

Elektronenkorrelationseffekte in der Elektronendichteverteilung von Stickstoff und Acetylen*

Hans-Lothar Hase, Karl-Wilhelm Schulte und Armin Schweig

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg

Z. Naturforsch. **33a**, 245–246 (1978);
eingegangen am 23. November 1977

Effects of Electron Correlation in the Electron Density Distribution of Nitrogen and Acetylene

It is shown by AHF-CI calculations that the changes in the electron distribution in bonding and lone pair regions of nitrogen and acetylene due to electron correlation can be neglected when calculating electron difference densities of these molecules. The changes brought about by electron correlation are such that the electron density in interatomic regions is reduced and in atomic (core) regions increased. These results might meet general interest in the area of electron difference density determinations.

Eine AHF (Approximate Hartree-Fock)-Berechnung mit einer 4-31 G [1] + BP (Bindungspolarisationsfunktionen)-Basis ergab die Differenzelektronendichte $[\rho_{\text{AHF}}(\text{Molekül}) - \rho_{\text{AHF}}(\text{Atome})]$ [2] des Dicyans in „nahezu HF“ Qualität [3]. Dieses Ergebnis läßt eine Abschätzung der Korrelationskorrektur dieser AHF-Dichten (und damit der Abweichung von den wahren experimentellen Dichten) sinnvoll erscheinen. Zu diesem Zweck haben wir zunächst die 4-31 G + BP-Dichten [Rechnung (1)] von Stickstoff und Acetylen mit dem POLYATOM-Programmsystem (QCPE, Nr. 199) bei den experimentellen Geometrien [4] berechnet. An Bindungsfunktionen wurden eine s -, eine p_x - und eine p_y -Funktion in der Mitte der $\text{N}\equiv\text{N}$ und $\text{C}\equiv\text{C}$ Bindung verwendet. Die Exponenten der NN-Bindungsfunktionen α_s bzw. α_p wurden durch unabhängige Variation bei experimenteller Kernlage zu 1.7 bzw. 0.8 optimiert, und die entsprechenden CC-Exponenten wurden der Literatur entnommen [5]. Im Anschluß daran wurden die durch Konfigurationswechselwirkung (CI) in zwei Näherungen: 4-31 G + BP/CI (DEC) [Rechnung (2)] bzw. 4-31 G + BP/CI (SEC + DEC) [Rechnung (3)]

[SEC bzw. DEC = Singly bzw. Doubly Excited Configurations) verbesserten Elektronendichten dieser Moleküle mit einem CI-Programmsystem [6] ermittelt. Für beide Moleküle wurden die wirksamsten Konfigurationen bis zu einer Wirksamkeitsschranke von 0,02 (Stickstoff) bzw. 0,025 (Acetylen) eV gegenüber jeweils 10 CI-Zuständen (gebildet aus den 10 vorgewählten energieärmsten Konfigurationen) selektiert. Auf diese Weise wurden für Stickstoff 134 DEC [Rechnung (2)] bzw. 10 SEC + 148 DEC [Rechnung (3)] umfassende Funktionen und entsprechend für Acetylen 116 DEC bzw. 12 SEC + 132 DEC umfassende CI-Funktionen gebildet.

In Fig. 1 bzw. Fig. 2 sind Schnitte durch die erhaltenen statischen AHF-Differenzelektronendichten $[\rho_{\text{AHF}}(\text{Molekül}) - \rho_{\text{AHF}}(\text{Atome})]$ von Stickstoff

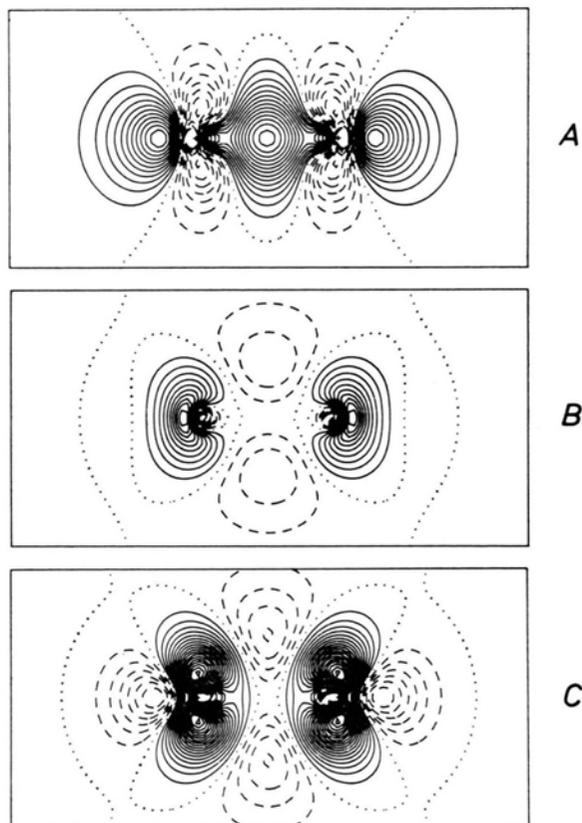


Fig. 1. Berechnete Differenzelektronendichte des Stickstoffs: $[\rho_{\text{AHF}}(\text{Molekül}) - \rho_{\text{AHF}}(\text{Atome})]$ (A), $[\rho_{\text{CI(DEC)}}(\text{Molekül}) - \rho_{\text{AHF}}(\text{Molekül})]$ (B) und $[\rho_{\text{CI(SEC+DEC)}}(\text{Molekül}) - \rho_{\text{AHF}}(\text{Molekül})]$ (C). Höhenlinien im Abstand von $0,1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (A) bzw. $0,01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ (B und C). Positive Linien (—), negative Linien (---), Nulllinie (.....).

* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, SFB Kristallstruktur und Chemische Bindung, Projekt H, „Vergleich gemessener und berechneter Elektronendichten“ und dem Fonds der Chemie unterstützt.

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. A. Schweig, Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg, Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg.

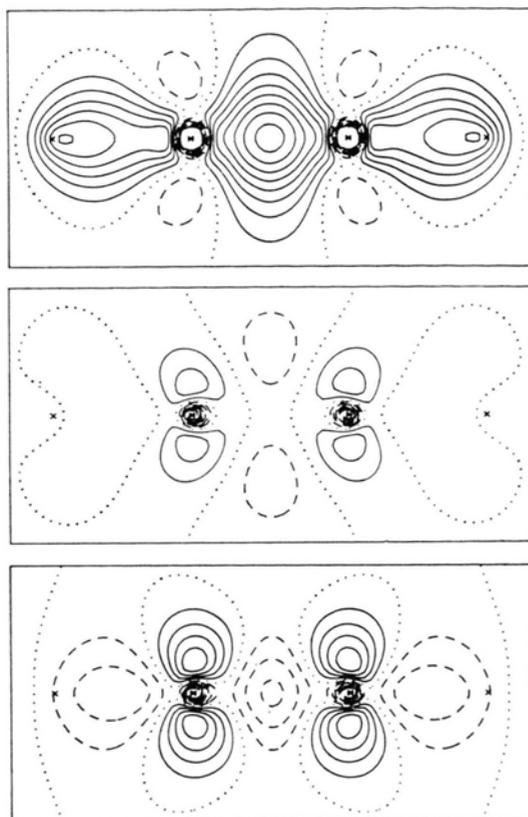


Fig. 2. Berechnete Differenzelektronendichten des Acetylen. Darstellungen A bis C analog wie im Text zur Fig. 1 beschrieben.

bzw. Acetylen (jeweils Schnitt A) und außerdem Schnitte durch die Differenz der molekularen Dichten $[\rho_{\text{CI(DEC)}}(\text{Molekül}) - \rho_{\text{AHF}}(\text{Molekül})]$ (jeweils Schnitt B) bzw. $[\rho_{\text{CI(SEC+DEC)}}(\text{Molekül}) - \rho_{\text{AHF}}(\text{Molekül})]$ (jeweils Schnitt C) gelegt.

Tab. 1. AHF-Differenzdichtemaxima in den Dreifachbindungen von Stickstoff, Dicyan [3] und Acetylen.

Bindung	Bindungslänge [Å]	Maxima in den Differenzdichten $[\rho_{\text{AHF}}(\text{Molekül}) - \rho_{\text{AHF}}(\text{Atome})]$ $[e/\text{Å}^3]$
N≡N	1.094 [4]	1.4
C≡N	1.157 [3]	1.1
C≡C	1.2067 [4]	0.8

Tabelle 1 enthält die maximalen AHF-Differenzdichtewerte in den Dreifachbindungen von Stickstoff, Dicyan [3] und Acetylen. Diese Werte scheinen im wesentlichen durch die Bindungslängen bestimmt zu sein. Was aber ganz besonders interessant ist: Sowohl die maximalen Bindungswie lone pair-Differenzdichten von Stickstoff und Acetylen können nur noch unter der Nachweisgrenze der röntgenographischen Bestimmung ($\approx 0.1 e/\text{Å}^3$) durch Berücksichtigung der Elektronenkorrelation verbessert werden. Das heißt, AHF-Rechnungen vom Typ 4-31 G + BP können für diese Bereiche der Differenzelektronendichte als ausreichend angesehen werden. Wie Fig. 1 und 2 weiter zeigen, nehmen die Dichten in zwischenatomaren (Bindungs-) und lone-pair-Bereichen infolge Elektronenkorrelation ab und in atomaren (Kern-)Bereichen zu [7]. Bei Stickstoff ist diese Zunahme im Kernbereich mit maximal $0.18 e/\text{Å}^3$ merklich. An den Ergebnissen der Fig. 1 und 2 (jeweils Schnitte B und C) bestätigt sich weiterhin, daß einfach angeregte Konfigurationen (SEC) neben zweifach Anregungen (DEC) zur Verbesserung von AHF-Dichten keinesfalls vernachlässigt werden dürfen [8].

[1] R. Ditchfield, W. R. Hehre u. J. A. Pople, J. Chem. Phys. **54**, 724 (1971).
 [2] M. Roux, M. Cornille u. L. Burnelle, J. Chem. Phys. **37**, 933 (1972) und vorangegangene Arbeiten.
 [3] H.-L. Hase u. A. Schweig, Angew. Chem. **89**, 264 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 258 (1977).
 [4] Stickstoff: G. Herzberg, Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton 1950; Acetylen: J. Callomon u. B. P. Stoicheff, Can. J. Phys. **35**, 373 (1957).

[5] R. J. Buenker u. S. D. Peyerimhoff, Chem. Phys. **9**, 75 (1975).
 [6] H.-L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte u. A. Schweig, Theor. Chim. Acta, im Druck.
 [7] Ein ähnliches Ergebnis wurde für das H₂-Molekül erhalten: R. F. W. Bader u. A. K. Chandra, Can. J. Chem. **46**, 953 (1968) und jüngst für das H₂O-Molekül: V. H. Smith, Jr., Physica Scripta **15**, 147 (1977) erwähnt.
 [8] F. Grimaldi, A. Lecourt u. C. Moser, Int. J. Quant. Chem. **1S**, 153 (1967).