

Kritische Betrachtungen zu Ladungsverteilungen in Molekülen, erhalten durch SCF-MO-LCAO-Rechnungen

R. JANOSCHEK

Institut für Theoretische Physikalische Chemie
der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 25 a, 311—312 [1970]; eingegangen am 21. Januar 1970)

The numerical accuracy of population analysis as a tool for discussing the electron charge distribution in molecules is discussed. Theoretical bounds for the gross atomic charges resulting from the SCF-MO-LCAO method are derived. Calculated gross atomic charges which do not conform to these bounds are therefore inexact.

Zur Einsicht in die Elektronenladungsverteilung eines Moleküls haben COULSON und MULLIKEN die sogen. Population Analysis entwickelt^{1,2}. Voraussetzung für die Anwendung einer Population Analysis ist eine SCF-MO-Rechnung, in der die MO als Linearkombinationen beliebiger normierbarer Funktionen dargestellt sein müssen (z. B. Slater-Funktionen oder Gauß-Funktionen). In der von Mulliken entwickelten Fassung der Population Analysis wird die gesamte Elektronenladung teils den Atomen, teils den Bindungen zugeordnet (net atomic population and overlap population). In der von Coulson entwickelten Fassung der Population Analysis wird die gesamte Elektronenladung nur auf die Atome verteilt (gross atomic population). Die Existenz zweier Fassungen zeigt, daß die Anwendung einer Population Analysis zur Diskussion der Elektronenladungsverteilung eine gewisse Willkür mit sich bringt. Eine Folge dieser willkürlichen Ladungstrennungen ist z. B. die dem errechneten Dipolmoment entgegengesetzte Vorhersage von Ladungsverschiebungen. Beim CO liefert die Population Analysis C⁺O⁻, während der quantenmechanisch exakt berechnete Wert des Dipolmomentes eine C⁻O⁺-Struktur liefert².

Neben dieser rein methodischen Kritik soll nun die numerische Zuverlässigkeit der Population Analysis untersucht werden. Im folgenden wird im Rahmen der Population Analysis von Coulson eine Eigenschaft für die gross atomic charges hergeleitet, die bisher nur vermutet wurde².

Es wird bewiesen, daß für die gross atomic charges $q(k)$ gilt

$$0 \leq q(k) \leq 2. \quad (1)$$

Für die Molekülorbitale Φ gilt

$$\Phi = \chi C, \quad (2)$$

wobei χ der Zeilenvektor der M Basisfunktionen und C die Matrix ist, in deren Spalten die M orthonormierten Eigenvektoren der Überlappungsmatrix S stehen. Die Orthonormierungsbedingung lautet

$$C^T S C = E. \quad (3)$$

Durch Multiplikation von links mit C und von rechts mit C^T folgt

$$C C^T S C C^T = C C^T$$

und weiter

$$S C C^T = E. \quad (4)$$

Mit Hilfe der Indexschreibweise lautet diese Gleichung

$$\sum_{i,s=1}^M S_{rs} c_{si} c_{it}^T = \delta_{rt},$$

$$\sum_{i,s=1}^M S_{rs} c_{si} c_{ti} = \delta_{rt}.$$

Für $r=t$

$$\sum_{i,s=1}^M S_{rs} c_{si} c_{ri} = 1. \quad (5)$$

Wird im Rahmen des SCF-MO-Verfahrens ein Molekül im closed shell-Zustand mit einem minimalen Basissatz χ gerechnet, so lautet (5)

$$2 \cdot \sum_{i,s=1}^{n/2} S_{rs} c_{si} c_{ri} = 2, \quad (6)$$

wobei n die Anzahl der Elektronen ist, zu deren Darstellung man mindestens $n/2$ Basisfunktionen braucht³.

Die linke Seite der Gl. (6) ist aber die Definition der gross atomic charges $q(r)$ für den Sonderfall $M = n/2$. Daraus folgt, daß die gross atomic charges für einen minimalen Basissatz zur Diskussion der Ladungsverteilung nicht geeignet sind. Im allgemeinen wird man $M > n/2$ wählen. Schreibt man die gross atomic charges $q(r)$ als Summe von Beiträgen der MO

$$q(r) = 2 \cdot \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{s=1}^M S_{rs} c_{si} c_{ri} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{n/2} q(r, i), \quad (7)$$

so ist zu beweisen, daß für alle $q(r, i)$ gilt

$$q(r, i) \geq 0. \quad (8)$$

Beim Beweise von (8) geht man von (3) aus und schreibt das Säkularproblem auf:

$$(S - \lambda_i E) d_i = 0. \quad (9)$$

Für den i -ten Eigenwert λ_i von S erhält man zur Bestimmung des Eigenvektors d_i ein lineares homogenes Gleichungssystem. Die r -te Zeile lautet

$$\sum_{s=1}^M (S_{rs} - \lambda_i \delta_{rs}) d_{si} = 0 \quad (10)$$

Multiplikation von (10) mit d_{ri} liefert

$$q(r, i) = d_{ri}^2$$

Die Überlappungsmatrix S ist positiv definit und deshalb sind alle λ_i positiv. Also gilt wegen $d_{ri} = c_{ri} \cdot \sqrt{\lambda_i}$:

$$q(r, i) = \lambda_i c_{ri}^2 \geq 0.$$

Daraus folgt, daß die gross atomic charges $q(r)$ niemals negativ sind und wegen (6) niemals den Wert 2 überschreiten.

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

¹ B. H. CHIRGWIN u. C. A. COULSON, Proc. Roy. Soc. London A 201, 197 [1950].

² R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. 23, 1833 [1955].

³ H. PREUSS, Z. Naturforsch. (im Druck).

Gross atomic charges, die kleiner Null und größer 2 sind, wurden bereits von Mulliken beobachtet, ohne daß eine Erklärung hierfür gefunden werden konnte². Eigene Rechnungen zeigten ebenfalls in fast allen Fällen fehlerhaftes Verhalten für die gross atomic charges. Auffallenderweise ist bei kleinen Molekülen kein abnormes Verhalten der gross atomic charges festzustellen. Bei Rechnungen an größeren Molekülen können die fehlerhaften Ergebnisse reduziert werden durch Verringerung der Überlappung. Dies kann entweder durch Vergrößerung der Entfernung von Gauß-Funktionen oder durch Vergrößerung ihres Exponenten erreicht werden. Daraus kann man schließen, daß die gross atomic charges numerisch hochempfindliche Größen sind. Eine Erklärung könnte die Eigenschaft der Überlappungsmatrix S liefern. Sie soll folgendermaßen geschrieben werden

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 1-\varepsilon_{12} & \dots & \\ 1-\varepsilon_{12} & 1 & & \\ \cdot & & \cdot & \\ \cdot & & & \cdot \\ & & & & 1 \end{bmatrix}$$

Sind alle $\varepsilon_{ik}=1$, so ist der gewählte Basissatz orthonormiert, alle Eigenwerte λ_i von S sind 1. Sind alle $\varepsilon_{ik}=0$, so sind alle Basisfunktionen linear abhängig, $M-1$ Eigenwerte sind Null, ein Eigenwert hat den Betrag M (Abb. 1).

Durch kleine numerische Ungenauigkeiten der λ_i können bei der Bildung der

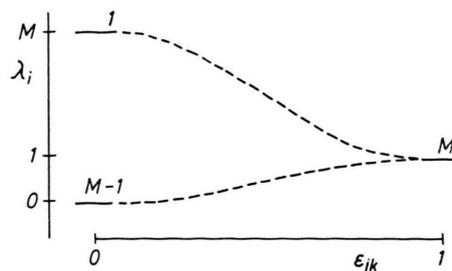


Abb. 1. Spektrum der Überlappungsmatrix S .

$$q(r) = 2 \cdot \sum_{i=1}^{n/2} \lambda_i c_{ri}^2$$

größere Fehler entstehen, weil sehr kleine Zahlen mit sehr großen Zahlen multipliziert werden.

Numerisch genauer und methodisch vielleicht mehr vertretbar für gleichatomare Bindungen als die Coulson-Population Analysis ist die Mulliken-Population Analysis, bei der die Ladungen gerechter verteilt sind als bei der Coulsonschen Ladungsaufteilung auf die Atome. Numerisch genauer ist die Mulliken-Population Analysis, weil die aus SCF-Rechnungen erhaltene Dichtematrix in ihren Diagonalelementen direkt die net atomic charges enthält, während die gross atomic charges erst nach anschließender Multiplikation mit S erhalten werden.

Herrn Prof. Dr. H. PREUSS danke ich für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

Anisotrope ¹⁹⁵Pt-KMR-Verschiebungen des kristallinen K₂PtCl₄

H. J. KELLER und H. H. RUPP

Anorganisch-chemisches Laboratorium
der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **25 a**, 312–313 [1970]; eingegangen am 17. Januar 1970)

Die chemischen Verschiebungen der Kernresonanzsignale von Metallkomplexen enthalten wesentliche Aussagen über deren elektronische Struktur. Besonders große Verschiebungen sind wegen der ausgedehnten Elektronenbahnfunktionen für die Zentralmetallkerne der Übergangselemente zu erwarten und auch gefunden worden¹. Die Ergebnisse von ⁵⁹Co- bzw. ⁵⁵Mn-KMR-Messungen in Lösung lieferten z. B. wichtige Beiträge

Sonderdruckanforderungen an Wissensch.-Rat Dr. H. J. KELLER, Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

¹ W. G. PROCTOR u. F. C. YU, Phys. Rev. **81**, 20 [1951].

² R. FREEMAN, G. R. MURRAY u. R. E. RICHARDS, Proc. Roy. Soc. London **A 242**, 455 [1957].

³ E. A. C. LUCKEN, K. NOAK u. D. F. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (A) **1967**, 148.

⁴ F. CALDERAZZO, E. A. LUCKEN u. D. F. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (A) **1967**, 154.

⁵ N. BLOEMBERGEN u. T. J. ROWLAND, Acta Met. **1**, 739 [1953].

zur Kenntnis der Bindungsverhältnisse in verschiedenen Kobalt- bzw. Mangan-Komplexen²⁻⁴. Zusätzliche Informationen erbrachten Angaben über die Anisotropie der Verschiebungen polykristalliner Proben⁵⁻⁷. Untersuchungen an Einkristallen liefern naturgemäß die übersichtlichsten Ergebnisse⁸⁻¹⁰.

Die ¹⁹⁵Pt-KMR-Messungen erfolgten im Rahmen der Untersuchung von Verbindungen mit linearen Metall-Metall-Ketten, wie sie z. B. im grünen Magnusschen Salz, [Pt(NH₃)₄][PtCl₄]¹¹ oder in den seit langem bekannten „kupferfarbenen“ Platinverbindungen vorkommen. Die Metall-Metall-Wechselwirkungen verursachen verkürzte Platin-Platin-Abstände, die bei den letztgenannten Komplexen mit Werten bis herab zu 2,80 Å¹² annähernd dem Pt-Pt-Abstand in metallischem Platin (2,78 Å)¹³ entsprechen.

⁶ J. L. RAGLE, J. Chem. Phys. **35**, 753 [1961].

⁷ J. F. BAUGHER, P. C. TAYLOR, T. OJA u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. **50**, 4914 [1969].

⁸ P. C. LAUTERBUR, Phys. Rev. Letters **1**, 343 [1958].

⁹ S. O. GORNOSTANSKY u. C. V. STAGER, J. Chem. Phys. **46**, 4959 [1967].

¹⁰ H. W. SPIESS, H. HAAS u. H. HARTMANN, J. Chem. Phys. **50**, 3057 [1969].

¹¹ S. YAMADA, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1579 [1951].

¹² K. KROGMANN, Angew. Chem. **81**, 10 [1969].

¹³ E. A. OWEN u. E. L. YATES, Phil. Mag. [7] **15**, 477 [1933].