

# Eine Berechnung des $^5\Sigma_u^-$ -Zustands des $B_2$ -Moleküls

B. KOCKEL

Institut für Theoretische Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 25 a, 595—598 [1970] ; eingegangen am 17. Februar 1970)

Der  $^5\Sigma_u^-$ -Zustand des  $B_2$ -Moleküls wird berechnet durch Überlagerung von 25 Konfigurationen, die vier K-Schalen-Elektronen und aus den beiden L-Schalen vier  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Elektronen enthalten.

Mit Slaterschen Atomfunktionen wurde der  $^5\Sigma_u^-$ -Zustand des  $B_2$ -Moleküls berechnet. Die Parameter  $k_0 = 4,68$ ,  $k = 1,17$ ,  $kR = 4$ ,  $R = 3,319$  at. Einh. wurden so gewählt, daß eine vorliegende Integraltafel<sup>1</sup> benutzt werden konnte und ihre Werte nicht allzu weit von den optimalen Werten

$$k_0 = 4,68 \quad k = 1,37, \quad R = 3,003 \text{ at. Einh.}$$

entfernt waren. Als Atomfunktionen wurden

$$\bar{s}_0 = \frac{k_0^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-k_0 r},$$

$$\bar{s} = 1,01611 \frac{k^{5/2}}{\sqrt{3\pi}} r e^{-kr} - 0,18022 \frac{k_0^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-k_0 r},$$

(orthogonal zu  $\bar{s}_0$ ),

$$\bar{z} = \frac{k^{5/2}}{\sqrt{\pi}} z e^{-kr}, \quad \bar{x} = \frac{k^{5/2}}{\sqrt{\pi}} x e^{-kr}, \quad \bar{y} = \frac{k^{5/2}}{\sqrt{\pi}} y e^{-kr}$$

benutzt und aus ihnen orthonormierte Molekülfunktionen (ohne Querstrich) gebildet:

$$\begin{aligned} s_0 &= \bar{s}_0 - 0,00001 \bar{s}_0', \\ s &= 1,09344 \bar{s} - 0,26399 \bar{s}' + 0,01149 \bar{s}_0 - 0,04759 \bar{s}_0', \\ z &= 1,34755 \bar{z} - 0,42822 \bar{z}' + 0,58444 \bar{s} - 0,85955 \bar{s}' \\ &\quad + 0,06862 \bar{s}_0 - 0,12372 \bar{s}_0', \\ x &= 1,03287 \bar{x} + 0,15137 \bar{x}' \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

(Die  $x', y', z'$ -Achsen liegen gegenläufig zu den  $x, y, z$ -Achsen, deshalb das + -Zeichen in der Beziehung für  $x$ .) In Abb. 1 sind die  $s$ - und die  $z$ -Funktionen über der Molekülachse aufgetragen. Man erkennt, wie stark die Orthonormierung die Funktionen verändert. Für die Zustandsfunktion des Moleküls wurde eine Überlagerung aller Konfigurationen gewählt, die vier K-Schalen-Elektronen und zwei  $\pi$ -Elektronen enthalten. Man findet diese 25 Konfigurationen in der folgenden Tabelle, in der 1. die K-Elektronen nicht mit eingetragen sind, 2. ein weiterer Normierungsfaktor  $1/\sqrt{10!}$  unterdrückt und 3. die Operatoren  $P$  = Spiegelung an der Molekül-

<sup>1</sup> Diese Tafel erzwang  $k_0/k = 4$  und  $kR$  = ganzzahlig.

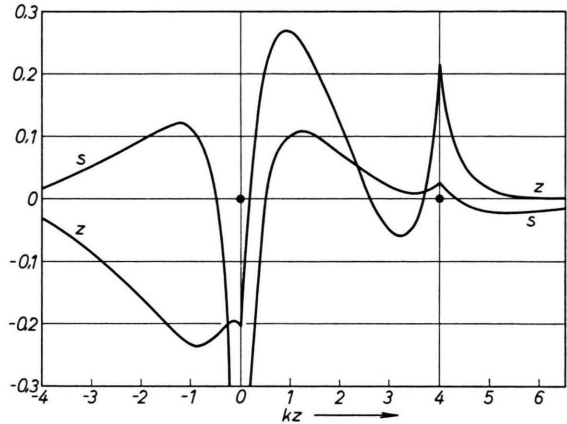


Abb. 1. Die Werte der  $s$ - und  $z$ -Funktion auf der Kernverbindungsline. ● = Lage der Kerne. Das fehlende Minimum der  $s$ -Funktion liegt bei  $-0,84$ . Ordinatenwerte in  $(a_{\text{Bohr}})^{-3/2}$ .

mitte und  $D$  = Drehung um  $90^\circ$  um die Molekülachse benutzt werden. Die Zahlenspalten enthalten die durch Lösung der Säkulargleichung gewonnenen optimalen Koeffizienten, und zwar einmal für die mit den orthonormierten Funktionen  $s_0$  bis  $y'$  geschriebenen Konfigurationen und zweitens die Koeffizienten für den Fall, daß man die ursprünglichen, nicht durch Orthogonalisierung veränderten Funktionen  $\bar{s}_0$  bis  $\bar{y}'$  verwendet und die Funktionen  $\psi_1$  bis  $\psi_{25}$  durch ihre jeweiligen Normierungsfaktoren  $N$  normiert.

Bei Durchsicht der ersten Zahlenspalte erkennt man, daß alle die Funktionen Koeffizienten vom Betrag  $< 0,1$  bekommen, die die Kombination  $z z'$  mit gleichem Spin enthalten mit einer einzigen Ausnahme, der Funktion Nr. 8, die wenigstens die der Bindungsvorstellung entsprechende Kombination  $s, s'$  mit ungleichen Spins enthält. Den größten Koeffizienten hat die Konfiguration  $\psi_7$ ; das ist diejenige, die man für einen  $^5\Sigma_u^-$ -Zustand auf Grund der Valenzbindungsvorstellung zuerst aufschreiben würde (so viel wie möglich  $2s$ -Elektronen, weil die getrennten Atome vier  $2s$ -Elektronen enthalten, und besser



$x$  und  $y'$  statt  $x$  und  $y$  für die  $\pi$ -Elektronen, weil dann deren Coulomb-Abstoßung geringer ist.) Die Summe der Koeffizientenquadrate in der ersten Zahlenspalte ist natürlich = 1. Es wäre aber falsch, aus dieser Spalte Summen von Koeffizientenquadraten zu entnehmen und diese als Maß für homöopolare, einfach- und zweifach-ionische Anteile zu deuten, weil durch die Orthogonalisierung jede der anscheinend homöopolaren Konfigurationen ionische Anteile und umgekehrt jede ionische Konfiguration auch homöopolare Anteile enthält.

Um bessere Werte für die homöopolaren und ionischen Anteile zu erhalten, wurde noch die zweite Zahlenspalte berechnet. Sie gehört zu aus den ursprünglichen Atomfunktionen gebildeten normierten Funktionen, in den ersten vier Zeilen der Tabelle angedeutet. Die so geschriebenen 25 Funktionen sind natürlich nicht zueinander orthogonal, und deshalb ist die Summe aller Koeffizientenquadrate auch nicht = 1, sondern 0,604. Trotzdem ist es besser, aus dieser Spalte Teilsummen von Koeffizientenquadraten zu entnehmen und so 85½% homöopolaren, 12½% einfach-ionischen und 1% zweifach-ionischen Anteil zu bestimmen.

Natürlich kann man gegenüber der Bedeutung dieser Prozentsätze skeptisch sein und sie als reine Rechengrößen ansehen, weil sie ja z. B. bei Berechnungen mit Molekülfunktionen nicht auftreten. Man darf aber auch umgekehrt sagen, daß sie recht anschaulich als kennzeichnende Größen für den Aufbau des Moleküls angesehen werden können, wenn man den Übergang von  $R = \infty$  zum experimentellen  $R$ -Wert diskutiert.

Der Energiewert für die durch die Koeffiziententabelle gegebene Überlagerung von Konfigurationen beträgt

$$E_{\text{gesamt}} = -49,0480 \text{ at. Einh.}$$

Der experimentelle Wert ist  $(2 \cdot 24,658 \text{ at. Einh.} + 3,6 \text{ eV}) = 49,448 \text{ atm. Einheiten}^2$ .

Man hat hier also trotz der noch ungünstigen Parameter ( $k=1,17$  statt 1,27) die fast immer erreichbare hochprozentige Übereinstimmung. Für die Bindungsenergie allein erhält man nur einen unbefriedigenden theoretischen Wert. Zwar kann man auch hier eine gute Übereinstimmung vortäuschen, indem man für zwei getrennte B-Atome nur deren Konfiguration  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2P_u$  mit dem Para-

meterpaar 4,68 und 1,17 benutzt. Da aber in den 25 Molekülkonfigurationen auch alle möglichen Ersetzungen von  $(2s)$ -Funktionen  $s$  und  $s'$  durch  $(2p)$ -Funktionen  $z$  und  $z'$  vorkommen, muß man konsequenterweise für die B-Atome die optimale Überlagerung von

$$(1s)^2(2s)^2 2p^2 P_u \quad \text{und} \quad (1s)^2(2p)^3 {}^2 P_u$$

benutzen und erhält dann

$$\begin{aligned} \text{Energie zweier B-Atome} &= -49,0204 \text{ at. Einh.} \\ \text{berechnete Bindungsenergie} &= 0,0276 \text{ at. Einh.} \\ &= 0,75 \text{ eV.} \end{aligned}$$

Ein wesentlich günstigeres Resultat ist auch durch bessere Parameterwerte nicht zu erwarten. Zum Beispiel verwenden PADGETT und GRIFFING<sup>3</sup> in einer Molekülfunktionen benutzenden Berechnung

$$k_0 = 4,7; \quad k = 1,3.$$

Sie erhalten eine Molekülenergie von  $-49,063 \text{ at. Einh.}$  Zwei B-Atome haben bei diesen Parametern eine Energie von  $-49,059 \text{ at. Einh.}$ , woraus eine Bindungsenergie von 0,11 eV folgt.

Es ist nicht sehr wahrscheinlich, daß eine wesentliche Verbesserung der berechneten Bindungsenergie durch Wahl besserer Parameter oder durch Wahl

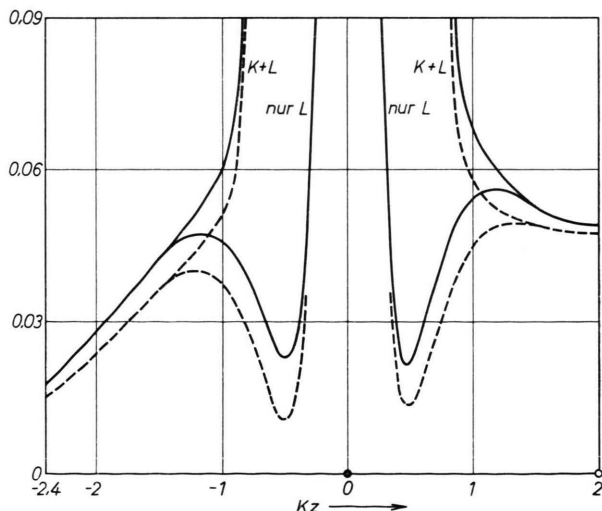


Abb. 2. Die Elektronendichte auf der Kernverbindungsline. ● = einer der beiden Kerne, ○ = Molekülmitte. Ausgezogene Kurven: Dichte für den berechneten Molekülzustand. Gestrichelte Kurven: Überlagerung der Dichten zweier übereinander geschobener „mittlerer“ B-Atome. Ordinatenwerte in  $(a_{\text{Bohr}})^{-3}$ .

<sup>2</sup> Die Bindungsenergie 3,4 eV ist noch unsicher. Vgl. G. HERZBERG, *Molecular Spectra*, New York 1964.

<sup>3</sup> A. A. PADGETT u. V. GRIFFING, *J. Chem. Phys.* **30**, 1286 [1956].

Nr.	Konfigurationen (Slater-Determinanten) bei Verwendung voll orthogonalisierter Funktionen und zugehörige Koeffizienten		Konfigurationen (Slater-Determinanten) bei Schreibweise mit Atomfunktionen mit zugehörigen Koeffizienten	
1	$(1/\sqrt{2})(1-P)  s s' z x' y' \cdot s $	0,37372	homöop.	$N_1(1-P)  s s' z x' y' \cdot s $ 0,35753
2	$(1/\sqrt{2})(1-P)  s s' z x' y' \cdot z $	0,12784	polar	$N_2(1-P)  s s' z x' y' \cdot z $ 0,12191
3	$(1/\sqrt{2})(1-P)  s z z' x' y' \cdot z $	0,02773		$N_3(1-P)  s z z' x' y' \cdot z $ 0,02874
4	$(1/\sqrt{2})(1-P)  s z z' x' y' \cdot s $	0,06100		$N_4(1-P)  s z z' x' y' \cdot s $ 0,05682
5	$\frac{1}{2}(1-P)(1+D)  s s' z z' x \cdot y' $	-0,03500		usw., also alle -0,12613
6	$\frac{1}{2}(1-P)(1+D)  s s' z x y' \cdot z' $	-0,21971		links stehenden Funk-
7	$\frac{1}{2}(1-P)(1+D)  s s' z x y' \cdot s' $	-0,55041		tionen mit neuem Nor-
8	$\frac{1}{2}(1-P)(1+D)  s z z' x y' \cdot s' $	-0,11989		mierungsfaktor und
9	$\frac{1}{2}(1-P)(1+D)  s z z' x y' \cdot z' $	-0,07502		Querstrichen versehen -0,13197
10	$\frac{1}{2}(1-P)(1+D)  s s' z x y' \cdot s $	-0,46959	einfach	-0,06778
11	$\frac{1}{2}(1-P)(1+D)  s s' z x y' \cdot z $	-0,18077	ionisch	-0,03456
12	$\frac{1}{2}(1-P)(1+D)  s z z' x y' \cdot s $	-0,08974		0,00977
13	$\frac{1}{2}(1-P)(1+D)  s z z' x y' \cdot z $	-0,03849		0,00216
14	$(1/\sqrt{2})(1-P)  s s' z x y \cdot s' $	0,29941		0,19725
15	$(1/\sqrt{2})(1-P)  s s' z' x y \cdot s $	0,24759		0,09609
16	$(1/\sqrt{2})(1-P)  s z z' x y \cdot z' $	0,03813		0,05767
17	$(1/\sqrt{2})(1-P)  s' z z' x y \cdot z $	0,03041		0,03236
18	siehe unten	-0,01666		-0,05909
19	siehe unten	-0,00549		-0,05019
20	$\frac{1}{2}(1-P) \{  s s' z x y \cdot z'  +  s s' z' x y \cdot z  \}$	0,13653		0,07124
21	$\frac{1}{2}(1-P) \{  s z z' x y \cdot s'  +  s' z z' x y \cdot s  \}$	0,08243		0,08093
22	$(1/\sqrt{2})(1-P)  s s' z x y \cdot s $	0,14837	zweifach	-0,08046
23	$(1/\sqrt{2})(1-P)  s s' z x y \cdot z $	0,04772	ionisch	-0,04505
24	$(1/\sqrt{2})(1-P)  s z z' x y \cdot s $	0,02985		-0,04214
25	$(1/\sqrt{2})(1-P)  s z z' x y \cdot z $	0,00915		-0,02380

Funktion Nr. 18:  $\frac{1}{2\sqrt{6}}(1-P) \{ 2(1-D) |s s' z z' x \cdot y| - |s s' z x y \cdot z'| + |s s' z' x y \cdot z| - |s z z' x y \cdot s'| + |s' z z' x y \cdot s| \}$

Funktion Nr. 19:  $\frac{1}{2\sqrt{2}}(1-P) \{ |s s' z x y \cdot z'| - |s s' z' x y \cdot z| - |s z z' x y \cdot s'| + |s' z z' x y \cdot s| \}$

Tab. 1.

verschiedener Parameter  $k_1, k_2, k_3$  für 2s-, 2p $\sigma$ - und 2p $\pi$ -Elektronen erreichbar ist. Dagegen läßt eine Änderung des  $R$ -Wertes auf den experimentellen Wert  $R=3$  at. Einh. nach Abb. 2 und Tafel II der Arbeit von BENDER und DAVIDSON<sup>4</sup> noch eine Verbesserung von etwa 7000 cm<sup>-1</sup> oder 0,8 bis 0,9 eV erhoffen. Deshalb ist eine Berechnung mit verbesserten Parameterwerten  $k_0=4,68$ ;  $k=1,27$ ;  $R=3$ , eventueller Wahl verschiedener  $k$  noch mit Computer-Einsatz geplant, wobei auch ein Vergleich des  $^5\Sigma_u^-$ -Zustands mit dem  $^3\Sigma_g^-$ -Zustand durchgeführt werden soll.

In Abb. 2 ist die Elektronendichte auf der Molekülachse gezeichnet. Die ausgezogenen Kurven stel-

len die Dichte für die Molekülfunktion der Tab. 1 dar; dabei gibt die untere Kurve nur den Anteil der L-Schalen-Elektronen, die obere Kurve die Dichte einschließlich der K-Schalen-Elektronen. Zum Vergleich zeigen die beiden gestrichelten Kurven die Dichten, die sich ergeben, wenn man einfach die Elektronendichte zweier B-Atome übereinanderschiebt. Da es für dieses Übereinanderschieben neun Möglichkeiten gibt je nachdem, ob die p-Elektronen der Atome  $x$ -,  $y$ - oder  $z$ -Elektronen sind, wurde das Mittel dieser 9 Fälle gewählt. Vergleicht man die Abb. 2 mit einer analogen für das Li<sub>2</sub>-Molekül<sup>5</sup>, so findet man drei deutliche Unterschiede. Erstens fehlt beim B<sub>2</sub> das Plateau fast konstanter Dichte um die

<sup>4</sup> C. F. BENDER u. E. R. DAVIDSON, J Chem. Phys. **46**, 3313 [1967].

<sup>5</sup> B. KOCKEL u. N. GRÜN, Z. Naturforsch. **24a**, 731 [1969], Abb. 3.

Molekülmitte herum, das beim  $\text{Li}_2$  vorhanden ist, zweitens ist der relative Unterschied der Kurven geringer als bei  $\text{Li}_2$  und drittens liegt die ausgezogene Molekülkurve auch außerhalb der Kerne (links in der Abb.) über der gestrichelten Kurve für die über-

einander geschobenen Atomdichten. Der Grund dafür ist natürlich einfach der, daß die Molekülfunktion mehr  $z$ -Anteil enthält als die für die gestrichelten Kurven gewählte Überlagerung „mittlerer“ B-Atome.

## Ein Verfahren zur Berechnung der Elektronen-Populationen in großen Molekülen unter Berücksichtigung aller Elektronen

R. JANOSCHEK

Institut für Theoretische Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **25 a**, 598—601 [1970]; eingegangen am 7. März 1970)

Es wird gezeigt, daß bei Verwendung eines minimalen Basissatzes schon allein aus der Diagonalisierung der Überlappungsmatrix des Basissatzes exakt die gleichen Daten für die Population Analysis resultieren wie bei vorangegangener SCF-Prozedur.

Daraus folgt, daß die zur Berechnung der Elektronen-Population eines Moleküls nötige Rechenzeit auf einen kleinen Bruchteil der Rechenzeit für SCF-Rechnungen gesunken ist und daß die maximale berechenbare Anzahl der Elektronen um ein Vielfaches gestiegen ist. Dieses Verfahren ist für Slater-Funktionen als Basis ebenso brauchbar wie für Gauß-Orbitale.

Unter den ab-initio-Verfahren für Molekülberechnungen gibt es zwei Modifikationen, die sich in letzter Zeit für die Berechnung größerer Moleküle als besonders geeignet erwiesen haben:

1. Einmal das Verfahren von FROST (FSGO-Methode)<sup>1</sup>, welches Ähnlichkeit mit der Valenzstrukturmethode hat. Zur Darstellung der Wellenfunktion wird hier eine Determinante benutzt, wobei jedes Elektronenpaar durch eine sphärische Gauß-Funktion beschrieben wird (Darstellung abgeschlossener Schalen), deren nicht-lineare Parameter durch Energievariation bestimmt werden. Dieses Vorgehen ist mit einem Spezialfall des KGO-Verfahrens identisch, welches schon früher vorgeschlagen wurde<sup>2</sup>. Neuerdings wurden auch zwei sphärische Gauß-Funktionen als Linearkombination zur Darstellung von Elektronenpaaren herangezogen<sup>3</sup>.

2. Zum anderen benutzt PREUSS zur Berechnung großer Moleküle das SCF-MO-P(LCGO)-Verfahren<sup>4</sup>, welches zur Berechnung eines Moleküls mit  $n$  Elektronen von  $M = n/2 + n'$  sphärischen Gauß-Funktionen ausgeht, wobei  $n'$  je nach Molekültyp möglichst klein gehalten wird (primitiver LCGO-Ansatz).

Im Falle  $M = n/2$  sind die Wellenfunktionen von 1. und 2. identisch, weil sich beide Darstellungen dann nur durch eine unitäre Transformation unterscheiden.

Das Verfahren von Frost hat den Vorteil, daß es im Vergleich zum SCF-Verfahren keinerlei Konvergenzschwierigkeiten der SCF-Iterationen kennt. Ein Vorteil des SCF-MO-P(LCGO)-Verfahrens gegenüber der FSGO-Methode liegt unter anderem noch in der Möglichkeit einer qualitativen Diskussion der Elektronenladungsverteilung im Rahmen der „Population Analysis“ nach COULSON oder MULLIKEN<sup>5, 6</sup>.

Im folgenden sollen die Formeln für die beiden Versionen der Population Analysis aufgeführt werden, mit deren Hilfe im Anschluß an MO-Rechnungen die Elektronenladungsverteilung qualitativ dargestellt werden kann.

Für die Molekülorbitale (MO) gilt

$$\varphi = \chi C \quad (1)$$

oder

$$\varphi_j = \sum_{r=1}^M c_{rj} \chi_r,$$

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

<sup>1</sup> A. A. FROST, J. Chem. Phys. **47**, 3707, 3714 [1967]; J. Phys. Chem. **72**, 1289 [1968]. — A. A. FROST u. R. A. ROUSE, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1965 [1968].

<sup>2</sup> H. PREUSS, Mol. Phys. **8**, 157 [1964].

<sup>3</sup> R. A. ROUSE u. A. A. FROST, J. Chem. Phys. **50**, 1705 [1969].

<sup>4</sup> H. PREUSS, Internat. J. Quantum Chem. **2**, 651 [1968]. — Z. Naturforsch. **25 a**, 161 [1970].

<sup>5</sup> B. H. CHIRGWIN u. C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc. London A **201**, 197 [1950].

<sup>6</sup> R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1833 [1955].