

X α -SW-Rechnungen an Trimethylaluminium und Trimethylboran

Helmut Schilder

Fachbereich Chemieingenieurwesen der Fachhochschule Aachen

Wolfgang Schleker

Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Z. Naturforsch. **40a**, 1265–1270 (1985); received September 21, 1985

X α SW Calculations for Trimethylaluminium and Trimethylborane

SCF X α scattered wave calculations with tangent spheres have been performed for trimethylaluminium and trimethylborane. The HOMO (e' -symmetry) is found to be central atom-carbon bonding; the π -MOs contribute only little at aluminium and boron. The partial charges on the central atoms are positive (aluminium more positive than boron). Using the concept of the transition state, eigenvalues are obtained which compare with experimental ionization energies.

1. Einleitung

Zur elektronischen Struktur von Trimethylaluminium (**1**) und Trimethylboran (**2**) sind eine Reihe experimenteller und theoretischer Arbeiten erschienen:

Ionisierungsenergien (s. Tab. 3) wurden über die Aufnahme von Photoelektronenspektren bestimmt [1, 2] und nach mehreren quantenchemischen Methoden über Koopmans' Theorem berechnet [3–6].

Die Symmetrie des „Highest Occupied Molecular Orbital“ (HOMO) wird übereinstimmend mit e' (C_{3h}) angegeben [1–3], und über seine Zusammensetzung wird in [1, 2, 4] ausgesagt, daß es vorwiegend zwischen Zentralatom und Kohlenstoff bindend ist.

Wegen des unterschiedlichen Dimerisierungsverhaltens von **1** und **2** interessiert die Elektronenverteilung in den π -Orbitalen [4], wozu für **2** übereinstimmende Aussagen vorliegen [4–6] (z. B. „gross orbital population“ $B(\pi)$ 0,10).

Die Partialladungen (s. Tab. 6) an Aluminium und an Bor wurden nach verschiedenen Methoden berechnet und erwiesen sich als positiv [4–8]. Berechnungen mit der SCMO-Methode lieferten jedoch eine negative Partialladung an Aluminium [9]. Eine neuere Analyse der Elektronendichteverteilung in **1** spricht für eine positive Partialladung an Aluminium [10].

Es schien interessant, auch Rechnungen mit der X α -Scattered-Wave-Methode (SW-Methode) [11] an **1** und **2** durchzuführen:

Neben der Gestalt der besetzten Orbitale und neben Partialladungen wurden auch „transition states“ berechnet, die nach Slater [12] gut mit experimentellen Ionisierungsenergien übereinstimmen sollen.

Zum Vergleich wurden entsprechende Berechnungen mit der CNDO/2-Methode [13] durchgeführt.

2. Methode und Parameter

Die SW-Rechnungen wurden mit „A Compact Program of the SCF-X α Scattered Wave Method“ [14] durchgeführt. Die in der Programmbeschreibung angeführten Probleme konnten gelöst werden, und das Programm wurde entsprechend geändert:

Die Formel für das gemittelte konstante Potential im Raum zwischen den Atomkugeln (Zwischenraum) findet sich in [15], das zur Normierung benötigte Integral über die Elektronendichte in diesem Raum wurde nach [16] ermittelt.

Schließlich konnte auch der Speicherplatzbedarf für die Summen von Produkten von Gauntkoeffizienten mit Kugelflächenfunktionen bei den vorliegenden Rechnungen um 87% (auf 3165 Speicherplätze) verkleinert werden. Die ursprüngliche Berechnung der Gaunt-Koeffizienten wurde durch den einfacheren Algorithmus nach [17] ersetzt.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schilder, FB Chemieingenieurwesen der FH Aachen, Worringerweg 1, D-5100 Aachen.

0340-4811 / 85 / 1200-1265 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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 digitalized 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.

Das Programm wurde so geändert, daß auch alle abelschen Punktgruppen behandelt werden können und damit auch die hier vorliegende Punktgruppe C_{3h} . Weil im Falle von Entartung auch Säkular-determinanten auftreten, die als Funktion der Energie nicht negativ werden, mußte das Programm zur Berechnung der Energieeigenwerte geändert werden.

Da zur Normierung das Verfahren nach [16] angewandt wurde, ergab sich ohne weiteren Aufwand die Möglichkeit, die Elektronendichte im Zwischenraum ähnlich wie bei der Mullikenschen Populationsanalyse für jedes einzelne Molekülorbital den Atomkugeln und dem Raum außerhalb der Molekülkugel (Außenraum) zuzuordnen. Hierbei werden die von einer Kugel (Atom- bzw. Molekülkugel) „gestreuten Wellen“ (scattered waves) [11], soweit sie im Zwischenraum verlaufen, zuzüglich der Hälfte dessen, was der Mullikenschen Überlappungspopulation entspricht, der Kugel zugeordnet.

Für die Verteilung der nunmehr im Außenraum vorliegenden Ladung auf die Atome bietet sich die folgende einfache, wenngleich lediglich plausible Möglichkeit an: Man ordnet proportional zum Anteil der von der Molekülkugel „gestreuten Wellen“, der die Atomkugeln erreicht, zu.

Ein anderes Verfahren zur Ladungsermittlung, einem „zero overlap“-Modell entsprechend, wird in [18, 19] angegeben.

Für alle Rechnungen wurde die experimentelle C_{3h} -Geometrie übernommen, für **1** aus [20] und für **2** aus [21] (siehe Tabelle 1).

Als Ausgangspunkt („nullte Iteration“) für das SCF-Verfahren der SW-Rechnung wurden die Elektronendichten der Atome überlagert [22]. Für das „Schneckenpfannen“- (muffin tin-)Potential wurde das Modell mit sich berührenden Kugeln gewählt; vorzugeben waren also noch die Radienverhältnisse Zentralatom zu Kohlenstoff: Diese wurden so gewählt, daß in der „nullten Iteration“ die (positive) Ladung der Zentralatomkugel gleich der einer Kohlenstoffkugel war.

Die α -Werte wurden aus [23, 24] entnommen, und zwar für Wasserstoff der spinpolarisierte Wert. Für den Außenraum wurde der α -Wert von Wasserstoff, für den Zwischenraum der Mittelwert der α -Werte der Atome verwandt (siehe Tabelle 2).

Für Zentralatom und Außenraum wurden s-, p- und d-Funktionen, für Kohlenstoff s- und p-Funktionen und für Wasserstoff s-Funktionen berücksichtigt. Die 1s-Orbitale von Zentralatom und Kohlenstoff wurden nicht dem SCF-Verfahren unterworfen (frozen cores).

Die Konvergenzschranke betrug 0,001 Ry (1 Ry = 13,61 eV). Die „frozen cores“ und die virtuellen Orbitale wurden nach Konvergenz des SCF-Verfahrens berechnet. Schließlich wurde jeweils eine SCF-Rechnung für die interessierenden „transition states“ durchgeführt.

Tab. 1. Abstände und Winkel.

Trimethylaluminium	Al–C	196,4 pm
	C–H	111,3 pm
	Al–C–H	111,8°
Trimethylboran	B–C	157,83 pm
	C–H	111,38 pm
	B–C–H	112,5°

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Molekülorbitale

Die aus den Grundzustandsrechnungen erhaltenen Energieeigenwerte sind in den Tab. 3 und 4 aufgeführt.

Trimethylaluminium:

Al ^a	116,40 pm	0,72853	1,62 e	1,85 e	0,23 e
C	80,00 pm	0,75928	1,62 e	0,64 e	–0,98 e
H	31,30 pm	0,77627	0,86 e	0,87 e	0,01 e
Zwischenraum		0,76868	–10,45 e	–10,56 e	–0,11 e
Außenraum	290,52 pm	0,77627	–3,77 e	–1,04 e	2,73 e
Trimethylboran:					
B	80,00 pm	0,76531	1,73 e	1,61 e	–0,12 e
C	77,83 pm	0,75928	1,71 e	0,93 e	–0,78 e
H	33,55 pm	0,77627	0,84 e	0,84 e	0,00 e
Zwischenraum		0,77151	–10,86 e	–10,80 e	0,06 e
Außenraum	258,87 pm	0,77627	–3,56 e	–1,16 e	2,40 e

Tab. 2. Radien, α -Werte, Ausgangsladungen, Ladungen nach SCF-Konvergenz und resultierende Ladungsverschiebungen für die SW-Rechnungen (e = Elementarladung).

^a In einer Kugel mit dem Radius 78 pm ist die Ausgangsladung 2,79 e und die Ladung nach SCF-Konvergenz 2,87 e.

1			
SW	SW „trans. state“	CNDO/2	MNDO [3]
a' -14,51 eV	a' -17,35 eV	a' -34,44 eV	a' -30,81 eV
e' -14,09 eV	e' -16,92 eV	e' -33,43 eV	e' -29,58 eV
a' -6,97 eV	a' -9,92 eV	e' -20,46 eV	a' -14,02 eV
a'' -6,91 eV	a'' -9,65 eV	a'' -19,68 eV	e'' -13,79 eV
e' -6,76 eV	e' -9,49 eV	e'' -19,52 eV	e' -13,44 eV
e'' -6,48 eV	e'' -9,23 eV	a' -17,78 eV	a'' -13,29 eV
a' -6,39 eV	a' -9,16 eV	a' -16,29 eV	a' -12,96 eV
e' -4,91 eV	e' -7,78 eV	e' -13,58 eV	e' -10,68 eV

Experimentelle Ionisierungsenergie 9,76 eV [1].

2			
SW	SW „trans. state“	CNDO/2	MNDO [3]
a' -16,49 eV	a' -19,58 eV	a' -41,05 eV	a' -34,21 eV
e' -15,17 eV	e' -18,22 eV	e' -35,13 eV	e' -29,95 eV
a' -9,33 eV	a' -12,44 eV	a'' -23,21 eV	a' -17,14 eV
a'' -8,82 eV	a'' -11,76 eV	a' -22,14 eV	a' -14,81 eV
e' -8,43 eV	e' -11,41 eV	e' -21,76 eV	e'' -14,55 eV
e'' -7,60 eV	e'' -10,55 eV	e'' -18,49 eV	e' -13,54 eV
a' -7,38 eV	a' -10,38 eV	a' -17,51 eV	a'' -13,18 eV
e' -6,46 eV	e' -9,54 eV	e' -14,43 eV	e' -11,66 eV

Tab. 3. Energieeigenwerte aller Molekülorbitale von Trimethylaluminium (**1**) und Trimethylboran (**2**) oberhalb -50 eV.

Berechnete Ionisierungsenergie 10,45 eV (ab initio) [5, 6], 12,55 eV [4]. Experimentelle Ionisierungsenergie 10,96 eV bzw. 10,98 eV (Mittelwerte aus 10,68 und 11,24 bzw. 10,69 und 11,26) [1, 2].

Trimethylaluminium		Trimethylboran	
SW	CNDO/2	SW	CNDO/2
-1505,53 eV (Al 1s)		-180,72 eV (B 1s)	
-266,06 eV (C 1s)		-268,22 eV (C 1s)	
-105,985 eV (a') ^a			
-68,593 eV (e') ^a			
-68,592 eV (a'') ^a			
virtuelle Orbitale:			
-1,72 eV (a')	1,26 eV (a')	-1,95 eV (a')	2,38 eV (a'')
-1,46 eV (a'')	1,97 eV (a'')	-1,39 eV (a'')	8,08 eV (e')
-0,08 eV (a')	3,58 eV (e')	-0,002 eV (a'')	8,48 eV (a')

Tab. 4. Energieeigenwerte der Molekülorbitale unterhalb -50 eV und der virtuellen Orbitale.

^a Fast vollständig an Aluminium lokalisiert.

Die oben zitierten Aussagen über Symmetrie und Zusammensetzung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) können durch die SW- und die CNDO/2-Rechnungen bestätigt werden (s. Abbildung 1).

Die mit der SW-Methode erhaltenen Ladungen in den Atomorbitalen innerhalb der Atomkugeln sind in Tab. 5 angegeben. Weiterhin ist dort die Ladungsverteilung angegeben, die sich mit der oben beschriebenen Populationsanalyse (siehe Kap. 2) bei der vollständigen Zuordnung der Elektronen zu den Atomen ergibt.

Man sieht, daß die p-Orbitale an Zentralatom und Kohlenstoff den wichtigsten Beitrag zum HOMO leisten.

Die Elektronenverteilung in den π -Orbitalen ist wie nach [4–6] erwartet (s. Tab. 5): Der Elektronenanteil in den p- π - und d- π -Orbitalen der Zentralatome ist relativ klein, der Unterschied im Dimerisierungsverhalten von **1** und **2** ist in Übereinstimmung mit [4] hiermit kaum zu erklären.

Für die übrigen drei besetzten Molekülorbitale, die noch im Bereich der Photoelektronenspektren [1, 2] liegen sollten, wird folgendes gefunden: Das tieferliegende (bei CNDO/2 für **1** das höherliegende) der beiden Orbitale mit a'-Symmetrie ist vorwiegend zwischen Zentralatom und Kohlenstoff, das andere und das Orbital mit e'-Symmetrie zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff bindend. Dies stimmt für **2** mit den Angaben in [2] überein.

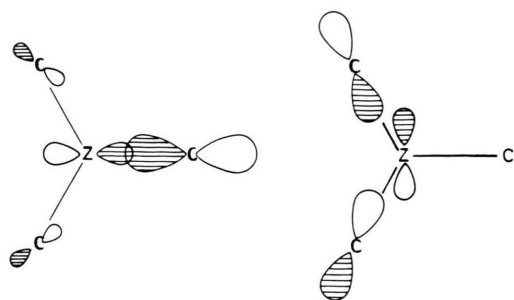


Abb. 1. Zweifach entartetes HOMO (MO-Paar der Symmetrie e' , Punktgruppe C_{3h}) von **1** ($Z = \text{Al}$) bzw. **2** ($Z = \text{B}$).

Tab. 5. Anzahl der Elektronen in den Atomen für ausgewählte Molekülorbitale oberhalb -50 eV der Verbindungen **1** und **2**.

Höchstes besetztes Molekülorbital (HOMO) der Symmetrie e' (insgesamt 4 Elektronen)				π -Orbitale (a'' und e'') (insgesamt 6 Elektronen)			
1				1			
	SW ^a	SW ^b	CNDO/2		SW ^a	SW ^b	CNDO/2
Al (p)	0,35	0,54	0,61		0,04	0,09	0,15
Al (d)	0,07	0,08	0,19		0,02	0,04	0,27
C (s)	0,01	0,02	0,05				
C (p)	0,62	1,05	0,88		0,75	1,44	0,94
H (s)	0,01	0,02	0,05		0,07	0,26	0,46
2				2			
B (p)	0,44	0,71	0,71		0,08	0,23	0,32
B (d)	0,02	0,03			0,01	0,02	
C (s)	0,01	0,03	0,04				
C (p)	0,55	0,90	0,71		0,67	1,34	0,97
H (s)	0,02	0,05	0,12 ^c		0,08	0,29	0,46

^a in der betreffenden Atomkugel.

^b Zwischenraum und Außenraum zugeordnet.

^c gemittelt.

3.2. Partialladungen

Nach SCF-Konvergenz ist die Ladung in der Aluminiumkugel um $0,23 \text{ e}$ positiver geworden, und die in der Borkugel hat um $0,12 \text{ e}$ abgenommen (siehe Tabelle 2). Die Ladung in den Kohlenstoffkugeln ist negativer geworden, und zwar in **1** stärker als in **2**.

Mit der oben angeführten Populationsanalyse (siehe Kap. 2) erhält man teilweise unrealistische Partialladungen (siehe Tabelle 6). Die Ergebnisse für Aluminium und Bor sowie die Differenzen der Zentralatom- ($0,54 \text{ e}$) bzw. der Kohlenstoffwerte ($-0,45 \text{ e}$) sind jedoch vernünftig.

Zur Bestimmung durchweg realistischer Partialladungen in **1** und **2** mit der SW-Methode scheint es, wenn man Vorstellungen zur Ladungszuordnung in [25] weiterverfolgt, vernünftig zu sein, die Ladung, die nach Konvergenz der Rechnung nicht in den Atomkugeln ist (siehe Tab. 2), diesen entsprechend den Verhältnissen in der „nullten Iteration“ zuzuordnen.

Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammen mit denen der CNDO/2-Rechnungen sowie den Werten aus [4–9] angegeben: Abgesehen von den Werten in [4, 9] liefern alle Methoden an Aluminium und Bor eine positive Partialladung, und zwar eine größere Partialladung an Aluminium als an Bor.

3.3. Ionisierungsenergien

Für die jeweils acht höchstgelegenen besetzten Orbitale von **1** und **2** wurde der „transition state“ berechnet: Bemerkenswert ist, daß die Energie-

Tab. 6. Partialladungen in Trimethylaluminium (**1**) und Trimethylboran (**2**) ($e = \text{Elementarladung}$).

1					
	SW ^a	SW ^b	CNDO/2	SCMO [9]	ab initio
Al	0,95 e	0,53 e	0,21 e	$-0,59 \text{ bis } -0,72 \text{ e}$	0,96 e [7]
C	$-1,99 \text{ e}$	$-0,68 \text{ e}$	$-0,24 \text{ e}$	$0,60 \text{ bis } 0,57 \text{ e}$	
H	0,56 e	0,17 e	0,06 e ^c	$-0,06 \text{ e}$	
2					
				CNDO [8]	
B	0,41 e	0,18 e	0,12 e	0,13 e	0,41 e [5, 6, 7] ^d
C	$-1,54 \text{ e}$	$-0,49 \text{ e}$	$-0,11 \text{ e}$		$-0,30 \text{ e}$ [5, 6]
H	0,47 e	0,14 e	0,03 e ^c		0,05 e [5]

^a Ergebnis der Populationsanalyse (siehe Kap. 3.2).

^b unter Zuhilfenahme der Ausgangsladungsverhältnisse.

^c gemittelt.

^d $+1,06 \text{ e}$ [4].

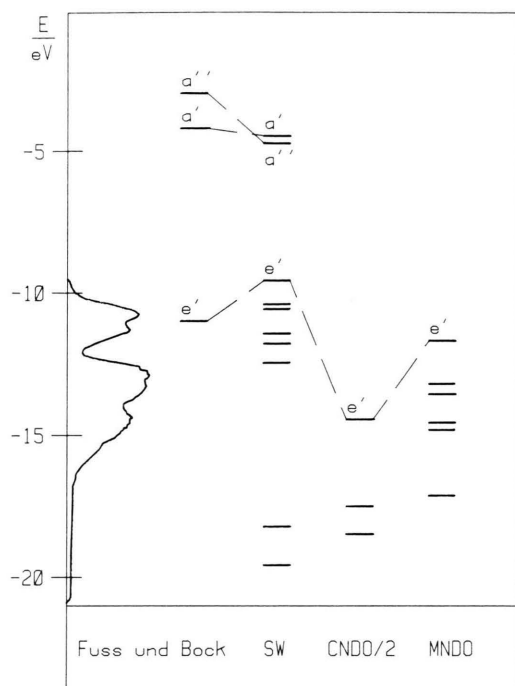


Abb. 2. Vergleich des von Fuss und Bock [2] aufgenommenen Photoelektronenspektrums und der dort angegebenen Energieniveaus für Trimethylboran (2) mit berechneten Werten (SW, CNDO/2, MNDO [3]).

eigenwerte aller dieser „transition states“ bei **1** um jeweils etwa 2,8 eV und bei **2** um etwa 3,0 eV tiefer liegen als die der ursprünglichen Rechnung (siehe Tabelle 3).

In Abb. 2 sind für **2** berechnete Energieniveaus dem Photoelektronenspektrum sowie experimentell abgeschätzten virtuellen Niveaus [2] gegenüberge-

stellt. Die Eigenwerte der virtuellen Orbitale der SW-Rechnung wurden hierbei um jeweils 3,0 eV erniedrigt, um sie mit „transition state“-Werten vergleichbar zu machen.

Die Differenz zwischen der mit der SW „transition state“-Rechnung erhaltenen und der experimentellen Ionisierungsenergie beträgt 1,4 eV. Im Gegensatz zu vielen anderen X α -SW-Rechnungen [26, 27] ist der berechnete Absolutwert der Ionisierungsenergie kleiner als der experimentelle. Die acht berechneten Ionisierungsenergien scheinen, den Ergebnissen in [26] entsprechend, enger beieinander zu liegen als die experimentellen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die für **1** und **2** mit den SW-Rechnungen für die Ionisierungsenergie erhaltenen Ergebnisse in ihrer Genauigkeit mit denen in [26] sowie mit entsprechenden neueren Ergebnissen in [27] vergleichbar sind. In [15] konnte dagegen eine vergleichbare Übereinstimmung nur mit Hilfe des Modells der überlappenden Kugeln erzielt werden.

Schließlich darf wie in [27] auch hier darauf hingewiesen werden, daß die Behandlung isostruktureller Serien vorteilhaft zu sein scheint, so daß die vorliegende Arbeit insbesondere auch als ein Vergleich von Trimethylaluminium (**1**) und Trimethylboran (**2**) gesehen werden sollte!

Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Fleischhauer für die Anregung zu dieser Untersuchung und wertvolle Hinweise, dem Rechenzentrum der Kernforschungsanlage Jülich für das X α -SW-Programm, Herrn Dr. K. Hektor für hilfreiche Diskussionen und dem Rechenzentrum der RWTH Aachen für die Bereitstellung von Rechenzeit.

- [1] G. K. Barker, M. F. Lappert, J. B. Pedley, G. J. Sharp u. N. P. C. Westwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1765.
- [2] W. Fuss u. H. Bock, *J. Chem. Phys.* **61**, 1613 (1974).
- [3] J. R. Bews u. C. Glidewell, *J. Mol. Struct.* **90**, 151 (1982); *Theochem.* **7**, 151 (1982).
- [4] M. F. Guest, I. H. Hillier u. V. R. Saunders, *J. Organometal. Chem.* **44**, 59 (1972).
- [5] N. J. Fitzpatrick, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 263 (1974).
- [6] N. J. Fitzpatrick u. N. J. Mathews, *J. Organometal. Chem.* **94**, 1 (1975).
- [7] D. S. Marynick, L. Throckmorton u. R. Bacquet, *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 1 (1982).
- [8] P. Finn u. W. L. Jolly, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1540 (1972).
- [9] K. A. Levison u. P. G. Perkins, *Theor. Chim. Acta Berlin* **17**, 15 (1970).
- [10] A. Okniński u. A. Wolińska, *J. Mol. Liq.* **26**, 191 (1983).
- [11] K. H. Johnson, *Scattered-Wave Theory of the Chemical Bond*, *Advan. Quantum Chem.* **7**, 143 (1973).
- [12] J. C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecules and Solides*, McGraw-Hill, New York 1974.
- [13] J. A. Pople u. D. L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory*, McGraw-Hill, New York 1970.
- [14] S. Katsuki, P. Palting u. S. Huzinaga, *Comput. Phys. Commun.* **14**, 13 (1978).
- [15] F. Herman, A. R. Williams u. K. H. Johnson, *J. Chem. Phys.* **61**, 3508 (1974).
- [16] N. Rösch u. J. Ladik, *Chem. Phys.* **13**, 285 (1976).
- [17] E. U. Condon u. G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge University Press, Cambridge 1970, S. 176.
- [18] D. A. Case u. M. Karplus, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 6182 (1977).

- [19] D. A. Case u. M. Karplus, Chem. Phys. Lett. **39**, 33 (1976).
- [20] A. Almenningen, S. Halvorsen u. A. Haaland, J. Chem. Soc. **D1969**, 644.
- [21] L. S. Bartell u. B. L. Carroll, J. Chem. Phys. **42**, 3076 (1965).
- [22] S. Huzinaga u. Y. Sakai, J. Chem. Phys. **50**, 1371 (1969).
- [23] K. Schwarz, Phys. Rev. **B5**, 2466 (1972).
- [24] J. W. D. Connolly, in: Modern Theoretical Chemistry **7**, Ed. G. A. Segal, Plenum Press, New York 1977, S. 105.
- [25] K. H. Johnson u. F. C. Smith jr., in: Computational Methods in Band Theory, Ed. P. M. Marcus, J. F. Janak u. A. R. Williams, Plenum Press, New York 1971, S. 377.
- [26] J. W. D. Connolly, H. Siegbahn, U. Gelius u. C. Nordling, J. Chem. Phys. **58**, 4265 (1973).
- [27] G. De Alti, P. Decleva u. A. Lisini, Chem. Phys. **76**, 185 (1983).