertretbar für gleichatomare Bindungen als die Coulson-Population Analysis ist die Mulliken-Population Analysis, bei der die Ladungen gerechter verteilt sind als bei der Coulsongschen Ladungsaufteilung auf die Atome. Numerisch genauer ist die Mulliken-Population Analysis, weil die aus SCF-Rechnungen erhaltene Dichtematrix in ihren Diagonalelementen direkt die net atomic charges enthält, während die gross atomic charges erst nach anschließender Multiplikation mit S erhalten werden.

Herrn Prof. Dr. H. PREUSS danke ich für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Anisotrope ^{195}Pt -KMR-Verschiebungen des kristallinen K_2PtCl_4

H. J. KELLER und H. H. RUPP

Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **25 a**, 312–313 [1970]; eingegangen am 17. Januar 1970)

Die chemischen Verschiebungen der Kernresonanzsignale von Metallkomplexen enthalten wesentliche Aussagen über deren elektronische Struktur. Besonders große Verschiebungen sind wegen der ausgedehnten Elektronenbahnfunktionen für die Zentralmetallkerne der Übergangselemente zu erwarten und auch gefunden worden¹. Die Ergebnisse von ^{59}Co - bzw. ^{55}Mn -KMR-Messungen in Lösung lieferten z. B. wichtige Beiträge

Sonderdruckanforderungen an Wissensch.-Rat Dr. H. J. KELLER, Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

¹ W. G. PROCTOR u. F. C. YU, Phys. Rev. **81**, 20 [1951].

² R. FREEMAN, G. R. MURRAY u. R. E. RICHARDS, Proc. Roy. Soc. London A **242**, 455 [1957].

³ E. A. C. LUCKEN, K. NOAK u. D. F. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (A) **1967**, 148.

⁴ F. CALDERAZZO, E. A. LUCKEN u. D. F. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (A) **1967**, 154.

⁵ N. BLOEMBERGEN u. T. J. ROWLAND, Acta Met. **1**, 739 [1953].

zur Kenntnis der Bindungsverhältnisse in verschiedenen Kobalt- bzw. Mangan-Komplexen^{2–4}. Zusätzliche Informationen erbrachten Angaben über die Anisotropie der Verschiebungen polykristalliner Proben^{5–7}. Untersuchungen an Einkristallen liefern naturgemäß die übersichtlichsten Ergebnisse^{8–10}.

Die ^{195}Pt -KMR-Messungen erfolgten im Rahmen der Untersuchung von Verbindungen mit linearen Metall-Metall-Ketten, wie sie z. B. im grünen Magnusschen Salz, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ¹¹ oder in den seit langem bekannten „kupferfarbenen“ Platinverbindungen vorkommen. Die Metall-Metall-Wechselwirkungen verursachen verkürzte Platin-Platin-Abstände, die bei den letztgenannten Komplexen mit Werten bis herab zu $2,80 \text{ \AA}$ ¹² annähernd dem Pt-Pt-Abstand in metallischem Platin ($2,78 \text{ \AA}$)¹³ entsprechen.

⁶ J. L. RAGLE, J. Chem. Phys. **35**, 753 [1961].

⁷ J. F. BAUGHER, P. C. TAYLOR, T. OJA u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. **50**, 4914 [1969].

⁸ P. C. LAUTERBUR, Phys. Rev. Letters **1**, 343 [1958].

⁹ S. O. GORNOSTANSKY u. C. V. STAGER, J. Chem. Phys. **46**, 4959 [1967].

¹⁰ H. W. SPIESS, H. HAAS u. H. HARTMANN, J. Chem. Phys. **50**, 3057 [1969].

¹¹ S. YAMADA, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1579 [1951].

¹² K. KROGMANN, Angew. Chem. **81**, 10 [1969].

¹³ E. A. OWEN u. E. L. YATES, Phil. Mag. [7] **15**, 477 [1933].

Allgemein zeigen die mit Kolumnarstruktur kristallierenden Komplexe im festen Zustand stark anisotrope physikalische Eigenschaften^{11, 14, 15} und sicher auch anisotrope KMR-Verschiebungen für die Kerne der Zentralmetallionen. Die Anisotropie dieser Verschiebungen sollte mit der Stärke einer möglichen Metall-Metall-Wechselwirkung variieren.

Als Ausgangspunkt diente das gut kristallisierbare Dikaliumtetrachloro-platinat(II), das eine Kolumnarstruktur mit tetragonaler Symmetrie besitzt. Der Platin-Platin-Abstand von 4,13 Å im Kristallgitter¹⁶ schließt eine merkliche Wechselwirkung zwischen den Zentralionen benachbarter Komplexeinheiten aus. Die von dieser Substanz gemessenen Verschiebungstensoren sind somit weitgehend unabhängig von Einflüssen, die aus einer Metall-Metall-Wechselwirkung resultieren.

Das ¹⁹⁵Pt-Signal einer wäßrigen Lösung von K₂PtCl₄ zeigte ein Signal bei +1,65‰ (= σ_{isotrop}) relativ zur Referenzsubstanz H₂PtCl₆. An Einkristallen wurde bei paralleler Einstellung der kristallographischen *c*-Achse zum Magnetfeld ein Wert von $\sigma_{||} = -5,08\%$ bei senkrechter Einstellung von $\sigma_{\perp} = 5,04\%$ (gegenüber H₂PtCl₆) gefunden.

Im Falle tetragonaler Symmetrie gilt

$$\sigma_{\text{iso}} = 1/3 (\sigma_{||} + 2 \sigma_{\perp}). \quad (1)$$

Durch Einsetzen der experimentellen $\sigma_{||}$ - und σ_{\perp} -Werte in Gl. (1) ergibt sich σ_{iso} zu 1,67‰ in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert von 1,65‰.

Die KMR-Signale von Komplexen mit tetragonaler Symmetrie sollten in polykristalliner Form die in Abb. 1 schematisch dargestellte Linienform zeigen^{7, 17}.

Von polykristallinen Proben von K₂PtCl₄ konnte wegen der geringen Empfindlichkeit der ¹⁹⁵Pt-Resonanz nur die intensivere, σ_{\perp} -entsprechende Schulter dieser Absorption beobachtet werden. Der andere Hauptachsenwert des Verschiebungstensors läßt sich aus Gl. (1) berechnen. Das Ion PtCl₆²⁻ mit O_h-Symmetrie zeigt dagegen keine anisotropen ¹⁹⁵Pt-Verschiebungen, so daß die Resonanzen von polykristallinen bzw. gelösten Proben an der gleichen Stelle auftreten.

¹⁴ J. R. MILLER, J. Chem. Soc. **1965**, 713.

¹⁵ H. P. FRITZ u. H. J. KELLER, Z. Naturforsch. **20 b**, 1145 [1965].

¹⁶ R. G. DICKINSON, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2404 [1922].

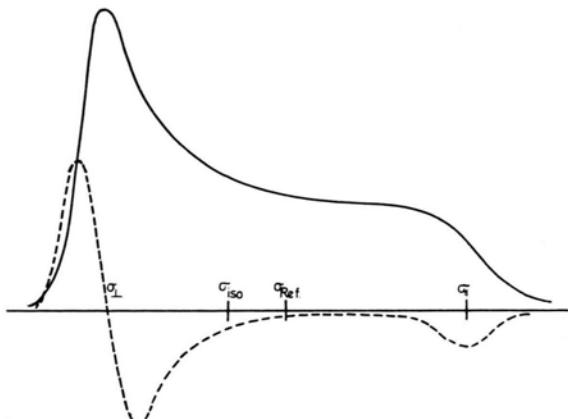


Abb. 1. Schematische KMR-Linienform eines polykristallinen Komplexes mit tetragonaler Symmetrie.
— (Absorption); - - - (Dispersion).

Die besonders anisotropen ¹⁹⁵Pt-Verschiebungen für die „kupferfarbenen“ Platinverbindungen mit „mittleren“ Oxydationszahlen, deren $\sigma_{||}$ -Wert in der Größenordnung des Knight-shifts im Platinmetall ($|\sigma| = -35\,000 \text{--} 40\,000 \text{ ppm}$)¹⁸ fallen sollte, konnten von polykristallinen Proben bisher nicht erhalten werden. Einkristallmessungen an diesen Komplexen sind z. Zt. in Vorbereitung.

Die Messungen erfolgten mit einem Varian Vf 16-Breitlinien-KMR-Spektrometer, das mit einem „lock in“-Verstärker (Modell H 128) der Firma PAR ausgestattet ist. Mit einer Varian V-4210 A „Variable Frequency Unit“ wurde bei den Senderfrequenzen 11,12 bzw. 7,3 MHz gemessen. Das Magnetfeld wurde mit 21 Hz moduliert. Die genaue Signallage wurde mit einem Kernresonanz-Magnetfeldmesser der Firma AEG bestimmt.

Herrn Prof. Dr. H. P. FRITZ sind wir für die Überlassung des Spektrometers besonders dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung, die diese Arbeiten ermöglichte.

¹⁷ E. L. COCHRAN, F. J. ARIAN u. V. A. BOWERS, J. Chem. Phys. **34**, 1161 [1961].

¹⁸ L. E. DRAIN, J. Phys. Chem. Sol. **24**, 379 [1963].