

- ⁸ For reference see ¹, S. KOBAYASHI, J. Phys. Soc. Japan **11**, 609 [1956].
- ⁹ T. TIETZ, J. Chem. Phys. **22**, 2094 [1955]; Ann. Phys. **15**, 186 [1955].
- ¹⁰ For reference see ⁶.
- ¹¹ I. AMDUR, J. Chem. Phys. **17**, 844 [1949]. — I. AMDUR and A. L. HARKNESS, J. Chem. Phys. **22**, 664 [1954]. — I. AMDUR, J. E. JORDAN, and S. O. COLGATE, J. Chem. Phys. **34**, 1525 [1961]. — I. AMDUR and R. BERTRAND, J. Chem. Phys. **36**, 1078 [1962].
- ¹² For reference see J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS, and R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, Inc., New York 1954, Chaps. 1, 3, 12–14 and Reference ⁷.
- ¹³ P. E. PHILLIPSON, Phys. Rev. **125**, 1981 [1962].
- ¹⁴ H. W. BERRY, Phys. Rev. **75**, 913 [1949]; **99**, 553 [1955].
- ¹⁵ I. AMDUR and E. A. MASON, J. Chem. Phys. **23**, 415 [1955].
- ¹⁶ W. E. BLEICK and J. E. MAYER, J. Chem. Phys. **2**, 252 [1934].
- ¹⁷ S. C. SAXENA, J. G. KELLEY, and W. W. WATSON, Phys. Fluids **4**, 1216 [1961].
- ¹⁸ For reference see ¹⁴.
- ¹⁹ I. AMDUR, D. E. DAVENPORT, and M. C. KELLS, J. Chem. Phys. **18**, 525 [1950]. — I. AMDUR and A. MASON, J. Chem. Phys. **22**, 670 [1954]. — I. AMDUR and R. BERTRAND see Ref. ⁷.
- ²⁰ P. K. CHAKRABORTI, Indian J. Phys. **35**, 1417 [1961].
- ²¹ M. KUNIMUNE, Progr. Theor. Phys. (Kyoto) **5**, 412 [1950].
- ²² See Ref. ¹⁷ and Ref. ⁷.
- ²³ K. E. GREW and J. N. MUNDY, Phys. Fluids **4**, 1325 [1961].

Ab-initio-Berechnung von Molekülen. II.

W. ULMER

Institut für Theoretische Physikalische Chemie der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1713—1716 [1972]; eingegangen am 14. August 1972)

Ab-initio-Calculation of Molecules. II.

By means of the FSGO-method calculations of the molecules CH_3NH_2 and CH_3OH have been performed. A recent method, proposed by Lim and Whitehead in 1967, which is very similar to the FSGO-method, has been applied to CO respectively CH_3NH_2 . A comparison with the exact SCF-theory has shown that the method of Lim and Whitehead can only be used for the calculation of ionization energies.

I. Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit wurden mit Hilfe der FSGO-Methode ^{1, 2} Bindungsverhältnisse und Geometrie zweiatomiger Moleküle untersucht. Dabei hat sich gezeigt, daß die Brauchbarkeit dieser Methode, in der ein minimaler Basisansatz von reinen Gauß-Funktionen vom Typ ³

$$\chi_p = (2 \eta_p / \pi)^{3/4} \exp\{-\eta_p (r - r_p)^2\} \quad (1)$$

verwendet wird, im wesentlichen auf diese Informationen beschränkt ist. Obwohl die erhaltene Gesamtenergie eines Moleküls ca. 15% vom HF-Limit entfernt ist, sind die Energieunterschiede bei der Darstellung von Bindungen beträchtlich, so daß eine eindeutige Aussage darüber möglich ist, ob eine Doppelbindung oder Dreifachbindung energetisch günstiger ist. Dasselbe gilt auch für die Geometrie eines Moleküls und, wie von JANOSCHEK ⁴ gezeigt werden konnte, für die Elektronendichten an den einzelnen Atomrumpfen.

Wie in der vorangegangenen Arbeit auch gezeigt wurde, erlaubt die FSGO-Methode eine besonders anschauliche Darstellung der Bindungsverhältnisse eines Moleküls, denn dieses mit Minimalbasis arbei-

tende quantenmechanische Näherungsverfahren liefert dasselbe Modell von der chemischen Bindung, wie es dem Chemiker von der Formelsprache her gewohnt ist. Die Tatsache, daß durch die Verwendung einer minimalen Funktionsbasis auch die Rechenzeit klein gehalten werden kann und die Moleküle aus Atomrumpfen und Bindungsortitalen dargestellt werden können, hat die FSGO-Methode zu einem brauchbaren Ausgangspunkt zur Berechnung größerer Moleküle werden lassen, wenn man sich zuvor geeignete Informationen über die Parameter kleinerer Moleküle verschafft. In dieser Arbeit werden zunächst CH_3NH_2 und CH_3OH behandelt.

Die weiteren Vorteile der FSGO-Methode als Spezialfall eines HF-SCF-LCGO-Verfahrens ⁵ bestehen darin, daß sie keine SCF-Iterationen und damit auch keine Speicherungsproble der Vierzentrenintegrale kennt. Es wurde jedoch 1967 von LIM und WHITEHEAD ⁶ ein Verfahren angegeben, das auch bei einer Funktionsbasis $T > n$, wenn $2n$ = Zahl der Elektronen, ohne SCF-Iterationen auskommt und deshalb einer Methode, die mit Minimalbasis arbeitet, sehr ähnlich ist. Diese Autoren ⁶ gehen von Voraussetzungen aus, die in Abschnitt III kurz erläutert werden sollen, und die nur bei Minimalbasis erfüllt sind.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Bei Verwendung einer größeren Funktionsbasis können sie theoretisch nicht begründet werden. Zu diesem Zweck wurde die Funktionsbasis erweitert, und an den Beispielen von CO und CH_3NH_2 die Methode von Lim und Whitehead mit der exakten SCF-Rechnung verglichen.

II. Berechnung von CH_3NH_2 und CH_3OH mit der FSGO-Methode

Für kleine (zweiatomige) Moleküle kennt man seit längerer Zeit Verfahren, die wesentlich bessere Energiewerte liefern, als dies mit einer Minimalbasis überhaupt möglich ist, aber für die Berechnung größerer Moleküle der organischen Chemie infolge der langen Rechenzeiten nicht in Frage kommen. Deshalb sind die bisherigen Berechnungen von Molekülen mit der FSGO-Methode im Hinblick auf größere Systeme durchgeführt worden. Als Ausgangspunkt für die Moleküle CH_3NH_2 und CH_3OH dienen CH_4 , H_2O , CO und NH_3 . Beim CH_3NH_2 erwarten wir in 1. Ordnung eine starke Änderung desjenigen

Tab. 1. FSGO-Daten zu CH_3NH_2 (Energien und Abstände in at. E.).

A. Wellenfunktionen zu CH_4

X	Y	Z	η
1,0255	- 0,5908	- 0,62799	0,36774
- 1,0255	- 0,5908	- 0,62799	0,36774
0	1,1816	- 0,62799	0,36774
0	0	1,25589	0,36774
0	0	0	9,3019
1,7209	- 1,147	- 1,32715	

Die der ersten Zeile entsprechenden Kernkoordinaten lauten

1,7209 - 1,147 - 1,32715

B. Wellenfunktionen zu CH_3NH_2

$\pm 1,02552$	- 0,59085	- 0,6282	0,36772
0	1,184168	- 0,6282	0,36772
0	0	2,489626	0,05810
0	0	0	9,481
0	0	2,5282	13,0329
0	0	2,5125	0,36284
0	$\pm 0,53136$	3,26054	0,36286

Die der letzten Zeile entsprechenden Kernkoordinaten lauten:

0	$\pm 1,345$	4,4569
	FSGO	Experiment
Gesamtenergie:	- 79,533346	-
Ionisierung:	0,057213	-
Abstand $R_{\text{C}-\text{N}}$:	2,5282	2,485

Bindungssorbitals, das ursprünglich eine C – H-Bindung beim CH_4 darstellte und jetzt durch eine C – N-Bindung ersetzt wurde. Wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, ändert sich vor allem der Orbitalradius. Die übrigen Parameter sind noch nahezu identisch mit denjenigen, die zu CH_4 bzw. NH_3 gehören.

Die tiefste Gesamtenergie des CH_3NH_2 (Abb. 1) beträgt - 79,53346 at. E., der berechnete Gleichgewichtsabstand von 2,5282 at. E. ist somit nur um 1,5% größer als der experimentelle. Zur Berechnung

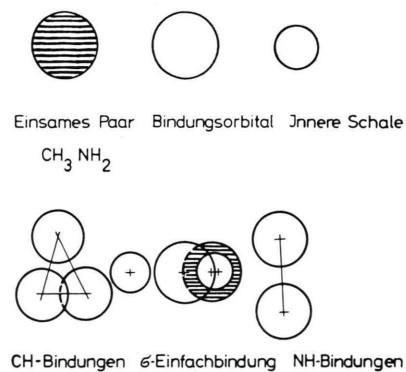


Abb. 1.

von sehr feinen Energieunterschieden scheint die FSGO-Methode nicht geeignet zu sein, da sich die Rotation von NH_2^- um die CN-Bindungssachse energetisch nicht bemerkbar macht. Da es sich beim $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ um eine σ -Einfachbindung handelt, benötigt man offenbar eine größere Funktionsbasis, um den gegenseitigen Einfluß der CH- und NH-Bindungen berechnen zu können.

Als Ausgangspunkt für CH_3OH (Abb. 2) verwendet man neben CH_4 , CO und H_2O . Dabei wurde eine CH-Bindung des Methan durch eine CO-Bin-

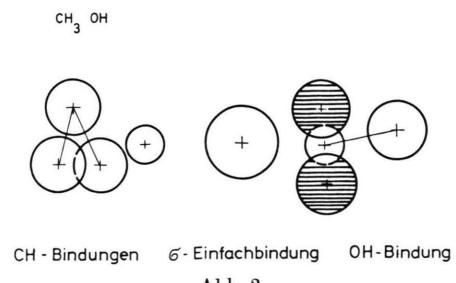


Abb. 2.

dung ersetzt. Im Gegensatz zum Molekül CO handelt es sich hier um eine σ -Einfachbindung. Ein Vergleich mit der $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung des CO kann deshalb nicht durchgeführt werden. Wie beim CH_3NH_2 ist auch beim CH_3OH die FSGO-Methode

nicht geeignet, Rotationspotentiale zu berechnen. Das Minimum der Gesamtenergie ergibt sich bei $E = -97,1325$ at. E. Der Gleichgewichtsabstand $R_{C-O} = 2,7$ at. E. weicht vom experimentell ermittelten ($R = 2,64$ at. E.) stärker ab als beim CH_3NH_2 .

Tab. 2. FSGO-Daten zu CH_3OH .A. Wellenfunktionen zu CH_3OH

X	Y	Z	η
1,8	0	0	0,5002
0	0	0	9,295
-0,4194	0	-1,1846	0,371
-0,4194	$\pm 1,0258$	0,5923	0,371
2,7	0	0	17,3602
2,7	$\pm 0,06$	0	0,564
2,88331	0	0,53232	0,58007

Die entsprechenden Kernkoordinaten lauten:

3,2893	0	1,7114	(H)
-0,6899	$\pm 1,6873$	0,9742	(H)
-0,6899	0	-1,9485	(H)
2,7	0	0	(O)
0	0	0	(C)

B. Resultate

Gesamtenergie:	- 97,13254	at. E
Ionisierungsgesnergie:	0,093395	at. E
Abstand R_{C-O} :	2,7	

III. Anwendung der Methode nach Lim und Whitehead und Vergleich mit SCF-Theorie

Es sollen zunächst kurz die Unterschiede der Methode von LIM und WHITEHEAD⁶ und der exakten HF-SCF-MO-Theorie erläutert werden. (Ausführlicher ist dies in der Publikation der obigen Autoren⁶ dargestellt.) Die Variation der Gesamtenergie eines Vielelektronensystems

$$\delta \int \Psi^* H \Psi d\tau_i = 0, \quad \int \Psi^* \Psi d\tau_i = 1 \quad (2)$$

führt zu der „Eigenwertgleichung“

$$F_{ij} c_{jl} = \varepsilon_l S_{ij} c_{jl}, \quad (3)$$

wenn man für den closed-shell-Fall eine einzige Slater-Determinante und die Molekül-Orbitale (MO) als Linearkombinationen von T Basisfunktionen χ_p ansetzt. Da F_{ij} über die Dichte-Matrix

$$P_{kl} = 2 \cdot \sum_{r=1}^n c_{kr}^* c_{lr} \quad (4)$$

selbst wieder von den Eigenvektoren abhängt, wird Gl. (3) im allgemeinen durch die Roothaan-Prozedur iterativ gelöst, sofern man sich nicht wie im vorigen

Abschnitt auf die Minimalbasis $T = n$ beschränkt, wo die Dichtematrix durch die inverse Überlappungsmatrix $P_{kl} = 2 \cdot S_{kl}^{-1}$ gegeben ist. Bei Verwendung eines Basisansatzes $T > n$ erhält man n besetzte MO's und $T - n$ virtuelle MO's. Wie auch die vorangegangene Arbeit¹ gezeigt hat, sind die Ionisationsenergien bei Minimalbasis sehr schlecht, und wir erhalten erst bei einer größeren Funktionsbasis eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Zahl der virtuellen MO's wird dadurch vergrößert. Die obigen Autoren⁶ gehen von dieser sehr oft bestätigten Erfahrungstatsache aus und gelangen zu der These, daß neben der Gesamtenergie E eines Moleküls auch die Summe aller Einteilchenenergien ε_i zu einem Minimum wird:

$$\text{Spur } \varepsilon_i = \text{Minimum.} \quad (5)$$

Diese zusätzliche Forderung ist bei Minimalbasis erfüllt, weil hier die Dichtematrix durch eine unitäre Transformation gegeben ist und es keine virtuelle MO's gibt. Die Forderung der obigen Autoren kann somit als theoretisch nicht begründbare Verallgemeinerung einer Methode mit Minimalbasis aufgefaßt werden (z. B. FSGO). Auf diese Weise entfällt auch bei der Methode von Lim und Whitehead die iterative Berechnung der Eigenvektoren c_{jl} . Es tritt dafür eine andere Schwierigkeit auf, nämlich die Lösung des Gleichungssystems

$$K_{ij} V_{jl} = \lambda_l S_{ij} V_{jl}. \quad (6)$$

Die Matrix-Elemente K_{ij} ergeben sich aus

$$K_{ij} = 2 \sum_{k=1}^T \sum_{l=1}^T S_{kl}^{-1} [(i j, k l) - \frac{1}{2} (i l, k j)]$$

und $(i j, k l)$ ist das Matrix-Element der Elektron-Elektron-Wechselwirkung:

$$(i j, k l) = \int \int dT_1 dT_2 \cdot \chi_i^*(1) \chi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(2) \chi_l(2).$$

Die Matrix V_{jl} unterscheidet sich von c_{jl} durch eine unitäre Transformation, so daß

$$P_{kl} = 2 \sum_{r=1}^n V_{kr}^* V_{lr} \quad (7)$$

gilt.

Für $T > n$ ist die Aussortierung in V (besetzt) und V (unbesetzt) ein Hauptproblem des Verfahrens. Die von den obigen Autoren⁶ angegebene Aussortungs-Prozedur hat wieder die tiefste Energie des Gesamtsystems als Kriterium für die Sortierung. Die dazu benötigte Rechenzeit war in den hier behandelten Beispielen mit reinen Gauß-Funktionen kürzer als für die SCF-Prozedur.

Die Autoren Lim und Whitehead hatten als Testrechnung unter Verwendung von Slater-Funktionen das Molekül cis-Butadien betrachtet, wobei sie ihre Methode mit der CNDO-Berechnung und einer ab-initio-Berechnung vergleichen konnten. Dabei ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der CNDO-Methode, während die Unterschiede zum ab-initio-Verfahren etwas größer waren. Da man jedoch bei semiempirischen Rechnungen nicht auf vereinfachte Behandlungen der Vierzentrenintegrale und deren Speicherung bzw. der SCF-Iterationen angewiesen ist, scheint eine weitere Untersuchung dieser Methode bei der ab-initio-Berechnung von Molekülen notwendig zu sein. Diese Methode muß deshalb trotz Einsparung von Rechenzeit bei größeren Systemen brauchbare Ergebnisse liefern, wenn sie zur ab-initio-Berechnung größerer Moleküle Verwendung finden soll, denn die „Eigenwertgleichung“ $F_{ij} c_{jl} = \varepsilon_l S_{ij} c_{jl}$ wird nicht exakt gelöst. Als Beispiele wurden CO und CH_3NH_2 gewählt. Als Funktionsbasis wurden in beiden Fällen 21 Gauß-Funktionen verwendet. Bekanntlich liegen beim CO die beiden π -Orbitale energetisch tiefer als das σ -Orbital. Dieses Resultat erhält man bereits mit der FSGO-Methode, und die exakte SCF-Theorie stimmt hier qualitativ mit der Methode von Lim und Whitehead überein. In Tab. 3 sind die wesentlichen Unterschiede zwischen SCF-Verfahren und dem Verfahren der Autoren⁶ angegeben. Die Differenzen in der Gesamtenergie sind beim CO (14 Elektronen) geringer als bei CH_3NH_2 (18 Elektronen). Die Ionisierungsenergie stimmt in beiden Fällen mit dem Experiment ohne SCF-Verfahren besser überein, was offenbar eine Folge der Forderung (5) ist. Die Übereinstimmung bei der Berechnung des Dipolmoments scheint in diesen beiden Fällen befriedigend zu sein (Tab. 3).

Somit kann man zusammenfassend über die Methode von Lim und Whitehead immerhin sagen, daß ihre Brauchbarkeit zur Gewinnung von Informationen über Moleküle auf die Ionisierungsenergie und das Dipolmoment beschränkt ist. Die Abweichungen hinsichtlich der Gesamtenergie sind bereits beträcht-

Tab. 3. Vergleich der Resultate bei CO und CH_3NH_2 zwischen SCF-Verfahren und der Methode nach Lim und Whitehead (ohne SCF) (Abstände und Energien in at. E.).

A. CO (Abstand $R_{\text{C}-\text{O}}$: 2,135)

	SCF	ohne SCF
Gesamtenergie:	— 108,74194	— 108,5436
Ionisationsenergie:	— 0,32287 (Exp.: + 0,5210)	— 0,3672
Dipolmoment (Debye):	0,1037 (Exp.: 0,12)	0,1302
Rechenzeit (CDC 6600):	90,73 sec	75,37 sec

B. CH_3NH_2 (Abstand $R_{\text{C}-\text{N}}$: 2,5282)

	SCF	ohne SCF
Gesamtenergie:	— 90,08258	— 89,2659
Ionisationsenergie:	— 0,17805	— 0,1839
Dipolmoment (Debye):	0,48162	0,4981
Rechenzeit (CDC 6600):	90,739 sec	75,396 sec

lich, wie aus Tab. 3 zu entnehmen ist, so daß die Methode bei der Bestimmung genauer Energieunterschiede wohl kaum in Frage kommt. Inzwischen konnte jedoch vom Autor⁷ gezeigt werden, daß die Verwendung von Integral-Transformationen ebenfalls zu einer Verallgemeinerung der FSGO-Methode führt, wobei das Problem der Speicherung der Vierzentrenintegrale und der SCF-Iterationen ohne die nicht begründbare Forderung (5) der Autoren⁶ $\delta \text{Spur } \varepsilon_i = 0$ gelöst werden kann. Dies erreicht man dadurch, daß man anstatt der endlichen Summe

$$\Phi = \sum_{\nu=1}^T c_{\nu} \chi_{\nu}(x)$$

ein kontinuierliches Funktionensystem verwendet:

$$\Phi = \int c(\nu) \chi(x, \nu) d\nu.$$

Die von den Autoren Lim und Whitehead vorgeschlagene Methode scheint offenbar wegen der Forderung (5) vor allem für Ionisierungsenergien brauchbare Resultate zu liefern.

Herrn Prof. Dr. H. PREUSS danke ich für das Interesse an der Arbeit. Herrn Dr. JANOSCHEK möchte ich für die Überlassung eines SCF-Programms danken.

¹ W. ULMER, Z. Naturforsch. **27 a**, 133 [1972].

² A. FROST, J. Chem. Phys. **47**, 3707 [1967].

³ H. PREUSS, Z. Naturforsch. **11 a**, 823 [1956].

⁴ R. JANOSCHEK, Z. Naturforsch. **25 a** 598 [1970].

⁵ H. PREUSS, Z. Naturforsch. **19 a**, 1334 [1964].

⁶ K. LIM u. E. WHITEHEAD, Theor. Chim. Acta **7**, 48 [1967].

⁷ W. ULMER, Z. Naturforsch. **27 a**, 1473 [1972].