

Molekülmitte herum, das beim Li_2 vorhanden ist, zweitens ist der relative Unterschied der Kurven geringer als bei 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)¹, 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 wurde². Neuerdings wurden auch zwei sphärische Gauß-Funktionen als Linearkombination zur Darstellung von Elektronenpaaren herangezogen³.

2. Zum anderen benutzt PREUSS zur Berechnung großer Moleküle das SCF-MO-P(LCGO)-Verfahren⁴, 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^{5, 6}.

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

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

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, Relenbergstraße 32.

¹ 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].

² H. PREUSS, Mol. Phys. **8**, 157 [1964].

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

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

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

⁶ R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **23**, 1833 [1955].



wobei φ ein Zeilenvektor ist, dessen Elemente die MO darstellen; χ ist der Zeilenvektor der M Basisfunktionen; die Matrix C enthält spaltenweise die z. B. aus dem SCF-MO-P(LCGO)-Verfahren resultierenden M Eigenvektoren. Aus einem Teil der Matrix C bildet Mulliken die "Net Atomic Population"

$$p_r = 2 \cdot \sum_{j=1}^{n/2} c_{rj}^2 \quad (2)$$

und die "Overlap Population"

$$p_{rs} = 4 \cdot \sum_{j=1}^{n/2} c_{rj} c_{sj} S_{rs} \quad (3)$$

Nach Coulson ergibt sich dagegen die "Gross Atomic Population" zu

$$q_r = 2 \cdot \sum_{s=1}^M \sum_{j=1}^{n/2} c_{rj} c_{sj} S_{rs} \quad (4)$$

wobei S_{rs} das Überlappingsintegral ($\chi_r \chi_s$) ist.

Der Grundgedanke des hier vorgeschlagenen und durch Beispiele erläuterten neuen Verfahrens zur Berechnung von Elektronen-Populationen beruht nun auf folgender Tatsache:

Wird die Elektronenverteilung in einem Molekül mit n Elektronen durch $M = n/2$ Basisfunktionen beschrieben, so lassen sich p_r , p_{rs} und q_r schon dadurch berechnen, indem man statt C die Eigenvektoren der Überlappungsmatrix S benutzt!

Zum Beweis geht man vom Säkularproblem der SCF-MO-Methode aus,

$$\sum_{s=1}^{n/2} (F_{rs} - \varepsilon \cdot S_{rs}) c_s = 0, \quad (5)$$

wobei F die Hartree-Fock-Matrix ist, welche nur für $M = n/2$ nicht von den c_s abhängt. Bei der Lösung des allgemeinen Säkularproblems wird zuerst die Überlappungsmatrix S diagonalisiert. Die bezüglich S orthonormierten Eigenvektoren stehen in den Spalten der Matrix D und es gilt

$$D^T S D = E, \quad (6)$$

wobei E die Einheitsmatrix ist. In einer weiteren unitären Transformation wird F diagonalisiert.

Wird jetzt noch die Invarianz von p_r , p_{rs} und q_r gegenüber unitären Transformationen gezeigt, so ist bewiesen, daß die aus C gebildeten Populationen auch aus D erhalten werden können.

Die Invarianz von p_r und p_{rs} hat schon SCHERR gezeigt⁷. Aus den Relationen

$$\begin{aligned} C^T S C &= E, \\ C C^T S C C^T &= C C^T, \\ S C C^T &= E, \\ C C^T &= S^{-1} \end{aligned} \quad (7)$$

folgt

$$\begin{aligned} p_r &= 2 S_{rr}^{-1}, \\ p_{rs} &= 4 S_{rs} S_{rs}^{-1}. \end{aligned} \quad (8)$$

Für $M = n/2$ kann also die Population Analysis nach Mulliken allein mit Hilfe der Überlappungsmatrix S und ihrer Inversen dargestellt werden.

Wegen

$$q_r = p_r + \frac{1}{2} \sum_{s \neq r}^{n/2} p_{rs} \quad (9)$$

ist auch q_r gegenüber unitären Transformationen invariant, wobei sich allerdings für $M = n/2$ alle q_r zu zwei ergeben⁸.

Die Vorteile, im Falle $M = n/2$ aus den Eigenvektoren der Überlappungsmatrix die Populationen zu berechnen, beruhen vor allem auf dem wesentlich geringeren numerischen Aufwand.

Es müssen keinerlei Energieintegrale ausgerechnet werden. Auf diese Weise können Ladungsverteilungen (im Rahmen der Elektronen-Populationen) von Molekülen mit über 200 Elektronen berechnet werden, was mit den bisherigen Methoden wegen Zeit- und Kapazitätsproblemen der Rechenmaschinen z. Zt. noch nicht möglich ist, wobei ohne besonderen Aufwand auch mit anderen Funktionen (z. B. Slater-Funktionen) als Basis gerechnet werden könnte.

Hier ist allerdings zu beachten, daß die zu verwendenden Funktionsbasen oder Teile von ihnen aus Energievariationen erhalten werden sollten, weil von ihnen die Brauchbarkeit der Populationen zu qualitativen Diskussionen abhängt.

Eine Erweiterung der Methode „Diagonalisierung der Überlappungsmatrix“ für $M > n/2$ ist leicht möglich, wenn man die im Grundzustand nicht besetzten MO bei der Bildung von p_r , p_{rs} , q_r unberücksichtigt läßt. Diese Erweiterung gestattet es, z. B. π -Elektronensysteme zu berechnen, da dort der Ausschluß von virtuellen Zuständen in vielen Fällen möglich ist, besonders, wenn es sich um gleichatomige Systeme handelt (Knotenregel). SCF-Rechnungen versagen hier zuweilen auf Grund von Konvergenzschwierigkeiten.

Für $M > n/2$ sind p_r , p_{rs} und q_r des SCF-Verfahrens und der hier beschriebenen Methode nicht mehr identisch. Beispiele für π -Elektronensysteme zeigten

⁷ C. W. SCHERR, J. Chem. Phys. **23**, 569 [1955].

⁸ R. JANOSCHEK, Z. Naturforsch. **25 a**, 311 [1970].

jedoch, daß im Rahmen einer qualitativen Ladungsverteilungsanalyse beide Methoden zu den gleichen Resultaten führen.

Die Frage, wie für $M = n/2 + n'$ bei wachsendem n' die nach der Erweiterung der Methode „Diagonalisierung der Überlappungsmatrix“ errechneten Erwartungswerte und Populationen von den mit SCF-Verfahren errechneten Größen abweichen, kann zur Zeit noch nicht vollständig beantwortet werden. Trotz dieser Abweichungen wird die Erweiterung des hier beschriebenen Verfahrens für kleine n' (da für $n' = 0$ die Invarianz von p_r , p_{rs} und q_r gilt) zur Diskussion der Elektronenpopulationen bezüglich der Ladungsverteilung herangezogen werden können.

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß die Wechselwirkungen von Teilelektronensystemen mit den übrigen Elektronen ($\sigma - \pi$ -Wechselwirkung) nach diesem Vorgehen nicht berücksichtigt werden, wenn die Funktionenbasis dieser Teilelektronensysteme orthogonal zu allen übrigen Funktionen ist.

Dieselbe Eigenschaft zeigt das SCF-Verfahren für $M = n/2$.

Beispiele

Vinylfluorid C_2H_3F

Zur Beschreibung der 24 Elektronen wurden 13 Gauß-Gruppen verwendet, deren nicht-lineare Parameter von Frost entnommen wurden¹. Zur Beschreibung der 20 σ -Elektronen wurden 10 Gauß-Gruppen verwendet (minimaler Basissatz). Das bedeutet, daß die Population Analysis identisch mit der aus SCF-MO-Rechnungen ist.

Für die vier π -Elektronen wurden drei Gauß-Gruppen verwendet, so daß die errechnete Ladungsverteilung von den SCF-MO-Ergebnissen geringfügig abweichen wird, wie Tab. 1 zeigt.

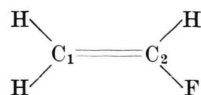


Abb. 1. Vinylfluorid.

(S-DIAG) steht als Abkürzung des in dieser Arbeit beschriebenen Verfahrens.

Die Tabellen 1 zeigen, daß die Verfahren SCF-MO und S-DIAG qualitativ die gleiche Elektronenverteilung liefern, nämlich einen Elektronenmangel am F und eine Polarisierung der C=B-Bindung⁹.

p_r	C_1	C_2	F
(SCF-MO)	1.15	0.65	2.02
(S-DIAG)	1.00	0.73	1.75

Tab. 1 a. Net atomic population der π -Elektronen von C_2H_3F .

q_r	C_1	C_2	F
(SCF-MO)	1.31	0.81	1.88
(S-DIAG)	1.21	0.99	1.80

Tab. 1 b. Gross atomic population der π -Elektronen von C_2H_3F .

Phenylfluorid C_6H_5F

Dieses Molekül wurde wiederholt mit der SCF-MO-LCGO-Methode versucht. Nur in einem Falle konnte eine Konvergenz der SCF-Iterationen erzielt werden. In die folgenden Tabellen wurde auch eine Population Analysis der σ -Elektronen aufgenommen. Die 42 σ -Elektronen wurden wieder mit einem minimalen Basissatz dargestellt, während für die acht π -Elektronen sieben Gauß-Gruppen verwendet wurden.

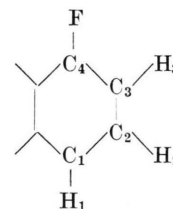


Abb. 2. Phenylfluorid.

Die Rechenzeit auf der Maschine TR 4 (Telefunken) betrug zwei Minuten.

Tabelle 2 a zeigt wieder, daß SCF-MO-Verfahren und S-DIAG-Verfahren beide qualitativ die gleiche π -Elektronenverteilung liefern, die auch mit den experimentellen Erfahrungen übereinstimmt. Die ortho-Position ist die reaktivste Stelle im Molekül, die meta-Position die reaktionsschwächste Stelle. Diese Aussage liefert auch die "Net Atomic Population" p_r . Die Tabellen 2 b und 5 zeigen, daß der

	C_1	C_2	C_3	C_4	F
p_r	0.82	0.73	0.83	0.70	1.74
q_r	1.07	1.00	1.08	0.99	1.79
	(1.09)	(0.97)	(1.13)	(0.89)	(1.82)

Tab. 2 a. Net atomic population und gross atomic population der π -Elektronen von C_6H_5F , SCF-MO-Werte in Klammern.

	$C_1 C_2$	$C_2 C_3$	$C_3 C_4$	$C_4 F$
p_{rs}	0.26	0.28	0.23	0.11
$R_{rs}[\text{\AA}]^{10}$	1.3955	1.3945	1.3965	1.3315

Tab. 2 b. Overlap population und Atomabstände.

	C_1	C_2	C_3	C_4
p_r	2.06755	2.06742	2.06667	2.06232

Tab. 3. Net atomic population der s-Funktionen der C-Atome.

	$C_1 C_2$	$C_2 C_3$	$C_3 C_4$
p_r	3.313	3.290	3.116

Tab. 4. Net atomic population der s-Funktionen der C—C-Bindungsmitte.

	H_1	H_2	H_3
p_r	2.631	2.629	2.631
$R_{C-H}[\text{\AA}]$	1.0800	1.0810	1.0803

Tab. 5. Net atomic population der s-Funktionen der C—H-Bindungen und Atomabstände.

Zusammenhang zwischen "Overlap Population" und Atomabstand richtig wiedergegeben wird. Die Tabellen 3 und 4 zeigen, daß der aromatische Ring durch das Fluoratom in den σ -Elektronen gleich-

mäßig polarisiert wird und daß im σ -Gerüst keine Alternanz-Effekte auftreten, wenn man von den H-Atomen absieht.

Zum Schluß soll noch das Spektrum der Überlappungsmatrix S betrachtet werden. Zur Darstellung der acht π -Elektronen des C_6H_5F wurden sieben Gauß-Gruppen benutzt. Demnach treten drei Orbitale auf, die bei der Berechnung der Ladungsverteilung unberücksichtigt bleiben müssen.

Da in dem hier beschriebenen Verfahren keine energetischen Kriterien vorliegen, müssen die nicht-gebundenen Orbitale mit Hilfe der Knotenregel erkannt werden. Die Sequenz der Eigenwerte der Überlappungsmatrix ist für die π -Orbitale die gleiche wie die der Eigenwerte der Hartree-Fock-Matrix.

Am Beispiel des Testosteron-Moleküls konnte gezeigt werden, daß die virtuellen antibindenden π -Orbitale der (C=C)- und (C=O)-Bindung, dargestellt als Eigenvektoren der Überlappungsmatrix, leicht identifiziert werden können, obwohl die Basisfunktionen zur Beschreibung der π -Elektronen nicht orthogonal auf benachbarten „ σ -Basisfunktionen“ sind. Die Rechenzeit für die 158 Elektronen des Testosteron-Moleküls betrug auf der CDC 6600-Maschine 27 Sekunden.

Herrn Prof. Dr. H. PREUSS bin ich für viele nützliche Diskussionen zu Dank verpflichtet.

S_i	1.635	1.296	1.256	0.990	0.698	0.667	0.459
E_i at. E.	— 0.426	— 0.299	— 0.163	— 0.112	0.365	0.405	0.647

Tab. 6. Eigenwerte der Überlappungsmatrix und der Hartree-Fock-Matrix für die π -Elektronen von C_6H_5F .

¹⁰ Tables of Interatomic Distances, Supplement, The Chemical Society, London 1965.

⁹ F. FRATEV, R. JANOSCHEK u. H. PREUSS, Internat. J. Quantum Chem. (im Druck).